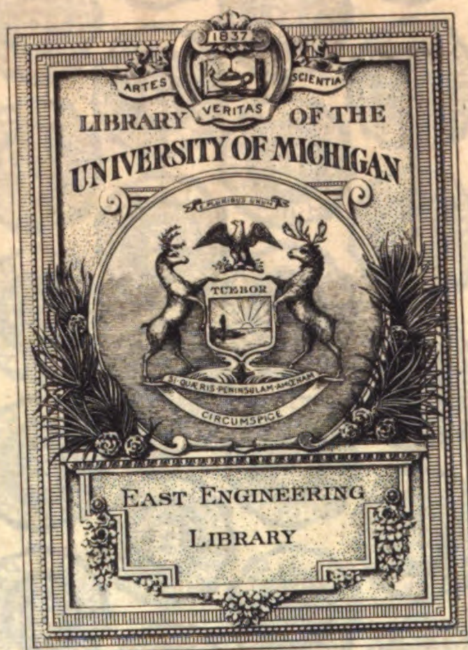
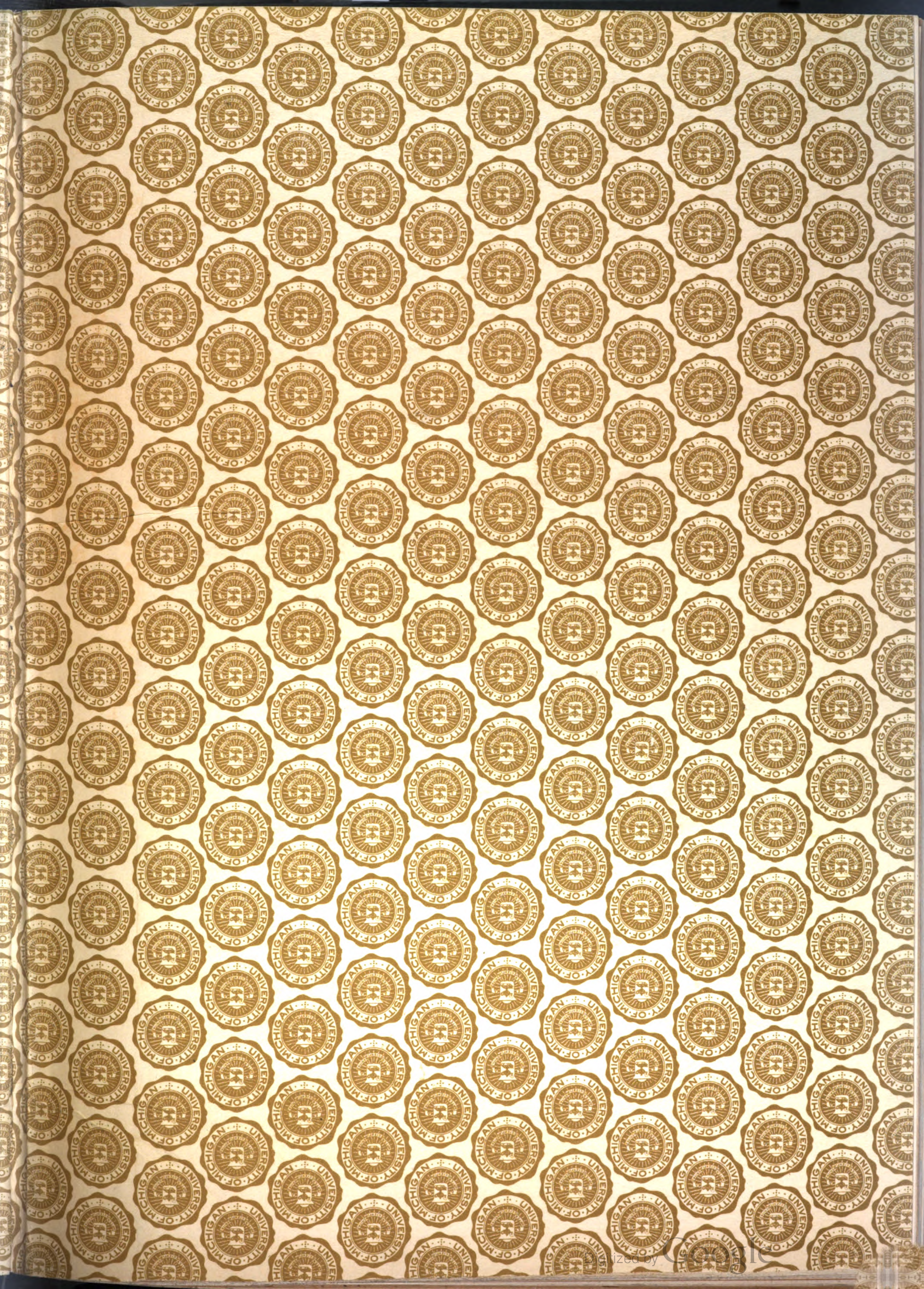



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE
EAST ENGINEERING
LIBRARY


UNIVERSITY · OF · MICHIGAN

Zeitschrift für angewandte Chemie

Eigentum und Organ des

Vereins deutscher Chemiker

Schriftleiter:

Professor Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz

---

42. Jahrgang

1929

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN

42. JAHR / Nr. 1 / S. 1—36 BERLIN, 5. JANUAR 1929

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VOM VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER E. V.

DAZU WÖCHENTLICH ALS WIRTSCHAFTLICHER TEIL

DIE CHEMISCHE INDUSTRIE

HERAUSGEG. V. VEREIN ZUR WAHRUNG DER INTERESSEN DER CHEMISCHEN INDUSTRIE DEUTSCHLANDS E. V.

ZEITSCHRIFT DES VEREINS DEUTSCHER CHEMIKER: **TEIL A**

SITZUNGSKALENDER: 3. UMSCHLAGSEITE. — INHALTSVERZEICHNIS, BEZUGSBEDINGUNGEN USW. SEITE 15

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10 Printed in Germany

Hann. ...

Inhaltsverzeichnis.

Aufsätze:

Verein deutscher Chemiker.*)

A. Berichte der Bezirksvereine.

*) Vgl. auch Sachregister unter „Verein deutscher Chemiker".

B. Berichte der Fachgruppen.

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 1—36 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 15 | 5. Januar 1929, Nr. 1

HAUPTVERSAMMLUNG BRESLAU UND OBERSCHLESIEN 1929

Gemäß Satz 16 Abs. 1 der Vereinssatzung wird hiermit bekanntgemacht, daß die diesjährige Hauptversammlung

vom 22.—26. Mai in Breslau

verbunden mit Sonderzugfahrt am 25. Mai in das oberschlesische Industriegebiet stattfindet.

Nähere Einzelheiten des Programms werden bereits in einigen Wochen mitgeteilt. Das ausführliche Programm mit der Aufforderung zur Anmeldung soll dann in Heft 10 der „Angewandten" vom 9. März erscheinen. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß mit Rücksicht auf den Ausflug in das oberschlesische Industriegebiet in Abänderung des gewohnten Versammlungsplanes nur **eine** Mitgliederversammlung und **eine** Allgemeine Sitzung, und zwar für Donnerstag, den 23. Mai, vorgesehen sind. Dadurch ist es möglich gewesen, für die Fachgruppensitzungen einen vollen Tag (Freitag, 24. Mai) und zwei Nachmittage (Mittwoch, 22., und Donnerstag, 23. Mai) zur Verfügung zu stellen. Auf die untenstehende Aufforderung zur Anmeldung von Vorträgen für diese Sitzungen sei ausdrücklich hingewiesen.

Terminkalender:

Anträge auf Satzungsänderung (Satz 25 der Satzung) müssen spätestens 12 Wochen vorher, d. i. bis 28. Februar, beim Vorsitzenden, zu Händen der Geschäftsstelle, eingereicht werden.

Sonstige Anträge, die auf der Hauptversammlung (Satz 17 der Satzung) zur Verhandlung kommen sollen, müssen spätestens acht Wochen vorher, also bis 28. März, eingehen.

Vorschläge für die Wahlen in den Vorstand des Hauptvereins müssen spätestens sechs Wochen vorher (Satz 10 der Satzung), d. i. bis 11. April, eingereicht werden.

Verein deutscher Chemiker e. V.

FACHGRUPPENSITZUNGEN AUF DER HAUPTVERSAMMLUNG IN BRESLAU 1929.

Bei der diesjährigen Hauptversammlung in Breslau fällt den Fachgruppen eine besonders wichtige Aufgabe zu; ist doch ihren Sitzungen der Hauptteil der Arbeitszeit gewidmet (vgl. die oben abgedruckte Zeiteinteilung).

I. A. unseres Vorstandes bitte ich die Vorstände der Fachgruppen, unverzüglich die wissenschaftlichen und technischen Fragen zu bestimmen, die in den Sitzungen ihrer Fachgruppen durch Referate behandelt werden sollen, und geeignete Berichterstatter zu gewinnen. Bei solchen Fragen, die auf der Grenze des Arbeitsgebietes zweier Fachgruppen liegen, ist gleichzeitig die Verbindung mit der betreffenden anderen Fachgruppe aufzunehmen.

Diejenigen Fachgenossen, die Einzelvorträge in den Fachgruppen zu halten gedenken, wollen das möglichst bald dem Vorstand der betreffenden Fachgruppe anzeigen unter Angabe des Themas und der Vortragsdauer sowie der etwa nötigen technischen Einrichtungen (Experimentiertisch, Lichtbildapparat). Sollte das Thema jetzt noch nicht genau bezeichnet werden können, so muß es doch bis zum 1. Februar 1929 der Fachgruppe mitgeteilt werden. Laut Beschluß des Vorstandes soll die Bezeichnung „Thema vorbehalten" in das endgültige Programm nicht aufgenommen werden.

Der Ortsausschuß in Breslau beabsichtigt, in Heft 11 vom 11. März 1929 die ausführliche Einladung einschließlich der Tagesordnung der Fachgruppensitzungen zu veröffentlichen. Ich bitte daher die Vorstände der Fachgruppen, mir bis zum 15. Februar ihre Programme, möglichst in zwei Ausfertigungen, zugehen zu lassen, damit ich die Zusammenstellung der gesamten Fachgruppensitzungen rechtzeitig machen kann.

Prof. Dr. B. Rassow, Beirat der Geschäftsstelle.

Neueres über Molybdän und seine Verwendung.

Von Dr. H. ALTERTHUM, Berlin.

(Eingeg. 27. Oktober 1928.)

1. Einleitung.

Noch bis vor wenigen Jahren hat man geglaubt, Molybdän in allen Fällen, wo es sich ein, wenn auch noch so bescheidenes, Anwendungsgebiet erobert hatte, durch das reichlicher vorhandene, leichter gewinnbare und deshalb billigere Wolfram ersetzen zu können. Trotzdem man allmählich erkannte, daß die Eigenschaften, die Molybdän als Zusatz zu anderen Metallen oder für sich allein besitzt, durch Wolfram doch nicht so vollständig hervorzurufen sind, wäre seine Verwendbarkeit in größerem Maßstabe doch an seinem verhältnismäßig hohen Preis gescheitert. Erst durch Wiederaufnahme des Abbaues einer großen, in Climax (Colorado) gelegenen Molybdängrube im Jahre 1924, die seit Kriegsende stillgelegen hatte, ist der Preis in den letzten Jahren auf einen Bruchteil des früheren Preises gesunken und hat den der Vorkriegszeit bereits unterschritten. Diese Entwicklung wäre auf die Dauer nicht in dem geschilderten Ausmaß möglich, wenn nicht die molybdänfördernden Gesellschaften gleichzeitig eine sehr intensive Erforschung der Anwendungsmöglichkeiten betrieben und deren Ergebnisse in großzügiger Weise der Allgemeinheit zugänglich gemacht hätten. In Europa sind hauptsächlich die norwegischen Gesellschaften, in den Vereinigten Staaten die Climax Co. die Träger der Entwicklung auf dem Molybdänpreisgebiete. Amerika hat aber noch ein anderes Interesse, die Verwendung von Molybdän gerade auf Kosten des Wolframs zu fördern: die Wolframvorkommen sind in Nordamerika verhältnismäßig selten und sollen deshalb für Zeiten gespart werden, in denen eine ausländische Zufuhr unterbunden sein könnte. Die Molybdänvorkommen allein in Climax werden auf 100 000 t elementaren Molybdäns geschätzt (2).

2. Aufarbeitung (1).

Der geringe Gehalt der Erze an Molybdänglanz, der meist nur bis zu 1% geht, bedingt eine sorgfältige Wahl der Mittel zur Anreicherung, da hierdurch die Gestehungskosten wesentlich beeinflußt werden. Das übliche Flotationsverfahren mit einer Suspension von Öl in Wasser (3) ist bei sehr armen Erzen mit wirtschaftlichem Erfolge nicht mehr anwendbar. Man röstet solche Erze daher ohne vorherige Trennung ab (4), wobei das Sulfid in Sulfat verwandelt wird, und laugt dann mit Soda aus. Aus diesen Laugen kann man das Molybdän entweder direkt als Calciummolybdat fällen oder wieder in Molybdänsulfid zurückverwandeln, das dann in hoher Konzentration anfällt. Beim Flotationsverfahren kann statt mit Öl und Wasser auch mit einem Gemisch von Wasser, Paraffin und Soda verrührt werden, aus dem man durch Stehenlassen das Molybdänsulfid an der Oberfläche zum Absetzen bringt (5).

Man kann schon während der Flotation eine Trennung von anderen Mineralien, insbesondere von Kupfer und Wismut, vornehmen, und zwar durch Einleiten von Chlorgas in den Flotationsapparat. Dadurch bleiben Kupfer- und Wismutmineralien in der Gangart zurück, ohne daß das Schwimmen des Molybdänsulfids geändert wird. Die Wirkung des Chlors ist hierbei wahrscheinlich keine chemische, sondern beruht nur auf Veränderungen der Oberfläche der Teilchen. Verstärkt wird diese Wirkung noch durch Zuführung von Alkali bei oder nach der Chlorierung, die natürlich ebenso wie bei der Flotation auch im Erzkonzentrat vorgenommen werden kann (6). Bei einem anderen Verfahren erfolgt die Trennung von Kupferkies dadurch (7), daß anschließend an das Schlämmverfahren das Konzentrat mit Druckwasser bespritzt wird, und die Trennung des Molybdänglanzes vom Kupferkies in einem schnell laufenden Schüttelsichter vorgenommen wird.

Das Produkt der Röstung, das im wesentlichen aus 6-Oxyd besteht, wird dann mit Alkali aufgenommen und gelangt als Molybdat zur Weiterverarbeitung auf Säure oder Metall. Die Reinigung kann auf elektrolytischem Wege vorgenommen werden, wenn man darauf verzichtet, das höchste Oxyd zu erhalten, sondern mit einer Mischung der niederen Oxyde vorlieb nimmt. Dies ist dann sogar von Vorteil, wenn es sich um die Weiterverarbeitung zu Metall handelt, weil dabei infolge der hohen Temperatur leicht Verluste an dem verhältnismäßig leicht flüchtigen 6-Oxyd eintreten würden. Diese elektrolytische Reinigung (8), die noch in Laugen bis zu 5% 6-Oxyd-Gehalt herunter vorgenommen werden kann, geschieht mittels Blei- oder Graphitanoden und Kathoden aus Eisen oder Aluminium.

Der Elektrolyt wird zunächst mittels überschüssigen 6-Oxyds oder unmittelbar durch Zusatz von Schwefelsäure sauer gemacht und dann bei 90° mit etwa 0,2 Amp/qdm zersetzt, bis der Gehalt an 6-Oxyd auf 2,5% heruntergegangen ist. An der Kathode scheiden sich dann die niederen Oxyde ab. Diese sind besonders rein, wenn man die Verunreinigungen aus dem Röstprodukt durch vorheriges Auslaugen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt hat.

Als Endprodukt gewinnt Calciummolybdat eine immer steigende Bedeutung, weil Molybdän in dieser Form als Zusatz zum Stahl mehr und mehr Anwendung findet. Der Kalk geht dabei in die Schlacke und dasselbe würden auch andere Gangarten tun, so daß es nicht nötig wäre, zur Herstellung von Calciummolybdat die teueren Zwischenreinigungen vollständig vorzunehmen. Man hat daher von jeher versucht, technisch brauchbaren Molybdänkalk schon in einem möglichst frühen Stadium der Verarbeitung zu gewinnen. Vor dem Abrösten Calciumcarbonat zuzusetzen, hat sich als nicht sehr brauchbar erwiesen (9), weil der Schwefel auf diese Weise nicht zu entfernen ist. Man röstet daher heute den Molybdänglanz erst vollständig ab und verkocht ihn dann entweder mit Kalkmilch (10) oder erhitzt ihn mit gebranntem Kalk (11, 12). Zur Weiterverarbeitung auf metallurgischem Wege muß das Calciummolybdat dann durch Glühen von Wasser und auch von Kohlensäure befreit werden.

Zur Herstellung reinen Metalls ist kürzlich ein neuer Weg beschritten worden, und zwar die Reduktion mit Calcium (13). Molybdänoxyd wird danach mit der doppelten der berechneten Menge feiner Calciumspäne in einem einseitig geschlossenen eisernen Rohr von 6,5 bis 7 cm lichter Weite und einer Wandstärke von 5 mm mit Rotgußdeckel und vakuumdichtem Metallhahn erhitzt.

Zunächst wird möglichst hoch evakuiert, wobei das untere Rohrende auf 80—90° erwärmt und dann in einen bereits angeheizten Perrotofen gebracht oder frei hängend am Boden mit der Gebläseflamme bis zum Beginn der Reaktion erhitzt wird. Dabei erglühen auch von der Flamme entfernter liegende Teile des Rohres, worauf die Flamme entfernt und das Rohr mit Gebläseluft vorgekühlt und durch Eintauchen in kaltes Wasser abgeschreckt wird. Der Inhalt wird schnell zerkleinert, das überschüssige Calcium mit ausgekochtem kalten Wasser behandelt und das Molybdän mit möglichst luftfreier Essigsäure bis zur bleibenden sauren Reaktion ausgewaschen.

Das dann durch Verdrängen des Wassers mit Aceton und Heißtrocknen im Vakuum erhaltene Endprodukt ist je nach dem Ausgangsmaterial etwas verschieden. Bestand letzteres aus 4-Oxyd, so erhält man zur Hälfte ein grauschwarzes Pulver, zur anderen geschmolzen gewesene silberweiße Kügelchen. Bei Verwendung von Molybdän-6-oxyd finden sich ausschließlich kompakte Stücke oder Kugeln bis zum Einzelgewicht von 8 g bei einer Ausbeute von fast 92% vor. Die Analyse ergab bei dem ersten Oxyd ein Endprodukt von etwa 99% und bei dem 6-Oxyd ein mehr als 99%iges Molybdän, in dem Eisen die einzige Verunreinigung bildete. In trockener Atmosphäre behält das so dargestellte Molybdän seinen Silberglanz, durch Feuchtigkeit wird es jedoch bald schwarz.

Die Dichte des aus dem Molybdän-4-oxyd gewonnenen Metalls betrug im Mittel 9,87, während das aus dem 6-Oxyd dargestellte mit einem Wert von 10,5 den an gezogenem Draht (14) erhaltenen höchsten Wert von 10,32 sehr nahe kommt.

Im Gegensatz zu der Reduktion mit Calcium ergibt eine solche mit Zinkstaub ein hochkolloidales Molybdän. Die Reduktion mit Zinkstaub ist an sich in der Technik schon längst bekannt; ihre Untersuchung (13) geschah in hessischen oder Eisentiegeln, in denen das Molybdän-4-oxyd oder Molybdän-6-oxyd mit dem anderthalbfachen der berechneten Menge Zinkstaub unter Luftabschluß vor dem Gebläse erhitzt wird.

Das Erhitzen muß nach 4 bis 5 Minuten abgebrochen werden, falls man nicht Rückoxydation erhalten will. Nach dem Erkalten wird das Reduktionsprodukt zerkleinert, gesiebt und abwechselnd mit Wasser, Salzsäure und Natronlauge ausgewaschen. Dabei muß, um das In-Lösung-Gehen der hochkolloidalen Anteile zu vermeiden, vor jedesmaligem Auswaschen eine Spur Ammoniak zugefügt werden, während das Filtrieren zur Vermeidung von Oxydation mit Vorteil in Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wird. Nach Verdrängen des letzten Waschwassers mit Aceton und Trocknen im Exsikkator erhält man ein völlig schwarzes Metallpulver, das man vor Ausführung der Analyse bei 360° im Hochvakuum trocknet.

Ein Erhitzen auf 1000° ändert das Analysenergebnis nicht, das ein Metall mit 92,96% Mo, 0,20% Fe und 0,18% Si zeigt. Die restlichen 6—7% sind auf einen Gehalt an Sauerstoff zurückzuführen, da Zink nicht mehr nachweisbar ist. Der Sauerstoff kann zwar durch eine Nachreduktion in Wasserstoff auch noch entfernt werden, das Metall verliert dabei jedoch seinen kolloidalen Charakter.

Durch Peptisieren des im Exsikkator getrockneten Metalls in bekannter Weise erhält man das Hydrosol, das unter Luftabschluß sehr beständig ist.

Auch gegen Wasserstoffionen ist das Hydrosol verhältnismäßig unempfindlich, während alkalische Elektrolyten sehr schnell und neutrale wesentlich langsamer ausflocken. Daß das „amorphe" Molybdän empfindlicher ist gegen Reagenzien als das kompakte, ist wohl selbstverständlich, immerhin ist es verhältnismäßig nicht so viel empfindlicher, wie man aus der Vergrößerung der Oberfläche schließen sollte. Konzentrierte Schwefelsäure greift allerdings, insbesondere unter Zugabe von rauchender Salpetersäure, das frisch hergestellte Metall unter Funkensprühen an.

Das amorphe Metall läßt sich durch hohen Druck in Stahlformen zu Stangen pressen, die man bei etwa 1000° in neutraler oder reduzierender Atmosphäre zusammenfritten lassen kann (15). Die auf diese Weise kompakt gemachten Stäbe haben metallisches Aussehen und lassen sich z. B. als Elektroden in Lichtbogenöfen verwenden.

Die Darstellung von Ferromolybdän geschieht heute möglichst unter Ausschluß von Kohlenstoff, da man beim fertigen Stahl den Kohlenstoff genau dosiert haben muß. Immerhin ist ein Kohlenstoffgehalt bis zu 2% bei Ferromolybdän als Handelsware zulässig; bei der Herstellung anderer molybdänreicher Legierungen erhält man dann weniger als 1% Kohlenstoff (16). Vom Gebrauch des aluminothermischen Verfahrens ist man mehr und mehr abgekommen, da schon 0,35% Aluminium im Stahl schädlich wirken. Trotzdem ist in neuerer Zeit ein Verfahren geschützt worden (17), Molybdänoxyd und Aluminiumstaub in fein verteiltem Zustande unter Einwirkung heißer reduzierender Gase nach dem Gegenstromprinzip miteinander reagieren zu lassen, wobei auch noch Kontaktstoffe zugesetzt werden sollen. Aussichtsreicher erscheint schon die Reduktion von Mischungen von Molybdänoxyd mit Eisenoxyd mittels Silicium in Form von Ferrosilicium (18). Das Oxyd kann in bekannter Weise durch Abrösten von gereinigtem Molybdänglanz gewonnen werden. Bei der exotherm verlaufenden Reduktion soll als reduzierendes Agens Natriumnitrat oder -chlorat zugesetzt werden, das zur Einleitung der Reaktion dienen soll. Ein anderes Gesicht jedoch gewinnt die aluminothermische Gewinnung von Molybdänlegierungen, wenn man nicht von der Säure, sondern vom Calciummolybdat ausgeht, das getrocknet und fein gemahlen angewendet wird (19). Zur Herstellung von Ferromolybdän kann man z. B. folgende Mischung verwenden: 300 Teile Fe_2O_3, 30 Teile MoO_2 in Form von Calciummolybdat und 78 Teile Aluminiumpulver, woraus man ein Ferromolybdän mit 46% Molybdängehalt erhält.

Für die elektrothermische Gewinnung ist ein Reduktionsofen mit sich automatisch öffnender Klappe in nebenstehender Zeichnung (Abb. 1) dargestellt. Eine

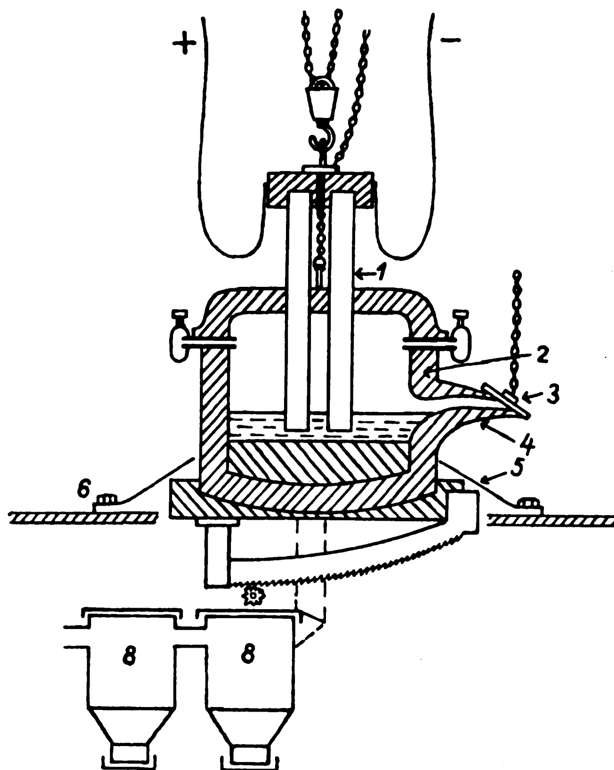


Abb. 1.

flache zylindrische Stahlglocke 4, die mit einem Gemisch 2 von Aluminium, Fluorcalcium und Teer ausgekleidet ist, besitzt eine Öffnung zur Einfuhr des Materials, die mit einer eisernen Platte 3 verschließbar ist. Die Klappe öffnet sich beim Kippen des Ofens von selbst, sie darf während des Betriebes nicht offen gehalten werden, da sonst die entstehenden Arsendämpfe entweichen. Diese werden vielmehr mit den übrigen Gasen aus einer besonderen an der Seite befindlichen Öffnung mit einem beweglichen Knie abgelassen und gelangen durch die Stahlkammern 8 in den Gasabzug 7.

Durch den aufgeschraubten Deckel sind vier Elektroden hindurchgeführt, von denen die beiden positiven dicker sind als die negativen, da sie schneller verbraucht werden.

Der Ofen wird mit einer Charge, z. B. von Magnesiummolybdat, eisenhaltigem Bauxit und Kohlenstoff beschickt, deren Einwirkung nach der Gleichung abläuft:

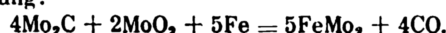
$$3MgMoO_4 + Al_2O_3 + 3Fe_2O_3 + 18C = 3Fe_2Mo + Mg_3Al_2O_6 + 18CO.$$

Ferrosilicium kann mit Molybdänoxyd und Kalk bei einem Leistungsverbrauch von 500 kW.Std. für die halbe Tonne Molybdänoxyd nach dem Schema



$$2MoO_2 + FeSi_2 + 2CaO = FeMo_2 + 2CaSiO_3$$

verarbeitet werden. Zum Schluß muß man etwas geschmolzenes Eisen mit 2% Wolfram zufließen lassen, die Elektroden zurückziehen und die Charge ausgießen. Das Produkt hat dann je nach der Reinheit der Ausgangsmaterialien eine Zusammensetzung von etwa 16,69% Mo, 76,34% Fe, 1,53% W, 4,20% C, 0,39% Si, 0,37% Mn, 0,08% S, 0,06% P und 0,14% As. Will man ein siliciumfreies Ferromolybdän darstellen, so muß man statt des Ferrosiliciums andere Reduktionsmittel, z. B. Eisen und Kohlenstoff zusetzen, die aber wieder einen wenig erwünschten Kohlenstoffgehalt des Endproduktes bedingen. Ein kohlenstofffreies Endprodukt erhält man durch Verwendung von Molybdäncarbid an Stelle von Kohlenstoff nach der Gleichung:



$$4Mo_2C + 2MoO_2 + 5Fe = 5FeMo_2 + 4CO.$$

Das Eisen kann bei diesem Vorgang in Form von Eisenerz angewandt und die Reduktion in einem Zuge durchgeführt werden, als Charge wählt man z. B. 200 Teile Molybdänsäure, 80 Teile gepulvertes schwedisches Eisenerz hoher Qualität, 60 Teile Holzkohle und 18 Teile Kreide und 8 Teile Flußspat als Flußmittel. Man rührt mit roher Chlormagnesiumlauge an, brikettiert und erhitzt in einem großen Eisenkessel unter Luftabschluß auf 700°. Durch hierbei etwa frei werdendes Chlor wird Arsen als Arsenchlorid entfernt. Die gebrochenen Briketts werden in einem Ofen, der zweckmäßig vom Induktionsofentyp ist, reduziert, wobei die stark basische Schlacke den größten Teil des Phosphors aufnimmt. Das hierbei entstandene rohe Ferromolybdän wird dann durch mehrstündiges Schmelzen mit etwas Eisenerz, Kalk und Flußspat weiter gereinigt (raffiniert), wobei man bei fünfstündigem Schmelzen etwa 2 kW.Std. für das Kilogramm raffinierten Metalls an Strom verbraucht. Die Wirkung der Raffination ist aus folgenden Analysenreihen zu ersehen:

	Rohes Ferromolybdän in %	Raffin. Ferromolybdän in %
Molybdän	58,0	56,0
Eisen	40,0	43,3
Kohlenstoff	1,8	0,5
Arsen	0,08	0,4
Phosphor	0,05	0,03
Schwefel	0,1	0,1

Weitere Fortschritte hat ferner die elektrolytische Herstellung von Molybdän gemacht (20), die in geschmolzenem Bauxit als Elektrolyt und einem Gemisch von Calciummolybdat und Molybdäncarbid mittels Kathoden aus Ferromolybdän und Anoden aus Kohle vorgenommen wird. Bequemer ist jedoch die Elektrolyse von Molybdännatriumdoppelchlorid, das man durch Erhitzen von Molybdänchlorid, Kieselsäure und Kochsalz und Leiten der daraus entstehenden Dämpfe durch Chlornatrium erhält.

Abbildung 2 zeigt eine Zersetzungszelle, in deren oberen Teil ein Satz Kohleelektroden 3 und ein Absaugerohr 2 für Chlor die wichtigsten Teile sind. Unten befindet sich ein auf Schienen 11 beweglicher Karren, der am Boden eine Kupferplatte 10 und an den Seitenwänden Stahlplatten 7 besitzt, die nach innen zu mit feuerfestem Material 6 und einer Tonschicht 5 ausgekleidet sind; der Boden des Gefäßes wird jedoch unmittelbar durch die oben erwähnte Kupferplatte gebildet, auf der gekörntes MoO_2 angebracht ist, das die Kathode bildet, darauf schwimmt der oben erwähnte Elektrolyt 4, in den der Kohlensatz 3 mittels des Motors 1 eingetaucht werden kann. Die zur Elektrolyse nötige Stromstärke beträgt 1 bis 1,5 Amp./qcm der Anodenoberfläche bei einer Spannung von 9—10 Volt.

3. Verwendung zur Oberflächenbehandlung.

Zur Oberflächenveredlung kann Molybdän für alle die Metalle und auf alle die Arten angewandt werden, die beim Wolfram bereits bekannt (21) sind. Verhältnismäßig neu ist ein Verfahren der Zementation von Eisen und anderen Metallen, z. B. auch Kupferlegierungen mittels Ferromolybdän (22). Beim Einsetzen eines Stahles mit 0,15% Kohlenstoffgehalt in pulverisiertes Ferromolybdän zeigten sich bei mikrophotographischer Untersuchung zwei deutlich verschiedene Zonen, und zwar war die innere eine feste Lösung geworden, die auf dem Verschwinden des Perlits beruhte, und die äußere ein glänzender Mantel, der aus einer festen Lösung und einer darin kristallisierten Verbindung bestand, als

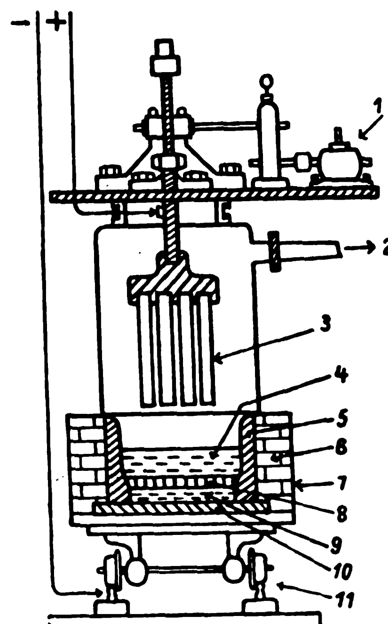


Abb. 2.

welche wahrscheinlich Fe_3Mo_2 anzusehen ist. Die Dicke dieser Zonen nimmt mit steigender Erhitzungsdauer und Temperaturerhöhung bei der Zementation deutlich zu. Dieselbe Abhängigkeit zeigte sich beim Einsetzen von Elektrolytkupfer und 71-Messing, die Mikrostruktur dieser Schichten war jedoch nicht aufzulösen, sodaß in diesen Fällen über die der Zementation zugrunde liegenden Vorgänge nichts ausgesagt werden kann. Wieweit Überzüge aus Molybdän solchen aus Wolfram überlegen sind, ist nicht bekannt. An Stelle von Molybdän oder Ferromolybdän können auch Calciummolybdat oder andere Molybdate zur Oberflächenveredlung von Eisen, Kupfer und Nickel verwandt werden. Gegenstände aus diesen Metallen werden in die geschmolzenen Molybdate eingetaucht (23).

4. Verwendung in der Elektrotechnik.

Über das Verhalten von Molybdänband als Heizkörper in elektrischen Vakuum- oder Niederdruckschmelzöfen sind eingehende Untersuchungen angestellt worden (24). Die Lebensdauer solcher Öfen ist im wesentlichen bedingt durch das Ofenmaterial, das Isoliermaterial und die Gase, die mit dem Molybdän in Berührung kommen. Als Einbettungsmaterial kommt vor allem Magnesit und Tonerde mit geringem Kaolingehalt in Frage. Durch geringe Verunreinigungen dieser Stoffe durch Kohlenstoff oder Silicium wird das Molybdän unter Bildung von Carbid bzw. Silicid schnell angegriffen und damit spröde. Auch Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd, roter Phosphor und sauerstoffhaltiger Stickstoff verderben die Molybdänwicklung, wenn sie durch Diffusion aus dem Ofeninnern an das Molybdän

gelangen. Wasserdampf, schweflige Säure und Schwefeldämpfe sind verhältnismäßig unwirksam, während Wasserstoff und sauerstofffreier Stickstoff völlig unschädlich sind. Am besten verhalten sich bei dem späteren Gebrauch Molybdänbänder, deren erste Erhitzung in Wasserstoff von hohem Druck vorgenommen wurde und die man in ein Material einbettet, das aus reiner Tonerde mit $Al(OH)_3$ als Bindemittel, bei 1500° gebrannt, besteht. Ist Molybdän durch Kohlenstoffaufnahme spröde geworden, so kann man es durch Erhitzen in Berührung mit Oxyden hoher Oxydationsstufen bis zu einem gewissen Grade regenerieren, wobei man das entstehende Kohlenoxyd durch Abpumpen dauernd entfernen muß. Nach neuesten Erfahrungen (25) kann man jedoch gerade eine kohlenstoff- und sauerstoffhaltige organische Verbindung als Schutzgas für die Molybdänentwicklung kleinerer Öfen anwenden, ohne eine Oxydation oder Carburierung befürchten zu müssen, und zwar erweist sich Methylalkohol dafür als geeignet.

Eine merkwürdige Form der Bogenentladung entsteht bei Verwendung eines dünnen Molybdändrahts als einer Elektrode eines Elektrodenpaares, wenn man einen Wechselstrom von 5 k.V Spannung und sehr hoher Frequenz, nämlich mehr als 10 Millionen pro Sekunde, anlegt (26). Ist der Draht höchstens ein Zehntel Millimeter stark, so zündet der Bogen von selbst, andernfalls muß die Zündung erst durch Berührung der Elektrode mit einem Glasstab bewirkt werden. Die Entladung ist am ehesten zu vergleichen mit einer durch Teslaströme bewirkten, sie gleicht einer Flamme mit Zungen, die bis zu 15 cm lang und vom Elektrodenmaterial sehr schwach gefärbt sind. Die im Bogen aufgewandte große Energie äußert sich darin, daß das Ende des Drahtes langsam abschmilzt und dort eine Kugel bildet, von der aus der Bogen sich fortzubewegen scheint. Eine praktische Anwendung dürfte dieser Art der Entladung wegen der dazu benötigten Stromarten vorläufig kaum beschieden sein.

Eher anwendbar ist das Molybdän zur Imprägnation des zwischen Kohlestäben übergehenden gewöhnlichen Lichtbogens, da sein Bogenspektrum im sichtbaren Gebiet verhältnismäßig viele Linien aufweist. Unter Hinzunahme von Titan- und Vanadinoxyd erhält man zwischen 6678 und 3990 Å ein enggestreiftes Linienspektrum, in dem alle Linien außer zweien von annähernd gleicher Intensität sind. Die Herstellung der imprägnierten Kohlen (27) ist verhältnismäßig einfach, z. B. werden 6 mm starke Graphitstäbe an den Enden auf Rotglut erhitzt und in ein trockenes Gemisch der gepulverten Oxyde gesteckt (5 Teile MoO_3, 8 Teile V_2O_5 und 2 Teile TiO_2). Nach dem Herausziehen erhitzt man die Stäbe erneut und schmilzt dadurch das an ihnen hängengebliebene Oxydgemisch. Diesen Vorgang wiederholt man so lange, bis die Enden beider Stäbe auf etwa 1 cm Länge mit einer schweren schwarzen Oxydkruste bedeckt sind. Für Spektrographenaufnahmen ordnet man die beiden Graphitstäbe in 1 cm Abstand voneinander an und zündet mit 15 000 Volt; die Expositionszeit beträgt bei einer Schlitzbreite des Spektrographen von 0,03 mm etwa 26 Minuten. Um das sehr linienreiche und gleichmäßige Spektrum zu identifizieren, wird empfohlen, ein zweites unmittelbar darüber zu photographieren, das von einer Bogenentladung gebildet wird, die mit Elektroden aus folgender Legierung entsteht: 35 Teile Cd, 35 Teile Zn, 73 Teile Pb und 30 Teile Zn. Im Funkenspektrum des Bogens dieser Legierung heben sich folgende scharfe Linien besonders ab: 6439,1 Å Cd, 6362,75 Zn, 4680,43 Cd, 4768,42 Zn, 4062,30 und 4058,00 Pb.

Eine neue Anwendung hat Molybdän in allen mit Glühkathoden arbeitenden Apparaten erfahren, und zwar insbesondere in Gleichrichtern. Man arbeitete dort bisher entweder mit Oxydkathoden, mit solchen aus reinem Wolfram oder solchen aus sogenanntem thorierten Wolfram. Die ersteren erfordern stets einen Kern aus Edelmetall, ihre Anwendung ist deshalb verhältnismäßig teuer. Kathoden aus reinem Wolfram bedingen eine hohe Heiztemperatur, damit Strahlungs-, d. h. Energieverluste, und erfordern starke Zuführungen für den Heizstrom bei geringer Ausbeute. Kathoden aus thoriertem Wolfram (28) wirken bekanntlich in der Weise, daß das Thoroxyd sich im Innern des Drahtes allmählich zersetzt, durch Diffusion an die Oberfläche wandert und dort eine aktive Schicht von Thormetall bildet, das der eigentliche Träger der Elektronenemission ist. Da diese Thoriumschicht an der Oberfläche allmählich verdampft, kann sie überhaupt nur dann aufrechterhalten werden, wenn es eine Temperatur gibt, bei der die Diffusionsgeschwindigkeit des Thoriums aus dem Innern mindestens gleich ist seiner Verdampfungsgeschwindigkeit. Einen solchen Temperaturbereich gibt es zwar, er liegt aber nur wenig höher als die Temperatur, bei der überhaupt eine merkliche Diffusion aus dem Innern heraus stattfindet, so daß die Arbeitstemperatur solcher Kathoden nach oben und unten begrenzt ist: Hat man eine Röhre mit einer thorierten Wolframkathode überheizt, so verdampft die Thoriumschicht zu schnell, und man muß ihr wieder ihr altes Emissionsvermögen verleihen, sie „regenerieren". Etwas anders verhalten sollen sich in dieser Beziehung Glühkathoden aus thoriertem Molybdän (29). Die auf dem Molybdän befindliche aktive Schicht ist, wie Untersuchungen ergeben haben (30), unempfindlicher gegen Temperaturschwankungen von mehreren hundert Grad und ebenso gegen das Bombardement von positiven Ionen als thoriertes Wolfram. Natürlich darf es sich bei den Gasen, von denen letztere gebildet werden, nicht um solche handeln, die chemisch mit dem Molybdän oder Thorium reagieren, doch hat das thorierte Molybdän diese Eigenschaft mit dem thorierten Wolfram gemeinsam. Es erfordert also genau so wie letzteres eine weitgehende Entfernung aller aktiven Gase aus der Röhre. Ein Unterschied ist darin zu erblicken, daß thoriertes Molybdän keiner besonderen Aktivierung durch hohe Erhitzung bedarf, sondern sofort bei der Betriebstemperatur aktiv wird, so daß stärkere Zuleitungen fortfallen können.

Die Lebensdauer z. B. von Gleichrichtern mit Kathode aus thoriertem Molybdän soll zufriedenstellend sein, sie beträgt mehrere 1000 Stunden. Die Elektronenemission des thorierten Molybdäns genügt ebenso wie bei Wolfram, um ein sofortiges Zünden des Niedervoltlichtbogens bei Anlegen der erforderlichen Spannung zu bewirken. Eine Hilfszündung ist demnach nicht nötig. Glühkathodengleichrichter sind wie die entsprechenden aus thoriertem Wolfram mit Argon als Füllung versehen. Der Spannungsabfall beträgt 8—10 Volt.

Molybdän kommt ferner als Legierungsbestandteil für Thermoelemente in Frage, und zwar zum Ersatz des teuren Platin-Platinrhodium-Elements (31). Der Hauptbestandteil dieser Ersatzlegierungen ist Nickel oder Chromnickel; systematische Untersuchungen mit Molybdän, Wolfram, Kupfer und anderen Metallen zeigten, daß von verarbeitbaren Legierungen mit eindeutigen Thermokraftkurven solche mit etwa 10 Atom-% dieser Zusatzmetalle Legierungen mit maximaler Thermokraft ergeben, und zwar gegen reines Platin als Normalelektrode. Eine günstige Kombination zweier solcher Nickellegierungen ist eine von 16% Molybdängehalt mit einer solchen von 70% Kupfer, die für 1000° eine Thermokraft von etwa 85 Millivolt ergibt. In Abb. 3 ist der Verlauf der Thermokraft dieser Legierungen in Kurve 1 dargestellt, während Kurve 2 die eines Platin-Platinrhodium-Elementes zeigt. Gegen Sauerstoff ist die Legierung jedoch nur bis etwa 800° beständig, so daß sie beim Gebrauch oberhalb dieser Temperatur eines besonderen Schutzgases bedarf.

Für höhere Temperaturen sind Thermoelemente von Molybdän gegen Wolfram bereits seit längerer Zeit bekannt, sie erlauben aber nicht, über höhere Temperaturen als den Schmelzpunkt des Molybdäns (32) hinauszugehen. Will man eine Schmelze von Molybdän als Temperaturfixpunkt für höchste Temperaturen verwenden (33), so muß man außer Wolfram noch eine zweite Legierung mit höherem Schmelzpunkt als Molybdän verwenden. Als solche erweist sich 75% Wolfram mit 25% Molybdän geeignet, die oberhalb 3000° schmilzt und beim Molybdänschmelzpunkt eine Thermokraft von etwa 5,8 Millivolt entwickelt. Unterhalb 1200° ist die

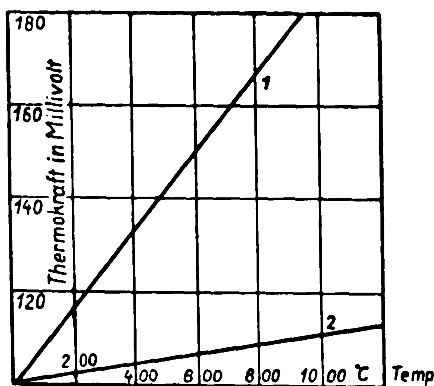


Abb. 3.

Thermokraft an der heißen Lötstelle von Wolfram nach der Molybdänlegierung gerichtet, bei 1200° kehrt sie sich um und steigt auf etwa 6 Millivolt bei 3000°. Von 2700° an treten Unregelmäßigkeiten auf, deren Ursache noch nicht geklärt ist, auch zeigen verschiedene aus demselben Material hergestellte Elemente noch keine genaue Übereinstimmung. Zur Kontrolle des Schmelzpunktes sind sie aber trotzdem als Halte- und Anzeigeinstrument geeignet. Das Schmelzen des Molybdäns wird dabei in einem Wolframrohrofen (34) ausgeführt, dessen eines Ende mit Wolframwolle verstopft ist. Das Rohr weist in der Mitte eine seitliche Durchbohrung auf, durch die das Thermoelement eingeführt wird, während von der anderen Seite des Rohres mit einem Pyrometer die Temperatur optisch bestimmt wird.

Die Thermokraft von Molybdän gegen Wolfram ist neuerdings auch von anderer Seite (35) bestimmt worden, es zeigte sich, daß bei 1900° C. ein Vorzeichenwechsel eintritt und daß die Thermokraft bis zum Schmelzpunkt des Molybdäns verhältnismäßig klein ist; sie übersteigt nicht 7 Millivolt pro Grad. Schon aus diesem Grunde dürfte dem Paar keine praktische Bedeutung zukommen, allerdings wurde die Temperaturbestimmung bei diesen Messungen nur roh ausgeführt; trotzdem zeigen letztere unzweifelhaft eine beträchtliche Abweichung von den bisherigen Untersuchungen, über deren Ursache noch nichts gesagt werden kann.

5. Verwendung in der Analysentechnik.

Über die Darstellung des Molybdänphosphorsäurereagens sind neue Vorschriften ausgearbeitet worden (36). Danach soll man nur reine kristallisierte Phosphorsäure verwenden, da Lösungen zuweilen, besonders wenn sie farblos und konzentriert sind, eine oxydierende Substanz zu enthalten scheinen. Man stellt eine 1‰ige Lösung in destilliertem Wasser her, von der 200 ccm für einen Liter Reagens dienen. Das Molybdän kann in Form von Molybdänsäure oder Ammonmolybdat Verwendung finden, man muß aber in beiden Fällen die Lösung von 20 bzw. 40 g in 300 ccm Wasser unter Zusatz von 10 g Natriumhydroxyd aufkochen lassen, um jede Spur Ammoniak, das auch in der Säure meist noch vorhanden ist, zu entfernen. Nach dem Erkalten fügt man noch 3—400 ccm Wasser und dann die Phosphorsäurelösung hinzu und läßt eine Viertelstunde sieden. Bei Gegenwart organischer oder anderer reduzierender Substanzen fügt man noch Kaliumpermanganatlösung bis zum Bestehenbleiben der Rosafärbung hinzu, ebenso das für die Bestimmung von Eisen oder Kobalt nötige Kupfercarbonat, beseitigt nach dem Erkalten das überschüssige Permanganat durch Zugabe von Ferrosalz und füllt zum Liter auf.

Die aus den zahlreichen Analysen verworfenen Molybdänreste können häufig lohnend wieder auf Ammonmolybdat verarbeitet werden. Eine brauchbare Vorschrift (37) beruht auf der Fällung der Molybdänsäure mit Salpetersäure, Auflösen in wässerigem Ammoniak und Auskristallisierenlassen des Ammoniakmolybdats. Die Dichten von Ammonmolybdat in reinem Wasser (Temp. 18/19°) betragen bei 15% 1,109, bei 30% 1,205, bei 55% 1,375.

Eine neue Anwendung hat das Phosphormolybdänsäurereagens für den Nachweis und die Unterscheidung von Harzen gefunden, die als sehr wichtiges Erkennungsmittel von Verfälschungen des Leinöls mit Harzen dienen kann (38). Dieser Nachweis war bisher besonders schwierig bei Anwesenheit von Kolophonium, da auch Leinöl die für den Nachweis des Kolophoniums übliche Liebermann-Morawskische Reaktion gibt. Mit Phosphorammonmolybdat gibt Leinöl nur eine schwach maigrüne Färbung, während die Anwesenheit einer Spur von Harz die ätherische Lösung stark tiefblau färbt. Diese Reaktion geben sowohl Naturharze als auch Kunstharze, wenn letztere Phenolkondensationsprodukte sind. Dies legte die Vermutung nahe, daß auch die in den Naturharzen vorhandene phenolische Hydroxylgruppe die Reaktion bedingt (39). Dies wurde dadurch bestätigt, daß sowohl Phenol selbst wie auch die drei Di- und Trioxybenzole und andere Phenolderivate die Reaktion gaben. Man kann aber darüber hinaus noch durch die Art der Reaktion die Stellung der Hydroxylgruppen bei den drei Dioxybenzolen Hydrochinon, Brenzcatechin und Resorcin und den drei Trioxybenzolen Pyrogallol, Oxyhydrochinon und Phloroglucin erkennen. Dazu dienen die Färbungen, die bei aufeinanderfolgendem Versetzen mit Phosphormolybdänsäure und mit Ammoniak eintreten. Die Reaktion ist äußerst empfindlich und darf nicht mit größeren Mengen ausgeführt werden, weil dann die Empfindlichkeit wie bei allen Farbreaktionen leidet, sie kann sowohl in ätherischer Lösung als auch in einer ätherischen Aufschwemmung der Phenole ausgeführt werden, zu der nur wenige Tropfen Phosphormolybdänsäure bzw. Ammoniak zuzusetzen sind. Die Farbreaktionen sind aus nachstehender Aufstellung ersichtlich:

Färbung mit	Phosphormolybdänsäure	+ Ammoniak
o-Dioxybenzol	grün	blau
p-Dioxybenzol	blau	blau
m-Dioxybenzol	—	blau
v-Trioxybenzol	grün	blau
a-Trioxybenzol	blau	blau
s-Trioxybenzol	—	blau

Zur Unterscheidung verschiedener Harze voneinander ist das Ammonmolybdat allein nicht geeignet, wohl aber unter Zusatz von Schwefelsäure (38). Dazu werden 0,1 bis 0,2 g Ammonmolybdat fein gepulvert in 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und kräftig durchgeschüttelt. Beim Versetzen der Harze mit diesem Reagens ergeben sich dann deutlich verschiedene Färbungen, die Grün und Blau in verschiedenen Abstufungen und Tönungen umfassen. Diese Färbungen ändern sich auch nach viertelstündigem Stehen nicht, wohl aber unterscheiden sie sich in charakteristischer Weise, wenn man die Lösungen wieder vorsichtig mit Ammoniak

neutralisiert. Einige Harze ergeben dann einen Farbumschlag, während andere wieder ein Farbloswerden der Lösung zeigen. Nachstehende Aufstellung gibt diese Farbreaktionen wieder:

Art des Harzes	Ammonmolybdat + Schwefelsäure	+ Ammoniak
Bernstein	hellgrün (maigrün)	farblos
Dammar	dunkelblau	grünlichgelb, obere Schicht
Drachenblut	dunkelgrün (russischgrün)	rot
Kolophonium	preussischblau	gelb, gallertartig erstarrend
Borneo-Kopal	blaugrün	farblos
Manila-Kopal	grünblau	schwach gelb
Sansibar-Kopal	grüngrau	farblos
Mastix	marineblau	gelb, untere Schicht
Schellack	hellgrün (jadegrün)	lila

Wie man aus dieser Aufstellung ersieht, kann man insbesondere Schellack durch den charakteristischen Farbumschlag in Lila mit Sicherheit von allen anderen Harzen unterscheiden. Übrigens ergibt Phosphorwolframsäure mit Ammoniakzusatz bei Schellack ebenfalls eine Lilafärbung. Daß die Färbungen mit dem schwefelsauren Phosphormolybdatreagens nicht etwa durch die Schwefelsäure allein hervorgerufen werden, zeigten besondere Versuche, nach denen die letztere nur wenig charakteristische, bräunliche Färbungen gibt.

6. Verwendung in der präparativen Technik.

An Verwendungsmöglichkeiten von Molybdänoxyd für die katalytische Beschleunigung chemischer Umsetzungen ist Neues nicht bekanntgeworden. Dagegen ist die katalytische Einwirkung von molybdänsaurem Natrium auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gewesen (40). Dabei ergab sich, daß das Natriummolybdat sich als Katalysator sehr verschieden verhält, je nachdem es sich im stabil- oder unstabilkatalytischen Zustand befindet. Die Bildung zahlreicher, für sich katalytisch wirksamer Zwischenprodukte zeigt sich in Färbungen an, die während der Einwirkung auftreten und wieder verschwinden. Die weiteren Untersuchungen liefern wertvolle Einblicke in die Kinetik der homogenen Katalyse, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

7. Verwendung in chemisch beständigen Legierungen.

Mehr und mehr erobern sich Molybdänlegierungen Anwendungsgebiete, die bisher Edelmetallen allein vorbehalten schienen. Ein Verfahren (41) schützt eine Legierung mit Molybdän als Hauptbestandteil, die für die Spitzen von Füllfederhaltern geeignet ist und sogar bei gleich geringer Angreifbarkeit durch Tinte noch elastischer sein soll als die bisher dazu benutzten Spitzen aus einer Iridium-Osmium-Legierung. Die neue Legierung enthält 60% Molybdän, 10% Wolfram, 10% eines Platinmetalls und 20% einer Kupfer-Nickel-Legierung im Verhältnis von drei Teilen Kupfer und sieben Teilen Nickel, in deren Schmelze wohl die anderen Bestandteile eingetragen werden sollen.

Die Säurebeständigkeit, die ein Molybdänzusatz dem Nickel verleiht, kann durch weitere Zusätze noch gesteigert werden. Eine Reihe von Molybdännickellegierungen mit Siliciumzusatz (42) zeigte außer guten Festigkeitseigenschaften und Verarbeitbarkeit auch Widerstandsfähigkeit gegen chemische Reagenzien, denen sie 48 Stunden lang ausgesetzt wurden. Gegen 16% Salzsäure war jedoch nur eine Legierung mit 7% Molybdän und 3% Silicium widerstandsfähig, gegen Weinsäure eine solche mit je 3% Molybdän und Silicium, während gegen Magnesiumchlorid keine der untersuchten Legierungen beständig war. Auch gegen 50%iges Ammoniak sind die Legierungen kaum beständig zu nennen.

Untersucht wurde ferner die Reihe der Chrom-Nickel-Molybdänlegierungen (43). Nur die wenigsten der Legierungen dieser Reihe lassen sich genügend plastisch verformen, die meisten enthalten spröde Kristallarten, die eine praktische Verwendbarkeit unmöglich machen dürften. Eine Nickellegierung mit 20% Molybdän und 20% Chrom wurde in würfelförmigen Stücken von annähernd gleicher Oberfläche je eine Stunde lang der Einwirkung von Königswasser, Mineralsäuren von verschiedener Konzentration in der Wärme ausgesetzt und die prozentische Gewichtsabnahme bestimmt. Folgende Tabelle gibt die erhaltenen Zahlen wieder.

Reagens	Konzentration	proz. Gewichtsabnahme
Königswasser	konz.	20
HNO_3	Dichte 1,3	2,3
HNO_3	1:1 verd.	1,5
H_2SO_4	1:1 verd.	0,8
HCl	konz.	0,8
HCl	1:1	0,5

Gegen Mineralsäuren ist die Legierung verhältnismäßig beständig, und zwar gegen Salzsäure beständiger als gegen Salpetersäure, gegen Königswasser allerdings versagt sie.

Eine weitere Reihe von Untersuchungen (44) beschäftigt sich in umfassender Weise mit dem Molybdänzusatz zu Ein-, Zwei- und Mehrstofflegierungen und der Beständigkeit dieser Legierungen gegen Atmosphärilien und chemische Reagenzien. Zunächst bewirkt ein Zusatz von 20% Molybdän zu Eisen eine Beständigkeit gegen Schwefelsäure und Natronlauge, die aber durch Zusatz von Vanadin wieder rückgängig gemacht wird, das dagegen Schutz gegen Schwefelalkalien verleiht. Von 1—30% steigende Molybdänzusätze zu Nickel, einem chemisch sehr leicht angreifbaren Metall, verleihen ihm Schutz gegen Schwefelsäure, Ammoniak, Natriumsulfid und bei Zusätzen von 1 und 2% Molybdän auch gegen Sublimat. Von systematisch vorgenommenen Zusätzen von Aluminium, Zinn und Silicium zu Molybdännickel ergibt nur ein Zusatz von Silicium eine erhöhte Beständigkeit gegenüber Salzsäure, Seewasser, Essigsäure und anderen organischen Säuren, macht aber ebenso wie auch die anderen Zusätze gegen Ammoniak die Legierung stark angreifbar. Schon diese wenigen Angaben zeigen zur Genüge, wie schwer es ist, eine gegen alle Chemikalien gleich beständige Legierung zu finden. Man wird sich vorläufig darauf beschränken müssen, je nach der Art der zur Einwirkung gelangenden Reagenzien Gefäße und Apparateteile aus verschiedenen Legierungen herzustellen.

Ein weiterer Fortschritt ergab sich dagegen bei Nickelchromeisenlegierungen mit weniger als 10% Molybdän (45), die eine Reihe von säurefesten Legierungen aufweisen, die unter dem Namen „Contracid“ bekannt sind.

Nachfolgende Aufstellung ergibt die Gewichtsabnahme in Milligramm pro Quadratdezimeter Oberfläche, die die Legierungen nach 1-, 2- oder 24stündigem Verweilen in kalter Säure bzw. 1- oder 24stündigem Verweilen in heißer Säure erleiden. Die Legierungen waren im Vakuum geschmolzen und gegossen und in den ersten Stufen heiß, zum Schluß kalt gewalzt. Die Hälfte der Proben wurde in ungeglühtem, die andere Hälfte nach Ausglühen bei etwa 1000° C. untersucht, nachdem die Oberfläche blank geschmirgelt, aber nicht poliert worden war. Zum Vergleich sind am Kopf der Aufstellung die entsprechenden Zahlen für einige reine Metalle angegeben. Die Legierungen hatten folgende Zusammensetzung:

Bezeichnung		Nickel	Eisen	Chrom	Molybdän	Mangan
B 2,5 M	(1)	61	19,5	15	2,5	2
B 4 M	(2)	61	18	15	4	2
—	(3)	61	20	15	4	—
B 7 M	(4)	61	15	15	7	2
—	(5)	51	15	25	7	2

Gewichtsabnahme von Metallen und Contracidlegierungen in mg/dm².

Reagens	Zeit	Temperatur	Nickel	Molybdän	Contracid 1	Contracid 2	Contracid 3	Contracid 4	Contracid 5
10%ige Salpetersäure	24 Std.	kalt	650	5200	18 20	3 13	8 11	50 10	3
	1 Std.	heiß	3700	1800	3 20	5 5	25 2,5	20 0	50
	24 Std	heiß	—	—	3 4	5 5	—	55 56	—
10%ige Schwefelsäure	24 Std.	kalt	40	6	24 40	15 20	5 9	60 10	0
	1 Std.	heiß	40	1,5	27 50	10 13	25 27	30 20	45
	24 Std.	heiß	80	30	80 120	80 60	—	120 50	—
10%ige Salzsäure	24 Std.	kalt	25	10	50 50	30 43	40 30	70 10	0
	1 Std.	heiß	470	1,5	27 30	37 27	80 50	60 20	560
	24 Std.	heiß	—	80			>1000		
10%ige Essigsäure	24 Std.	kalt	0	20	8 8	3 8	— —	8 2	— —
	1 Std.	heiß	12	3	20 0	5 2	— —	4 6	— —
10%ige Phosphorsäure	24 Std.	kalt	4	30	12 16	5 8	— —	20 12	— —
	1 Std.	heiß	36	9	2 0	2 5	— —	20 16	— —

Man ersieht daraus, daß die Legierungen 1, 2 und 4 sich besonders günstig verhalten, während 3 und 5 gegen Mineralsäuren empfindlicher sind. Für eine Verwendung als Platinersatz kommt jedoch noch ihre Beständigkeit in Königswasser in Frage. Hierin ist Legierung 2 am günstigsten, und zwar ungefähr Feingold in bezug auf konzentriertes Königswasser gleichwertig, während sie gegen 10%iges Königswasser sich etwa viermal so schlecht wie Feingold verhält.

An **Verarbeitbarkeit** lassen diese Legierungen nichts zu wünschen übrig, wie aus Abb. 4 hervorgeht, die die mechanischen Eigenschaften der Legierung 4

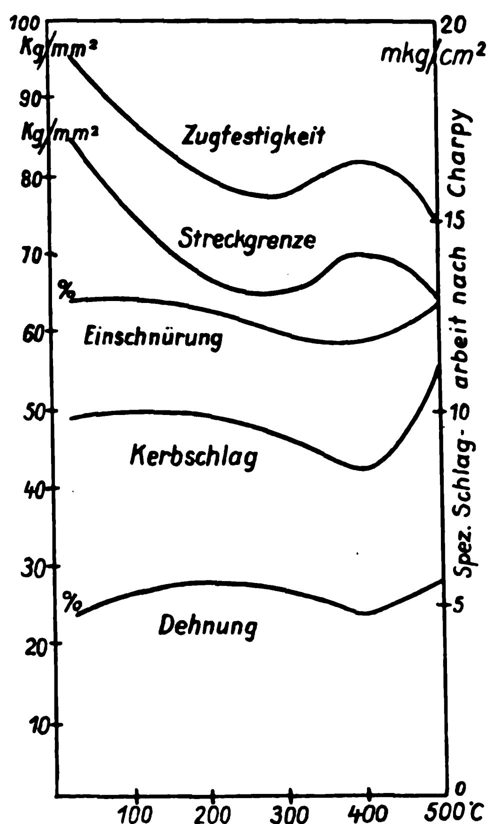


Abb. 4.

(B 7 M) bis 500° hinauf zeigt. Hinzu kommt, daß die Legierungen gegen Wärmebehandlung vollkommen unempfindlich sind, die Kerbzähigkeiten dieser Legierungen unterscheiden sich nur um 5%, je nachdem ob sie abgeschreckt oder langsam abgekühlt werden. Auch im Dauerbetriebe haben sich aus ihnen hergestellte Apparaturen durchaus bewährt, z. B. wurden Wasserbadringe aus Legierung 4 einer hunderttägigen Korrosion unter dem Abzug des chemischen Laboratoriums ausgesetzt, wobei sie, im Gegensatz zu anderen, molybdänfreien Legierungen unangegriffen blieben. Eine Verwendung dieser Legierungen in der chemischen Apparatetechnik erscheint daher durchaus vorteilhaft. Welche Legierung im einzelnen zu wählen ist, wird im wesentlichen von dem Zweck abhängen, dem das daraus hergestellte Gefäß oder der Apparateteil zu dienen hat.

Es sind auch noch Legierungen mit **höherem** Molybdängehalt, z. B. solche, die aus gleichen Teilen Nickel, Molybdän und Chrom bestehen, vorgeschlagen worden, doch ist anzunehmen, daß ein derartig hoher Molybdängehalt die Verarbeitbarkeit wesentlich beeinträchtigt; es ist nicht ausgeschlossen, daß mit Molybdängehalten von 10—20% noch andere brauchbare Legierungen erzeugt werden können (46).

Natürlich muß man beim Einschmelzen von molybdänhaltigem Material die Schmelze sorgfältig vor Oxydation schützen, da sonst schnell eine Verflüchtigung der zunächst sich bildenden Molybdänsäure und damit eine Verarmung an Molybdän eintritt. Man kann sich vor einer solchen Oxydation z. B. dadurch schützen, daß man das Schmelzen unter einer Decke von wasserfreiem Chlorcalcium oder Chlormagnesium, dem etwas Kohle beigemischt ist, vor sich gehen läßt und so eine Art künstlicher Schlacke schafft.

Will man auf Bearbeitbarkeit nach dem Gießen vollständig verzichten, so kann man natürlich mit dem Molybdängehalt **beliebig** hoch gehen, muß dann aber die Formstücke im endgültigen Zustande schon während des Gusses erzeugen. Auf diese Weise können durch direkte Widerstandserhitzung von Molybdänpulver mittels elektrischen Stromes Körper beliebiger Gestalt aus Molybdän hergestellt werden, dem nur als Flußmittel geringe Mengen anderer Metalle zugesetzt zu werden brauchen (47). Solche Formkörper sind ebenfalls sehr beständig gegen Säuren und besonders widerstandsfähig gegen Salzsäure.

8. Molybdänstahl.

Der steigenden Verwendung von Molybdänstahl in den letzten Jahren verdankt das Molybdän, wie bereits eingangs erwähnt wurde, den weitaus größten Teil seiner von Jahr zu Jahr wachsenden Verbrauchszunahme. Diese Verwendung ist im wesentlichen von amerikanischen Stahlproduzenten gefördert worden und hat ihren Anfang während des Krieges genommen. Folgende Aufstellung gibt einen ungefähren Überblick über die jährliche Produktion von molybdänhaltigem Stahl und Eisen während der letzten zehn Jahre (48):

(in tausend Tonnen)

1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927
30	25	12	8	20	30	40	150	190	250

Kennzeichnend für Molybdänstähle ist, daß sie außer Molybdän stets noch ein oder mehrere andere Zusatzmetalle, z. B. Chrom, Nickel oder Mangan enthalten, und daß das Molybdän stets nur in sehr kleinem Betrage, etwa von ½% und darunter, anwesend ist. Die Eigenschaften, die das Molybdän dem Stahl verleiht, sind hohe Elastizitätsgrenze und vor allem Kontraktion beim Zerreiß-

versuch, hoher Schlagwert und großer Abnutzungswiderstand (49). Diese Eigenschaften machen es verständlich, daß Molybdänstähle dieser Art nicht als Schnelldrehstähle, sondern im wesentlichen als Konstruktionsstähle verwandt werden, wo sie insbesondere als Ersatz für die bisher ausschließlich dafür verwandten Nickelstähle dienen. Da die Automobilindustrie an solchen Konstruktionsstählen wesentlich interessiert ist, ist in den Vereinigten Staaten eine Reihe solcher Stähle vom dortigen Verband der Automobilingenieure genormt worden, deren Zusammensetzung folgende Aufstellung wiedergibt:

Stahl Nr.	Kohlenstoff	Mangan	P	S	Chrom	Molybdän
4130	0,25—0,35	0,40—0,70	0,04	0,045	0,50—0,80	0,15—0,25
4140	0,35—0,45	0,40—0,70	0,04	0,045	0,80—1,10	0,15—0,25
4150	0,45—0,55	0,40—0,70	0,04	0,045	0,80—1,10	0,15—0,25

Die Verwendungsgebiete dieser drei Stähle sind folgende: Für Nr. 4130: zähe Teile von Automobilen und anderen Maschinen, die in Wasser abgeschreckt werden müssen, z. B. Steuergelenke, Achsen, Kurbelwellen, Bolzen, Schubstangen; für Nr. 4140: für dieselben Zwecke, wenn Ölhärtung vorgenommen werden soll; für Nr. 4150: für ölgeschmierte Teile, bei denen auf hohe Festigkeit, Härte und Widerstand gegen Abnutzung gleichzeitig gesehen werden muß, z. B. Zahnräder, Steuerungen, Federn, Rollen. Für im Einsatz zu härtende Teile wird ein Stahl mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt, dafür aber mit etwa 1½% Nickel an Stelle des Chroms und etwa ¼% Molybdän verwandt, durch Heraufgehen mit dem Molybdängehalt auf 0,25—0,40% in den oben genannten genormten Chrom-Molybdän-Stählen kann deren Festigkeit und Zähigkeit noch weiter gesteigert werden.

Geht man mit dem Kohlenstoffgehalt auf 1,0%, so eignen sich diese Stähle vorzüglich für die Herstellung von Kugellagern, und zwar sowohl für Kugeln selbst als auch für die als Unterlage dienenden Lagerringe. Sie sollen den dafür gewöhnlich benutzten Chromkugellagerstählen an Lebensdauer um etwa 50% überlegen sein. Ein gewöhnlicher Molybdänkohlenstoffstahl ohne weiteren Zusatz als Mangan, z. B. mit 0,5% Kohlenstoff, 0,5% Mangan und 0,8% Mo, ist für Schweißzwecke besonders geeignet und findet für Schaufelbleche stets dann besonders vorteilhafte Anwendung, wenn die Lebensdauer der damit ausgerüsteten Schaufeln für die Wirtschaftlichkeit des jeweiligen Betriebes wesentlich ins Gewicht fällt, wie es z. B. in Bergwerken, beim Eisenbahn- und Straßenbau der Fall ist.

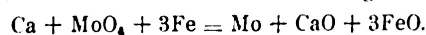
Weiter findet Molybdänstahl ein großes Anwendungsgebiet als Walzenmaterial. Hier dient das Molybdän ebenfalls zur Erhöhung der Zähigkeit, Festigkeit und Verschleißfestigkeit und verhindert außerdem das Entstehen von sog. Brandrissen beim Betrieb der Walzen. Je nach dem Gebrauch werden hoch- oder niedriggekohlte Walzen verwendet. Eine besondere Art sind die Hartgußwalzen mit einem Kohlenstoffgehalt von 3,15%, Silicium von 1,14%, Chrom von 1,10% und Molybdän von 0,35%. Solche Walzen werden im Flammofen erschmolzen, sie weisen einen besonderen Grad von Härte auf (Skleroskop 70—80) und unterscheiden sich in der Struktur wesentlich von der des gewöhnlichen Hartgußeisens. Außer zum Walzen von Stahl und anderen Metallen haben sie sich auch in der Papierfabrikation bereits bewährt.

Auch in der Hochdrucktechnik zeigen Stücke, wie z. B. Hochdruckventile aus Molybdängußstahl, besondere Festigkeit, und zwar auch dann, wenn solche Stücke ihrer Größe oder ihrer Form wegen nur in Luft abgekühlt werden können. Die Hitzebehandlung eines solchen Nickelchrommolybdänstahls ist trotzdem verhältnismäßig einfach, sie erfordert nur ein zweimaliges Erhitzen auf 980° bzw. 840° mit jedesmaliger Luftkühlung und einem Anlassen von 560° bis 670°. Ein Versuchsstück von 76,2 mm Kantenlänge bei quadratischem Querschnitt zeigte eine Zugfestigkeit von 64 kg/qmm, eine Elastizitätsgrenze von 50 kg/qmm, eine Dehnung von 23% und eine Kontraktion von 52%.

Auch Siederohre aus Nickelmolybdänstahl (niedrig gekohlter Stahl mit 1—2% Nickel und 0,2—0,4% Molybdän) zeigen selbst bei Speisung mit hartem Wasser und dauernder Beanspruchung, z. B. in Lokomotiven, eine wesentlich längere Lebensdauer als Rohre aus anderen Materialien.

Ein gegen Rost und Korrosion besonders widerstandsfähiges Material ist in der allerletzten Zeit in Gestalt des sog. „Toncan" auf dem Markt erschienen, das unter diesem Namen ohne Zusatz bereits seit 1921 bekannt war, aber seit 1927 mit einem Zuschlag von Kupfer versehen wird (50). Ausgangsmaterial ist hierbei reines, herdgeschmolzenes Eisen mit einem Minimum von Verunreinigungen und ebenso reine Zuschläge von Kupfer und Molybdän; das Kupfer geht in feste Lösung in das Eisen und scheidet sich darin auch beim Abkühlen nicht aus. Toncaneisen hat eine feinkörnige Struktur, die es auch bei Kaltbearbeitung nicht verliert, ebensowenig leidet der Korrosionswiderstand, der bei allen anderen Materialien durch Bearbeitung wesentlich herabgesetzt wird. Es kann wie jedes andere Eisen am offenen Kohlenfeuer, mit Gas oder Öl geschmiedet werden und eignet sich besonders für den Betrieb von Boilern in Lokomotiven und anderen Dampfkesselbetrieben. Ein Vergleichsversuch mit Rohren derselben Abmessungen, aber aus verschiedenem Material, ergab sogar eine höhere Widerstandsfähigkeit gegen 20%ige Salzsäure. Während Rohre aus Stahl oder Gußeisen innerhalb zweier Wochen die Hälfte ihres Gewichtes verloren, wies ein Rohr aus Toncan in derselben Zeit nur 1,3% Gewichtsabnahme auf. Über die genaue Zusammensetzung dieses auch für die chemische Industrie wertvollen Materials ist bisher nicht viel bekanntgeworden, man weiß nur, daß das als Ausgangsmaterial dienende reine Eisen nicht mehr als ¼% Verunreinigungen (Kohlenstoff, Mangan, Schwefel, Phosphor und Silicium zusammen) enthalten darf, und daß mehr als 0,4% Kupfer und mindestens 0,07% Molybdän zulegiert sind.

Der Zusatz des Molybdäns zu Stahl und zu Gußeisen kann nach wie vor in drei Formen erfolgen, in der von reinem Molybdän, als Ferromolybdän und als Calciummolybdat $CaMoO_4$. Wo es, wie bei den niedrig gekohlten Stählen, auf Genauigkeit des Kohlenstoffgehalts ankommt, müßte man statt des üblichen Ferromolybdäns, das stets kohlenstoffhaltig ist, das teure Reinmolybdän zulegieren. Man nimmt dann Calciummolybdat, das direkt aus dem Erz hergestellt werden kann, das aber natürlich schwefelfrei sein muß. Ein besonders einfacher Weg zu seiner Darstellung ist (51), den Molybdänit in Mischung mit gelöschtem Kalk so lange bei Temperaturen von etwa 750° oxydierend zu rösten, bis die Hauptmenge des Schwefels in $CaSO_4$ verwandelt ist, während das Molybdän dabei in Calciummolybdat übergeht. Der dann noch darin befindliche, nicht völlig oxydierte Schwefel geht wahrscheinlich in die Schlacke, jedenfalls kann das Produkt unmittelbar dem zu legierenden Stahlbad zugesetzt werden. Ein längeres Schmelzen ist stets erforderlich, da das Molybdän selbst natürlich nicht schmilzt, sondern nur langsam in Lösung geht. Reduziert wird das Calciummolybdat zum Teil durch das Eisen selbst nach der Gleichung:



$$Ca + MoO_4 + 3Fe = Mo + CaO + 3FeO.$$

In Deutschland hat man im wesentlichen höher legierte Molybdänstähle als Schnelldrehstähle aus-

gebildet, doch kann abschließend noch nicht gesagt werden, ob diese anderen, z. B. den Wolframstählen, gleichwertig sind. Der höhere Preis des Molybdäns wird dadurch zum Teil ausgeglichen, daß der zur Erzielung nötige Zusatz bei Molybdän nur einen Bruchteil von dem des bei Verwendung von Wolfram erforderlichen beträgt, was zum Teil schon durch das Verhältnis der Atomgewichte erklärt wird (52). Diese Tatsache bringt es auch mit sich, daß die mechanischen Eigenschaften des Stahls nicht wesentlich in Mitleidenschaft gezogen werden, allerdings dürfte die Grenze der Bearbeitbarkeit bei 9% Molybdän erreicht sein. Ein neues Anwendungsgebiet für mittellegierte Molybdänchromstähle (1—5% Molybdän) ergibt sich aus der Tatsache einer hohen Säure- und Rostbeständigkeit solcher Stähle, deren Zusammensetzung zum erstenmal bereits vor zehn Jahren in einer deutschen Patentschrift geschützt worden ist (53). Den Wirkungsgrad der einzelnen Bestandteile dieser Stähle, für die ein Gehalt an Silicium an Stelle des teuren Nickels kennzeichnend ist, haben jedoch erst kürzlich erfolgte Untersuchungen an vergleichbaren Materialien klargelegt (54). Von den umfangreichen Ergebnissen sollen hier nicht diejenigen, die sich auf die mechanischen Eigenschaften beziehen, mitgeteilt werden, sondern nur die sich mit der chemischen Widerstandsfähigkeit beschäftigenden. Diese wurde geprüft durch Einwirkung von

1. 5%iger Salzsäure (1,01), Einwirkungszeit 3 Tage,
2. 5%iger Salpetersäure (1,025), Einwirkungszeit 3 Tage,
3. 25%iger Essigsäure (1,035), Einwirkungszeit 13 Tage,
4. Meerwasser, Einwirkungszeit 30 Tage,
5. 0,3%iger Sublimatlösung, Einwirkungszeit 2 Tage.

Die Prüflinge waren 50 g schwere Probezylinder von 18 cm Durchmesser und 26 cm Höhe, die mit einer Längsbohrung versehen und außen bis zum feinsten Schmirgelpapier abgeschmirgelt wurden. Zum Vergleich wurde Flußstahl eingehängt, der ebenso wie die anderen Proben im geglühten Zustande verwendet wurde. Die Menge der Prüfflüssigkeit betrug ¼ Liter, sie wurde während der Versuche nicht nachgefüllt. Die Ergebnisse werden in Gewichtsverlusten Gramm pro 100 qcm Oberfläche angegeben, die nicht polierte Fläche der Innenbohrung hat zwar einen anderen Wert der Angreifbarkeit, doch brauchte der dadurch hervorgerufene Fehler als konstant nicht berücksichtigt zu werden.

Gegen Salzsäure waren alle Stähle ziemlich unbeständig, jedoch zeigten die mit Molybdän legierten den verhältnismäßig geringsten Gewichtsverlust, der im Optimum dem des Flußstahls gleichkam. Ebenso wie Molybdän wirkt in diesem Falle übrigens auch Vanadin.

Gegen Salpetersäure waren dagegen die mit Molybdän und Silicium legierten Proben um ein Vielfaches beständiger als der Flußstahl, sie wiesen einen Gewichtsverlust zwischen 0,004 und 1,63 g gegenüber 17,48 g bei Flußstahl auf, hatten also noch im ungünstigsten Falle eine zehnfache größere Beständigkeit als letzterer.

Gegen Essigsäure ist es einzig und allein der Molybdänzusatz, der erhöhte Beständigkeit im Vergleich mit Flußstahl bewirkt. Silicium wirkt hier so gut wie gar nicht, und nicht besonders legierte Stähle sind sogar weit unbeständiger als Flußstahl.

Dieselbe Vorzugsstellung verleiht Molybdän dem Stahl in bezug auf das Meerwasser, das ja zur Korrosionsbeurteilung häufig der gegebene Maßstab ist.

Sublimatlösung fraß vor allen Dingen die nicht geglättete Innenfläche der Bohrung an, während die Außenoberflächen bis auf kleine Flecke und Löcher blank blieben. Der Flußstahl zeigte dagegen eine stark poröse Oberfläche, deren Unebenheiten zum Teil mit Quecksilber gefüllt waren, so daß der wirkliche Gewichtsverlust nicht zur Geltung kam. Sublimat dient also mehr als Kennzeichen von Fehlstellen der Oberfläche, das übrigens auch im Anfang bei den legierten Stählen eine Abscheidung von grauem Quecksilber hervorgerufen hatte, die jedoch bei fortgesetzter Einwirkung nicht weiter in die Tiefe ging.

Ebenso wie Beständigkeit gegen die oben genannten Reagenzien verleiht Molybdän dem Siliciumstahl auch eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Verzunderung, wie sie sonst nur den bekannten Chromstählen eigen ist. Die Prüfung geschah in folgender Weise: Bleche von etwa 180 qcm Oberfläche wurden bei konstanter Temperatur von 900° im gasbeheizten Muffelofen 48 Stunden der Verzunderung ausgesetzt und nach ihrem Aussehen geordnet, da eine gewichtsmäßige Feststellung nicht möglich war. Während nichtlegierte Kohlenstoffstähle zwar mit steigendem Kohlenstoffgehalt widerstandsfähiger werden und silicierte Stähle erst mit mehr als 1% Silicium glatt bleiben, genügt ein Zusatz von mindestens 1% Molybdän, um Kohlenstoffstähle mit mindestens 0,47% Kohlenstoff verzunderungsfest zu machen. Silicierte Stähle waren in jedem Fall mit Molybdänzusätzen von 1—3,4% verzunderungsfest, auch wenn der Gehalt an Silicium geringer als 1% war. Die Verfasser sind nicht mit Unrecht der Meinung, daß sich auf Grund der Untersuchungen dem siliciumhaltigen Stahl insbesondere mit Molybdänzusatz ein neues weites Anwendungsgebiet erschließt.

Ähnliche Wege schlägt auch ein amerikanisches Verfahren ein (55), das neben den üblichen Mengen Silicium einen Zusatz von 1—1,25% Molybdän zu einem Stahl mit 0,85—2,5% Kohlenstoff vorschreibt, wodurch dem Stahl außer hoher Härte eine besonders große Beständigkeit bei hohen Temperaturen verliehen wird. Bemerkt sei jedoch, daß unter hohen Temperaturen bei Molybdänstählen niemals solche, die wesentlich über 1200° liegen, verstanden werden dürfen, und daß auch die Härtung nicht bei höherer Temperatur vorgenommen werden darf, weil sonst eine starke Vergröberung des Korns und damit eine Verschlechterung sämtlicher Eigenschaften eintritt (56).

Bekannt ist, daß im übrigen der Härtungs- und Abschreckungsbereich bei Molybdänstählen ein ziemlich weites Temperaturgebiet umfaßt. Die genaue Bestimmung des Einflusses von Molybdänzusatz auf die Lage der hierbei in Betracht kommenden Umwandlungspunkte von Nickel- und Chromstählen (57) ergab, daß der Ac_1-Punkt durch steigenden Molybdängehalt etwas erhöht, der Ar_1-Punkt entsprechend erniedrigt wird, wobei die quantitative Seite dieser Verschiebungen jedoch innerhalb eines größeren Bereiches schwankt. Die Wirkung der Abkühlungsgeschwindigkeit bestand bei 0,5° pro Minute darin, daß bei einem Nickelchromstahl (0,29% C, 2,47% Ni, 0,64% Cr und 0,47% Mo) der Ar-Punkt, der normal bei 470° liegt, sich in der Ar_1-Punkt-Lage bei 650° befand. Auch aus diesen Untersuchungen geht wieder eindeutig hervor, daß Molybdän ein stärkeres Mittel ist als Nickel oder Chrom, um die Neigung zu unvollkommener Härtung bei langsamer Abkühlung zu vermindern. Ebenso wird durch Molybdän die weichmachende Wirkung des Temperns weitgehend zurückgedrängt.

Mit der strukturellen Deutung dieser Verhältnisse ist erst der Anfang gemacht worden, da es bisher nicht gelungen ist, das in Frage kommende Molybdäneisendoppelcarbid isoliert darzustellen. Röntgenographische Untersuchungen haben zunächst ergeben (58), daß im System Molybdän-Kohlenstoff bei etwa 30% Kohlenstoffgehalt eine Kristallart auftritt, die jedoch wahrscheinlich nicht als Verbindung, sondern als feste Lösung aufzufassen ist, und zwar ist das raumzentrierte kubische Gitter des Molybdäns dabei in die hexagonale dichteste Kugelpackung übergegangen. Aus der Tatsache, daß das Gitter dieser Phase sich mit steigendem Kohlenstoffgehalt vergrößert, kann geschlossen werden,

daß das hexagonale Gitter ausschließlich mit Metallatomen besetzt ist, zwischen denen die Kohlenstoffatome eingesprengt sind. Die Struktur dieser festen Lösung ähnelt also der des Kohlenstoffs im γ-Eisen, d. h. dem Austenit.

In Weiterführung der Arbeiten mittels mikroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen (59) ergab sich dann in Übereinstimmung mit den bisherigen Annahmen, daß das Molybdäneisendoppelcarbid der Schnelldrehstähle die Zusammensetzung Fe_4Mo_2C hat, in dem wahrscheinlich ähnlich wie bei dem entsprechenden Wolframeisendoppelcarbid die Eisen- und Molybdänatome sich gegenseitig bis zu einem gewissen Grade ersetzen können, so daß die Formel nur die Grenze des Homogenitätsbereiches auf der Eisenseite angibt. [A. 207.]

Literatur.

1. Vgl. dazu Bräuer-d'Ans, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie.
2. Mineral Resources of the United States 1918.
3. Pokorny, „Molybdän", Halle 1927, S. 7.
4. Svensson, Trans. Amer. electrochem. Soc. 51, 8 [1927].
5. Rideout, Amer. Pat. 1 562 125.
6. Pokorny, D. R. P. 425 364 u. 426 431.
7. Norske Mol. Prod. A. S., Norw. Pat. 41 615.
8. van Arsdale, R. T. u. H. A. Sill, Amer. Pat. 1 508 629.
9. Pokorny, „Molybdän", S. 91.
10. Pokorny, D. R. P.-Anm. P. 49 853.
11. Pokorny, D. R. P.-Anm. P. 50 502.
12. Kissock, Engl. Pat. 280 240.
13. Wedekind u. Jochem, Ztschr. angew. Chem. 40, 434 [1927].
14. Fink, Amer. electrochem. Soc. 17, 232 [1919].
15. Wedekind, Liebigs Ann. 395, 116 [1912].
16. Landgraeber, Metallbörse 15, 2862 [1925].
17. Gewerkschaft Wallram, Engl. Pat. 253 161.
18. Skelley, Merson u. Continuous Reaction Co. Ltd., Engl. Pat. 184 843 (D. R. P. 421 153).
19. Metallbörse 18, 1099 [1928].
20. Metallbörse 18, 1155 [1928].
21. Vgl. Alterthum, wird demnächst erscheinen.
22. Laissus, Compt. rend. Acad. Sciences 182, 1152 [1926].
23. Weintraub u. Soc. Als. de Constr. mech., Franz. Pat. 600 744.
24. Lindemann u. Miller, Journ. Franklin Inst. 203, 713 [1927].
25. Heräus G. m. b. H., D. R. P. 457 516.
26. Davis u. Burch, Nature 117, 342 [1926].
27. Eppley, Journ. Franklin Inst. 201, 333 [1926].
28. Langmuir, Phys. Rev. 22, 357 [1923].
29. Kurtz u. Schwarzkopf, Engl. Pat. 234 435.
30. Gehrts, Helios 33, 471 [1928].
31. Rohn, Ztschr. Metallkunde 16, 297 [1924].
32. Pirani u Alterthum, Ztschr. Elektrochem. 29, 5 [1923].
33. Pirani u. v. Wangenheim, Ztschr. techn. Physik 6, 358 [1925].
34. Fehse, ebenda 5, 473 [1924].
35. Morugina, ebenda 7, 486 [1926].
36. Fontès u. Thivolle, Bull. Soc. Chim. biol. 8, 982 [1926].
37. Holynski, Mem. de L'Inst. Nat. Pol. d'écon. rur. à Pulavy 6, A, 2133 [1925].
38. Brauer, Chem.-Ztg. 50, 371 [1926].
39. Brauer, ebenda 50, 553 [1926].
40. Spitalsky u. Funck, Ztschr. physikal. Chem. 126, 1 [1927].
41. Ledig, Amer. Pat. 1 647 301.
42. Pfautsch, Ztschr. Metallkunde 17, 48 [1925].
43. Siedschlag, ebenda 17, 53 [1925].
44. Guertler u. Liepus, ebenda 17, 310 [1925].
45. Rohn, ebenda 18, 387 [1926].
46. Kelly, Engl. Pat. 277 170.
47. Kurt, Österr. Pat. 106 973.
48. Climax Molybdenum Co., „Molybdenum in 1928".
49. Ges. f. Elektrometallurgie, „Über Molybdän im Stahl".
50. Centr. Alloy Steel Corp., „Toncan".
51. F. u. M. Becket, Amer. Pat. 1 615 501.
52. Pokorny, „Molybdän", S. 178.
53. Walter, D. R. P. 340 067.
54. Oertel u. Würth, Stahl u. Eisen 47, 742 [1927].
55. Weitzenkorn, Amer. Pat. 1 601 787.
56. Hohage u. Grützner, Stahl u. Eisen 45, 1126 [1925].
57. Jones, Chem. Age, monthly met. Sect., 16, 17—19 [1927].
58. Westgren u. Phragmen, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 156, 27 [1926].
59. Westgren u. Phragmen, Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13, 539 [1928].

Studien über die Abwässer der Cellulosefabriken.

Von Prof. Dr. A. Heiduschka und Dr. E. Munds.

Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Sächsischen Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. 7. Sept. 1928.)

Die Abwasserfrage in der Zellstoffindustrie kann auch heute trotz vieler darauf verwendeter Mühe und Arbeit nicht als gelöst bezeichnet werden. Das beweisen mancherlei Mißstände, die sich auch jetzt noch in den Vorflutern unterhalb der verschiedenen Betriebe bemerkbar machen und häufig zu langwierigen Klagen und Einsprüchen der Unterlieger Veranlassung geben.

Die Schädlichkeit dieser Abwässer beruht in der Hauptsache auf den darin mitgeführten Kocherablaugen. Diese gehen leicht in Zersetzung und Fäulnis über und rufen dann typisches Pilzwachstum von Leptomitus lacteus und Sphaerotilus natans hervor. Diese weitverbreiteten Pilze entwickeln sich auf Kosten der in den Kocherablaugen und Waschwässern enthaltenen Zuckerarten und organischen Verbindungen und rufen in den Vorflutgewässern all die unliebsamen Begleiterscheinungen hervor, mit ihren lästigen Folgen wie Pilztreiben, Schlammbildung, Fäulnis und Gärung und dadurch Schädigung des gesamten Gemeinverbrauches des betroffenen Wassers, insbesondere für die Fischerei und Fischzucht. Alle bisher aufgewendeten Mühen, diesen Pilzwucherungen Einhalt zu tun, sind leider vergeblich gewesen.

Es war daher von Interesse, diese Fragen erneut zu bearbeiten, um zu ihrer Klärung beizutragen.

Als Rohstoff für die Fabrikation des Sulfit-Zellstoffes kommt bis jetzt fast ausschließlich Fichten- und teilweise in geringem Ausmaße Tannenholz zur Verwendung. Der Verbrauch an Laubholz ist ganz minimal. Das aus den Wäldern kommende Holz, welches bei uns in Deutschland fast durchgängig in ein oder zwei Meter langen Stämmen abgeliefert wird, durchläuft in den Zellstofffabriken folgende Fabrikationsstufen:

1. Die mechanische Vorbereitung des Holzes zum Kochprozeß in der Holzputzerei,
2. durch den Kochprozeß die chemische Aufschließung des Holzes,
3. die mechanische Aufbereitung des dadurch gewonnenen Zellstoffes in der Separation und Sortierung,
4. die Entwässerung und Trocknung des stark mit Wasser verdünnten Zellstoffbreies auf der Entwässerungsmaschine zur versandfertigen Cellulose.

In bezug auf die Abwasserfrage interessiert hier nur die chemische Aufschließung des Holzes. Diese erfolgt in geschlossenen Kochgefäßen von 50-310 cbm Nettovolumen.

Das Wesen der Kochung beruht darauf, daß die unter Druck erwärmte Calcium-Bisulfit-Lauge von etwa 106°[1]) an die inkrustierenden Bestandteile des Holzes löst und dadurch die reine Faser freilegt.

Für 1 kg lufttrockenen Zellstoff werden acht Liter Kochsäure benötigt, diese müssen natürlich nach Beendigung der Kochung acht Liter Ablauge ergeben. Diese Zahlen stimmen mit den Ergebnissen in der Praxis vollkommen überein. Als direkte Ablauge fallen jedoch nur fünf Liter für je 1 kg Zellstoff lufttrocken an, während drei Liter mit dem Stoff in die Entleerungsgruben gehen. Dieses Quantum gelangt jedoch später mit dem Waschwasser ebenfalls restlos in die Vorfluter. Welche ungeheuren Mengen nutzlos in die Flüsse gelangen und dort mehr oder weniger großen Schaden anrichten, zeigen die statistischen Zahlen mit erschreckender Deutlichkeit. Allein in Deutschland gehen jährlich rund 1 Million Tonnen organische Substanz bei der Zellstoffabrikation in die Ablauge und mit dieser fast ausnahmslos in die Flüsse. Es sind das etwa 50% des Gesamtgewichtes des in Deutschland in den Sulfit-Zellstoffabriken verarbeiteten Holzes. (Für die Angaben ist die Produktionszahl des Jahres 1927 zugrunde gelegt worden.) Die Weltproduktion des Jahres 1926 kann auf 6 Millionen Tonnen geschätzt werden. Es ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß auch hier die 6 Millionen Tonnen Rückstände in Form von gelöster Substanz mit der Ablauge fast ausnahmslos in die Flüsse geschickt werden. Diese Menge in Holz ausgedrückt, ergibt die ungeheure Summe von 17 Millionen Raummeter.

Es erscheint nach dem bereits Gesagten sehr verständlich, daß es schon seit drei Jahrzehnten der lebhafte Wunsch aller an der Sulfit-Zellstoff-Industrie beteiligten Kreise ist, eine Lösung dafür zu finden, wie diese enormen Ablaugemengen weggeschafft oder noch möglichst nutzbringend verwertet werden könnten. Unzählige haben sich schon mit dieser Aufgabe befaßt, doch von keinem ist eine befriedigende Lösung gefunden worden. Die meisten haben sich in erster Linie das Ziel gesetzt, neue, wertvolle Stoffe aus diesem industriellen Abfallprodukt zu schaffen. Dabei ist aber fast immer vergessen worden, daß diejenigen Produkte, welche für die praktische Lösung in Frage kommen könnten, eine Massenverwertung finden müssen, und daß die hierfür in Betracht kommenden Wege dadurch leider recht eng begrenzt sind. Eine Unmenge Verfahren sind vorgeschlagen worden, die aber alle in Anbetracht der zu bewältigenden Flüssigkeitsmengen niemals ernstlich in Frage kommen können.

Außer der Fabrikation des Sulfitspiritus aus Ablauge hat sich im Fabrikationsbetrieb noch keine Verwertungsart allgemein durchsetzen können. Leider krankt auch diese an dem Übelstand, daß die entgeistete Ablauge, nun Maische oder Sulfitschlempe genannt, keine weitere Verwendungsart finden kann, sondern mit allen anderen Abfallwässern dem Flußwasser ebenfalls zugesetzt werden muß.

Die einzelnen Versuche, die Ablaugen nutzbringend zu verwenden, hier aufzuführen, liegt nicht im Rahmen der Arbeit. Wir hoffen bestimmt, daß noch Verfahren gefunden werden, die diese Frage lösen. Vielleicht liegt die Lösung des Problems der nutzbaren Verbrennung der Trockenrückstände am nächsten, wenn erst einmal die Verfahren wärmetechnisch so gestaltet sein werden, daß ein Nutzeffekt herausspringt, und sei er auch noch so gering.

Solange aber ein solches Verfahren nicht gefunden ist, wird die Schädigung der Wasserläufe durch die Sulfitablauge noch immer im Brennpunkt des Interesses stehen.

Die Ablauge, die aus dem Kocher kommt, ist dünnflüssig, sie hat 10—12,5 Gew.-% Trockensubstanz.

Untersuchungen über eingedickte Sulfitablauge in Form von Zellpech ergaben folgende Zusammensetzung:

	%	%
Wasser	11.32	—
Asche	15.03	—
Kohlenstoff	36.21	49.17
Wasserstoff	4.44	6.03
Schwefel	3.32	4.51
Stickstoff	0.43	0.58
Sauerstoff	29.25	39.71

Über die einzelnen Bestandteile gibt uns die Chemie des Holzes am besten Auskunft.

Wir finden darin an erster Stelle Cellulose, dann Lignin, geringe Mengen Harze, wasserlösliche Stickstoffsubstanzen und Hemicellulosen. Der in der Ablauge enthaltene Zucker bildet sich jedenfalls aus dem Holzgummi. Cellulose selbst ist an dieser Zuckerbildung nur ganz unwesentlich beteiligt, wie durch eigene Versuche wiederum festgestellt werden konnte. Bei diesen Versuchen wurde im Höchstfalle gerade 1% der Cellulose in Zucker umgewandelt, und es geht daraus hervor, daß beim Sulfit-Kochprozeß — die Bedingungen wurden bei diesen Versuchen demselben angepaßt — höchstens 1% der Cellulose in Zucker übergeführt werden kann.

Die Zuckerbestandteile der Sulfitablauge sind mehrfach untersucht worden. Die ausführlichste Untersuchung stammt von Krause[2]). Er ermittelte nachstehende Werte:

	Nach Ritter-Kellner %	Nach Mitscherlich %
Gesamtzucker	1,47	1,48
Pentosen	0,41	0,47
Nannose	0,48	0,48
Galactose	0,01	0,01
Fructose	0,25	0,28
Dextrose	nichts	Spuren

Auf die Menge des vergärbaren Zuckers in der Ablauge spielt die Zusammensetzung der Kocherlauge und die Führung des Kochprozesses eine nicht unbedeutende Rolle. Bei hoher Konzentration der schwefligen Säure wird die erhaltene Zuckermenge schneller wieder zerstört. Die verbleibende Zuckerquantität ist in hohem Maße davon abhängig, wann die Kochung beendet wird, da die vergärbaren Zuckerarten dabei leichter zerstört werden als die Pentosen.

Genau so gut, wie diejenigen Cellulosefabriken, denen eine Spiritusfabrik angegliedert ist, bestrebt sind, in der Ablauge ein Maximum von Zucker zu erhalten, so ist es für diejenigen Betriebe, welche nur kleine Vorfluter zur Verfügung haben, in gewissen Grenzen möglich, auf das Gegenteil hinzuarbeiten.

Die Sulfitablauge hat auch noch einen nachweisbaren Säuregehalt, und zwar 0,10—0,80% SO_2, Spuren von SO_3 und beträchtliche Mengen organischer Säuren in freier Form, besonders Essig- und Ameisensäure. Der Anteil der schwefligen Säure richtet sich nach der Dauer

[1]) Es ist bisher noch nicht gelungen, die Temperatur, bei welcher der Aufschluß des Holzes beginnt, genau festzustellen.

[2]) Schwalbe, Die Chemie der Cellulose, S. 419.

des Kochens bzw. nach dem Zellstoff, der erzeugt werden soll. Bei extra hartem Zellstoff beendet man die Kochung bei 0,7—0,5% SO_2, bei festem oder zähem Stoff bei 0,5—0,4% SO_2, bei Ware für fettdichte Papiere bei 0,34—0,21% und bei bleichfähigem Zellstoff bei 0,25 bis 0,10% SO_2.

Der Anteil der organischen Säuren ist sehr schwankend, für Essigsäure 0,16—0,81% und bei Ameisensäure 0,009—0,018%. Die Ursache dieser Schwankungen findet durch Cross[3]) eine gute Erklärung. Cross geht davon aus, daß die organischen Säuren nicht von der Cellulose und nicht von dem Holzgummi herrühren, sondern daß sie Spaltungsprodukte des Lignins sind, welches auch Formyl- und Acetylgruppen enthält. Die Schwankungen erklärt er damit, daß die Hydrolyse, je nach dem Verlauf und der Handhabung des Kochprozesses, mehr oder weniger vollständig verläuft. Im Verlaufe der Kochung bildet sich auch Ligninsulfosäure aus den Ligninsubstanzen des Holzes, es findet sich diese ebenfalls in der Sulfitablauge.

Freie Schwefelsäure tritt nur in ganz geringen Mengen auf.

Bei erneuten Untersuchungen von Sulfitablauge wurden bei 25 verschiedenen Proben die Werte für schweflige Säure gefunden, und zwar wurde die gesamte schweflige Säure mittels Jodlösung bestimmt. Außerdem wurde die freie Säure durch Natronlauge (Methylrot als Indikator) festgestellt. Alle Titrationen mußten wegen der dunklen Färbung der Sulfitlauge in starker Verdünnung vorgenommen werden.

Die Werte der freien schwefligen Säure liegen bei sämtlichen Untersuchungen um ein Mehrfaches höher als die gesamte schweflige Säure, da mit dem Titrationswert außer der freien schwefligen Säure auch die in der Ablauge befindlichen organischen Säuren zum Ausdruck gebracht werden.

Für die späteren Versuche wurde nur eine Mischlauge verwendet von folgender Zusammensetzung:

Gesamt-SO_2	0,17%
Gesamt-freie Säure, ausgedrückt als SO_2	0,53%
Bé-Grade	7,1°
Spez. Gewicht	1,053

Um das Auftreten von Leptomitus genau festzulegen, haben wir in jedem Monat mehrmals einen kleineren Flußlauf ober- und unterhalb des Einlaufs der Abwässer einer Cellulosefabrik genau untersucht. Oberhalb des Einlaufes der Fabrikwässer konnten wir hier niemals Leptomitusflocken auffinden, auch direkt unterhalb des Einlaufes der Abwässer in den Vorfluter waren keine Abwasserpilze der Familie der Saprolegniaceen aufzufinden. Erst etwa 100 m unterhalb der Einmündung traten die Pilze vereinzelt auf, 3—400 m stromab, nachdem eine gründliche Durchmischung und Verdünnung der Abwässer eingetreten war, erschien der Pilz häufiger, um dann nach etwa 1000 m und mehr Entfernung in üppigem Maße aufzutreten. Dieses starke Wachstum nahm auch auf größere Entfernung hin, nachdem schon eine gewisse Selbstreinigung des Vorfluters eingetreten war, kaum ab. Ungefähr 7000 m unterhalb des Abwässereinlaufes mündete der Fluß in einen großen Vorfluter, bis hierher zeigte sich noch an vielen Stellen üppiges Wachstum, und selbst beim Zusammenfluß beider Flüsse, wo eine sehr erhebliche Verdünnung eingetreten war, der größere Vorfluter führt bis zur fünffachen Wassermenge des kleinen Flusses, trat Leptomitus noch an vielen Stellen in größerer Menge auf. Diese Erscheinungen gelten für die Monate Januar bis April.

An anderen Flüssen haben wir ähnliche Beobachtungen machen können, selbst Flüsse wie die Elbe verhielten sich gleich.

Nachdem wir den Leptomituspilz durch jahrelange Beobachtung in der Natur näher studiert hatten, suchten wir nun durch Laboratoriumsversuche den Einfluß der verschiedenen Sulfitablaugen auf ihn zu untersuchen.

Nach vielen Vorversuchen gelang es, die sorgfältig gezüchteten Reinkulturen[4]) mit Hilfe folgender geklärter und sterilisierten Nährlösung, 50 g Fleischextrakt + 50 g Pepton + 500 g destilliertes Wasser in der Anwendung 1 : 100, in den verschiedenen Versuchslösungen gut zur Entwicklung zu bringen.

Zuerst wurde der Einfluß von Säuren auf Leptomitus geprüft. Den höchsten Anteil hat die schweflige Säure mit einem Gehalt von 0,04—0,8% SO_2 in der Sulfitablauge. Aus diesem Grunde wurde deren Einfluß auf Leptomitus zuerst untersucht. Die Kulturen wurden wie in der vorher beschriebenen Nährlösung zur Entwicklung gebracht und nach Verlauf einiger Tage schweflige Säure zugesetzt. Bis zur Zugabe von 0,8% SO_2 zeigten sich weder nachteilige noch günstige Folgen, bei weiterer Erhöhung der SO_2-Zugabe traten Wachstumsverzögerungen auf, bei einer Konzentration von 0,2% waren die letzten kümmerlichen Wachstumserscheinungen wahrzunehmen, und bis 0,42% erhielt sich der Pilz noch lebensfähig, höhere Konzentrationen führten ein rasches Absterben herbei.

Diese Zahlenwerte bringen eine Erklärung dafür, warum in der nächsten Nähe des Einlaufes der Cellulosewässer in die Vorfluter keine Leptomitusflocken zu finden sind, und weiter eine Erklärung dafür, warum sich in den Absitzfiltern oder Schlängel- und Filterteichen, von denen eins oder das andere in jeder Zellstoffabrik vorhanden ist, niemals Leptomitus einstellt.

Mit Schwefelsäure wurden keine ausführlichen Versuche angestellt, da Schwefelsäure in der Ablauge nur in äußerst geringen Mengen vorkommt.

Für Essigsäure wurden nachstehende Werte ermittelt. Zur Verwendung gelangte $^{1}/_{1}$-normale Essigsäure.

Ohne irgendwelche nachteilige Einflüsse .	0,04%
Wachstumsgrenze bei	0,3 %
Existenzgrenze bei	1,4 %

Ameisensäure konnte nur in wesentlich geringen Mengen vertragen werden. Diese Säure wurde als $^{n}/_{10}$-Lösung verwandt, und nachstehende Werte wurden ermittelt:

Ohne irgendwelche nachteilige Einflüsse .	0,03%
Wachstumsgrenze bei	0,1 %
Existenzgrenze bei	0,9 %

Leptomitus wächst in der Natur in schwach sauren, seltener dagegen in Wässern mit alkalischem Charakter, und dann nur in Wässern mit äußerst schwacher Alkalität. Nach dem diesbezüglichen Verhalten des Leptomitus in der freien Natur zu urteilen, scheint er gegen Alkalien empfindlicher zu sein als gegen Säuren. Durch Versuche wurden diese Vermutungen bestätigt.

Für Natronlauge, welche $^{1}/_{10}$-normal eingestellt verwendet wurde, fanden wir nachstehende Werte:

Ohne irgendwelche nachteilige Einflüsse	0,001%
Wachstumsgrenze bei	0,05 %
Existenzgrenze bei	0,20 %

[3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 1526 [1910].

[4]) Vgl. Kolkwitz: „Mitt. aus der Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung, Berlin. Heft 2, Seite 51.

Kalilauge konnte in etwas höherer Konzentration vertragen werden:

Ohne irgendwelche nachteilige Einflüsse	0,002%
Wachstumsgrenze bei	0,070%
Existenzgrenze bei	0,30 %

Ammoniak ergab:

Ohne irgendwelche nachteilige Einflüsse	0,01%
Wachstumsgrenze bei	0,06%
Existenzgrenze bei	0,20—0,25%

Die Einwirkung von Soda wurde von Kolkwitz[5]) untersucht. Er schreibt: „Bei einem Gehalt von 0,15% Na_2CO_3 + 10 aqua liegt die maximale Grenze; bei 0,05% Na_2CO_3 + 10 aqua beobachtete ich ein ziemlich gutes Wachstum."

Alle bisherigen Versuche haben gezeigt, daß für Leptomitus kein fließendes Wasser nötig ist. Das Verhalten des Pilzes aber in der freien Natur widerspricht dieser Behauptung, denn dort ist er in stagnierenden Wässern kaum im Zustand guten oder üppigen Gedeihens anzutreffen. Wenn Leptomitus in stagnierenden Wässern überhaupt auftritt, so trifft man ihn entweder in stark schleimigem oder fast leder- bis hornartig festem Zustand. Diese festen Strähnen zeigen kein Wachstum mehr, doch gelang es im Laboratorium, auch diese Teile wieder zum Wachstum zu bringen. Daraus darf der Schluß gezogen werden, daß auch in der freien Natur diese rückgebildeteten Teile wieder gut gedeihen, sobald sie in Gebiete mit besseren Lebensbedingungen gelangen.

Folgende Versuche ergeben einen ungefähren Einblick in das Verhalten des Pilzes gegen Sauerstoff.

18 Kolben von je 300 ccm wurden mit den schon erwähnten Nährlösungen und Leptomituspilzen gleichzeitig angesetzt und zunächst sechs Tage, bis alle Kulturen gut angewachsen waren, sich selbst überlassen. Sechs davon wurden als Vergleichstypen zurückgestellt. Drei Erlenmeyer-Kolben wurden durch Stöpsel luftdicht verschlossen. Bei weiteren drei wurde die Oberfläche durch eine 40 mm starke Ölschicht von der äußeren Luft abgeschlossen, die nächsten drei wurden mit Rührwerk versehen, und bei den letzten drei wurde kontinuierlich ein schwacher Luftstrom durchgeleitet. Die Beobachtungszeit betrug 21 Tage. Nach Ablauf dieser Zeit hatten die Kulturen, in die Luft eingeleitet worden war, sich am besten entwickelt. Geruch und Aussehen der Kulturen waren normal. Die Kulturen mit Rührwerk hatten sich gut entwickelt. In kurzem Abstand kamen die sechs Vergleichskulturen. Dann folgten in verhältnismäßig größerem Abstand die Kulturen mit Stöpselverschluß und darauf diejenigen unter Ölverschluß. Diese letztgenannten sechs Kulturen hatten im Wachstum mit den anderen erst gleichen Schritt gehalten, waren aber schon nach neun Tagen etwas zurückgeblieben. Der Unterschied wurde dann im Verlauf der darauffolgenden zwölf Tage viel schärfer und gegen Ende recht erheblich. Das Wasser zeigte beim Öffnen der Stöpsel bzw. beim Entfernen des Öles einen stark fauligen Geruch und die Kulturen ein unangenehmes, schleimiges Aussehen. Alle sechs Kulturen waren jedoch voll lebensfähig. Aus diesen Resultaten läßt sich folgendes ersehen.

Ein schnelles und üppiges Wachstum des Leptomitus ist nur bei Sauerstoffzufuhr möglich, mit ganz kleinen Mengen gelösten Sauerstoffs kommt der Pilz jedoch aus und zeigt dabei noch gutes Wachstum. Ohne Sauerstoffzufuhr wächst Leptomitus nur ganz langsam, bleibt aber trotzdem noch lange lebensfähig.

[5]) Mitt. aus der Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung, Berlin. Heft 2.

Gewisse Mengen Sauerstoff, wie sie z. B. im fließenden Wasser vorhanden sind, sind daher zum üppigen Wachstum dieses Pilzes nötig.

Über die Wachstumstemperatur gehen, wie schon erwähnt wurde, die Ansichten noch auseinander. In der Literatur befinden sich als optimale Temperaturen Angaben über solche von 25—37°. Allgemein einig sind sich jedoch alle Forscher darüber, daß in der freien Natur die Massenentwicklungen von Leptomitus, das gleiche gilt übrigens auch für Spaerotilus, nur in den Wintermonaten auftreten.

Laboratoriumsversuche ergaben folgendes: Als Ausgangspunkt für diese Versuche wurde die Temperatur von 20° gewählt, da die bisherigen Versuche fast alle bei dieser Temperatur vorgenommen worden waren. Die Temperatur wurde dann langsam gesteigert, bei 29° wurde kein Wachstum mehr beobachtet, die Kulturen blieben aber noch lebensfähig und wuchsen bei Senkung der Temperatur auf 20° normal weiter. Bei 32° begann das vollständige Absterben der Kulturen.

Das obere Temperaturminimum für Leptomitus liegt demnach bei 31°.

Die Temperaturen unter 20° zeigen ein noch bedeutend günstigeres Bild. Sogar bei 0° wurden noch Wachstumserscheinungen festgestellt. Längeres Aussetzen der Kulturen-Temperaturen unter 0° (—4° bis —6°) scheint eine dauernde Schädigung zu bedingen; es gelang nicht, Leptomitusfäden, die dieser Temperatur ausgesetzt waren, wieder zum Wachstum zu bringen.

Nach den Vorversuchen mit Alkalien, Essigsäure, Ameisensäure und schwefliger Säure wurden nun die Versuche mit Sulfitablauge vorgenommen. Es wurde hierbei Sulfitablauge als Nährsubstanz verwendet. Die Reinkulturen wurden vorher dafür nach dem bisherigen Verfahren mit Pepton und Fleischextrakt zur kräftigen Entfaltung gebracht und dann in Wasser mit verdünnter Sulfitablauge gegeben. Um wie in den Flüssen ein bewegtes Wasser zu haben, wurden die Versuchsflüssigkeiten durch Einblasen filtrierter Luft in leichter Bewegung gehalten.

Die eingehende Analyse der verwendeten Sulfitablauge war folgende:

Spezifisches Gewicht	1,060	
Bé-Grade	7,1°	
Gesamttrockenrückstand	12,61	Gew.-%
Davon organisch	11,04	Gew.-%
Davon anorganisch	1,57	Gew.-%
Gesamt-Stickstoff	0,079	Gew.-%
Gesamt-SO_2	0,17	Vol.-%
Gesamt freie Säure	0,53	Vol.-%
Gesamt-Zucker	2,74	Gew.-%
Gärfähiger Zucker	1,71	Gew.-%

Von dieser Lauge wurde in die mit destilliertem Wasser gefüllten Gläser 0,0001—5,8 Gew.-% dieser Sulfitablauge gegeben. Die Versuche wurden bei 18° ausgeführt. Die wesentlichsten Resultate der in großer Zahl vorgenommenen Versuche waren folgende:

Sulfitablauge in %	Wachstumserscheinungen
0,0001	äußerst geringes Wachstum
0,001	geringes Wachstum
0,008	mittleres Wachstum
0,04	gutes Wachstum
0,08	sehr gutes Wachstum
0,10	üppiges Wachstum
0,7	sehr gutes Wachstum
0,9	gutes Wachstum
1,4	mittleres Wachstum

Sulfitablauge in %	Wachstumserscheinungen
2,9	geringes Wachstum
3,6	kaum merkbares Wachstum
4,5	kein Wachstum
5,8	abtötende Wirkung.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß bei größter Verdünnung der Sulfitablauge von 0,0001%, also einer Verdünnung von 1 : 1 000 000, für Leptomitus noch immer eine Existenzmöglichkeit vorhanden ist.

Diese Verdünnung muß allerdings als Existenzminimum für Leptomitus in bezug auf Sulfitablauge angesprochen werden. Der Pilz vermag sich selbst bei dieser Verdünnung noch schwach weiter zu entwickeln, wenn auch nur in ganz beschränktem Maße. Bei einer Verdünnung von 1 : 100 000 zeigt er normale Wachstumserscheinungen, wenn auch nur in mittlerem Ausmaße. Bei einer Verdünnung von 1 : 10 000 vermag er sich ganz außerordentlich gut weiter zu entwickeln und beginnt bereits hier mit dem üppigen Wachstum, das sich bis zu einer Verdünnung von 1 : 1000 fortsetzt. Diese Periode kann somit als Wachstumsoptimum bezeichnet werden. Eine hundertfache Verdünnung bringt kaum noch gutes Wachstum hervor. Von hier ab nimmt die Wachstumsintensität sehr schnell ab. In 4,5%iger Lösung hört jedes Wachstum auf, und bei 5,8% vermag sich der Pilz nicht mehr lebensfähig zu erhalten.

Sulfitschlempe nennt man die Sulfitablauge, nachdem sie auf Sulfitspiritus verarbeitet ist. Ihre Zusammensetzung zeigt keine großen Abweichungen gegen diese der Sulfitablauge. Die Unterschiede beruhen nur auf der Neutralisation und Entziehung fast allen vergärbaren Zuckers. Durch den Gärprozeß kommen noch Stickstoffverbindungen in Form von Aminosäuren und Ammoniumsalzen und außerdem Phosphorsäure in geringem Maße hinein.

Die Analyse dieser Sulfitschlempe ergab folgende Werte:

Spezifisches Gewicht	1,13	
Gesamttrockenrückstand	12,06	Gew.-%
Anorganische Substanzen	1,67	Gew.-%
Organische Substanz	10,39	Gew.-%
Gesamtstickstoff	0,092	Gew.-%
P_2O_5	Spuren	

Der Gehalt an organischen Stoffen ist der Menge nach der gleiche geblieben, er hat nur eine gewisse Veränderung erfahren, die sogenannten gärfähigen Zucker sind verschwunden, dafür sind jetzt geringe Mengen Aminosäuren und andere immer noch assimilierbare organische Stoffe hinzugekommen.

Um nun die Frage zu klären, ob diese Schlempe sich anders verhält als die Sulfitablauge, wurden die gleichen Versuche wie vorher mit Ablauge jetzt mit Schlempe wiederholt; die hauptsächlichsten Resultate waren folgende:

Sulfitschlempe in %	Wachstumserscheinungen
0,0001	kein Wachstum
0,02	ganz geringes Wachstum
0,06	geringes Wachstum
0,3	gutes Wachstum
0,9	sehr gutes Wachstum
1,2	sehr gutes Wachstum
3,2	gutes Wachstum
3,8	mittleres Wachstum
4,5	geringes Wachstum
5,4	ganz geringes Wachstum
6,2	kein Wachstum
10,5	tötende Wirkung.

Bei einer Verdünnung von 1 : 1 000 000 bis 1 : 100 000 besteht hier für Leptomitus noch gar keine Existenzmöglichkeit. Bei 1 : 100 000 zeigten sich in einigen Fällen die ersten Wachstumsanzeichen. Von ungefähr 1 : 1000 ab konnte das Wachstum als gut bezeichnet werden. Die Verdünnung 1 : 100 brachte sehr gutes Wachstum hervor, darauf nahm die Wachstumsintensität schon wieder ab. Bis zur 3,7%igen Verdünnung wuchs Leptomitus noch ganz gut und bis 4,4% mittelmäßig, geringes Wachstum herrschte, allmählich abnehmend, bis zu 6%. Bei einer 10,5%igen Verdünnung wuchsen die Pilze nicht mehr, hielten sich aber noch lebensfähig, über 10,5% begann das Absterben der Pilze.

Der Vergleich beider Versuchsergebnisse hat gezeigt, daß die Sulfitablauge schon in allergrößter Verdünnung für Leptomitus ausreichend Nährstoffe liefert, wohingegen Sulfitschlempe erst in ungefähr 100fach stärkerer Konzentration gleich günstige Wachstumsbedingungen schafft. Ein ausgesprochen üppiges Wachstum tritt bei Sulfitschlempe überhaupt nicht ein. Die Zone, die für Sulfitschlempe als sehr gutes Wachstum bezeichnet werden kann, liegt ebenfalls bei höherer Konzentration wie bei Sulfitablauge. Dagegen vermag sich der Pilz in Sulfitschlempe in höheren Konzentrationen länger lebensfähig zu erhalten.

Wenn auch durch die Vergärung der Kocherlaugen immerhin eine Verbesserung der Abwässer erreicht wird, so kann doch damit die Abwässerfrage noch nicht als gelöst bezeichnet werden, denn wir müssen bedenken, daß für 1 kg lufttrockenen Zellstoff 8 Liter Kochsäure benötigt werden und nach Beendigung der Kochung 8 Liter Ablauge ergeben müssen. Von diesen 8 Litern können im günstigsten Falle jedoch nur 5 Liter aus dem Kocher abgelassen werden, die restlichen 3 Liter werden von der fertiggekochten Stoffmasse zurückgehalten. Diese Restmenge geht nun mit dem ersten und zweiten Waschwasser direkt in die Vorfluter. In vielen Fabriken liegt dieses Verhältnis sogar noch ungünstiger; da man nicht so lange Zeit auf das Leeren eines Kochers verwenden kann, bis alle Lauge abgelaufen ist, leert man die Kocher schon früher, also unter Druck, und legt den Vorgang des Auswaschens aus dem Kocher heraus in die Stoffgruben.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß besonders bei kleinen Vorflutern die Abwasserkalamität durch Leptomitus dadurch gemildert werden könnte, daß man das ganze Flußbett ausmauert und die Uferwände möglichst glatt gestaltet, denn dann vermag weder Leptomitus noch Sphaerotilus sich festzuhaften und die ausgedehnten Rasen zu bilden. Allerdings müßten in diesem Falle die Uferwände ganz frei von allem Pflanzenwuchs, wie Gras, Sträucher usw. gehalten werden, denn sonst wird das Ausmauern durch diese Pflanzen illusorisch gemacht. So einfach dieses Mittel einer Ausmauerung an sich erscheint, so scheitert es doch wohl meist daran, daß eine Ausmauerung oder Betonierung eines Flußbettes in den meisten Fällen aus wirtschaftlichen Gründen kaum durchzuführen sein wird, und außerdem nur dann Hilfe bringen kann, wenn diese auf einer Strecke von mindestens 20 Kilometer flußabwärts ohne die geringste Unterbrechung durchgeführt wird.

Zusätze von Kupfersulfat oder Chlor zu den Sulfitablaugenabwässern sind insofern ohne bleibenden Erfolg, als Konzentrationen, die eine wirkliche Vernichtung der Abwässerpilze bewirken, auch alle anderen Planzen abtöten und den Fischen gefährlich werden. [A. 192.]

Über die „normalen“ Strukturen der Aldosen und Ketosen.

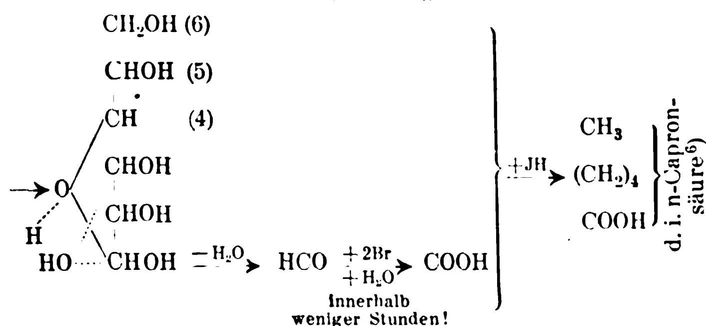
Von Prof. Dr. H. Kiliani, Freiburg i. B

(Eingeg. 31. Oktober 1928.)

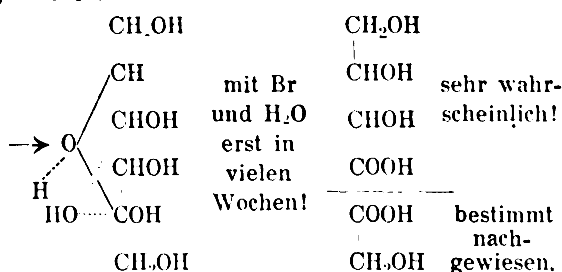
Vor zwei Jahren hat Leibowitz[1]) bei Besprechung der damals neuesten Arbeiten von Hudson aus diesen gefolgert, „daß ein Zucker auch in Abhängigkeit von äußeren physikalischen Einflüssen (Natur des Lösungsmittels, Temperatur) in verschiedenen „Lactol“-Formen auftreten könne, wodurch der Begriff der „normalen“ Struktur eines Zuckers jeden Sinn verlöre“. Diesem Ausspruche kann man beipflichten, soweit nur eine der beiden C-Bindungen des Lactol-Sauerstoffs in Frage kommt, wie ich unten zeigen werde. Dagegen scheint F. Fischler[2]) geneigt zu sein, diesem Satze eine wesentlich allgemeinere Bedeutung beizumessen, und dies darf ich als Struktur„vater“[3]) der wichtigsten einfachen Zucker nicht unwidersprochen lassen, um einer weiteren Verbreitung solcher Auffassung vorzubeugen.

Meine grundlegenden Versuche betrafen einerseits a) die Brom-Oxydation der Zucker in wässeriger Lösung bei Zimmertemperatur[4]), andererseits b) die Anlagerung von Blausäure, und in beiden Fällen die Reduktion der zuerst entstandenen Produkte mittels Jodwasserstoff; als Beispiele wähle ich hier (absichtlich mit den seinerzeit benützten Namen) 1. „Dextrose“, 2. „Laevulose“, und zwar beide in der von Tollens[5]) vorgeschlagenen Schreibweise:

Reaktionsverlauf bei a1:

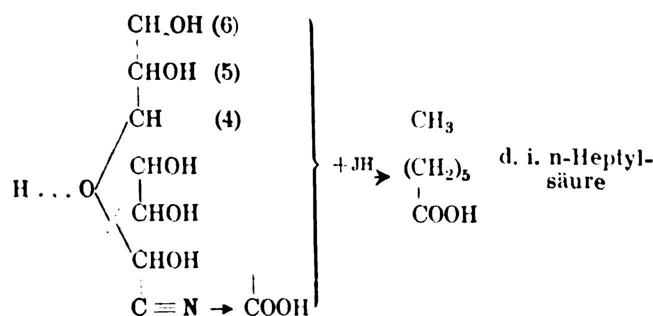


dagegen bei a2:

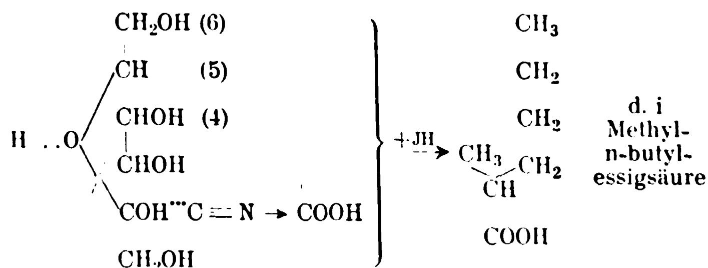


Für die jetzige Erörterung erscheint dabei als besonders wichtig die Feststellung, daß es für die Zusammensetzung und den Charakter der Produkte ganz gleichgültig ist, ob der mit „→“ bezeichnete Lactol-Sauerstoff ursprünglich oben an C (4) oder (5) oder (6) gebunden war.

Reaktionsverlauf (in möglichst abgekürzter Form) bei b1:



bei b2:



Dabei ist es wieder für die Struktur der entstehenden „Dextrose- sowie Laevulosecarbonsäure“ ganz gleichgültig, mit welchem oberen C der Lactol-Sauerstoff ursprünglich verbunden war; die von Hudson (und anderen Forschern) festgestellte Labilität gerade dieser Bindung ist also für die Beurteilung der „normalen“ Struktur einfacher Zucker ganz nebensächlich. Nach letzterer Richtung führt vielmehr der Vergleich obiger Formeln zu folgenden Schlüssen:

Bei den jetzt allgemein üblichen Lactol-Formeln für die einfachen Zucker ist es eigentlich nicht mehr zutreffend, von einem Aldehyd- oder Keton-Sauerstoff zu sprechen, weil wir bei den Zwischenreaktionen



nicht wissen, welcher Sauerstoff im Molekül verbleibt; richtiger erscheint vielmehr die Bezeichnung Aldehyd- oder Keton-Kohlenstoff; bei Aldosen ist dieses C ein endständiges, vorliegend als —CHOH, bei den Ketosen dagegen nicht endständig in Form von —COH. Nach dieser Richtung darf auf Grund meiner ursprünglichen Versuche (und deren vielfacher Bestätigung durch die Forschungen von E. Fischer und anderen) an dem Begriffe „normale Struktur“ der einfachen Zucker nicht gerüttelt werden, wobei besonders zu berücksichtigen ist, daß bei der Brom-Oxydation der Aldosen sowie bei allen einschlägigen Cyanhydrin-Reaktionen die Ausbeuten vorzügliche sind, so daß obige Formelschemata ganz zweifellos als der richtige Ausdruck für die wesentlichen Vorgänge erscheinen, und endlich wolle man auch beachten, daß die Reduktion der bei a und b erhaltenen Anfangsprodukte ein mehrstündiges Kochen mit stark konzentrierter Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) erfordert, daß trotzdem (wieder bei guter Ausbeute) die C-Kette jener Produkte keine Sprengung erleidet und folglich diese

---

1) Ztschr. angew. Chem. 39, 1147 [1926].

2) Münch. med. Wchschr. 1928, 1541.

3) Vgl. E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 2116 [1890].

4) Liebigs Ann. 205, 180, 182—186 [1880].

5) Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 923 [1883]. — Colley (Comp. rend. Acad. Sciences 70, 403, und Ann. Chim. IV, 21, 377) hatte schon im Jahre 1870 grundsätzlich die gleiche Auffassung ausgesprochen, ohne jedoch ein Formelschema beizufügen.

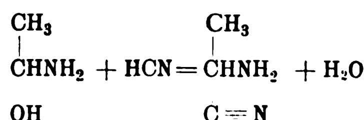
6) Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 1296 [1884].

Kette in den ursprünglichen Zuckerarten eine an sich recht beständige ist.

Demgegenüber bildet die Zerbrechlichkeit der C-Kette beim Angriffe von Alkalien ein Kapitel für sich; hier dürfte Fischler recht haben, wenn er dieselben auf eine „Alkoholat"-Bildung ungefähr in der Mitte des Zuckermoleküls zurückführt[7]).

Anhangsweise möchte ich aber noch die Beschleunigung der Cyanhydrin-Reaktion durch Zusatz einer kleinen Menge von Ammoniak besprechen, welche nach mir von E. Fischer (und anderen) vielfach benutzt wurde, aber meines Wissens bisher ohne theoretische Erklärung blieb. Bei „Laevulose", „Dextrose" und „Arabinose"[8]) hatte ich anfänglich nur HCN angewendet; erst bei der Galactose ließ mich ein Zufall die Nützlichkeit der Ammoniakzugabe erkennen[9]). Wie wirkt aber dieses NH_3?

In erster Linie könnte man denken an die Bildung eines „Aldehyd-Ammoniaks"; dies dürfte aber auszuschließen sein, weil E. Erlenmeyer und Passavant [10]) gezeigt haben, daß



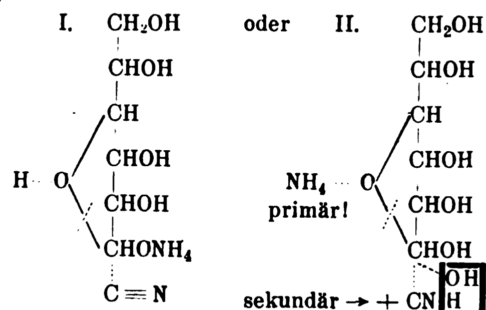
[7]) Ztschr. physiol. Chem. 157, 27 [1926]; 165, 54 [1927].

[8]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 3066 [1885]; 19, 767 u. 3029 [1886].

[9]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 916 [1888]. — Von einigem Interesse ist die Geschichte dieses „Zufalls": Ich hatte meinen ganzen Vorrat an Galactose mit (selbst bereiteter) Blausäure angesetzt, bemerkte aber nach einer Anzahl von Stunden noch keinerlei Reaktion, was mich vermuten ließ, es könnten bei der Blausäuredarstellung Tröpfchen von Schwefelsäure mechanisch mit übergerissen worden sein und diese könnte die Reaktion verhindern; von der Blausäure besaß ich (behufs Prüfung) keinen Rest mehr, und so entstand der rasche Entschluß, einem etwaigen Verluste der damals sehr kostbaren Galactose vorzubeugen durch Zusatz von wenig Ammoniak. — Jetzt glaube ich, daß s. Zt. eine allzu niedrige Zimmertemperatur den Beginn der Reaktion (ohne Ammoniak) verzögert hatte.

[10]) Liebigs Ann. 200, 124 [1880].

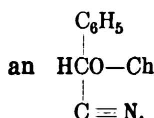
während meine Additionsprodukte aus Monosen + HCN sicher keine Gruppe CHNH₂ enthalten; dieses gleiche Radikal (mit schwer abspaltbarem NH_2) müßte aber auch entstehen, wenn das NH_3 als [NH_2 + H] die Aufspaltung des Lactolringes besorgen würde, gleichviel, ob dabei das NH_2 sich an den „Aldehyd-Kohlenstoff" oder an das andere Ende des Ringes anlagert; folglich bleibt wohl nur die Annahme übrig, daß ein Ammonium-Alkoholat entweder direkt am „Aldehyd-Kohlenstoff" (I) oder am oberen „Lactol-Kohlenstoff" (II) entsteht, welches die Reaktion mit HCN begünstigt:



Den Vorgang I halte ich für wahrscheinlicher.

Unterbleibt der ursprüngliche Zusatz von Ammoniak, so entsteht doch solches (durch Hydrolyse), sobald die Hauptreaktion begonnen hat, und dadurch erklärt sich die von mir oft beobachtete, allmählich einsetzende Beschleunigung der HCN-Addition.

Andererseits soll aber nicht unerwähnt bleiben, daß nach Bredig und Fiske[11]) Benzaldehydcyanhydrin das damals als Katalysator benutzte Chinin zu binden vermochte, wobei freilich noch die Art dieser Bindung aufzuklären wäre; dabei könnte man jedoch auch denken an



[A. 200.]

[11]) Biochem. Ztschr. 46, 7 [1912].

Gesundheitsschädigungen durch Lack-Lösungsmittel.

Von Dr.-Ing. G. Siebert, Köln

(Eingeg. 19. Okt. 1928.)

Die gesteigerte Verwendung von Lackbenzinen an Stelle des Terpentinöls bei der Herstellung von Öllacken, ganz besonders aber auch die Einführung der Celluloselackierung auch in kleineren Lackiererei-betrieben haben in erhöhtem Maße die Aufmerksamkeit auf die physiologischen Wirkungen der als Lösungs- und Verdünnungsmittel in der Lackindustrie zur Verwendung gelangenden Stoffe gelenkt.

Vor allem sind es die Kohlenwasserstoffe und deren Chlorverbindungen, die zu gewerblichen Vergiftungen Anlaß geben können und denen in der Gewerbepathologie eine überragende Bedeutung zukommt. Ihre Giftwirkung beruht hauptsächlich auf ihrer Eigenschaft als Fettlösungsmittel. Sie wirken auf die Fette des Körpers ein und stören die Struktur der Zellen, da sie die Fette und fettlöslichen Substanzen wie Lecithin und Cholesterin zu lösen vermögen. Je stärker ihr Fettlösungsvermögen und je geringer ihre Wasserlöslichkeit, um so energischer ist ihre Giftwirkung; diese tritt beim Zentralnervensystem in erster Linie in Erscheinung. Sie durchdringen die Haut, gelangen in den Körper und rufen die verschiedensten Störungen und Schädigungen hervor. Es zeigen sich jedoch hinsichtlich der physiologischen Wirkung der Kohlenwasserstoffe ganz erhebliche graduelle Unterschiede. Auf der einen Seite kennt man solche, deren Giftwirkung nur sehr gering ist, also gewerblich indifferente und praktisch harmlose Verbindungen; ihnen stehen andere gegenüber, die als gefährliche und tückische Gifte von hervorragender gewerbehygienischer Bedeutung bezeichnet werden müssen, und die schwere Schädigungen hervorbringen können. Es mag von vornherein erwähnt sein, daß diese letzten heute in der Lackindustrie nicht mehr zur Verarbeitung gelangen. Zu ihnen gehört das Tetrachloräthan, dessen Giftwirkung sehr intensiv ist. Tetrachloräthan wirkt betäubend und erzeugt als Dauervergiftung schwere Schädigungen des Stoffwechsels, Gelbsucht, fettige Entartung der Leber und Muskel-

schwund. In den Vorkriegsjahren und auch während des Krieges fand Tetrachloräthan als Lösungsmittel für Acetylcellulose ausgedehnte Verwendung. In der Flugzeugindustrie Berlin-Johannisthal traten bei der Verarbeitung derartiger Flugzeuglacke im Jahre 1914 vierzehn Vergiftungen mit zwei Todesfällen auf, in einem Münchener Flugzeugbetrieb neun Vergiftungen mit einem Todesfall; seine Verwendung ist bei uns heute polizeilich verboten. In Lacken ausländischen Ursprungs erscheint seine Anwesenheit jedoch nicht völlig ausgeschlossen. Jedenfalls liegt mir eine französische Zeitschrift dieses Jahres vor mit zahlreichen Angaben über Acetylcelluloselacke für Metalle, die sämtlich zum Teil sehr bedeutende Mengen Tetrachloräthan enthalten. Unsere deutsche hochentwickelte Lösungsmittelindustrie hat jedoch auch für Acetylcellulose Lösungsmittel geschaffen, die eine Verwendung dieses gefährlichen Stoffes ausschließen. Im Trichloräthylen begegnen wir einem Chlorkohlenwasserstoff von wesentlich harmloserer Natur, der zur Herstellung von Abbeizmitteln vielfach gebraucht wird, ohne daß sich hieraus Schädigungen ergeben haben. Tetrachlorkohlenstoff dient hin und wieder zur Erhöhung des Flammpunktes niedrig entflammbarer Lösungsmittel. Seine physiologische Wirkung ist nicht sehr groß; einer weitgehenden Verwendung in der Lackindustrie stehen überdies schon der Preis, seine allzu rasche Verdunstung und sein intensiver Geruch entgegen. Stark reizend wirkt dagegen Chloraceton, das vermöge dieser Wirkung im Kriege als Kampfgift verwandt wurde. Chloraceton, das selbst für die Lackfabrikation nicht in Frage kommt, verdient aber deshalb einige Beachtung, weil es sich unter Umständen im Lack selbst bilden kann. So erkrankten in einer Fabrik eine Anzahl Arbeiter an Augenverätzungen, z. T. unter Trübung der Hornhaut; die Ursache war die Verwendung eines Acetonöls oder eines Acetonersatzes als Lösungsmittel eines Lederlackes. Der Acetonersatz bestand aus Aceton und organischen Chlorverbindungen. Es ist anzunehmen, daß unter dem Einfluß des Lichtes im Lack die Bildung von Chloraceton stattfand, das die genannten Schädigungen verursachte. Das Monochlorbenzol gehört gleichfalls zu den Verbindungen, die ihrer toxischen Wirkung wegen im Laufe der Jahre durch weniger giftige Lösungsmitel ersetzt worden sind. Obwohl es gute Lösungseigenschaften besitzt, findet es heute wohl nur noch in seltenen Fällen zur Lösung gewisser Harze und einiger organischer Farbstoffe für die Herstellung von Zaponlacken Verwendung. Es ist auch hierfür durch andere Lösungsmittel von weniger unangenehmem Geruch unschwer zu ersetzen. Von besonderer Bedeutung, zumal für die Industrie der Celluloseesterlacke sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe wie Benzol und seine Homologen. Von diesen kommt dem Benzol zweifellos die stärkste Giftwirkung zu. Ob dagegen die Verwendung von Toluol und Xylol zu Bedenken Anlaß geben kann, ist eine umstrittene Frage. Es sei an dieser Stelle auf vergleichende Untersuchungen hingewiesen, die das Benzol-Komitee des National-Safety-Council ausführen ließ[1]). Danach wurde verschiedenen Tiergruppen Benzol, Toluol und Xylol in Olivenöl gelöst subkutan und intraperitonal injiziert und auch von ihnen in steigenden Konzentrationen inhaliert. Die Vergiftungssymptome wurden täglich beobachtet, die Gewichtskurven verfolgt, und die Blutveränderungen zahlenmäßig registriert. In den in Frage kommenden Konzentrationen erwiesen sich die Homologen des Benzols als Nerven- wie als Blutgifte als praktisch ungiftig. Sie sind deshalb dort, wo es der industrielle Prozeß erlaubt, als Lösungsmittel zu empfehlen, um die durch Benzol hervorgerufenen Unfälle und Berufskrankheiten zu vermeiden.

Was die Benzine bzw. Lackbenzine anbetrifft, die in der modernen Öllackfabrikation als Ersatz für das teure Terpentinöl in allergrößtem Maßstab zur Verarbeitung gelangen, so können diese wohl unter besonderen Umständen, ähnlich wie das Benzol, gewisse Schädigungen zur Folge haben, die jedoch in den meisten Fällen nicht schwer und anhaltend sind. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die gut rektifizierten Benzine auf gleiche Stufe mit Terpentinöl und reinen Kienölen zu stellen sind. Sie sind nicht absolut unschädlich, aber sie wirken nicht unter allen Umständen schädigend. Denn das wirkliche Auftreten einer Schädigung ist von mehreren Vorbedingungen abhängig, wie es bei allen starken und schwachen Giften der Fall ist. Konzentrations-, Mengen- und Verdunstungsverhältnisse sind hierbei maßgebend. Heute verwenden wohl alle namhaften Lackfabriken nur solche Lackbenzine, deren Eigenschaften denen des Terpentinöls weitgehend ähneln. Neuere Untersuchungen haben übrigens ergeben, daß auch das früher als harmlos und ungefährlich bezeichnete Terpentinöl keineswegs vollkommen indifferent ist, sondern sowohl in flüssiger Form auf der Haut eine Reizung hervorrufen kann, als auch eingeatmet auf die Schleimhäute der Augen, Nase und Luftröhre einzuwirken, bei längerer Dauer sogar die Nieren nachteilig zu beeinflussen vermag. 16 mg Terpentinöl in 1 Liter Luft töten eine Katze innerhalb einer Stunde. Beim Menschen wurden bei einem Gehalt von 4—6 mg Augen- und Kopfschmerzen, Schwindel, Übelkeit und Pulsbeschleunigung beobachtet. Einen wohl sehr selten und nur unter ungewöhnlichen Bedingungen oder bei Außerachtlassung selbstverständlicher Schutzmaßnahmen eintretenden Fall einer tödlichen Vergiftung durch Lack- und Firnisdämpfe beschreibt Egli[2]). Danach starb ein Arbeiter, der sich während zweier Tage in einem Wasserkasten, der mit einer wasserfesten Anstrichfarbe gestrichen war, aufhalten mußte, an den Folgen der Einatmung der Firnisdämpfe, die aus Benzin und Terpentinöl bestanden. Daselbst[3]) wird auch auf benzolhaltige Rostschutz- und Kesselanstrichmittel hingewiesen, die zu Vergiftungen Anlaß geben können.

Nicht selten ist das Auftreten von Kopfschmerzen und anderen leichten Vergiftungserscheinungen beim Aufenthalt in geschlossenen, frisch gestrichenen Räumen oder beim Arbeiten in solchen Räumen mit Öllack oder Lackfarben. Diese sind gleichfalls auf Terpentinöl- oder Benzindämpfe oder bei Leinölfarben, namentlich bei Bleifarben, auf die Wirkung entstehender ungesättigter Aldehyde zurückzuführen. F. Löhle beschreibt einen solchen Fall[4]), der sogar vorübergehende Bewußtlosigkeit zur Folge hatte.

Die Schädigungsmöglichkeit nahezu sämtlicher in der Lackindustrie gebräuchlichen Lösungs- und Verdünnungsmittel hängt in hohem Maße, abgesehen von den äußeren Bedingungen, von der Empfänglichkeit der betreffenden Arbeiter selbst ab. Diese ist außerordentlich verschieden und kann auch je nach dem Gesundheitszustand bei

[1]) Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 1927, Heft 12.

[2]) Egli-Rust, Unfälle beim chemischen Arbeiten, 1925, Seite 115.

[3]) loc. cit., S. 122.

[4]) Dtsch. Lackierer-Ztg. 7, 31 [1927].

ein und derselben Person wechseln. Es gibt Menschen mit erstaunlicher Widerstandsfähigkeit und andererseits solche, die ungewöhnlich empfindlich sind. Weiterhin spielt auch die Gewöhnung an den betreffenden Stoff eine Rolle, die ebenfalls, je nach der Natur des Menschen, ganz verschieden ist. Chronische Erkrankungen werden wohl von keinem der gebräuchlichen Mittel verursacht, da diese in ihrer überwältigenden Mehrheit zu rasch wieder ausgeschieden werden, um dauernde Organveränderungen hervorrufen zu können.

Recht häufig begegnet man in der Praxis der Ekzembildung, die früher bei schlecht gereinigten russischen Kienölen oft auftrat, die aber auch heute beim Arbeiten mit Lacklösungsmitteln nicht selten zu beobachten ist. Mir sind Fälle bekannt, in denen Arbeiter durch Waschen der Hände in Lackbenzin und beim Arbeiten damit unter Hauterkrankungen zu leiden hatten. Die Haut, nament- an den Händen, wurde unter Juckreiz gerötet, es traten Pusteln auf, die Flüssigkeit, selbst Eiter absonderten. Solche Erkrankungen heilen vielfach nur langsam aus, jedoch war die Empfindlichkeit der einzelnen Arbeiter gegenüber diesen Stoffen ganz individuell verschieden. Sehr viele haben auch bei täglicher Berührung mit Terpentinöl und Lackbenzinen niemals unter derartigen Erscheinungen zu leiden, während andere häufig davon befallen werden. Einreiben der gut getrockneten Hände mit Vaseline in dünner Schicht oder mit Glycerin hat alsbald Besserung zur Folge.

Zum Schlusse seien noch in ihrer Gesamtheit die außerordentlich zahlreichen Lösungsmittel für Celluloseester berücksichtigt, in der Hauptsache Ester organischer Säuren, wie Äthyl-, Amyl- und Butylacetat, Butylpropionat, Milchsäureester, Glykolderivate und viele andere, deren Dämpfe sich durch mehr oder weniger unangenehmen Geruch bei der Verarbeitung der mit ihrer Hilfe hergestellten Lacke bemerkbar machen. Sie alle vermögen in stärkeren Konzentrationen nervöse Erscheinungen, Kopfschmerzen, Schwindelanfälle, Übelkeit und Magenstörungen hervorzurufen. Da die Celluloselacke, sofern es sich um die Lackierung größerer Gegenstände und Flächen handelt, mittels Spritzpistolen aufgetragen werden, ist mit ihrer Verarbeitung eine starke Verstäubung verbunden. Bestmögliches Absaugen der Dämpfe und das Tragen von Schutzmasken sind daher unerläßliche Vorbedingungen, die einen wirksamen Schutz vor Gesundheitsschädigungen gewährleisten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es wohl kein Lösungsmittel gibt, das als absolut unschädlich bezeichnet werden kann. Die Eigenschaft als Fettlösungsmittel birgt bereits eine gewisse Schädigungsmöglichkeit in sich. Die vorstehend geschilderten Verhältnisse finden selbstverständlich die sorgfältigste Beachtung von seiten der Industrie. Die Verarbeitung einwandfreier und nach Möglichkeit ungefährlicher Lösungs- und Verdünnungsmittel ist für die Lackfabrikation selbst schon deshalb ein zwingendes Gebot, weil die Arbeiter in der Lackindustrie durch ungeeignete Stoffe in viel höherem Maße als die Verbraucher gefährdet sind, da sie bei der Herstellung der Lacke mit diesen Mitteln viel intensiver, besonders in heißem und konzentriert-dampfförmigem Zustande in Berührung kommen, so daß ungünstige Wirkungen schon bei der Fabrikation selbst, also an erster Stelle, erkannt werden. [A. 194.]

Die Gewinnung von Benzol aus Gas vor 60 Jahren zum Patent angemeldet.

Mitgeteilt von Prof. Dr. H. Decker, Jena.

(Eingeg. 24. November 1928.)

Vielfach ist man der Ansicht, es sei eine Errungenschaft der neueren Zeit, Benzol vermittels Auswaschen mit schwerflüchtigen Lösungsmitteln aus dem Leuchtgas unserer Gasanstalten und dem Koksofengas zu gewinnen.

Allein schon vor 60 Jahren ist die technische Bedeutung dieser Quelle von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik vollkommen erkannt und in Preußen zum Patent angemeldet worden. Nach unsern jetzigen Begriffen über den technischen Effekt hätte die Erteilung des Patents auch erfolgen müssen. Die Patentgesetzgebung und das Patentamt sind erst später durch die Bemühungen eines Werner Siemens in einem geeinigten Deutschen Reiche entstanden. 1869 hatte aber noch das Preußische Ministerium für Gewerbe und Industrie sich mit Patenten zu befassen, und der Amtsschimmel hatte dort freie Bahn. Ein von Heinrich Caro dem Deutschen Museum in München überlassenes Dokument berichtet darüber folgendes:

Berlin, den 31. Mai 1869.

Auf die Eingabe vom 27. vorigen Monats, in welchem Ew. Wohlgeboren das durch die Verfügung vom 15. März bereits abgelehnte Gesuch des Agenten Wirt & Co. zu Frankfurt a. M. um Patentierung eines Verfahrens zur Gewinnung von Benzol aus Leuchtgas wieder aufnehmen, wird Ihnen eröffnet, daß auch aus den von Ihnen jetzt gegebenen Erläuterungen kein Anlaß entnommen werden kann, das erbetene Patent zu erteilen, weil bereits verschiedene Flüssigkeiten angewendet sind, um dem Steinkohlengase gewisse Bestandteile zu entziehen (Muspratt, Techn. Chemie Bd. 3, Seite 1512) und Niemand verhindert werden kann, Theeröle zu einem solchen Zwecke zu benützen, auch bekannt ist, daß letztere sich mit dem Benzol vereinigen und die Leuchtkraft von geringwertigem Gas sich erhalten läßt, wenn man dasselbe durch gewisse flüchtige Kohlenwasserstoffe hindurchleitet (Muspratt, l. c., Seite 1649).

Ministerium für Handel, Gewerbe
und öffentliche Arbeiten.
IX. Abtheilung
Herzog.

An den Director der
Badischen Anilin- & Soda-Fabrik
in Mannheim, Herrn H. Caro, Wohlgeboren,
zur Zeit, hier.

Der Erfinder hatte als Patentanspruch angemeldet die Abscheidung des Benzols und seiner Homologen aus den Steinkohlengasen durch höhersiedende Steinkohlenteeröle, Petroleumöle, Braunkohlenteeröle und Schieferöle. Insbesondere ist auch erwähnt, daß aus den Gasen viel mehr Benzol erhalten werden kann als aus der entsprechenden Menge Steinkohlenteer.

Ein schönes Zeugnis für die Beobachtungsgabe des Erfinders gibt die Schilderung des Versuches, Gas über konzentrierte Salpetersäure zu leiten:

Es bildete sich eine Ölschicht, die hauptsächlich aus Nitrobenzol bestand und das Gas vor der direkten Einwirkung der Salpetersäure schützte. Auffallenderweise vergrößerte sich aber das Volumen dieser Schicht bei weiterem Darüberleiten des Gases ansehnlich, und durch Destillieren konnte daraus Benzol isoliert werden.

Gewiß sind noch viele für die Geschichte der Technik wertvolle Angaben in den zurückgewiesenen Patentanmeldungen enthalten. Wo wären aber Angaben zu finden, wie weit sich diese Archive in Preußen und den andern Ländern erhalten haben? [219.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Die rhodanometrische Bestimmung linolensäurenhaltiger Fette, Analyse des Leinöls.[1]

(Studien auf dem Fettgebiet, 10. Mitteilung[2].)

Von Professor Dr. H. P. Kaufmann und Dr. M. Keller.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 20. Oktober 1928.)

Der Gedanke, die verschiedene Aktivität ungesättigter Verbindungen im Verhalten gegenüber Halogenen zu einer quantitativen Analyse von Gemischen derartiger Stoffe auf titrimetrischem Wege auszuwerten (1. Mitt.), hat in der Rhodanometrie der Fette seinen ersten Erfolg zu verzeichnen (2. Mitt.). Hier war es die Erkenntnis der partiellen Anlagerung des halogenähnlichen Rhodans an mehrfach ungesättigte Fettsäuren, die zu der charakteristischen Rhodanzahl führte. Wer das gegen Wasser höchst empfindliche und sich leicht polymerisierende Rhodan kennt, wird zugeben, daß es ein gewagtes Unternehmen war, diesen Stoff in die Titrieranalyse einzuführen und ihn bei der Fettanalyse auch dem Ungeübteren in die Hand zu geben. Die Herstellung der Rhodanlösung hat mittlerweile noch Vereinfachungen erfahren [Gerber[3]), siehe auch meine 8. Mitt.]; sie ist mit den einfachsten Hilfsmitteln durchzuführen. Die Genauigkeit der Methode ist derjenigen der Jodzahlbestimmung ebenbürtig, teils sogar überlegen.

Die Rhodanzahl ist nicht nur als Fettkonstante wichtig, sondern vor allem deshalb, weil sie eine Möglichkeit des Einblicks in die quantitative Zusammensetzung der Fette gestattet, die bisher nur auf umständlichem präparativen Wege möglich war. Zunächst wurden Fette analysiert, die neben Ölsäure die doppelt ungesättigte Linolsäure enthalten; dies ist bei der Mehrzahl der Fette der Fall. Ein schönes Beispiel der partiellen Anlagerung des Rhodans bot weiterhin die Elaeo-stearinsäure, bei der nur eine von drei Doppelbindungen quantitativ abgesättigt wird; infolgedessen gelang es, Holzöle, die neben gesättigten Bestandteilen nur Ölsäure und Elaeo-stearinsäure enthalten, in einfachster Weise zu analysieren (4. Mitt.). Ein Beispiel, wie man die Rhodanometrie bei der Analyse eines Gemisches von drei ungesättigten Bestandteilen auswerten kann, brachten vor kurzem Steger und van Loon[4]). Das Epheusamenöl und das Petersiliensamenöl enthalten als ungesättigte Säuren die Ölsäure, Linolsäure und Petroselinsäure (6.7-Ölsäure). Für letztere fanden die holländischen Forscher die Jodzahl (nach Wijs 89,8) und die Rhodanzahl (89,5) übereinstimmend. Der Gehalt an Linolsäure konnte also aus den Gleichungen

$$\begin{array}{rcl} 100\ W & = & 90\ P + 90\ O + 180\ L \\ 100\ K & = & 90\ P + 90\ O + 90\ L \\ \hline L & = & 1{,}11\ (W-K) \end{array}$$

leicht errechnet werden.

W bedeutet Jodzahl nach Wijs, K ist die Rhodanzahl nach Kaufmann, O Ölsäure, P Petroselinsäure, L Linolsäure. Die Jodzahlen sind abgerundet (Ölsäure und Petroselinsäure 89,93, Linolsäure 181,14).

Weit schwieriger liegen die Verhältnisse bei der Gruppe von Fetten, die Linolensäure enthalten. Darunter befindet sich das schlechtweg wichtigste Öl, das Leinöl. Die in der Firnis- und Lackindustrie, zur Herstellung von Schmierseifen, von Linoleum, in der Fetthärtung, an manchen Orten auch als Speiseöl verbrauchten Mengen Leinöl sind sehr beträchtlich. Im Jahre 1924 betrug die Weltproduktion etwa 2 740 000 t[5]). 1923 führte Deutschland etwa 560 000 t Leinsaat (Weltproduktion 2,2 Millionen Tonnen) im Werte von 130 Millionen Mark ein. Die Vereinigten Staaten produzierten 1927 etwa 238 Millionen lbs. Leinöl, denen im gleichen Jahr eine Einfuhr von 0,95 Millionen lbs. gegenüberstand[6]). Die Analyse dieses Öles ist also, zumal es infolge klimatischer Verschiedenheiten (Ivanow) und leichter Veränderung durch Oxydation und Polymerisation in seiner Beschaffenheit erheblich wechselt, ein technisch wichtiges Problem. Ehe wir die Frage der rhodanometrischen Prüfung des Leinöls behandeln, erscheint es nötig, die bisher bekannte Literatur kurz zu streifen.

Nachdem ältere Arbeiten[7]) in den ungesättigten Bestandteilen des Leinöls noch eine einheitliche Säure — „Leinölsäure"[8]) — angenommen hatten, bewies Hazura[9]) durch seine klassisch gewordene Oxydationsmethode (die sich an Arbeiten von Saytzeff[10]) anschließt), daß neben gesättigten Säuren ungesättigte der Reihe C_{18} im Leinöl vorliegen: Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure. Bei der Oxydation entstanden aber neben der Dioxystearinsäure und der Tetraoxystearinsäure zwei Hexaoxystearinsäuren, die Linusinsäure vom Schmp. 203° und die Isolinusinsäure vom Schmp. 173°. Da auch bei der Bromierung neben einem festen Hexabromid (Schmp. 180°) ein flüssiges Hexabromid zu beobachten war, schloß Hazura auf die Gegenwart von zwei isomeren Linolensäuren: der Linolensäure (Linusinsäure bzw. Hexabromid vom

[1]) 2. Teil des Vortrages des einen von uns in der Fachgruppe für Fettchemie, gelegentlich der Tagung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden, 1928. Vgl. Ztschr. angew. Chem. S. 629 u. 1046.

[2]) Zur Erleichterung des Hinweises auf frühere Arbeiten habe ich diese nachträglich numeriert. 1. Mitt.: Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265, 32 [1925]; 2. Mitt.: ebenda 675 [1925]; 3. Mitt.: Ztschr. Unters. Lebensmittel 51, 17 [1926]; 4. Mitt.: Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1390 [1926]; 5. Mitt.: Apoth.-Ztg. 41, 938 [1926]; 6. Mitt.: Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 50 [1927]; 7. Mitt.: Ztschr. angew. Chem. 41, 19 [1928]; 8. Mitt.: Seifensieder-Ztg. 55, Nr. 35 [1928]; 9. Mitt.: Ztschr. angew. Chem. 41, 1046 [1928]. H. P. Kaufmann.

[3]) Seifensieder-Ztg. 55, 27 [1928].

[4]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 471 [1928].

[5]) Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 109 [1927].

[6]) Ebenda 35, 453 [1928].

[7]) Sacc, Liebigs Ann. 51, 213 [1844]. Schüler, ebenda 101, 252 [1857]. Süßenguth, Krit. Ztschr. f. Chem. 1865, 563; zit. nach Hazura, Monatsh. Chem. 9, 193 [1888]. Peters, Monatsh. Chem. 7. 552 [1886]. Mulder, Chemie der austrocknenden Öle, Berlin 1867. Dieff u. Reformatzky, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 1211 [1887].

[8]) Die Bezeichnung „Leinölsäure" findet sich im Beilsteinschen Handbuch (4. Aufl., Bd. 2, 496 [1920]) als gleichbedeutend mit Linolsäure. Sie hat nur historisches Interesse.

[9]) Monatsh. Chem. 7, 216, 637 [1886]; 8, 147, 260 [1887]; 9, 180 [1888].

[10]) Journ. prakt. Chem. 31, 541 [1885]; 33, 300 [1886]; 34, 304 [1887]; 39, 334 [1889].

Schmp. 180° liefernd) und der Isolinolensäure (Isolinusinsäure bzw. flüssiges Hexabromid liefernd). Auf Grund der Menge der Oxydations- und Bromierungsprodukte schätzte Hazura die Zusammensetzung der flüssigen Säuren auf 5% Ölsäure, 15% Linolsäure und 65% Linolensäure. Daß diese Werte sehr ungenau sein müssen, erkennt man schon daran, daß sie eine viel zu große Jodzahl ergeben. Darauf wies Fahrion[11]) hin, der den Anteil der gesättigten Säuren genauer bestimmte (rechnerisch aus der Jodzahl des Öles, der flüssigen Säuren und der Menge der letzteren, weiterhin durch ihre Abtrennung nach Varrentrapp, schließlich durch Beseitigung der ungesättigten Säuren durch Oxydation); er fand ihn zu 8—9%. Aus Oxydationsversuchen folgerte er einen Prozentgehalt von 15—20% Ölsäure. Diese Werte liefern unter Zuhilfenahme der Jodzahl schätzungsweise 25—35% Linolsäure und 35—45% Linolensäure. Von letzterer ließen sich als Hexabromid nur 11% erhalten, der Rest wurde als Isolinolensäure angesprochen. Später hat sich Fahrion[12]) der Ansicht Rollets (siehe unten) angeschlossen, wonach nur eine Linolensäure existiert, die bei der Bromierung isomere Derivate liefert. Hehner und Mitchell[13]) studierten die Bromderivate des Leinöls und fanden 20—30% der Leinölfettsäuren als festes Hexabromid vom Schmp. 180—181°. Sie entbromten das Hexabromid mit alkoholischem Alkali sowie (gleich Hazura) mit Zink und Salzsäure. Die erhaltene Linolensäure war unrein und zeigte die Jodzahl 241,8. Bei nochmaliger Bromierung bildete sich nur eine geringe Menge festes Hexabromid zurück. Fokin[14]) widerlegt die Ansicht von Reformatzky, daß die Bromprodukte durch Substitution von Brom und Anlagerung von Bromwasserstoff entstanden sind. Er nimmt im Leinöl 22—25% Linolensäure und 5% feste Fettsäuren an.

Es folgen nun die wichtigen Arbeiten von Erdmann, Bedford und Raspe[15]), die Aufklärung über die Struktur der Linolensäure brachten. Aus den Ergebnissen der Ozonspaltung wurde die Formel einer Octodekatrien-(9,12,15)-säure(1) $CH_3.CH_2.CH:CH.CH_2.CH:CH.CH_2.CH:CH.(CH_2)_7.COOH$ geschlossen. Dieses Ergebnis erfuhr von anderer Seite[16]) eine Bestätigung; bei der Reduktion entsteht Stearinsäure[17]). Um die Linolensäure zu isolieren, fällte Erdmann das feste Hexabromid und entbromte dieses mit Zink in Alkohol. Das Reaktionsprodukt lieferte jedoch bei erneuter Bromierung nur knapp ein Viertel des Hexabromids zurück, daneben entstand ein flüssiges Tetrabromid. Da eingehende Versuche bewiesen, daß die entbromte Säure die Zusammensetzung der Linolensäure hatte, schloß Erdmann auf die Bildung einer isomeren Linolensäure bei der Entbromung. Die das feste Hexabromid liefernde Säure, die also in natürlichem Leinöl vertreten ist, nannte er α-Linolensäure, die künstlich (durch Isomerisation bei der Entbromung) entstandene β-Linolensäure. Diese Isomerieverhältnisse sind Gegenstand einer scharfen Auseinandersetzung zwischen Erdmann[18]) und Rollet[19]) gewesen. Letzterer bestreitet den Nachweis jeder Isomerie, indem er sowohl verschiedene Bromierungsprodukte als auch Oxydationsprodukte als bei der Gewinnung erst entstanden bezeichnet. Diese Auffassung glaubt Erdmann[20]) später dadurch endgültig widerlegt zu haben, daß er reine α-Linolensäure durch fraktionierte Kristallisation der Zinksalze der flüssigen Säuren des Leinöls aus Alkohol herstellt und aus letzterer bei der Bromierung fast die theoretische Ausbeute an festem Hexabromid erhält.

Um einen Einblick in die Mengenverhältnisse zu erhalten, trennte Erdmann die gesättigten Säuren und die Ölsäure nach Farnsteiner mit Hilfe der Bariumsalzmethode ab, führte die Linolsäure und Linolensäure in die Äthylester über und bestimmte die Menge des bei der Reduktion verbrauchten Wasserstoffs. Aus der so erhaltenen „Wasserstoffzahl" wird auf ein Verhältnis von Linolsäure zu Linolensäure wie 2,88 : 1 geschlossen, entsprechend 22% Linolensäure im Leinöl. Da aus den gesamten Leinölfettsäuren direkt 16,7% Linolensäure als festes Hexabromid fällbar sind, so schließt Erdmann, daß im Leinöl im wesentlichen, wenn nicht ausschließlich, die α-Linolensäure vorhanden ist. Nun setzten zwar neuere Verfahren zur Hexabromid-Bestimmung den Prozentsatz an α-Linolensäure fast gleich dem von Erdmann auf Grund der Wasserstoffzahl angenommenen (etwa 18—22%), aber trotzdem ist der Rückschluß Erdmanns nicht beweisend. Denn nach seiner Arbeitsweise läßt sich die Ölsäure nicht quantitativ entfernen und auch die gesättigten Bestandteile waren ohne Zweifel noch in geringen Mengen vorhanden. Der angegebenen Wasserstoffzahl von 1,4561 würde eine Jodzahl von etwa 200 der freien Säuren (Linolsäure + Linolensäure) entsprechen; dieser Wert ist zu klein, werden doch für das Gemisch der gesamten flüssigen Säuren schon höhere Jodzahlen gefunden. Aus der zu kleinen Wasserstoffzahl errechnet sich naturgemäß ein zu geringer Gehalt an Linolensäure. Nehmen wir in dem Erdmannschen Produkt nur einige Prozent gesättigte Säuren und Ölsäure an, so verschiebt sich der Wert schon beträchtlich.

In neuerer Zeit befassen sich wichtige Arbeiten von S. Coffey[21]) einerseits und von Eibner und seinen Schülern andererseits mit der Frage der Zusammensetzung des Leinöls. S. Coffey legt seinen Versuchen die Einwirkung von Sauerstoff auf die ungesättigten Säuren des Leinöls zugrunde. Eine von Genthe[22]) angegebene Versuchsanordnung wurde in sinnreicher Weise dadurch abgeändert, daß die Absorption des Sauerstoffs von Leinöl in feinster Verteilung bei 100° stattfindet; den Verbrauch an Sauerstoff kann man messen und die Oxydationsprodukte quantitativ bestimmen. Zahlreiche Versuche mit Leinöl und den freien Säuren ergaben konstante Werte des Sauerstoffverbrauches. Oxydationsprodukte waren Wasser, Kohlendioxyd und flüchtige Säuren (in der Hauptsache Essigsäure). Die flüchtigen Bestandteile wurden in titriertem Barytwasser aufgefangen, das gebildete Bariumcarbonat wurde gravimetrisch, die Säuren durch Zurücktitrieren bestimmt. Um Linolensäure darzustellen, versuchte Coffey die Fraktionierung der Zinksalze, konnte aber Erdmanns Angaben nicht bestätigen. Er benutzte infolgedessen das durch Entbromen des festen Hexabromids (dessen Schmp. Coffey durch häufiges Umkristallisieren aus Benzol oder Eisessig auf 185° hinaufbrachte) erzeugte Gemisch von α- und β-Linolensäure, dessen Gehalt an α-Säure aus der Hexabromidzahl zu schließen war. Von Bedeutung ist nun, daß das bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Leinöls entstehende Kohlendioxyd allein von der α-Linolensäure stammt, und zwar liefert ein Mol Linolensäure ein Mol CO_2. In dem Gemisch von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure (die festen Säuren waren nach Erdmann durch Ausfrieren in Petroläther bei —18° abgetrennt worden) war also aus der Menge des bei der Oxydation gebildeten Kohlendioxyds die Menge der Linolensäure zu berechnen. Weiter zeigte es sich, daß Ölsäure bei den gegebenen Verhältnissen keinen Sauerstoff aufnahm. Der Gesamtverbrauch kam also nur auf Rechnung von Linolsäure und Linolensäure. Nachdem die von ersterer benötigte Sauerstoffmenge ermittelt und die auf Rechnung der Linolensäure kommende aus dem gebildeten Kohlendioxyd sich errechnen ließ, blieb nur die Menge der Ölsäure zu bestimmen; sie ergab sich leicht aus der Jodzahl, die ja alle ungesättigten Bestandteile erfaßt. Auf Grund dieser Versuche findet S. Coffey:

8,1 % gesättigte Säuren + Unverseifbares,
4,5 % Glycerinrest,
5,0 % Ölsäure,
48,5 % Linolsäure,
34,1 % Linolensäure.

11) Ztschr. angew. Chem. 16, 1193 [1903]; 23, 722, 1106 [1910].

12) Chemie der trocknenden Öle, Berlin 1911, 103 u. 105.

13) Analyst 23, 310 [1898]; Chem. Ztrbl. 1899, I, 381; Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 6, 54 [1899].

14) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 34, 501 [1902]; Führer durch die Fettindustrie 1902, Nr. 5; Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 9, 190 [1902].

15) Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1324, 1334 [1909].

16) Goldsobel, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 42, 55 [1910]. Eckert, Monatsh. Chem. 38, 1 [1917].

17) Paal u. Roth erzielten das gleiche Resultat mit kolloidem Palladium und Wasserstoff; Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1541 [1903].

18) Ztschr. physiol. Chem. 62, 422 [1909]; Chem. Ztrbl. 1909, II 1985.

19) Ztschr. physiol. Chem. 69, 76; 70, 404 [1910].

20) Ebenda 74, 179 [1911].

21) Journ. chem. Soc. London 119, 1152, 1306, 1408 [1921]

22) Ztschr. angew. Chemie 19, 208 [1906].

Analytisch-technische Untersuchungen.

Die rhodanometrische Bestimmung linolensäurenhaltiger Fette, Analyse des Leinöls.[1]

(Studien auf dem Fettgebiet, 10. Mitteilung[2]).)

Von Professor Dr. H. P. KAUFMANN und Dr. M. KELLER.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 20. Oktober 1928.)

Der Gedanke, die verschiedene Aktivität ungesättigter Verbindungen im Verhalten gegenüber Halogenen zu einer quantitativen Analyse von Gemischen derartiger Stoffe auf titrimetrischem Wege auszuwerten (1. Mitt.), hat in der Rhodanometrie der Fette seinen ersten Erfolg zu verzeichnen (2. Mitt.). Hier war es die Erkenntnis der partiellen Anlagerung des halogenähnlichen Rhodans an mehrfach ungesättigte Fettsäuren, die zu der charakteristischen Rhodanzahl führte. Wer das gegen Wasser höchst empfindliche und sich leicht polymerisierende Rhodan kennt, wird zugeben, daß es ein gewagtes Unternehmen war, diesen Stoff in die Titrieranalyse einzuführen und ihn bei der Fettanalyse auch dem Ungeübteren in die Hand zu geben. Die Herstellung der Rhodanlösung hat mittlerweile noch Vereinfachungen erfahren [Gerber[3]), siehe auch meine 8. Mitt.]; sie ist mit den einfachsten Hilfsmitteln durchzuführen. Die Genauigkeit der Methode ist derjenigen der Jodzahlbestimmung ebenbürtig, teils sogar überlegen.

Die Rhodanzahl ist nicht nur als Fettkonstante wichtig, sondern vor allem deshalb, weil sie eine Möglichkeit des Einblicks in die quantitative Zusammensetzung der Fette gestattet, die bisher nur auf umständlichem präparativen Wege möglich war. Zunächst wurden Fette analysiert, die neben Ölsäure die doppelt ungesättigte Linolsäure enthalten; dies ist bei der Mehrzahl der Fette der Fall. Ein schönes Beispiel der partiellen Anlagerung des Rhodans bot weiterhin die Elaeo-stearinsäure, bei der nur eine von drei Doppelbindungen quantitativ abgesättigt wird; infolgedessen gelang es, Holzöle, die neben gesättigten Bestandteilen nur Ölsäure und Elaeo-stearinsäure enthalten, in einfachster Weise zu analysieren (4. Mitt.). Ein Beispiel, wie man die Rhodanometrie bei der Analyse eines Gemisches von drei ungesättigten Bestandteilen auswerten kann, brachten vor kurzem Steger und van Loon[4]). Das Epheusamenöl und das Petersiliensamenöl enthalten als ungesättigte Säuren die Ölsäure, Linolsäure und Petroselinsäure (6.7-Ölsäure). Für letztere fanden die holländischen Forscher die Jodzahl (nach Wijs 89,8) und die Rhodanzahl (89,5) übereinstimmend. Der Gehalt an Linolsäure konnte also aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} 100\,W &= 90\,P + 90\,O + 180\,L \\ 100\,K &= 90\,P + 90\,O + 90\,L \\ \hline L &= 1{,}11\,(W-K) \end{aligned}$$

leicht errechnet werden.

W bedeutet Jodzahl nach Wijs, K ist die Rhodanzahl nach Kaufmann, O Ölsäure, P Petroselinsäure, L Linolsäure. Die Jodzahlen sind abgerundet (Ölsäure und Petroselinsäure 89,93, Linolsäure 181,14).

Weit schwieriger liegen die Verhältnisse bei der Gruppe von Fetten, die Linolensäure enthalten. Darunter befindet sich das schlechtweg wichtigste Öl, das Leinöl. Die in der Firnis- und Lackindustrie, zur Herstellung von Schmierseifen, von Linoleum, in der Fetthärtung, an manchen Orten auch als Speiseöl verbrauchten Mengen Leinöl sind sehr beträchtlich. Im Jahre 1924 betrug die Weltproduktion etwa 2 740 000 t[5]). 1923 führte Deutschland etwa 560 000 t Leinsaat (Weltproduktion 2,2 Millionen Tonnen) im Werte von 130 Millionen Mark ein. Die Vereinigten Staaten produzierten 1927 etwa 238 Millionen lbs. Leinöl, denen im gleichen Jahr eine Einfuhr von 0,95 Millionen lbs. gegenüberstand[6]). Die Analyse dieses Öles ist also, zumal es infolge klimatischer Verschiedenheiten (Ivanow) und leichter Veränderung durch Oxydation und Polymerisation in seiner Beschaffenheit erheblich wechselt, ein technisch wichtiges Problem. Ehe wir die Frage der rhodanometrischen Prüfung des Leinöls behandeln, erscheint es nötig, die bisher bekannte Literatur kurz zu streifen.

Nachdem ältere Arbeiten[7]) in den ungesättigten Bestandteilen des Leinöls noch eine einheitliche Säure — „Leinölsäure"[8]) — angenommen hatten, bewies Hazura[9]) durch seine klassisch gewordene Oxydationsmethode (die sich an Arbeiten von Saytzeff[10]) anschließt), daß neben gesättigten Säuren ungesättigte der Reihe C_{18} im Leinöl vorliegen: Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure. Bei der Oxydation entstanden aber neben der Dioxystearinsäure und der Tetraoxystearinsäure zwei Hexaoxystearinsäuren, die Linusinsäure vom Schmp. 203° und die Isolinusinsäure vom Schmp. 173°. Da auch bei der Bromierung neben einem festen Hexabromid (Schmp. 180°) ein flüssiges Hexabromid zu beobachten war, schloß Hazura auf die Gegenwart von zwei isomeren Linolensäuren: der Linolensäure (Linusinsäure bzw. Hexabromid vom

[1]) 2. Teil des Vortrages des einen von uns in der Fachgruppe für Fettchemie, gelegentlich der Tagung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden, 1928. Vgl. Ztschr. angew. Chem. S. 629 u. 1046.

[2]) Zur Erleichterung des Hinweises auf frühere Arbeiten habe ich diese nachträglich numeriert. 1. Mitt.: Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265, 32 [1925]; 2. Mitt.: ebenda 675 [1925]; 3. Mitt.: Ztschr. Unters. Lebensmittel 51, 17 [1926]; 4. Mitt.: Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1390 [1926]; 5. Mitt.: Apoth.-Ztg. 41, 938 [1926]; 6. Mitt.: Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 50 [1927]; 7. Mitt.: Ztschr. angew. Chem. 41, 19 [1928]; 8. Mitt.: Seifensieder-Ztg. 55, Nr. 35 [1928]; 9. Mitt.: Ztschr. angew. Chem. 41, 1046 [1928]. H. P. Kaufmann.

[3]) Seifensieder-Ztg. 55, 27 [1928].

[4]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 471 [1928].

[5]) Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 109 [1927].

[6]) Ebenda 35, 453 [1928].

[7]) Sacc, LIEBIGS Ann. 51, 213 [1844]. Schüler, ebenda 101, 252 [1857]. Süßenguth, Krit. Ztschr. f. Chem. 1865, 563; zit. nach Hazura, Monatsh. Chem. 9, 193 [1888]. Peters, Monatsh. Chem. 7. 552 [1886]. Mulder, Chemie der austrocknenden Öle, Berlin 1867. Dieff u. Reformatzky, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 1211 [1887].

[8]) Die Bezeichnung „Leinölsäure" findet sich im Beilsteinschen Handbuch (4. Aufl., Bd. 2, 496 [1920]) als gleichbedeutend mit Linolsäure. Sie hat nur historisches Interesse.

[9]) Monatsh. Chem. 7, 216, 637 [1886]; 8, 147, 260 [1887]; 9, 180 [1888].

[10]) Journ. prakt. Chem. 31, 541 [1885]; 33, 300 [1886]; 34, 304 [1887]; 39, 334 [1889].

Schmp. 180° liefernd) und der Isolinolensäure (Isolinusinsäure bzw. flüssiges Hexabromid liefernd). Auf Grund der Menge der Oxydations- und Bromierungsprodukte schätzte Hazura die Zusammensetzung der flüssigen Säuren auf 5% Ölsäure, 15% Linolsäure und 65% Linolensäure. Daß diese Werte sehr ungenau sein müssen, erkennt man schon daran, daß sie eine viel zu große Jodzahl ergeben. Darauf wies Fahrion[11]) hin, der den Anteil der gesättigten Säuren genauer bestimmte (rechnerisch aus der Jodzahl des Öles, der flüssigen Säuren und der Menge der letzteren, weiterhin durch ihre Abtrennung nach Varrentrapp, schließlich durch Beseitigung der ungesättigten Säuren durch Oxydation); er fand ihn zu 8—9%. Aus Oxydationsversuchen folgerte er einen Prozentgehalt von 15—20% Ölsäure. Diese Werte liefern unter Zuhilfenahme der Jodzahl schätzungsweise 25—35% Linolsäure und 35—45% Linolensäure. Von letzterer ließen sich als Hexabromid nur 11% erhalten, der Rest wurde als Isolinolensäure angesprochen. Später hat sich Fahrion[12]) der Ansicht Rollets (siehe unten) angeschlossen, wonach nur eine Linolensäure existiert, die bei der Bromierung isomere Derivate liefert. Hehner und Mitchell[13]) studierten die Bromderivate des Leinöls und fanden 20—30% der Leinölfettsäuren als festes Hexabromid vom Schmp. 180—181°. Sie entbromten das Hexabromid mit alkoholischem Alkali sowie (gleich Hazura) mit Zink und Salzsäure. Die erhaltene Linolensäure war unrein und zeigte die Jodzahl 241,8. Bei nochmaliger Bromierung bildete sich nur eine geringe Menge festes Hexabromid zurück. Fokin[14]) widerlegt die Ansicht von Reformatzky, daß die Bromprodukte durch Substitution von Brom und Anlagerung von Bromwasserstoff entstanden sind. Er nimmt im Leinöl 22—25% Linolensäure und 5% feste Fettsäuren an.

Es folgen nun die wichtigen Arbeiten von Erdmann, Bedford und Raspe[15]), die Aufklärung über die Struktur der Linolensäure brachten. Aus den Ergebnissen der Ozonspaltung wurde die Formel einer Octodekatrien-(9,12,15)-säure(1) $CH_3.CH_2.CH:CH.CH_2.CH:CH.CH_2.CH:CH.(CH_2)_7.COOH$ geschlossen. Dieses Ergebnis erfuhr von anderer Seite[16]) eine Bestätigung; bei der Reduktion entsteht Stearinsäure[17]). Um die Linolensäure zu isolieren, fällte Erdmann das feste Hexabromid und entbromte dieses mit Zink in Alkohol. Das Reaktionsprodukt lieferte jedoch bei erneuter Bromierung nur knapp ein Viertel des Hexabromids zurück, daneben entstand ein flüssiges Tetrabromid. Da eingehende Versuche bewiesen, daß die entbromte Säure die Zusammensetzung der Linolensäure hatte, schloß Erdmann auf die Bildung einer isomeren Linolensäure bei der Entbromung. Die das feste Hexabromid liefernde Säure, die also in natürlichem Leinöl vertreten ist, nannte er α-Linolensäure, die künstlich (durch Isomerisation bei der Entbromung) entstandene β-Linolensäure. Diese Isomerieverhältnisse sind Gegenstand einer scharfen Auseinandersetzung zwischen Erdmann[18]) und Rollet[19]) gewesen. Letzterer bestreitet den Nachweis jeder Isomerie, indem er sowohl verschiedene Bromierungsprodukte als auch Oxydationsprodukte als bei der Gewinnung erst entstanden bezeichnet. Diese Auffassung glaubt Erdmann[20]) später dadurch endgültig widerlegt zu haben, daß er reine α-Linolensäure durch fraktionierte Kristallisation der Zinksalze der flüssigen Säuren des Leinöls aus Alkohol herstellt und aus letzterer bei der Bromierung fast die theoretische Ausbeute an festem Hexabromid erhält.

Um einen Einblick in die Mengenverhältnisse zu erhalten, trennte Erdmann die gesättigten Säuren und die Ölsäure nach Farnsteiner mit Hilfe der Bariumsalzmethode ab, führte die Linolsäure und Linolensäure in die Äthylester über und bestimmte die Menge des bei der Reduktion verbrauchten Wasserstoffs. Aus der so erhaltenen „Wasserstoffzahl" wird auf ein Verhältnis von Linolsäure zu Linolensäure wie 2,88 : 1 geschlossen, entsprechend 22% Linolensäure im Leinöl. Da aus den gesamten Leinölfettsäuren direkt 16,7% Linolensäure als festes Hexabromid fällbar sind, so schließt Erdmann, daß im Leinöl im wesentlichen, wenn nicht ausschließlich, die α-Linolensäure vorhanden ist. Nun setzten zwar neuere Verfahren zur Hexabromid-Bestimmung den Prozentsatz an α-Linolensäure fast gleich dem von Erdmann auf Grund der Wasserstoffzahl angenommenen (etwa 18—22%), aber trotzdem ist der Rückschluß Erdmanns nicht beweisend. Denn nach seiner Arbeitsweise läßt sich die Ölsäure nicht quantitativ entfernen und auch die gesättigten Bestandteile waren ohne Zweifel noch in geringen Mengen vorhanden. Der angegebenen Wasserstoffzahl von 1,4561 würde eine Jodzahl von etwa 200 der freien Säuren (Linolsäure + Linolensäure) entsprechen; dieser Wert ist zu klein, werden doch für das Gemisch der gesamten flüssigen Säuren schon höhere Jodzahlen gefunden. Aus der zu kleinen Wasserstoffzahl errechnet sich naturgemäß ein zu geringer Gehalt an Linolensäure. Nehmen wir in dem Erdmannschen Produkt nur einige Prozent gesättigte Säuren und Ölsäure an, so verschiebt sich der Wert schon beträchtlich.

In neuerer Zeit befassen sich wichtige Arbeiten von S. Coffey[21]) einerseits und von Eibner und seinen Schülern andererseits mit der Frage der Zusammensetzung des Leinöls. S. Coffey legt seinen Versuchen die Einwirkung von Sauerstoff auf die ungesättigten Säuren des Leinöls zugrunde. Eine von Genthe[22]) angegebene Versuchsanordnung wurde in sinnreicher Weise dadurch abgeändert, daß die Absorption des Sauerstoffs von Leinöl in feinster Verteilung bei 100° stattfindet; den Verbrauch an Sauerstoff kann man messen und die Oxydationsprodukte quantitativ bestimmen. Zahlreiche Versuche mit Leinöl und den freien Säuren ergaben konstante Werte des Sauerstoffverbrauches. Oxydationsprodukte waren Wasser, Kohlendioxyd und flüchtige Säuren (in der Hauptsache Essigsäure). Die flüchtigen Bestandteile wurden in titriertem Barytwasser aufgefangen, das gebildete Bariumcarbonat wurde gravimetrisch, die Säuren durch Zurücktitrieren bestimmt. Um Linolensäure darzustellen, versuchte Coffey die Fraktionierung der Zinksalze, konnte aber Erdmanns Angaben nicht bestätigen. Er benutzte infolgedessen das durch Entbromen des festen Hexabromids (dessen Schmp. Coffey durch häufiges Umkristallisieren aus Benzol oder Eisessig auf 185° hinaufbrachte) erzeugte Gemisch von α- und β-Linolensäure, dessen Gehalt an α-Säure aus der Hexabromidzahl zu schließen war. Von Bedeutung ist nun, daß das bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Leinöls entstehende Kohlendioxyd allein von der α-Linolensäure stammt, und zwar liefert ein Mol Linolensäure ein Mol CO_2. In dem Gemisch von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure (die festen Säuren waren nach Erdmann durch Ausfrieren in Petroläther bei —18° abgetrennt worden) war also aus der Menge des bei der Oxydation gebildeten Kohlendioxyds die Menge der Linolensäure zu berechnen. Weiter zeigte es sich, daß Ölsäure bei den gegebenen Verhältnissen keinen Sauerstoff aufnahm. Der Gesamtverbrauch kam also nur auf Rechnung von Linolsäure und Linolensäure. Nachdem die von ersterer benötigte Sauerstoffmenge ermittelt und die auf Rechnung der Linolensäure kommende aus dem gebildeten Kohlendioxyd sich errechnen ließ, blieb nur die Menge der Ölsäure zu bestimmen; sie ergab sich leicht aus der Jodzahl, die ja alle ungesättigten Bestandteile erfaßt. Auf Grund dieser Versuche findet S. Coffey:

8,1 % gesättigte Säuren + Unverseifbares,
4,5 % Glycerinrest,
5,0 % Ölsäure,
48,5 % Linolsäure,
34,1 % Linolensäure.

[11]) Ztschr. angew. Chem. 16, 1193 [1903]; 23, 722, 1106 [1910].

[12]) Chemie der trocknenden Öle, Berlin 1911, 103 u. 105.

[13]) Analyst 23, 310 [1898]; Chem. Ztrbl. 1899, I, 381; Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 6, 54 [1899].

[14]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 34, 501 [1902]; Führer durch die Fettindustrie 1902, Nr. 5; Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 9, 190 [1902].

[15]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1324, 1334 [1909].

[16]) Goldsobel, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 42, 55 [1910]. Eckert, Monatsh. Chem. 38, 1 [1917].

[17]) Paal u. Roth erzielten das gleiche Resultat mit kolloidem Palladium und Wasserstoff; Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1541 [1903].

[18]) Ztschr. physiol. Chem. 62, 422 [1909]; Chem. Ztrbl. 1909, II 1985.

[19]) Ztschr. physiol. Chem. 69, 76; 70, 404 [1910].

[20]) Ebenda 74, 179 [1911].

[21]) Journ. chem. Soc. London 119, 1152, 1306, 1408 [1921]

[22]) Ztschr. angew. Chemie 19, 208 [1906].

Dieses Ergebnis betrachtet Coffey als durch die Angaben von J. H. Friend[23]) gestützt, der rechnerisch auf Grund früherer Arbeiten zu den gleichen Werten kam. Der Gehalt an Linolensäure ist also hier mit 34,1% gefunden. S. Coffey glaubt wie Erdmann, daß α-Linolensäure beim Bromieren nur ein festes Hexabromid gibt. Der sich aus den obigen Analysenwerten ergebende Schluß ist aber nicht gezogen worden: da die Hexabromidzahl des Leinöls maximal 62 ist, also letzteres höchstens 22% α-Linolensäure enthält, so muß die Differenz bis 34,1% durch eine isomere Linolensäure gegeben sein. Diese ist, falls die Versuche Coffeys richtig sind, in der ein flüssiges Hexabromid liefernden Isolinolensäure zu suchen.

Die jüngsten Untersuchungen von Eibner und Schmidinger[24]) enthalten eine quantitative Analyse des Leinöls, die sich bei der Trennung der ungesättigten Bestandteile im wesentlichen auf Bromierungs- und Entbromierungsprozesse stützt. Nach Bestimmung und Abtrennung der gesättigten Säuren werden α-Linolsäure und α-Linolensäure als feste Bromide gefällt (Hexa-Tetrabromid-Zahl). Das Filtrat, die flüssigen Bromide enthaltend, wird wieder entbromt und erneut bromiert. Dabei zeigte sich wiederum Bildung eines Hexabromids neben flüssigen Bromiden. Aus der Menge des ersteren wird auf eine isomere Linolensäure geschlossen, die ursprünglich ein flüssiges Hexabromid gab und bei Entbromung sich sterisch umlagerte. Aus dem Gesamtbild der Versuche Eibners und Schmidingers ergibt sich folgende Zusammensetzung des analysierten holländischen Leinöls:

α-Linolensäure	20,1 %
Isolinolensäure	2,7 %
α-Linolsäure	17,0 %
β-Linolsäure	41,8 %
Ölsäure	4,5 %
Gesättigte Säuren	8,3 %
Glycerinrest	4,1 %
Phytosterin	1,0 %
	100,0 %

Eibner bemerkt zu dieser quantitativen Bestimmung: „Von diesen Werten sind die für α-Linolensäure und α-Linolsäure durch quantitative Abscheidung dieser Säuren mittels des Hexabromidverfahrens bestimmt, das jetzt als quantitatives Verfahren zu bezeichnen ist. Diese Werte sind also innerhalb kleiner Fehlergrenzen zuverlässig. Im Gegensatz dazu ist der Wert für Isolinolensäure zurzeit noch ein Teilwert, weil er durch ein Verfahren erhalten ist, das einen Umrechnungsfaktor nötig macht, der zurzeit noch nicht feststeht. Durch diese Unsicherheit sind auch die Zahlen für β-Linolsäure und Ölsäure beeinflußt."

Diesem Vorbehalt muß man zustimmen. Die Menge der Isolinolensäure. geschlossen aus der Hexabromidfällung des entbromten flüssigen Hexabromids, ist unsicher. Es ist leicht möglich, daß (wie bei Erdmanns Versuchen) nur ein Teil sich zu einer ein festes Hexabromid liefernden Isosäure umlagert, der Rest lösliche Bromide (sei es Tetra-, sei es Hexabromid) gibt.

Vor kurzem veröffentlichten Eibner und Brosel[25]) die quantitative Analyse eines Kalkutta-Leinöles, aus der zu ersehen ist, daß wesentliche Unterschiede im Kalkutta- und holländischen Leinöl vorhanden sind. Bei dieser Analyse wurden α-Linolensäure, α-Linolsäure, gesättigte Säuren, Unverseifbares und Glycerinrest experimentell bestimmt; im übrigen wurde die Zusammensetzung unter Anwendung des rechnerischen Verfahrens von Hehner und Mitchell ermittelt. Bemerkenswert (siehe Tabelle 6) ist einmal der erhebliche Unterschied im Prozentsatz der Ölsäure (5 bzw. 17,6%), zum anderen der hohe Prozentsatz an isomerer Linolensäure (2,8 bzw. 22,8%). Daß erhebliche Unterschiede in der Zusammensetzung des Leinöls vorhanden sind, beweisen Untersuchungen von S. Ivanow[26]). Dieser stellte den Einfluß des Klimas auf die Zusammensetzung von Ölen fest. So hatten z. B. Leinöle einer Saat von Moskau Jodzahlen von 176—184 im Durchschnitt, verpflanzte man sie aber nach Taschkent, so sank die Jodzahl der aus dem dortigen Anbau erzielten Saat auf 154 bis 164, um nach neuerlicher Verpflanzung nach Moskau wiederum auf 179 bis 184 zu steigen. Es steht also fest, daß die in mittleren Breiten vorkommenden Öle höhere Jodzahlen haben als die aus südlicheren Breiten stammenden. In bezug auf Ölsäure ermittelte Ivanow bei Kalkutta-Leinölen einen Unterschied von etwa 12% bei einem Gehalt von 17% gegenüber den sonst bekannten Leinölen[26a]). Diese Abhängigkeit der Zusammensetzung der Öle vom Klima erscheint uns übrigens auch für das tierische und menschliche Fett von Wichtigkeit. Ohne Kenntnis der Ergebnisse von S. Ivanow hat der eine von uns bereits vor mehreren Jahren die Analyse des Menschenfettes in Angriff genommen, geleitet von den gleichen Erwägungen. Nachdem in der Rhodanometrie der Fette ein sicheres Mittel zur Erkennung mehrfach ungesättigter Säuren gegeben ist, wird man in der Lage sein, auch geringere Schwankungen im Linolsäuregehalt zu erkennen. Das war bisher nicht möglich, da die Jodzahlen bei Gegenwart wechselnder Mengen von Ölsäure und gesättigten Säuren unzureichend sind.

Auch in bezug auf die Zusammensetzung der Glyceride erweiterten sich in jüngster Zeit unsere Kenntnisse. Nachdem Hehner und Mitchell bereits ein gebromtes Glycerid des Leinöls isolieren konnten, erkannte Davidsohn[27]) dieses als Bromid des Di-α-linolen-mono-α-linolsäure-glycerids. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten Eibners Mitarbeiter Schmidinger und Widenmayer[28]), welch letzterer auch ein Di-α-linolen-mono-ölsäure-glyceridbromid auffand. Endlich wurde von Eibner und Brosel ein Bromid des Di-α-linolen-mono-β-linolsäure-glycerids (Schmp. 143—144°) angenommen. Eingehende Versuche über die bromierten Glyceride des Leinöls und einer ganzen Reihe anderer Öle stellte weiterhin H. Toms[29]) an. Was das Leinöl anbetrifft, so schreibt er in Übereinstimmung mit Davidsohn, Eibner und Schmidinger dem „unlöslichen Bromid des Leinöls" die Zusammensetzung eines Di-α-linolensäure-mono-α-linolsäure-glycerid-bromids vom Schmp. 135° zu; des weiteren isolierte er ein Produkt vom Schmp. 117°, dessen Bromgehalt auf ein Tri-α-linolsäure-glycerid-bromid oder ein α-Linolen-α-linolsäure-ölsäure-glycerid-bromid schließen läßt.

Zusammenfassend läßt sich aus dem Gesagten erkennen, daß in der Analyse des Leinöls in jüngster Zeit erhebliche Fortschritte gemacht worden sind, daß aber die erhaltenen Ergebnisse noch nicht völlig sichergestellt sind; auch ist die Arbeitsmethode außerordentlich umständlich und zeitraubend. Erschwert wird die Erforschung der Leinöle dadurch, daß die Eigenschaften der isomeren Linolsäuren und Linolensäuren bisher noch nicht bekannt sind, da diese Säuren nicht in unveränderter Form dargestellt wurden. Obwohl das Verhalten der natürlichen Säuren gegenüber Brom und bei der Oxydation den Hinweis auf die Existenz der Isomeren in den Naturprodukten gibt, erscheint trotzdem eine absolut sichere Bestätigung dieser Tatsache erwünscht. Die Angabe von Erdmann, daß seine α-Linolensäure rein ist und quantitativ ein einheitliches Hexabromid liefert, konnte leider, wie weiter unten beschrieben, nicht bestätigt werden.

Die Rhodanometrie des Leinöls.

Bei der Anwendung der Rhodanometrie auf linolensäurehaltige Fette waren zwei Schwierigkeiten zu überwinden:

1. Es stand eine zuverlässig reine natürliche Linolensäure zur Prüfung des Verhaltens gegenüber Rhodan nicht zur Verfügung.

[23]) The Chemistry of Linseed Oil, London 1917.
[24]) Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 293 [1923].
[25]) Ebenda 35, 157 [1928].
[26]) Abhandlung über pflanzliche Öle, Moskau 1925.
[26a]) Zitat nach Eibner, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 293 [1923].
[27]) Journ. Ind. engin. Chem. 13, 801 [1921].
[28]) Eibner, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 293 [1923]; 34, 312 [1927]; 35, 157 [1928].
[29]) Analyst 1924, 77; 1926, 387; 1928, 69.

2. Es handelt sich bei der Analyse linolensäurehaltiger Fette um die Auswertung einer Gleichung mit vier unbekannten Größen, von denen nur drei auf titrimetrischem Wege ermittelt werden können.

Bestimmung der gesättigten Anteile.

Die letztgenannte Schwierigkeit sei zuerst behandelt. Wenn wir soeben von einer Gleichung mit vier Unbekannten sprachen, so sind damit neben der Summe der gesättigten Säuren Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure gemeint. Es ist abgesehen von je zwei Isomeren der Linolensäure und Linolsäure. Für die Linolsäure ist diese Annahme berechtigt, da das Verhalten von linolsäurehaltigen Fetten gegenüber Rhodan auf Grund zahlreicher früherer Versuche Werte gab, die der Summe der durch Bromierung gefundenen α- und β-Säure entsprechen. Hier ist also eine Differenz auf Grund der titrimetrisch festgelegten Rhodananlagerung nicht zu erkennen. Bei der Linolensäure ist diese Feststellung noch nicht erbracht, und wenn wir auch bei den späteren Versuchen ein verschiedenes Verhalten der Linolensäure und Isolinolensäure gegenüber Rhodan in Betracht gezogen haben, so gingen wir doch von der Annahme aus, daß bei Linolensäure die Verhältnisse analog wie bei der Linolsäure liegen; denn auch bei der bromometrischen Bestimmung zeigen sich in der Größe des Bromverbrauches keine Unterschiede.

Jodzahl, Rhodanzahl und Einwage liefern drei Gleichungen. Es mußte also einer der vier Bestandteile auf andere Weise ermittelt werden. Eine dazu geeignete Titrationsmethode stand bisher nicht zur Verfügung. Wir mußten uns daher wohl oder übel entschließen, das titrimetrische Verfahren mit einer präparativen Methode zu vereinigen. Wir wählten die Bestimmung der gesättigten Säuren im Gemisch der von dem Unverseifbaren befreiten Gesamtsäuren des Leinöls. Die dafür zur Verfügung stehenden Methoden sind verhältnismäßig genau und einfach durchzuführen. Wir verweisen auf eine frühere Veröffentlichung des einen von uns[30]). Anfangs benutzten wir die Bleisalz-Alkohol-Methode von Twitchell, die von verschiedenen Seiten als genügend genau bezeichnet wurde (siehe beispielsweise Amberger[31])), und die auch wir bei der Kontrolle mit Hilfe der Rhodanzahl (bei Fetten, die keine Linolensäure enthielten) als brauchbar fanden. Nachdem inzwischen jedoch Bertram[32]) eine neue Bestimmung auf anderem Wege angegeben hatte, zogen wir diese heran. Nach Bertram wird das Gemisch der gesättigten und ungesättigten Säuren vorsichtig oxydiert. Dann werden die gebildeten Oxysäuren von den unverändert gebliebenen gesättigten Säuren durch Behandlung mit Petroläther abgetrennt und über die Magnesiumseifen gereinigt. Nach Bertrams Angaben erhält man so völlig reine gesättigte Säuren. Bei der vergleichsweisen Anwendung der Bleisalz-Alkohol-Methode und der Bertramschen Methode beobachteten wir Differenzen in Höhe von etwa 2%. Während wir unter Benutzung der Bleisalz-Alkohol-Methode bei normalen Leinölen einen Prozentgehalt von 7—9% gesättigter Säuren fanden, ergaben die Werte der Bertramschen Methode 9—11%. Bertram selbst hat im Mittel bei Leinöl 11% gesättigte Säuren gefunden. Der Einfluß der Linolensäure auf die Bleisalztrennung muß noch genauer untersucht werden.

[30]) H. P. Kaufmann, Ztschr. angew. Chem. 41, 1046 [1928].

[31]) Ztschr. Unters. Lebensmittel 54, 431 [1927].

[32]) Ebenda 55, 179 [1928].

(Fortsetzung folgt.) [A. 195.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Internationale Tagung für physikalische Chemie.

Paris, 8. bis 12. Oktober 1928.

Die französische Gesellschaft für physikalische Chemie (Société de Chimie physique) hat auf Initiative von Prof. Damianovich eine Internationale Tagung für physikalische Chemie nach Paris einberufen. In den schönen Räumen des neuen Laboratoriums für physikalische Chemie eröffnete Prof. Jean Perrin die Tagung mit einer herzlichen Begrüßung aller Teilnehmer, besonders der aus dem Auslande. Der Vorsitz der ersten Sitzung wurde Prof. Bodenstein, Berlin, übertragen.

Prof. Horacio Damianovich, Buenos Aires: „*Betrachtungen über die physikalisch-chemische Dynamik und die chemische Inaktivität.*“

Vortr. versucht als Ergänzung zum rein statistischen Vergleich allgemeine Richtlinien für einen dynamischen Vergleich physikalisch-chemischer Systeme aufzustellen, die es gestatten, eine Einteilung der Reaktionen vorzunehmen, und die ein Mittel geben, um die chemische Inaktivität zu ermitteln, vielleicht zu messen und zu einer zahlenmäßigen Festlegung der Aktivität der Katalysatoren und ihrer Änderung mit der Zeit zu kommen. Für den dynamischen Vergleich ist es zweckmäßig, Temperaturen zu wählen, die den Werten der Geschwindigkeitskonstanten entsprechen. Vortr. betrachtet die beiden Fälle, in denen die Inaktivität oder Widerstandsfähigkeit in Frage kommt oder nicht, und führt den Begriff der variablen oder Parameter der Evolution an. Er stellt Diagramme auf, als deren Achsen er Affinität, Zeit und Temperatur wählt. Für die systematische Untersuchung hat Vortr. die Thermochemie einiger langsam verlaufender Reaktionen und die chemische Kinetik einiger rasch verlaufender Reaktionen gewählt, die Inaktivität der Edelgase, die Aktivitätsabnahme mikro-heterogener Katalysatoren, Aktivierung passiver Metalle und die spektroskopische Untersuchung der Zwischenstufen. Vortr. berichtet insbesondere über Versuche über die Einwirkung von Helium auf Platin. Er setzte Platin in Entladungsröhrchen bei tiefen Drucken der Einwirkung von Helium aus und erhielt ein Produkt mit ganz anderen Eigenschaften, als Platin sie aufweist, das Produkt enthielt ziemlich viel Helium in ziemlich stabilem Zustand, wahrscheinlich den Hauptteil als Adsorptionsverbindung oder Gemisch dieser mit definierten Verbindungen. —

Dr. Nicola, Buenos Aires: „*Versuche über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Elektrokolloide.*“

Vortr. berichtet über Versuche über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd, um die Änderungen der Aktivität der elektrokolloidalen Metalle festzustellen und diese Änderungen in Einklang mit den Schlußfolgerungen aus der chemischen Kinetik zu berechnen. Bei den verschiedenen Versuchen über die Kinetik katalytischer Reaktionen, besonders der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Katalyse, z. B. metallische Kolloide, wurden bei Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach der logarithmischen Formel beträchtliche Abweichungen festgestellt, und dies gab Anlaß zu einem näheren Studium dieser physikalisch-chemischen Systeme. Bei fast allen Versuchen wurden wachsende Mengen von Elektrokolloiden (Aurosol, Platinosol, ein bestimmtes Volumen von 2%igem Perhydrol) zugesetzt. Sobald die ganze Wasserstoffsuperoxydmenge zersetzt war, wurden die Mengen von Wasserstoffsuperoxyd und Elektrokolloid berechnet, die verschwunden waren, dann wurde stärker konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd (20 ccm einer 10%igen Lösung) zugesetzt und so viel destilliertes Wasser, um das ursprüngliche physikalisch-chemische System wiederherzustellen. Zugleich wurde eine Menge Elektrokolloid zugesetzt, entsprechend der Menge, die bei den verschiedenen Bestimmungen verschwunden war. Jedesmal, wenn das ursprüngliche System wiederhergestellt war, wurde die kinetische Untersuchung fortgesetzt. Die Abnahme der Werte der Geschwindigkeitskonstanten beim Übergang vom ersten

zum zweiten Versuch, vom zweiten zum dritten Versuch usw. gibt ein Mittel, um den Verlust der Aktivität der Katalysatoren im untersuchten System festzustellen. Die Abweichungen der Aktivitäts- oder Katalysatorenergie zeigen sich deutlich, wenn man die Kurven als Funktion der Zeit untersucht. Die Zahlenwerte der Konstanten führen zu der Annahme, daß diese Reaktionen nicht monomolekular und exponentiell verlaufen; das gestattet die Annahme, daß die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds nicht die einzige Konzentration ist, die sich während der Zersetzung ändert, sondern daß auch gleichzeitig der Katalysator oder seine Aktivierungsenergie sich ändert unter der Annahme, daß das Elektrokolloid sich mit der Entwicklung der Reaktion ändert. Die verschiedenen untersuchten Systeme zeigten keine Bildung von metallischen Niederschlägen, sondern es wurde beobachtet, daß die Flüssigkeiten ihre Farbe ändern oder verlieren, so bei Elektroplatinosol, Elektroaurosol, chemisch-kolloidalem Silber. Das Verhalten der Kurven der Geschwindigkeitskonstanten in Funktion der Zeit führt zu der Annahme, daß diese Änderung von einer logarithmischen Funktion abhängt, infolgedessen wurde versucht, die Konstanten unter Annahme einer logarithmischen Formel zu berechnen. Die so gefundenen Werte gestatten zwar noch nicht eine definitive Bestätigung der Annahmen, sind aber in einigen Fällen sehr befriedigend.

Prof. E. Darmois, Paris: „*Ionen oder Moleküle in konzentrierten Lösungen.*"

Die Theorie von Debye und Hückel erklärt die Eigenschaften verdünnter Lösungen starker Elektrolyte. Die Untersuchung konzentrierter Lösungen ist noch nicht so weit fortgeschritten, man nimmt nach Bjerrum an, daß die Ionisierung vollständig ist, aber eine genaue Bestätigung dieser Annahme ist nicht möglich. Neben den freien Ionen findet man in den konzentrierten Lösungen intermediäre Assoziationen zwischen dem freien Ion und dem nichtdissoziierten Molekül. Die Untersuchung der Änderung des Drehungsvermögens einiger Ionen gibt einen Aufschluß über die wahrscheinliche Natur der in den konzentrierten Lösungen vorhandenen Teilchen. Die ersten derartigen Untersuchungen, die gleichzeitig eine Erklärung der Änderungen des Drehungsvermögens einiger Verbindungen in Gegenwart von Neutralsalzen geben, sind die von Mallemann über die Weinsäure, die in reinem Wasser rechtsdrehend ist und stark linksdrehend werden kann in Lösungen von Salzen. Ein Vergleich der Drehungen führt Vortr. zu dem Schluß, daß in den konzentrierten Lösungen der Neutralsalze die Weinsäure wahrscheinlich in zwei Formen vorhanden ist. Es handelt sich um einen schwachen Elektrolyten, der in Lösung verschieden dissoziiert. Für die neutralen Tartrate ist die Erklärung viel einfacher, da die Dissoziation nach der allgemeinen Anschauung praktisch bei jeder Verdünnung vollständig sein sollte. Die Untersuchungen deuten darauf hin, daß in konzentrierter Lösung eine neue Art von Molekülen auftritt. Die großen Änderungen des Drehungsvermögens sprechen für eine chemische Änderung (Dehydratation).

Prof. H. von Halban, Frankfurt (Main): „*Die Lichtabsorption der starken Elektrolyte.*" (Vorgelesen von Dr. Günther.)

Die Lichtabsorption starker Elektrolyte gehorcht bei hoher Verdünnung streng dem Beerschen Gesetz. Oberhalb einer gewissen Konzentration treten Abweichungen auf, wobei sich das ganze Absorptionsspektrum mehr oder weniger ändert. Das gleiche wird durch den Zusatz nichtabsorbierender Elektrolyte bewirkt. Die Gesetzmäßigkeiten, die bei diesen Erscheinungen festgestellt werden konnten, sprechen dafür, daß die spektralen Änderungen in erster Linie auf diskontinuierliche Änderungen der absorbierenden Teilchen, also auf das Auftreten neuer Molekül- bzw. Ionengattungen zurückzuführen sind. Es wird angenommen, daß durch teilweise Verdrängung des Hydratationswassers der Ionen nichtdissoziierte Ionenmoleküle entstehen. Bei starken Säuren bildet sich so zunächst das Hydroxoniumsalz, bei weiterer Erhöhung der Konzentration allmählich das nichtdissoziierte Molekül der Säure. Wahrscheinlich werden aber durch die mit der Steigerung der Elektrolytkonzentration verbundene Änderung des Spektrums auch kontinuierliche Änderungen der absorbierenden Teilchen bewirkt, die sich über die diskontinuierlichen Änderungen lagern. —

Prof. Robertson und Dr. J. J. Fox: „*Das infrarote Spektrum von NH_3, PH_3 und AsH_3.*" (Vorgetragen von Fox.)

Die Untersuchung der infraroten Spektra von Ammoniak, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff kann einen wertvollen Hinweis geben, inwieweit man diese Moleküle als ähnlich aufgebaut ansehen kann und ob die Schwingungen innerhalb dieser Moleküle gleicher Art sind. Vortr. betrachtet auf Grund der für diese Wasserstoffverbindungen erhaltenen Bandensysteme die Molekülmodelle. Hund kam aus Betrachtungen über die Polarisation und die Gesetze der Kräfte zwischen den Ionen zu einer tetraedrischen Struktur des NH_3. Für dieses Modell spricht auch der große Temperatureffekt der Dielektrizitätskonstante von gasförmigem NH_3, der von Watson gefunden wurde. Auch die infraroten Absorptionsspektren können mit der tetraedrischen Struktur des NH_3 in Einklang gebracht werden, und diese Überlegungen sind auch für das PH_3 und AsH_3 anwendbar. Das infrarote Spektrum des AsH_3 spricht auch für eine ähnliche Struktur, doch hat Watson für dieses Gas ein sehr kleines elektrisches Moment und einen kleinen Temperaturkoeffizienten gefunden. —

Prof. Viktor Henri, Zürich: „*Beziehungen zwischen Bandenspektrum und Molekularstruktur.*" (In Abwesenheit des Autors verlesen.)

Untersucht man die Banden eines Elektronengebiets, so findet man, daß von einer bestimmten Vibrationsanregung an die Banden zerstreut werden und die Quantelung der Rotation verschwindet. Die Moleküle sind in einen Zustand übergeführt, in dem die Vibrationen noch quantenhaft sind, die Rotationen nicht mehr. Gleichzeitig wird die Fluorescenz des Dampfes sehr schwach oder Null, und die Moleküle sind photochemisch aktiv. Für diesen Zustand hat Vortr. den Begriff Prädissoziation eingeführt. Diese wird um so größer, je schwächer die Elektronenanregung ist. Für ein Molekül bestehen so viele Prädissoziationsgrade, als es Elektronenanregungszustände gibt. Dreiatomige Moleküle geben durch primäre Disszoziation ein aktiviertes zweiatomiges Molekül plus einem Atom. Die von Rosen bei einigen zweiatomigen Molekülen gefundene Beziehung zwischen der Vibrationsfrequenz und den Atomzahlen der vibrierenden Atome ist ganz allgemein und gestattet, die Vibrationsfrequenz jedes zweiatomigen Moleküls vorauszuberechnen. —

Prof. G. Wentzel, Leipzig: „*Über die Prädissoziation.*"

Vortr. erörtert die Bedeutung der Wellenmechanik für die Chemie an einem speziellen Beispiel und zeigt, wie man dazu gelangen kann, die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten zu berechnen. Er bespricht zunächst die Verfolgung der Lebensdauer der prädissoziierten Moleküle durch die Quantenmechanik beim Heliumatom. Man kann nach den Regeln der Wellenmechanik unter Zuhilfenahme der Heisenbergschen Martrix-Elemente und der Schrödingerschen Wellenmechanik den Übergang des diskontinuierlichen Zustands in den kontinuierlichen, d. h. die Wahrscheinlichkeit der spontanen Ionisation berechnen. Diese Berechnungen zeigten, daß die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von der Größenordnung der Linienverbreiterung in dem von Henri beobachteten Spektrum ist. Die Untersuchungen am Schwefel zeigen, daß man in der Wellenmechanik ein Mittel hat, die Einzelheiten photochemischer Reaktionen zu verfolgen und ihren Mechanismus durch die Quantenmechanik zu erklären. —

Dr. H. Kallmann, Berlin: „*Über die Wechselwirkung zwischen Molekülen und Elektronen.*"

Vortr. gibt eine Übersicht über die theoretisch möglichen Elementarprozesse, die bei der Wechselwirkung von langsamen Elektronen und Molekülen auftreten, und berechnet die direkte Anregung von Kernschwingungen durch Elektronenstoß wellenmechanisch. Für die Dissoziationsprozesse ergibt sich, daß Auger-Prozesse besonders wichtig sind. Eine direkte Anregung der Kernschwingungen durch Elektronenstoß ist nur mit geringer Wahrscheinlichkeit zu erwarten. Dissoziation von Molekülen durch Elektronenstoß als Folge lediglich der Anregung von Kernschwingungen tritt verhältnismäßig selten ein.

Dr. R. G. W. Norrish: „*Über die Aktivierung des Stickstoffperoxyds.*"

Vortr. berichtet über Versuche, die im Jahre 1927 über die photochemische Zersetzung von Stickstoffperoxyd durch Quecksilberdampf begonnen wurden. Zwei Moleküle NO_2 zersetzten

sich durch Licht in $2\,NO + O_2$, und dieser Vorgang ist mit Druckzunahme verbunden. Vortr. hat untersucht, wie die Wellen verschiedener Länge absorbiert werden. Die Untersuchung ergab, daß die photochemische Ausbeute mit Abnahme der Wellenlänge des Lichts zunimmt und unabhängig vom Gasdruck ist. Die Ausbeute wird konstant und ist unabhängig vom Druck des Peroxyds.

Dr. Paul Günther, Berlin: „*Über die chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen.*“

Die chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen werden durch die von ihnen ausgelösten Elektronen verursacht. Unter dieser Voraussetzung ist die Wirkung der Röntgenstrahlen auf die photographische Platte verständlich. Vortr. hat gemeinsam mit Georg Cronheim und von der Horst den Zerfall des Jodoforms unter der Einwirkung der Röntgenstrahlen verfolgt. Daß aus verdünnten Jodoformlösungen in Chloroform Jod abgeschieden wird, ist eine der am längsten bekannten chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen. Die Jodausbeute im Chloroform übersteigt die im Ligroin etwa um das Zwanzigfache, und man erhielt auch eine Jodabscheidung, wenn man das Jodoform nicht selbst bestrahlte, sondern in Chloroform löste, welches vorher mit Röntgenstrahlen bestrahlt worden war. Bestrahltes Ligroin und Hexahydrobenzol zeigen diesen Effekt nicht, es entstehen also offenbar im Chloroform selbst unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen Produkte, die mit Jodoform unter Jodabscheidung reagieren können. Es zeigte sich, daß bei der Bestrahlung von Chloroform mit Röntgenstrahlen Salzsäure entsteht. Bei harten Strahlen ist die Ausbeute innerhalb gewisser Grenzen größer als bei weichen, es steht dies im Einklang mit der theoretischen Auffassung, daß die Verminderung der Zahl der Elektronen infolge der geringeren Absorption durch den größeren Energiebetrag, der auf das einzelne Elektron entfällt, überkompensiert wird. Es lag die Vermutung nahe, daß der Jodoformzerfall unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen entsprechend dem Chloroformzerfall über Jodwasserstoff verläuft, und daß der im Lösungsmittel gelöste Sauerstoff dann zur Jodabscheidung führt. Beim Zerfall des Jodoforms in Ligroin konnte tatsächlich bewiesen werden, daß Jodwasserstoff als primäres Produkt entsteht. Die Jodausbeute kann in Chloroformlösung dadurch gesteigert werden, daß die in dem nicht ganz trockenen Chloroform gebildete unterchlorige Säure das Jodoform direkt zu oxydieren vermag. Offenbar geht die Reaktion so vor sich, daß nicht direkt Jod abgeschieden wird, sondern eine besonders leicht oxydable Verbindung entsteht. Ein Hinweis für diese unbekannte Reaktion wurde durch Beobachtungen an bestrahltem Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Es lag der Gedanke nahe, zwischen Chloroform und Jodoform eine Reaktion unter Austausch der Halogenatome anzunehmen, wobei man voraussagen kann, daß solche Körper, die mehr als ein Kohlenstoffatom fast nur an Chlor und Jod gebunden enthalten, durch gelösten Sauerstoff leicht unter Jodabscheidung oxydierbar sein müssen. Bei der Röntgenreaktion war es schwierig, diese Körper direkt zu erfassen, aber der Beweis für ihre Entstehung konnte in anderer Weise erbracht werden. In Gemischen von Chloroform- und Ligroinlösungen sind die Jodausbeuten bei der Bestrahlung des Jodoforms immer gleich den Ausbeuten, die man in reinem Ligroin erhält, und zwar ist die Verteilung dann immer so, daß 117 Moleküle Oktan auf ein Molekül Jodoform kommen. Damit ist dem Jodoform die Reaktionsmöglichkeit mit dem Chloroform genommen, die es in reinem Chloroform haben muß und die offenbar die Ursache der Jodabscheidung unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen bei Anwesenheit von Luftsauerstoff ist. —

Dr. Gertrud Kornfeld, Berlin: „*Der Energieaustausch zwischen angeregten Atomen und Molekülen und seine Bedeutung in der chemischen Kinetik.*“

Vortr. gibt eine Übersicht über die Elektronenstoßversuche, die zuerst die Möglichkeit boten, die Erfolgshäufigkeit bei Stößen erster Art zu ermitteln. Sie behandelt dann die Frage des spezifisch vergrößerten Wirkungsquerschnittes und seine Bedeutung für die Erklärung des katalytischen Einflusses sehr kleiner Spuren von Zusatzgasen. Der vergrößerte Wirkungsquerschnitt ist auch zur Deutung von anderen Reaktionen, und zwar monomolekularen Gasreaktionen herangezogen worden. Neuere Arbeiten zeigten, daß bei den monomolekularen Reaktionen es sich um sehr kompliziert gebaute Moleküle mit vielen Freiheitsgraden handelt. Die Berechnung der Versuche über den Zerfall von Methyläther, Äthyläther und Propionaldehyd zeigten, daß der Verlauf des Übergangs der Reaktionen bei niederen Drucken aus der monomolekularen Ordnung in die bimolekulare bei Annahme einer entsprechenden Zahl von Freiheitsgraden mit der der Maxwellschen Verteilung entsprechenden Zahl von Aktivierungsstößen gut übereinstimmt. Es gibt dagegen aber einen entscheidenden Einwand: für die kritische Grenze ist nur der Partialdruck der reagierenden Gase, aber nicht der Totaldruck maßgebend, und auch große Mengen von verschiedenen Zusatzgasen üben mit Ausnahme von Wasserstoff keinen Einfluß aus. Dies führt zu der Annahme der Energiekette, d. h. einer ständigen direkten Weitergabe der bei der Reaktion frei werdenden Energie zur Aktivierung neuer Moleküle, aber erst die Annahme, daß diese Energieabgabe als Resonanzwirkung wirksam ist, führt zu einer quantitativen Übereinstimmung mit der absoluten Größe der Reaktionsgeschwindigkeit. —

Prof. L. Brillouin: „*Ein Vergleich der neuen Statistiken und ihre Anwendung auf photochemische Reaktionen.*“

Vortr. vergleicht die verschiedenen Statistiken von Pauly, Fermy und Dirac, die in den letzten Jahren entwickelt wurden, bei denen stets das gleiche Grundproblem angewandt ist. Man nimmt eine Anzahl von Teilchen, Elektronen und Protonen und untersucht, welche Verteilung dieser Teilchen bei den verschiedenen Temperaturen vorhanden sein wird. Während man nach den klassischen Methoden die Teilchen verschieden annimmt, nehmen die neuen Statistiken an, daß diese Teilchen identisch sind. Vortr. stellt eine neue Statistik auf unter der Hypothese, daß jedes Teilchen im Atom einen Platz einnimmt. Unter dieser Annahme kann er die photochemischen Gesetze einfach berechnen. —

Prof. E. Baur, Zürich: „*Über die Beziehungen zwischen dem chemischen Gleichgewicht und der chemischen Kinetik.*“

Im allgemeinen nimmt man an, daß die chemische Gleichgewichtskonstante durch den Quotienten der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten in den beiden Reaktionsrichtungen gegeben ist. Vortr. zeigt, daß dieses Guldbergsche Gesetz in manchen Fällen nicht erfüllt ist. Es gibt eine Reihe von Beobachtungen, die im Widerspruch mit dem Guldberg-Gesetz stehen, wonach das chemische Gleichgewicht als stationärer Zustand anzusehen ist. Erhitzt man Natriumphenolat in Gegenwart von Kohlensäure bei ausreichendem Druck, so bildet sich Natriumsalicylat. Diese Synthese verläuft in drei Stufen. Es bildet sich zuerst ein instabiles Phenolnatriumcarbonat $C_6H_5O.CO.ONa$, hierauf eine zweite Form dieses Salzes, das dann in das Salicylat übergeführt wird. Die beiden Estersalze zeigen verschiedene Dissoziationsspannungen, aber die Überführung in das Salicylat ist nicht, wie man erwarten sollte, von einer Druckerniedrigung begleitet. Erhitzt man andererseits das Salicylat, so zersetzt es sich unter Kohlensäurespaltung. Man sieht, daß die Salicylatsynthese nicht direkt erfolgt, sondern nur über einen Umweg, während die Dissoziation in einer Stufe vor sich geht. Es besteht also ein Unterschied zwischen Aufbau und Abbau, der nach der üblichen Theorie, die die Kinetik zu eng mit dem Gleichgewichtszustand verbindet, nicht erklärt werden kann. —

Prof. T. M. Lowry, Cambridge: „*Eine elektrolytische Theorie der Katalyse durch Säuren und Basen.*“

Isomere Umwandlungen, die Vortr. „protopische Umwandlungen“ nennt, treten nicht spontan auf, sondern werden durch die Anwesenheit eines amphoteren Katalysators bedingt. Die basische Komponente des Lösungsmittels nimmt ein Proton vom organischen Molekül, und dieses wird durch die saure Komponente an einer anderen Stelle ersetzt. Im allgemeinen kann eine Säure nur in Gegenwart einer Base als Katalysator wirken und umgekehrt eine Base nur in Gegenwart einer Säure. Säure und Base wirken wie der negative und positive Pol einer Batterie, zwischen welchen das organische Molekül elektrolysiert wird. Die Umlagerung der Valenzelektronen, die die Wanderung des Protons begleitet, ist äquivalent der Wanderung eines Elektrons durch das Molekül vom negativen zum positiven Pol. Eine ähnliche Art der Leitfähigkeit ist für

alle ungesättigten und konjugierten Systeme charakteristisch. Diese elektrolytische Theorie der Katalyse kann auch auf andere Umwandlungen angewandt werden. —

Prof. J. Errera, Brüssel: *„Elektrische Polarität und Molekülstruktur."*

Man kann experimentell die Existenz und Größe des elektrischen Moments eines Moleküls, sowie die Abwesenheit dieses Moments in anderen Molekülen feststellen. Das elektrische Moment ist eine Funktion des Vorzeichens der elektrischen Ladung der das Molekül aufbauenden Atome sowie des Orts, den die Atome im Molekül einnehmen. Kennt man das Vorzeichen der elektrischen Ladung der Atome, so kann man aus der Größe des elektrischen Moments die von den Atomen im Molekül eingenommene Stellung ableiten. Umgekehrt kann man, wenn man die Stellung der Atome im Molekül genau kennt, aus der Größe des elektrischen Moments das Vorzeichen der elektrischen Ladung der Atome ermitteln. Durch den Vergleich der Polarisation eines Körpers im flüssigen Zustand sowie in einer nichtpolaren flüssigen Lösung kann man den Grad der Assoziation der Moleküle im flüssigen Zustand berechnen. —

Prof. B. Carrera, Madrid: *„Paramagnetismus und Struktur der Atome in Verbindungen."*

Geht man von einfachen Systemen, die aus freien Atomen bestehen, zu komplizierten Systemen über, die aus Molekülen bestehen, so muß man neue Grundlagen der Atommechanik zugrunde legen. Nach den bisherigen Erfahrungen ist der Paramagnetismus auf im Innern des Atoms vorhandene unvollkommene gesättigte Elektronen-Konfigurationen zurückzuführen. Nach der Quantenmechanik haben diese Konfigurationen nach Bohr ein bestimmtes magnetisches Moment, aber nach der Formel von Langevin kommt man zu experimentellen Werten, die dieser Theorie widersprechen. Vergleicht man die experimentell gefundenen magnetischen Momente mit den theoretischen Werten, so kann man abschätzen, inwieweit die Orientierung der Atome durch die chemischen Bindungen geändert wird. So geben die einander sehr nahen Werte der theoretischen und experimentell gefundenen Momente bei den seltenen Erden an, daß nur eine geringe Deformation auftritt, wenn sie auch auf der Oberfläche groß erscheinen mag. Die anorganischen Komplexe sind von besonderem Interesse. Die von Sidgwick aufgestellte Theorie, die die Bildung neuer Lagen oder Elektronenschalen im Atomkern des Komplexes annimmt, ist vom magnetischen Standpunkt schwer verständlich. Der Einfluß der Umgebung eines Atoms auf dasselbe drückt sich durch die Curie-Weisssche Konstante aus. In dieser erscheinen aber nicht die Änderungen der Werte des magnetischen Moments, sondern nur die Wahrscheinlichkeit, die jeder möglichen Lage der Achse des Moments entspricht. Diese Änderungen können vom paramagnetischen Atom und vom Molekül herrühren. —

G. Antonoff, Paris: *„Die Bestimmung der Molekularstruktur im flüssigen Zustand."*

Auf Grund der vom Vortr. aufgestellten Theorie kann man das Molekulargewicht einer Flüssigkeit bestimmen, indem man die Analogie zwischen den sich in zwei Schichten trennenden Flüssigkeiten und den Körpern, die sich oberhalb ihres kritischen Punktes kondensieren, zugrunde legt. Die Kondensation ist in beiden Fällen die gleiche, im ersten Fall kondensiert sich der gelöste Körper in einem Lösungsmittel, im zweiten Fall ist kein Lösungsmittel vorhanden, und der reine Körper kondensiert sich im Vakuum. Im ersten Fall enthalten die beiden Phasen eine gleiche Anzahl von Molekülen in der Volumeneinheit, da die beiden übereinander geschichteten Lösungen iso-osmotisch sind. Die reinen Körper, die sich oberhalb des kritischen Punktes kondensieren, gehorchen genau den gleichen Gesetzen. Sie bilden zwei Phasen, die in der Volumeinheit die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten. Man kann so die Avogradrosche Zahl für die Flüssigkeit berechnen und daraus die Molekularkomplexität bei jeder Temperatur berechnen. Der diskontinuierliche Charakter der physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, daß die Kondensation in verschiedenen Stufen erfolgt und dem Gesetz der multiplen Proportionen folgt. —

Prof. Max Bodenstein, Berlin: *„Der Zerfall von Stickstoffpentoxyd."*

Lange Zeit war die Zersetzung des Stickstoffpentoxyds die einzige bekannte monomolekulare Gasreaktion. Erst in den letzten Jahren sind weitere Umsetzungen gefunden worden, die monomolekular verlaufen, so der Zerfall von Aceton, von Proprionaldehyd und Diäthyl und Dimethyläther, der Zerfall von Azomethan und von Azoisopropan. Für den Zerfall des Stickstoffpentoxyds nimmt Vortr. eine Kettenreaktion an. Bei normalen Drucken reagiert Stickstoffpentoxyd mit Monoxyd bzw. Trioxyd praktisch momentan. Daraus wurde zunächst geschlossen, daß der Zerfall des Pentoxyds primär nach dem Vorgang $N_2O_5 = N_2O_3 + O_2$ erfolgt und daß dann durch die Sekundär-Reaktionen $N_2O_3 + N_2O_5 = 4NO_2 \rightleftharpoons 2N_2O_4$ oder $NO + N_2O_5 = 3NO_2 \rightleftharpoons 1{,}5N_2O_4$ der bekannte Bruttozerfallvorgang $2N_2O_5 + O_2 = 4NO_2 \rightleftharpoons 2N_2O_4$ bewirkt wird. Bei Drucken zwischen hundertstel und fünfhundertstel Millimeter verläuft die Reaktion nicht mehr normal. Die Reaktion beginnt, wenn Pentoxyd aus einem kleinen Vorratsgefäß mit etwa 15 mm Druck in ein größeres überströmt mit undefinierter der normalen monomolekularen Reaktion noch ähnlichen Geschwindigkeit, schläft aber dann ein. Die Versuchsergebnisse weichen von den Ergebnissen der Arbeiten von Hirst und Rideal einerseits und Hibben andererseits ab; lassen aber deren Ergebnisse erklären.

Prof. A. Berthoud, Neufchâtel: *„Über die Existenz triatomarer Halogenmoleküle und ihre Bedeutung bei chemischen Reaktionen."*

Es ist die Ansicht ausgesprochen worden, daß man für die Erklärung der Kinetik mancher Reaktionen der Halogene aktive, triatomare Moleküle annehmen müsse, Cl_3, Br_3 und auch J_3. Diese Anschauung wird vom Vortr. nicht geteilt, der insbesondere die Synthese des Phosgens und die Bromierung von Äthylenverbindungen untersucht hat, bei welchen die Hypothese der „Halogenozone" erfolgreicher erscheint. Die Phosgenbildung erklärt sich gut unter Annahme der Bildung der intermediären Verbindung COCl. Die Bromierung der Äthylenverbindung kann man erklären durch die Annahme eines monobromierten Additionsproduktes. Bei lang andauernder Einwirkung von Licht auf eine Lösung von Brom- und α-Nitril der Phenylzimtsäure erhält man schwach bromierte Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{30}H_{21}N_2Br$. Die Annahme der intermediären Zwischenverbindung XBr schließt die Existenz von Br_3-Molekülen nicht absolut aus, die bei der Bromierung neben den XBr-Molekülen eine Rolle spielen könnten. Doch erscheint eine derartige Hypothese überflüssig, und es bietet keinen Vorteil, zwei Erscheinungen anzunehmen, wenn man die beobachteten Tatsachen durch einen Vorgang erklären kann. —

Prof. Farrington-Daniels, Wisconsin (U.S.A.): *„Der Einfluß der Strahlung auf die Zersetzung von Stickstoffpentoxyd."*

Vortr. hat die Zersetzung des Stickstoffpentoxyds nach drei verschiedenen Methoden verfolgt, durch die Druckänderungen, die mit einem besonderen Glasmanometer gemessen wurden, durch die chemische Analyse des Stickstoffoxyds und durch die Bestimmung des entwickelten Sauerstoffvolumens. Wenn die Zersetzung des Stickstoffpentoxyds streng monomolekular verläuft und Lösungsmittel ohne Einfluß sind, dann muß man erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Vorgang der Lösung nicht beeinflußt wird. Vortr. dehnte seine Untersuchungen auf eine Reihe von Lösungsmitteln aus. In allen organischen Chloriden war die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls die gleiche wie in der Gasphase, nur in Schwefelkohlenstoff war sie größer, in Nitromethan etwas kleiner. Von den verschiedenen Hypothesen zur Klärung der Photokatalyse von Stickstoffpentoxyd kann keine bisher die Erscheinungen vollständig erklären. —

Dr. Katz, Amsterdam: *„Über die Struktur der Moleküle im flüssigen Zustand nach den Röntgenogrammen der Flüssigkeit."*

Um die Frage zu beantworten, ob in den Flüssigkeiten eine regelmäßige Anordnung der Moleküle besteht, wenn deren Form von der Kugelform abweicht, hat Vortr. seit dem Jahre 1926 eine Reihe von Versuchen unternommen. Vortr. geht von der Ansicht aus, daß eine gerichtete Anordnung

weniger Platz einnimmt als der unorientierte Zustand und kommt zu dem Ergebnis, daß die alte Theorie, nach der in jedem Fall die Moleküle als Kugeln anzusehen sind, verlassen werden muß. Nach Scherrer hat man in den Flüssigkeiten einen amorphen Ring angenommen. Es gibt aber eine Reihe von Flüssigkeiten, die zwei, ja, sogar drei und sogar vier amorphe Ringe besitzen. Wenn man annimmt, daß die Flüssigkeiten ganz amorph, ganz regellos gelagert sind, dann kann man nicht verstehen, wie diese zwei, drei oder vier Ringe auftreten, die ganz regelmäßig gelagert sind. Dies führt zu dem Schluß, daß man im flüssigen Zustand eine Orientierung der Moleküle ähnlich wie bei den Kristallen annehmen muß. Aus den Untersuchungen folgt mit Wahrscheinlichkeit, daß die Moleküle im flüssigen Zustand starr sind und eine konstante Form haben, denn wenn sie in Form stets wechseln, könnte man nicht die charakteristischen Interferenzen finden. Es muß auch im flüssigen Zustand eine bestimmte Orientierung der Moleküle vorhanden sein. Das Bild, das sich Vortr. von den flüssigen Körpern macht, gleicht sehr der Annahme von Lehmann und Friedel für amorphe Körper. Zum Schluß streift Vortr. noch den Unterschied zwischen flüssigen und mesomorphen Körpern. Im letzten Fall sind die Gruppen stabiler. Röntgenogramme von mesomorphen Körpern haben identische Spektren gezeigt. —

Prof. Grimm, Würzburg: *„Struktur der Moleküle und Reaktionsgeschwindigkeit."*

Vortr. berichtet über Versuche, die gemeinsam mit Dr. Schwammberger und Ruf durchgeführt wurden, um einen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und einer Fundamentalgröße der Atome zu finden. Vortr. verweist auf den von Berthelot zuerst gegebenen Hinweis, daß die Esterbildung vom Medium beeinflußt wird. Ruf hat versucht, in einer Reihe von Lösungsmitteln den Einfluß der Molekulargröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen. Die Versuche wurden mit Halogenbenzolen, dem Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodbenzol, durchgeführt, dann an Benzol selbst, seinem Methyl- und Cyan-Substitutionsprodukt. Dabei wurde festgestellt, daß bei Halogenbenzolen und Cyanbenzol die Kurven, die die Beziehung ausdrücken, die gleiche Neigung besitzen. In all diesen Lösungsmitteln wird die gleiche Aktivierungswärme gefunden. In Cyclohexan ist die Aktivierungswärme größer, die Werte steigen vom Fluor zum Jod. Die Molekülgröße nimmt von Fluor zu Jod zu. Der Abstand vom Fluor zum Chlor müßte viel größer sein, wenn sich der Einfluß der Molekulargröße auf die Geschwindigkeitskonstante klar bemerkbar machen sollte. Außer der Atomgröße macht sich noch die Symmetrie der Moleküle bemerkbar. Durch asymmetrischen Bau tritt eine Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstante ein. Schwammberger untersuchte bei heterogenen Reaktionen, ob der Bau und die Art der chemischen Zusammensetzung des Katalysators von Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion ist. Die von Sabatier und Mailhe angegebene HCl-Abspaltung des C_2H_5Cl zu C_2H_4 + HCl wurde näher untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Aktivität des Katalysators verschieden war, aber die Aktivierungswärme gut reproduzierbar. Als Katalysatoren wurden die Erdalkalichloride und Fluoride untersucht sowie die Magnesium-Verbindungen. Die Zahlen zeigen, daß ein eindeutiger Gang von den Chloriden des Magnesiums zu Calcium, Strontium und Barium ist. Bemerkenswert ist, daß die Reaktion an den Alkalihalogeniden sehr langsam verläuft. —

Jean Thibaud, Paris: *„Röntgenographische Untersuchungen über den Polymorphismus der Fettsäuren."*

Vortr. untersuchte den Einfluß der physikalischen Bedingungen auf die Orientierung der Fettsäuren auf ebenen Unterlagen. Die Untersuchung erstreckte sich auf gerade gesättigte Säuren von C_{12} bis C_{24}, die einmal durch Schmelzen und einmal durch Druck orientiert wurden, auf gesättigte und ungesättigte Säuren von C_{14} bis C_{32}, die durch Schmelzen oder Verdampfen der Lösung in Äther oder Schwefelkohlenstoff orientiert wurden. Man erhält für die Distanz der gebildeten Schichten zwei verschiedene Werte, der der geschmolzenen Säure entsprechende Wert ist um etwa 10% geringer wie der Wert, der der durch Druck und Verdampfung erhaltenen Säure entspricht. Das Gesetz, daß die Zunahme des Abstands in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome der Säuren angibt, ist linear. Man kann jedoch vier verschiedene Neigungswinkel je nach der Reinheit und Kristallform der Säure unterscheiden. Die Temperatur beeinflußt den Polymorphismus, bei einer bestimmten Temperatur geht die Form mit dem größten Molekülabstand in die mit dem kleineren über. Die erhaltenen Zahlenwerte führen zu dem Schluß, daß der Polymorphismus eine allgemeine Eigenschaft der gesättigten Säuren von hohem Molekulargewicht ist. Die Untersuchungen sprechen zugunsten der Annahme einer einzigen langen Kette, gleichgültig wie die Kristallform und welches die Säure ist. —

Jean J. Trillat, Paris: *„Röntgenographische Untersuchungen über die Orientierung der Moleküle."*

Vortr. hat röntgenographische Untersuchungen über die Orientierung der Moleküle mit langen Ketten durchgeführt, die zu dem Schlusse führten, daß sich eine Reihe geschichteter mono- oder bimolekularer Lagen ausbilden. Man kann die Länge der Moleküle berechnen, die sich linear mit der Anzahl der Kohlenstoffatome ändert. Man kann auch die Querschnitte der Moleküle berechnen, und die so gefundenen Ergebnisse stehen im guten Einklang mit den Messungen von Langmuir. Man kann auf diese Weise chemische Analysen von Fettgemischen, Wachsen usw. durchführen, die Zersetzung einer Verbindung ermitteln, die Lage einer Ketobindung. Man kann die auf Oxydation von Doppelbindungen zurückzuführenden Umwandlungen verfolgen. Eine neue, vom Vortr. ausgearbeitete Methode gestattet die Untersuchung der Trennungsflächen zwischen Luft und einer Flüssigkeit oder einem festen Körper, wie auch die Trennungsflächen zweier Phasen flüssig-flüssig oder flüssig-fest. Die Trennungsfläche Luft-Flüssigkeit zeigt eine allgemeine Orientierung der Moleküle, die allmählich verschwindet, je mehr man ins Innere der Flüssigkeit vordringt. Die Oberflächenorientierung scheint eine ganz allgemeine Erscheinung zu sein, die für die Adsorption, die Kontaktreaktion, die Oberflächenspannung und die Biologie von großer Bedeutung sind. Die Untersuchung einiger Verbindungen mit langen Ketten im festen oder geschmolzenen Zustand zeigte, daß die äußere Oberfläche vollkommen geschichtet sein kann und intensive Spektren liefert, die um so deutlicher sind, je höher die Temperatur ist. Das kristalline Spektrum im flüssigen Zustand ist verschieden von dem im festen Zustand. Dieses Verfahren kann auf die Untersuchung einer großen Reihe von Oberflächenerscheinungen angewandt werden. Vortr. verweist auf das Problem der Schmierung. Die vegetabilischen und tierischen Öle zeigen eine bessere Schmierfähigkeit als die Mineralöle. —

Prof. Dr. Reichinstein, Frankfurt a. Main: *„Selektivität der Adsorption vom Standpunkt des Parallelismus zwischen der chemischen Affinität und den Adsorptionskräften."*

Vortr. nimmt an, daß ein Parallelismus zwischen den Adsorptionsvorgängen und den chemischen Verbindungen besteht, ohne daß man die ersteren mit den letzteren identifizieren muß, oder daß sie kausal zu verknüpfen sind. Man kann dann die Adsorption formal wie die chemische Verbindung behandeln und das Wernersche Problem der Selektivität der chemischen Affinität mit der nichtselektiven elektropolaren chemischen Affinität versöhnen. Vortr. geht auf die Nichtselektivität näher ein; das, was der Mediziner als eine Erhöhung der Parasitotropie und Verminderung der Organotropie bezeichnet, ist nichts anders als eine Änderung der Verhältnisbedingungen der Selektivität. Man sucht die chemische Natur eines Ausgangsstoffes so zu verändern, daß seine Heildosis möglichst klein wird und die höchst zulässige Dosis sehr groß wird. Leitendes Prinzip der Chemotherapie der bakteriellen Erkrankungen ist die Erhöhung der Selektivität des Adsorptionsvorgangs. Vortr. bespricht dies an Hand einiger Beispiele, so des Arsenophenylglycins, des Salvarsans, des „Bayer 205." Besonders eingehend behandelt er das Hydrocuprein und weist darauf hin, daß die Versuche von Morgenroth zu dem Ergebnis führten, daß die höheren Homologen des Hydrocupreins für alle von ihm untersuchten Bakterienarten in ihrer Giftwirkung stark abnehmen. Vortr. geht dann auf die Schilderung des Wernerschen Problems von der Selektivität der chemischen Affinität ein. Der Parallelismus zwischen chemischen Vorgängen und Adsorptionsvorgängen führt zur chemischen Theorie der Adsorption, die die

Traubeschen Regel mit der selektiven Adsorption versöhnt. Die Adsorptionsisotherme dieser Theorie beschreibt den Adsorptionsvorgang mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes. Die Massenwirkungskonstante stellt die selektive Konstante des Abdsorptionsvorgangs dar. Sie entspricht in der statischen Lösungstheorie der Adsorption mit spezifischen Verteilungskoeffizienten, während in der dynamischen Verdrängungstheorie dieselbe dem spezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten entspricht. —

Z. Bay und W. Steiner, Berlin: „*Über das Viellinienspektrum und Kontinuum des Wasserstoffs bei verschiedenen Anregungsbedingungen.*" (Vorgetragen von W. Steiner.)

Vortr. beschreibt eine Schwingungsentladung im Wasserstoff, die im Viellinienspektrum eine ganz ungewöhnliche Intensitätsverteilung zeigt. Besonders tritt eine gelbe Gruppe zwischen 5836 und 5761 Å hervor. Es wurde der Einfluß von Elektronenanregungsenergie, Elektronendichte und des Verhältnisses von Atomen zu Molekülen in der Entladung durch Beobachtung von H-Entladungen in der Paschenschen Hohl-Kathode und in aktiviertem Wasserstoff untersucht, und es ergab sich, daß die Eigenart der Entladung im wesentlichen durch die Elektronendichte bestimmt wird. Als Träger dieser gelben Gruppe kommen nur instabile Zwischenprodukte, möglicherweise ionisierter Natur, in Frage. Vortr. geht dann auf das kontinuierliche Wasserstoffspektrum ein. In der Schwingungsentladung, in der wegen der hohen Elektronendichte sicherlich starke elektrische Felder zwischen den verschiedenen Gebilden vorhanden sind, tritt das Kontinuum mit steigender Atomkonzentration mehr und mehr zurück. Das Verschwinden des Kontinuums bei steigender Atomkonzentration auch in Gegenwart elektrischer Felder, zusammen mit der alten Erfahrung in gewöhnlichen Entladungen, wonach hohe Molekülkonzentration das Auftreten des Kontinuums begünstigt, ist ein indirektes Argument zugunsten der Franci-Blackettschen Deutung des Spektrums. —

V. Kourbatoff, Leningrad: „*Die Natur der Assoziation der flüssigen Körper.*"

Man unterscheidet gewöhnlich die assoziierten Flüssigkeiten durch die Unterschiede der verschiedenen Konstanten von den entsprechenden Werten der normalen Flüssigkeiten. Man kann aber für die normalen Flüssigkeiten nicht die idealen Werte ermitteln. Man weiß z. B., daß die sogenannten Konstanten von Trouton, Kistiakovsky usw. bei den normalen Flüssigkeiten stark schwanken, so daß diese Unterscheidung zwischen normalen und assoziierten Flüssigkeiten hinfällig wurde. Um diese Frage zu entscheiden, hat Vortr. die Beziehung zwischen dem gesättigten Dampfdruck und der Temperatur für 200 Flüssigkeiten nach der vereinfachten Methode von Regnault zwischen 25 mm und 900 mm untersucht, ferner die Beziehung zwischen spezifischer Wärme und Temperatur vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt bei 135 Flüssigkeiten. Die Untersuchungen zeigen, daß, wenn man die für die assoziierten Flüssigkeiten charakteristischen Eigenschaften vergleicht, man keine ausgeprägten Unterschiede zwischen normalen und assoziierten Flüssigkeiten findet. Man kann eine Reihe annehmen, die von den wenigst assoziierten Flüssigkeiten (flüssiges Helium) beginnend bis zu den höchst assoziierten (geschmolzenes SiO_2 oder geschmolzener Kohlenstoff) führt. Man kann die Parallelität zwischen Zunahme der Assoziation der Flüssigkeiten und Zunahme der Reaktionsfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante durch Zunahme des inneren Drucks oder durch intramolekulare Anziehung erklären. Nach den experimentellen Ergebnissen ist der innere Druck für aliphatische Kohlenwasserstoffe 2000 bis 3000 Atmosphären, für aromatische Kohlenwasserstoffe 4000 bis 6000 Atmosphären, für Halogenkohlenwasserstoffe 3000 bis 8000 Atmosphären usw. Für Wasser kann man bei tiefen Temperaturen die Assoziationskonstante nicht berechnen. Der Ausdehnungskoeffizient ist negativ oberhalb 42°, aber man kann zeigen, daß im Maximum der Druck bei 35° nicht 75 000 Atmosphären übersteigt. Bei geschmolzenem Metall findet man für den inneren Druck Werte von 20 000 Atmosphären (für Kalium) bis 80 000 Atmosphären (für Cadmium). Der innere Druck und der Assoziationsgrad nehmen zu, wenn man zu Flüssigkeiten mit viel Ionen im Molekül übergeht. —

A. Eggerton, Cambridge: „*Der Mechanismus der Verbrennung.*"

Auf Grund einiger Untersuchungen über das Verhalten der sogenannten Antiklopfmittel konnte Vortr. die Wichtigkeit der langsamen Verbrennungsvorgänge zeigen, die vor der Entzündung eintreten. Um zu erklären, wieso so überaus kleine Mengen dieser Stoffe wirksam sein können, muß man die langsamen Verbrennungsvorgänge als Kettenreaktion annehmen. Vortr. hat gemeinsam mit seinen Mitarbeitern die Zündtemperaturen verfolgt. Die Versuche zeigten, daß die Antiklopfmittel die gleiche Wirkung hinsichtlich der Erhöhung der Zündtemperatur besitzen, wenn sie in Dampfform oder als Lösung in die zu verbrennende Flüssigkeit eingeführt werden. Da die Metalldämpfe die gleiche Wirksamkeit besitzen wie ihre organischen Metallverbindungen, so muß das Metallatom der wirksame Bestandteil sein. Nur diejenigen Stoffe können als Antiklopfmittel wirken, die in eine niedrigere Oxydationsstufe übergeführt werden können. Zu dem Beginn der Verbrennung übergehend weist Vortr. auf die Beobachtungen von Callender, Mardles und Lewis hin, wonach die Verbrennung bei einer ziemlich genau bestimmbaren Temperatur merklich wird. Die Beobachtungen des Vortr. führten ihn zu der Ansicht, daß im Gas Reaktionszentren hoher Energie gebildet werden, von welchen aus Kettenreaktionen ausgehen. Diese Reaktionszentren sind für die Einleitung der Verbrennung notwendig. Vortr. weist zum Schluß darauf hin, daß viele Verbrennungsreaktionen im ersten Stadium der Verbrennung von Luminescenzerscheinungen begleitet sind. Im späteren Stadium können die Moleküle ihre Energie hauptsächlich aus der Wärme nehmen. In dem ersten Stadium handelt es sich aber um chemische Luminescenz, die mit dem Mechanismus der Kettenreaktion zusammenhängt. —

Dr. E. W. J. Mardles, London: „*Aktive Kerne bei der Verbrennung.*"

Vortr. berichtet über Untersuchungsergebnisse bei der Verbrennung von Hexan in Luft. Diese führen zu der Ansicht, daß die Verbrennung, Phosphorescenz oder Autoxydation in Gasgemischen an der Oberfläche von Teilchen beginnt, die während der Erwärmung in einer Induktionsperiode gebildet werden und wahrscheinlich ionisiert sind. Diese Kerne wirken als Zentren der Oxydation und daher der Phosphorescenz und Selbstentzündung. Die Oxydationsveränderungen, die an den Oberflächen dieser Kerne auftreten, führen zur Bildung stark aktiver kurzlebiger organischer Peroxyde, die die Autoxydation, Phosphorescenz, Selbstentzündung und Detonation einleiten. Die weitgehende Wirkung sehr geringer Mengen negativer Katalysatoren wird erklärlich durch die Annahme, daß deren Moleküle zuerst von der Kernoberfläche Besitz ergreifen und sie gegen Oxydation widerstandsfähig machen. —

Prof. L. Rolla, Florenz: „*Temperaturionisation.*"

Vortr. konnte gemeinsam mit Piccardi die Ionisationskonstante in einfacher Weise unter Zugrundelegung der elektrischen Eigenschaften der Flammen von Salzen bestimmen. Zwischen den zwei Platinelektroden, die parallel in die Flamme eines Salzes von konstanter Zusammensetzung gebracht werden, bildet sich eine elektromotorische Kraft aus, und infolgedessen ein Strom, der von der Zahl der Elektronen und der freien Ionen in der Flamme abhängt. Man kann das Verhältnis der Ionen und Elektronen zu den neutralen Atomen bestimmen. Diese Messungen sind an einer Reihe von Salzen durchgeführt worden, so konnte unter anderem das Ionisationspotential der Elemente der seltenen Erden festgestellt werden. Das Ionisationspotential kann als Maß des elektro-positiven Charakters eines Metallatoms angenommen werden. Aus den Bestimmungen an den Oxyden von Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium schließt Vortr., daß neben den Sesquioxyden auch höhere Oxyde anzunehmen sind. Jedenfalls zeigt sich aber deutlich die basische Natur dieser Oxyde. —

J. H. Quastel: „*Über die Aktivierungstheorie zur Erklärung des Mechanismus einiger biologischer Vorgänge.*"

Für das Studium der in der lebenden Zelle auftretenden Reaktionen ist die Kenntnis des Mechanismus, durch den die vielen Aktivierungen durch heterogene Katalysatoren der Zelle eingeleitet werden, sehr wichtig. Von diesen Reaktionen sind die biologischen Oxydations- und Reduktionsvorgänge für die Erklärung der Zellvorgänge von besonderer Bedeutung. Für

die Untersuchung der biologischen Oxydation hat die Wielandsche Theorie der Aktivierung von Wasserstoff wertvolle Dienste geleistet. Thunberg fand eine große Anzahl von Substanzen, die in Gegenwart von Geweben, nicht aber in Abwesenheit von Geweben, zu Reduktionen führen können. Vortr. konnte zeigen, daß nicht nur Muskelgewebe derartige Aktivierungen herbeiführen kann, sondern daß Bakterien ebenso wirksam sind, wie eine systematische Untersuchung von unter genauen Bedingungen verwendeten Bakterien zeigte. Zur Klärung dieser Erscheinungen nimmt Vortr. an, daß die aktiven Zentren enzymatischer Natur sind. —

Dr. R. Wurmser und Shou: *„Über eine wahrscheinlich aktive Form der Glucose."*

Die labile Glucose soll sich leicht mit Phosphorsäure verbinden. Zu den Neubergschen Estern und den Lactonen von Embden. Lundsgaard und seine Mitarbeiter suchten aktive Glucoseform in Gegenwart von Isulin oder in zerkleinerten Muskelgeweben nachzuweisen. Sie verglichen auf optischem Wege das Reduktionsvermögen. Man kann auf ganz anderem Wege auf die Existenz einer aktiven Glucoseform schließen. Die Lösungen der reduzierenden Zucker in Lösungen von P_H gleich oder höher als sieben nehmen in Berührung mit einer inerten Elektrode (Quecksilber oder Platin) ein genau definiertes Potential ein, daß sich um so rascher einstellt, je höher die OH-Ionenkonzentration ist. Auf Grund der zahlreich durchgeführten Messungen kommt Vortr. zu dem Schluß, daß das aktive Glucosemolekül das Potential der Lösungen bestimmt, und daß diese aktive Glucose Enol-Charakter besitzt. —

Dr. W. Frankenburger, Ludwigshafen: *„Über die Reaktion zwischen Stickstoff und atomarem Wolfram sowie atomarem Eisen; ein Beitrag zur Frage nach der Natur der ‚aktiven Stellen' metallischer Katalysatoren."*

Metallisches Wolfram und Eisen erweisen sich als gute Katalysatoren für die Bildung von Ammoniak aus den Elementen. Alle bisherigen Versuche, molekularen Stickstoff mit diesen Metallen zur chemischen Vereinigung zu bringen, sind bisher negativ ausgefallen und sprechen anscheinend gegen die Annahme einer intermediären chemischen Bindung des Stickstoffs an diesen Metallen als Zwischenreaktion des katalytischen Prozesses. Kinetische Untersuchungen über den Zerfall des Ammoniaks an Wolfram und Eisen sprechen dafür, daß nur an einem sehr kleinen Bruchteil der Katalysator-Grenzfläche, nämlich an Stellen, die einen beträchtlichen Überschuß von freier Energie gegenüber dem Hauptteil der Oberfläche besitzen, sich die für die Katalyse wichtigen Vorgänge abspielen. Infolge der verhältnismäßig geringen Zahl solcher „aktiven Stellen" ist eine etwa auftretende Nitridbildung nicht meßbar. Es müßte aber möglich sein, sie eindeutig nachzuweisen, wenn es gelingt, das betreffende Katalysatormetall weitgehend in einen Zustand erhöhter freier Energie zu bringen, die dem der aktiven Stellen entspricht.

Vortr. berichtet nun über Versuche, die von diesem Gesichtspunkt aus im Laboratorium Mittasch in Oppau durchgeführt wurden, um die Reaktionsfähigkeit von Eisen und Wolfram in einatomigem Zustand gegenüber molekularem Stickstoff zu ermitteln, da möglicherweise die aktiven Stellen dieser Metallkatalysatoren aus einzelnen Atomen bestehen, die je nach der Herstellungsart des Katalysators in mehr oder minder großer Zahl über dem normalen Kristallgitter der Oberfläche in exponierten Stellen sitzen. Es wurden die Druckänderungen in einer Stickstoffatmosphäre von geringem Druck (etwa 0,1 mm Quecksilber) verfolgt, in welche Einzelatome von Wolfram bzw. Eisen aus elektrisch erhitzten Drähten dieser Metalle hinein verdampften. Aus diesen Versuchen ging hervor, daß atomares Wolfram sich glatt mit molekularem Stickstoff nach der Gleichung $W + N_2 = WN_2$ verbindet, wie schon J. Langmuir gezeigt hatte. Eine Reaktion zwischen atomarem Eisen und molekularem Stickstoff findet innerhalb der Genauigkeitsgrenze der angewandten Meßmethode nicht statt. Dieses Ergebnis sowie die quantitativen Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen atomarem Wolfram und molekularem Stickstoff zeigen, daß prinzipiell die Vereinigung freier Atome mit Molekülen durch Zweierstöße in der Gasphase möglich ist, und sprechen auch dafür, daß als aktive zur intermediären Nitridbildung befähigte Stellen eines Wolframkatalysators isoliert sitzende Wolframatome in Betracht kommen, während beim Eisen zur Bindung von molekularem Stickstoff das Zusammenwirken von mindestens zwei Eisenatomen notwendig ist. Dies entspricht auch den chemischen Erfahrungen insofern, als die sechs Wertigkeiten des Stickstoffmoleküls vom sechswertigen Wolfram, nicht aber vom dreiwertigen Eisenatom völlig abgesättigt werden, d. h. also, daß mindestens zwei Eisenatome sich mit einem Stickstoffmolekül verbinden müssen. Da somit längere „Lebensdauer" einer durch Zweierstöße im Gasraum primär ermöglichten Verbindung FeN_2 sehr unwahrscheinlich ist, können nur Dreierstöße zwischen Eisenatomen und einem Stickstoffmolekül zur Bildung von Fe_2N_2 führen. Bekanntlich erfolgen diese Dreierstöße aber sehr selten, so daß das Ausbleiben einer Reaktion zwischen Eisendämpfen und Stickstoffmolekülen erklärlich erscheint. In den aktiven Stellen eines Eisenkatalysators muß, falls eine intermediäre Stickstoffbindung eintritt, neben der Wirkung eines einzelnen Eisenatoms diejenige eines oder mehrerer weiterer Eisen- bzw. anderer Atome zur Geltung kommen. —

Dr. Georg Maria Schwab, Würzburg: *„Bemerkungen zur Kontaktkatalyse."*

Vortr. berichtet über Versuche, die er gemeinsam mit Erich Pietsch durchgeführt hat, um eine Erklärung für die Kontaktkatalyse zu finden. Die allgemein anwendbare Theorie der Kinetik kontaktkatalytischer Reaktionen ist die Langmuirsche von der einmolekularen Adsorptionsschicht, die dann von H. S. Taylor und seinen Mitarbeitern wesentlich durch die Einführung der Inhomogenitäten der adsorbierenden Oberflächen erweitert wurde. Die so entstandene Vorstellung einer festen Adsorption einer bestimmten Molekel in einem bestimmten Gitterpunkt der festen Oberfläche unter Verminderung der Spaltungsarbeit bestimmter Bindungen in dieser Molekel oder auch einer gemeinsamen Adsorption zweier Molekeln in einem gleichen Katalysatoratom ist vom kinetischen Standpunkt unbefriedigend. Vortr. verweist auf Versuche von Felman und Adhikari, auf Versuche, die im Laboratorium von Volmer durchgeführt wurden, über zweidimensionale Gase und die Theorie der Kontaktkatalyse sowie auf die Anschauung von Gassel über den Katalysatoreffekt von Mischkatalysatoren, die nach Ansicht des Vortr. auch bei Einstoffkatalysatoren gilt. Die von Langmuir auf kinetischem Weg abgeleitete Adsorptions-Isotherme, auf der die ganze katalytische Kinetik fußt, läßt sich in ganz gleicher Form auch thermodynamisch aus der Volmerschen Zustandsgleichung des zweidimensionalen Gases und dem zweiten Hauptsatz ableiten. Dies ermöglicht eine Vorstellung von der Katalyse, die genau wie die von der homogenen Reaktion auf einer Auswahl von aktiven Zusammenstößen der reagierenden Molekeln basiert. Die „aktiven Punkte", die durch die gefundene Inhomogenität in die Betrachtung gekommen sind, werden sinnfällig dargestellt durch irgendwelche eindimensionalen Phasengrenzlinien im Oberflächengefüge, auf die die Molekeln des adsorbierten zweidimensionalen Gases aufstoßen müssen, so daß man von einem Katalysator im Katalysator sprechen kann. Dieser Auffassung kommen kinetische Beobachtungen wie auch unsere heutigen Anschauungen über Realkristalle nach Smekal entgegen. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, ein System von Gleichungen aufzustellen, daß außer Konstanten direkt die Ausdehnung dieser aktiven Linien enthält und wahrscheinlich auch über die Überschußenergie Aussagen gestatten wird, sobald mehr Untersuchungen vorliegen. Diese neuen Annahmen gestatten eine bessere Definition und Übersichtlichkeit, die bisher fehlte. Man kann die experimentell gefundenen Zahlen scharf definierten Begriffen zuordnen. —

Prof. Jean Perrin, Paris: *„Über Aktivierung von Molekülen."*

Vortr. verweist zunächst auf die Arrheniussche Annahme von aktivierten Molekeln. Über die aktiven Zustände werden keine Hypothesen gegeben. Für die Aktivierung eines Molekels muß Energie geliefert werden, die man aus dem Licht entnehmen kann. Die Desaktivierung kann unter dieser Annahme Lichtemissionen hervorrufen, und es können Fluorescenzerscheinungen auftreten. Mit Zunahme der Konzentration spielt die Molekularinduktion eine größere Rolle. Vortr. erörterte dann die verschiedenen Theorien der Molekularinduktion.

Francis Perrin, Paris: *„Über die Desaktivierung von Molekeln."*

Vortr. zeigt einige Erscheinungen der Desaktivierung von Molekeln, so die Verminderung der Fluorescenz durch Zusatz nicht gefärbter Substanzen. Es handelt sich um eine rein physikalische Erscheinung. Verdünnt man die nicht mehr fluorescierende Lösung sehr stark, so tritt wieder Fluorescenz auf. Die Verminderung des Fluorescenzvermögens ohne chemische Reaktion zeigt, daß zwischen den fluorescierenden Molekülen und den Molekülen des zugesetzten Sulfats eine Umwandlung in kinetische Energie stattgefunden haben muß. Man kann die Erscheinung der Desaktivierung durch freie Elektronen direkt hervorrufen und kann dies zeigen durch Untersuchung der Lichtluminescenz. Die Verringerung der Fluorescenz hängt mit der Abnahme der Lebensdauer des aktiven Zustands zusammen. Wenn die Fluorescenz abnimmt, nimmt die Polarisation des Fluorescenzlichts zu, die mittlere Lebensdauer der aktivierten Moleküle ab. Diese Abnahme der Lebensdauer ist auf das Zusammenwirken der Moleküle mit den freien Elektronen zurückzuführen. In viscosen Flüssigkeiten ist der Einfluß der die Fluorescenz herabsetzenden Stoffe viel geringer, d. h. die Fluorescenz wird z. B. bei Fluorescein nicht beeinflußt, wenn man Glycerin zugefügt. Wenn die Viscosität sehr groß ist, kann keine kinetische Energie entstehen, die Annäherung der aktiven und desaktivierten Moleküle wird durch die Viscosität verhindert.

Prof. S. Pienkowski, Warschau: *„Verzögerung der Fluorescenz von Quecksilberdampf."*

Die verschiedenen Verfahren zur Messung der mittleren Lebensdauer von Atomen oder Molekülen in den verschiedenen Erregungszuständen zeigten, daß diese Lebensdauer von der Größenordnung 10^{-8} Sek. ist, andererseits konnte man in einigen Fällen feststellen, daß Atome im erregten Zustand selbst 10^{-3} Sek. nach der Erregung noch Persistenz besaßen. Die Annahme der metastabilen Zustände der Atome gestattet, einen Teil der Erscheinungen zu erklären, bei welchem sich so große Verzögerungen zeigen. Zweifellos bestehen aber zahlreiche Fälle, in denen gleichfalls beträchtliche Verzögerung auftritt. Ein derartiger Fall liegt beim Quecksilberdampf vor. Die bekannte grüne Luminescenz zeigt eine sehr lange Lebensdauer über 10^{-3} Sek. Außerdem kann man beobachten, daß diese Luminescenz nur mit einer bestimmten Verzögerung im Verhältnis zur Erregung auftritt. Diese zuerst von Wood beobachtete Verzögerung der Fluorescenz wurde von Vortr. untersucht. Die Untersuchungen deuten darauf hin, daß die erste Stufe der Erregung eine Absorption durch die Quecksilbermoleküle ist. Die Verzögerung der Fluorescenz durch atomares Quecksilber ist viel geringer als bei molekularem. Die beobachtete Verzögerung der grünen Fluorescenz des Quecksilberdampfes deutet darauf hin, daß die Erscheinung durch die Bildung einer besonderen Modifikation des Moleküls hervorgerufen wird, das imstande ist, durch direkte optische Erregung zu fluorescieren.

Rheinische Gesellschaft für Geschichte der Naturwissenschaft, Medizin und Technik.

Vorsitzender Paul Diergart, Bonn.

115. Sitzung im Vortragssaal der I. G. Farbenindustrie zu Leverkusen, 26. November 1928.

Julius Ruska, Berlin: *„Aufgaben der Chemiegeschichte."*

Vortr. ging von Erinnerungen seiner Heidelberger Studentenzeit aus und berichtete, daß ihn nicht der Ruhm von Moritz Cantor und Hermann Kopp zur Geschichte der Mathematik und der Naturwissenschaften geführt habe, sondern der Gegensatz zwischen der kirchlichen und der philosophisch-naturwissenschaftlichen Weltanschauung. Der Einblick in die Gedankenwelt des Nik. Copernicus, vermittelt durch das zweibändige Werk von L. Prowe (Berlin 1883 und 1884), wurde zum aufrüttelnden Erlebnis, die Beschäftigung mit Johs. Kepler führte zur ersten geschichtlichen Arbeit. — Gewiß ist nicht zu erwarten, daß jeder sich forschend auf dem Gebiete der Geschichte seiner Fachwissenschaft betätigt, wohl aber, daß er den Wert und die Notwendigkeit geschichtlicher Forschung anerkennt, daß er den Naturwissenschaften dasselbe Recht auf ihre Geschichte zugesteht wie jeder anderen Schöpfung der Kultur. Wie die Wissenschaften selbst eine unendliche Aufgabe darstellen, so auch ihre Geschichte. Keine Darstellung der Chemiegeschichte kann sich unabhängig machen von den jeweils zugänglichen Quellen und von dem allgemeinen Geist der Zeit. Dies zeigte der Vortr., indem er die seit 1779 erschienenen zusammenfassenden Werke über die Geschichte der Chemie einer kritischen Durchsicht unterzog: zunächst die Abhandlungen Torbern Bergmans, dann Joh. Friedr. Gmelins Geschichte der Chemie und K. Chr. Schmieders Geschichte der Alchemie, weiterhin I. Ch. Ferdinand Hoefers Geschichtswerk und Hermann Kopps umfassende Arbeiten. Gerade am Lebenswerk Kopps kann man beobachten, wie groß die Fortschritte in den 40 Jahren zwischen 1846, dem Erscheinungsjahr des letzten Bandes seiner Chemiegeschichte, und 1886, dem Jahr seiner Geschichte der Alchemie, auf allen Gebieten der geschichtlichen und philologischen Wissenschaften gewesen sind, und wie diese auf die vertiefte Erkenntnis der Zusammenhänge und auf die Beseitigung von falschen Vorstellungen eingewirkt haben.

Nach Kopps Tode ging die Führung in der Chemiegeschichte durch Marcellin Berthelot auf Frankreich über. Er war der erste, der griechische, syrische, arabische und lateinische Quellenschriften herausgab und dadurch die Geschichte der älteren Chemie auf festen Boden zu stellen versucht hat. Nur sind die Ausgaben wenig zuverlässig, und gegenüber dem ungeheuren Umfang der arabischen und lateinischen Literatur ist das Geleistete lediglich ein erster Anfang. Auch in E. O. v. Lippmanns großem und gelehrtem Werk über „Entstehung und Ausbreitung der Alchemie" (Berlin 1919, 742 Seiten) tritt das noch deutlich zutage. Es bedarf weit umfassenderer Herausgeber- und Forscherarbeit, um die Chemiegeschichte auf eine Höhe zu heben, welche die Geschichte der Kunst, der Philosophie usw. längst einnimmt. Besonders ist jetzt Zusammenarbeit von Chemikern und Philologen im weitesten Sinne notwendig, eine alte Forderung, wenn die großen noch zu lösenden Aufgaben bewältigt werden sollen. Diese sind einmal eine allgemeine Geschichte der chemischen Technik von der ältesten vorgeschichtlichen Zeit bis zur Gegenwart, mindestens bis zum Ausgang des Mittelalters. Zum anderen eine quellenmäßige Geschichte der chemischen Theorien, von den Anfängen der Alchemie bis zu ihrer Überwindung durch die neuere Chemie. Und endlich eine Geschichte der neuesten Entwicklung der Chemie, von der Zeit an, wo Kopp seine Darstellung abgeschlossen hat. Für die quellenmäßige Geschichte der chemischen Theorien sind Sonderarbeiten im Staatlichen Forschungsinstitut für Geschichte der Naturwissenschaften in Berlin, aber noch umfassendere Vorarbeiten im Auslande im Gange. Es wäre dringend nötig, daß man ihnen auch in Deutschland mehr Teilnahme entgegenbrächte als bisher. Auch die beiden anderen Aufgaben müssen bewältigt werden können, wenn man die Opfer nicht scheut, die nun einmal jeder wissenschaftlichen Unternehmung gebracht werden müssen, die sich aber hernach in mehrfacher Hinsicht meist recht lohnen. —

116. Sitzung in Düsseldorf, 28. November 1928.

Paul Diergart, Bonn: *„Das aes caldarium in Plinius' N. H. Lib. 34, 94 (20), Edidit Mayhoff."*

Das aes regulare der im Lichtbild vorgeführten Stelle ist ein schmied- und hämmerbares Stabkupfer, das aes coronarium ein dünnes Kupferblech für die Schauspielerkränze, daher sein Name. Und das aes caldarium ist ein nicht hämmerbares Kupfer, das nur gegossen wird und viele störende Fremdstoffe noch enthält. Es dürfte wohl die erste Rohkupferschmelze der Erze gewesen sein, das mehrfach geschmolzen schließlich die Masse ergab, aus der das schmiedbare Stabkupfer bereitet wurde. Die Namengebung „Eßgeräte aus caldarischem Erze" um 1812 hat also auf einer gänzlichen technischen Verkennung der Stelle bei Plinius beruht, die grammatisch und inhaltlich lückenhaft und nicht in allen Punkten unbedenklich ist. —

Heinrich Fincke, Köln: *„Der Begriff „Nahrungs- und Genußmittel" in der Literatur des 19. und 20. Jahrhunderts."*

Die Anforderungen an den wesentlichen Arbeitsstoff des Nahrungsmittelchemikers, bisher durch das „Gesetz betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln

und Gebrauchsgegenständen" von 1879 geregelt, sind durch das Lebensmittelgesetz — Gesetz über den Verkehr mit Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen — von 1927 neu festgelegt worden. Nachdem damit die älteste, schon im 17. Jahrhundert gebräuchliche, umfassende Bezeichnung „Lebensmittel" wieder aufgenommen ist, wird zugleich der Sammelbegriff „Nahrungs- und Genußmittel" zurückgedrängt, wie man schon im Schrifttum der letzten Jahre feststellen kann. Während „Nahrungsmittel" ein schon Anfang des 18. Jahrhunderts nachweisbares Wort ist — das Wort „Mittel" im vorliegenden Sinne kommt vor dem 17. Jahrhundert nicht vor —, wird das Wort „Genußmittel" erst zwischen 1850 und 1860 (durch Rochleder, Tiedemann, v. Bibra) und der Begriff „Nahrungs- und Genußmittel" seit 1860 (durch E. Reich) gebräuchlicher. Entgegen der heutigen Bedeutung, die das Wort „Genuß" hier hauptsächlich im Sinne eines Lustgefühles auffaßt, war der ursprünglichere Sinn des Wortteils „Genuß" in „Genußmittel" der der Einverleibung eines Stoffes, der nicht Nahrung ist. Während der Vortr. das Wort „Genußmittel" allein nicht vor 1852 nachweisen konnte, fand er die Bezeichnung „Nahrungs- und Genußmittel" schon bei J. H. Becker, Versuch einer Literatur und Geschichte der Nahrungsmittelkunde, Bd. I, Stendal 1811, S. 513, im Texte einer nebensächlichen Fußnote; von 1811 bis 1852 war vom Wort „Genußmittel" und von 1811 bis 1860 von der Bezeichnung „Nahrungs- und Genußmittel" in all den Werken, die über diese Dinge handeln, kein Gebrauch gemacht.

Seit Erlaß des Nahrungsmittelgesetzes 1879 hat das im gleichen Jahr zuerst erschienene Werk von J. König, „Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel", von dem man im nächsten Jahre sagen kann, daß es einem 50jährigen Zeitraum nahrungsmittelchemischer Forschung Ausdruck gegeben hat, zusammen mit vielen anderen, weniger umfangreichen Werken und mehreren Zeitschriften für die Verbreitung und Aufrechterhaltung der Bezeichnung „Nahrungs- und Genußmittel" gesorgt; diese wird nunmehr im Gegensatz zu den darin enthaltenen beiden Einzelbegriffen allmählich verschwinden und durch die alte Bezeichnung „Lebensmittel" ersetzt werden.

Der Vortrag wird ausführlich in der „Ztschr. Unters. Lebensmittel" erscheinen. —

117. Sitzung in Bonn im Institut für Pflanzenkrankheiten der Landwirtschaftlichen Hochschule, 30. November 1928.

Ernst Schaffnit, Bonn: „*Die Pflanzenpathologie im Altertum, im Mittelalter und in der Neuzeit, unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in Deutschland.*"

Seit Bestehen höherer Pflanzen hat es wohl schon Erreger von Pflanzenkrankheiten gegeben. Im Alten Testament ist die Rede von Rost, Brand und Mehltau des Getreides, bei Aristoteles und Theophrast unter anderem von Erregern von Fruchtfäulen an Feigen usw., auch von den Rostpilzen selbst. Der Satz des Plinius, man solle das Getreide so zeitig zur Reife bringen, ehe eine Rostepidemie ausbreche, hat grundsätzlich heute noch eine gewisse Gültigkeit. Auch abergläubische und mystische Vorstellungen (das Rostschutz-Götterpaar Robigus und Robigo) sind im Altertum vorhanden. Aus dem Mittelalter ist nichts Wesentliches bekannt bis zu den Werken von Colerus („Ökonomia" 1600), von P. Lauremberg („Horticultura") und H. Hesse („Neue Gartenlust" 1690), die astrologisch-abergläubisch gerichtet sind. Die erste gesetzlich praktische Maßnahme für Pflanzenschutz ist wohl 1660 in Rouen in Frankreich erfolgt mit der Vernichtung aller Berberitzenpflanzen als vermutete Ursache der Rostkrankheiten. Im 18. Jahrhundert sucht man anschließend an die Linnésche Systematik der Pflanzen eine Systematik ihrer Krankheiten zu finden. Darüber liegen Arbeiten von Jos. Pitton de Tournefort 1705 und Eysfahrt 1723 vor. Der Däne Fabricius hält schon 1774 die Pilze in den Geweben für selbständige Organismen, während I. B. Zallinger 1779 an der Auffassung der Entstehung von Pilzen aus dem kranken Gewebe der Wirtspflanze festhält. Andere Schriften behandeln die Phytopathologie im allgemeinen und die Baumkrankheiten, oder sie sind mehr philosophisch als praktisch eingestellt. Es folgt eine Periode der Forschung auf mehr wissenschaftlicher Grundlage, die vor allem durch den Wiener Botaniker F. I. A. N. Unger und F. I. F. Meyen in Berlin vertreten wird, wenngleich diese die Entstehung von Organismen im kranken Pflanzengewebe noch als Folgeerscheinung, nicht als Ursache der Krankheiten erkennen[1]). Dies wird erst anders unter dem Einfluß der Arbeiten von Darwin, Küchenmeister und Pasteur nach den Studien mehrerer bedeutender Pilzforscher, besonders des Freiburger Botanikers A. de Bary 1853, 1861 usw. Der erste, der die gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse für die landwirtschaftliche Praxis ausnutzt, ist Julius Kühn in Halle. In Dänemark wirkt im 19. Jahrhundert A. S. Oersted und in England der Theologe und Pilzforscher M. I. Berkeley. Die optische und mechanische Vervollkommnung unseres heutigen Mikroskops im 19. Jahrhundert hat dann die ausgedehntere Anwendung durch die Forschung zur Folge. Die gefürchtete Blattfallkrankheit im Weinbau wird durch die sogenannte Bordeauxbrühe (Kupfervitriol mit Kalk) bekämpft. (Um 1889 Millardet in Bordeaux, Schüler von de Bary.) Die chemische Industrie, besonders die I. G. Farbenindustrie A.-G., hat wertvolle Bekämpfungsmittel hervorgebracht und praktische Neuerungen geschaffen. Ein sehr produktiver Mykologe zur Ätiologie der Krankheiten ist Brefeld aus Telgte bei Münster, zuletzt an der Universität in Münster (1839 bis 1925), dessen tragischer Lebenslauf angedeutet wird, ein Forscher, der bisher aber in keiner botanischen Zeitschrift einen Nachruf erfahren hat. In Amerika setzt die Entwicklung seit de Barys Zeit mit P. L. Scribner und E. Smith ein und ist geradezu mit Windeseile zu ihrer heutigen Höhe geführt worden. In der forstlichen Phytopathologie ist der Braunschweiger Hartig (geb. 1839), zuletzt an der Münchener Universität, mit Lehrbüchern über Baumkrankheiten und Arbeiten über Holzzersetzungserscheinungen besonders hervorgetreten. Es werden dann noch die Verdienste des Berliner Botanikers Frank (1839 bis 1900), des dänischen Mykologen E. Rostrup (gest. 1907), des russischen de-Bary-Schülers M. St. Woronin, des Holländers Ritzema Bos, des Pariser Botanikers Ed. Prillieux, des Engländers Marshall-Ward in Cambridge (Kaffeekrankheiten) und der deutschen Forscher Sorauer, v. Kirchner, Aderhold und Hiltner näher dargelegt. Das Wirken der noch lebenden Phytopathologen ist in späterer Zeit zu würdigen. Eine Übersicht über die Forschungs- und Ausbildungsstätten sowie über die Organisation der Pflanzenschutzstellen in Deutschland bildet den Schluß, und ihre Aufgabe wird es sein, zu forschen und die Ergebnisse für Landwirtschaft, Obst-, Garten- und Weinbau auszunutzen, um den uns alljährlich durch pflanzliche und tierische Schädlinge erwachsenden und in die Millionen gehenden Ernteausfällen nach Möglichkeit vorzubeugen.

Deutsche Kinotechnische Gesellschaft.

Berlin, 8. November 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr. E. Lehmann, Berlin.

Dr. L. Busch, Berlin: „*Kodacolor-Film.*"

Das Verfahren zeichnet sich im Gegensatz zu den bis jetzt ganz allgemein bekannten Verfahren durch große Einfachheit aus und eignet sich für Amateur-Kinematographie. Die grundlegenden Patente stammen von Berthon. Das Prinzip beruht kurz darauf, daß in das Objektiv eine dreiteilige Farbenblende eingeschaltet wird und daß auf der Celluloidseite des Filmes mikroskopisch feine linsenähnliche Elemente eingeprägt sind, die so berechnet sind, daß sie gleichsam das Abbild des in drei farbige Teile zerlegten Objektivs nochmals auf die Schicht photographieren und so eine Zerlegung des Bildes in eine Unzahl kleiner Einzelbilder, man möchte sagen Farbenpunkte, bewirken. Der Film wird nach einem speziellen Verfahren umgekehrt und nachher durch einen Projektor vorgeführt, dessen optisches System mit dem des Aufnahmeapparates identisch ist. Dadurch erfolgt dann auf additivem Wege wieder die Zusammensetzung der einzelnen Farbenpunkte zu einem farbigen Gesamtbild. —

Prof. Dr. Goldberg, Dresden: „*Schmalfilmaufnahme.*"

Vortr. führt eine Zusammenstellung von Amateur-Filmaufnahme-Apparaten vor, die die ganze Entwicklung des Gebietes in der ganzen Zeit seines Bestehens von dem ältesten bis zu dem neuesten Modell zeigten.

[1]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 328 [1928]. Prévost 1807 (Kupfertherapie).

RUNDSCHAU

Ergebnis des Preisausschreibens über einen Apparat zur Schnellbestimmung des Wassergehaltes von Braunkohle. Zu dem vom Deutschen Braunkohlen-Industrie-Verein, Halle a. d. Saale, gemeinsam mit dem Ostelbischen Braunkohlen-Syndikat, Berlin, dem Mitteldeutschen Braunkohlen-Syndikat, Leipzig, und dem Rheinischen Braunkohlen-Syndikat, Köln, erlassenen Preisausschreiben über ein Verfahren zur Schnellbestimmung des Wassergehalts von Braunkohle, dessen Bedingungen in der Ztschr. angew. Chem. 41, Heft 21, Seite *10* des Anzeigenteils [1928] bekanntgegeben worden sind, waren insgesamt 57 Bewerbungen eingegangen. Aus dieser Zahl wurden 9 Bewerbungen in die engere Wahl genommen und am 10. Dezember im Physikalischen Institut der Bergakademie Clausthal von den betr. Bewerbern in Gegenwart des Prüfungsausschusses praktisch vorgeführt. Auf Grund des Ergebnisses dieser praktischen Durchprobung hat der Prüfungsausschuß am 11. Dezember folgende Preise zuerkannt:

1. 2000,— RM. dem Frankfurter Forschungsinstitut für Getreidechemie G. m. b. H., Frankfurt a. Main, für seine unter dem Kennwort „Deka" eingereichte Bewerbung.

2. 2000,— RM. Bergwerksdirektor Trauthwein, Grube Henriette, N.-L., für seine unter dem Kennwort „Brikettmeistersfreude" eingereichte Bewerbung.

3. 1000,— RM. Dr. Kubierschky, Eisenach, für seine unter dem Kennwort „Suchet, so werdet ihr finden" eingereichte Bewerbung.

4. 500,— RM. Dr. Müller, Böhlen, für seine unter dem Kennwort „Durch Titration" eingereichte Bewerbung.

5. 500,— RM. Priv.-Doz. Dr. Fischbeck und Dr. Einecke, Tübingen, für ihre unter dem Kennwort „Kaltextraktion" eingereichte Bewerbung. (115)

Abteilung für Forstzoologie und Schädlingbekämpfung. An der Universität Gießen ist unter Leitung von Prof. Dingler (Zoologie) eine „Abteilung für Forstzoologie und Schädlingsbekämpfung im Rahmen des Forstinstituts der Universität ins Leben gerufen worden. Die Einrichtung dient der Erforschung und Bekämpfung tierischer Schädlinge sowie der Beratung und Begutachtung in Schädlingsangelegenheiten. (Apoth.-Ztg. 43, 1482 [1928].) (114)

Forstliche Hochschule Hannoverisch-Münden. Das vor einiger Zeit durch einen erheblichen Brand betroffene, im alten Welfenschlosse gelegene Chemische Institut der Forstlichen Hochschule soll nunmehr durch einen Neubau, für den fiskalisches Gelände neben dem Botanischen Garten zur Verfügung steht, ersetzt werden. (112)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Prof. Dr. S. Ruhemann, Berlin, feierte am 4. Januar seinen 70. Geburtstag. —

Ernannt wurden: Studienrat Dr. F. Jüttner, Priv.-Doz. für technische Physik, Breslau, zum nichtbeamteten a. o. Professor. — Dr. phil. et med. J. Kapfhammer, Priv.-Doz. für Physiologie an der Universität Leipzig, zum o. Prof. für physiologische Chemie an der Universität Freiburg. — Dr. R. Mecke (Physik) und Dr. H. Rheinboldt (Chemie), Priv.-Dozenten in der philosophischen Fakultät der Universität Bonn, zu nichtbeamteten a. o. Professoren. — S. S. Rund, Inhaber der Chem. Rohmaterialien-Gesellschaft S. Rund & Co. m. b. H., Berlin, zum Generalkonsul von Panama.

Dr. H. Lenk, o. Prof. für Mineralogie und Geologie, Erlangen, ist der Titel und Rang eines Geh.-Rates verliehen worden.

Prof. J. Franck, Göttingen, wurde die durch den Tod von Prof. W. Wien erledigte o. Professur für Experimental-Physik in München angeboten.

Dr. Backhaus, Priv.-Doz. in der philosophischen Fakultät der Universität Greifswald, ist ein Lehrauftrag zur Vertretung der angewandten Physik erteilt worden.

Dr.-Ing. U. Dehlinger, Assistent am Röntgenlaboratorium der Technischen Hochschule Stuttgart, ist die Lehrberechtigung für angewandte Physik in der Abteilung für Allgemeine Wissenschaften erteilt worden.

Gestorben sind: Chemiker Dr. H. Buchholtz, Prokurist und Betriebsleiter der Allgemeinen Deutschen Metallwerk G. m. b. H., Berlin-Oberschöneweide. — Kommerzienrat R. Klinger, Gründer und Seniorchef der Firmen Richard Klinger G. m. b. H., Gumpoldskirchen, und Richard Klinger A.-G., Berlin-Tempelhof, Hersteller der Klingerit-Dichtungsplatten, am 15. Dezember in Gumpoldskirchen.

Ausland. Gestorben: Dr. W. Wiechowski, o. Prof. der Pharmakologie an der Deutschen Universität Prag, am 19. Dezember, im Alter von 55 Jahren, in Baden bei Wien.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Von Karl Jellinek. 2. Band. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1928. Geh. 88,— RM., geb. 92,— RM.

In überraschend schneller Folge schreitet das große Werk fort, dessen ersten Band wir kürzlich hier besprachen. Dieser zweite Band ist ausgefüllt durch die Lehre vom festen Aggregatzustand und den verdünnten Lösungen. Nach einer elementaren Darstellung der Kristallographie werden die Zustandsgrößen des Festkörpers in empirischer und experimenteller Hinsicht behandelt, sowie seine Umwandlungen beim Schmelzen und Sublimieren. Danach folgt die thermodynamische und kinetische Behandlung. Dieser Teil versucht, der raschen Entwicklung modernerer Auffassungen so schnell wie möglich zu folgen. Bei aller Anerkennung der gewaltigen Leistung in der Verarbeitung des Materials macht sich hier besonders geltend, was wir schon früher vermuteten, nämlich die Unmöglichkeit für den einzelnen, Schritt zu halten. Das ist äußerlich darin bemerkbar, daß die Disposition unscharf wird, indem z. B. Nachträge für Gase und Flüssigkeiten nötig werden, und zusammengehörige Dinge an getrennten Orten erscheinen; innerlich zeigt es sich darin, daß Wichtiges und Unwichtiges in gleicher Breite dargestellt wird. Sieht man aber von diesen kleinen Anständen ab, so bleibt eine Zusammenstellung einer großen Menge wertvollen Materials übrig, wie sie in dieser Ausführlichkeit bisher noch nicht vorlag. Es ist ja überhaupt eine Eigenart dieses Lehrbuches (etwa im Gegensatz zu den neuen Handbüchern), möglichst vollständige Ableitungen zu liefern. In diesem Abschnitt des Werkes wird nun in dieser Hinsicht fast zu viel des Guten getan; durch öftere Hinweise auf Früheres ließe sich manches wesentlich vereinfachen, wodurch an Übersichtlichkeit gewonnen würde. Die Darstellung schließt sich meistens eng an die Originalarbeiten an, wobei sie gelegentliche Schwierigkeiten in diesen mit Geschick zu umgehen weiß. Auch darin ist der Charakter des Lehrbuches gewahrt; für den Forschenden freilich verbleibt damit manche Lücke, indem gerade das Problematische etwas unterdrückt wird. Auf gelegentliche kleine Irrtümer einzugehen, würde hier zu weit führen.

Die letzten Kapitel dieses Abschnitts behandeln die Theorien der Aggregatzustandsänderungen und ihrer Geschwindigkeiten in wechselnd thermodynamischer oder kinetisch-statistischer Behandlungsweise. Auch hier ist viel Literatur der neuesten Zeit berücksichtigt, die wohl bisher kaum einheitlich zusammengestellt war.

Das anschließende zweite Buch behandelt die Lehre von den verdünnten Lösungen. Hier befinden wir uns im wesentlichen auf dem klassischen Gebiet der physikalischen Chemie, dessen Darstellung sich auf gute Vorbilder stützen kann. Trotzdem sind auch hier neuere Gesichtspunkte mit Geschick eingefügt, so etwas problematischere Angelegenheiten des osmotischen Drucks, der Nullpunktsentropie und ähnliches.

Alles in allem ist die Fülle des Stoffes in diesem Bande fast erdrückend. Wenn man sich erst mit seiner Einteilung vertraut gemacht hat, dann bietet dieses Lehrbuch — neben seinem Lehrhaften — eine sehr wertvolle Übersicht über ein großes Gebiet und seine recht verstreute Literatur. Auch dem Chemiker kann es empfohlen werden. *Bennewitz.* [BB. 23.]

Atomstruktur und Atombindung. Von J. Stark. Verlag A. Seydel, Berlin 1928. Brosch. 9,— RM.

Der Verfasser dieser Schrift stellt den Referenten vor eine schwierige Aufgabe. Einerseits verdankt die Physik dem Autor die Entdeckung einiger absolut grundlegender Erkenntnisse und Methoden, deren Studium für die Entwicklung unseres Wissens um die Atomphysik geradezu unentbehrlich geworden ist. Andrerseits unterliegt es keinem Zweifel, daß die Mehrheit der beteiligten Forscher den Interpretationen dieses Buches ablehnend gegenüberstehen wird, wie der Verfasser selber vermutet. Der hier zutage tretende Zwiespalt ist tieferer Art, aber wohl so alt wie die Forschung selber.

Dem angeblich rein spekulativen Vorgehen der modernen Theorien der Atomstruktur (Bohr, Heisenberg, Schrödinger) stellt der Autor eine angeblich rein empirische Methode gegenüber. Sein Atombild will nicht weiter gehen, als es die experimentellen Erfahrungen gerade benötigen; alles „Dogmatische" soll unterbleiben. Hierin liegt eine Täuschung; einmal stützt sich die sog. spekulative Methode in stärkstem Maße auf das Experiment, und zum andern kann auch der Autor ohne Dogmen nicht auskommen, z. B. Maxwellsche Theorie und Lichtquantenhypothese. So ist wohl der tatsächliche Gegensatz ein anderer: einem begrifflich kaum zu erfassenden Formalismus soll ein der Vorstellung zugängliches Bild gegenübergestellt werden, selbst auf die Gefahr hin, daß dieses Bild unzutreffend ist. Das zweifellos Richtige dieser Auffassung liegt in der heuristischen Kraft des Bildes, soweit es solche besitzt; falsch ist es aber, wenn dieses Bild in Widerspruch zu unserm sonstigen Wissen gerät. Zu letzterem zähle ich die Verwendung eines „statischen" Modells, das sich nach unserer Vorstellung als unmöglich erweist. (Übrigens hatte der Autor schon früher ein Modell beschrieben, das sich von dem neuen erheblich unterscheidet.) Dieses Modell wird nun durch das ganze periodische System geführt, wobei die chemischen Valenzen und das spektrale Verhalten richtungsweisend sind. Hierbei drängt sich die Frage auf: verdankt der Verfasser nicht viele seiner Ideen dem Vorgange Bohrs, den er so völlig ablehnt? Der zweite Teil befaßt sich mit der bildmäßigen Ergreifung der Atom- und Molekülbildungen; ein Problem, das gerade heute von der Gegenseite recht gefördert ist. Wenn letztere zu der Ansicht gekommen ist, daß die Darstellung der Bindungen durch den Chemiker den Tatsachen ziemlich gerecht wird, so mag der Autor in diesem Triumph des „Bildes" einen Beweis seiner Einstellung sehen. Überhaupt, man mag dazu stehen, wie man will: wenn es gelingt, aus dem hier entworfenen Bilde neue, bisher noch unbekannte Tatsachen zu folgern, so hat es — genau wie alle andern vergänglichen Bilder — seine Existenzberechtigung erwiesen. Darauf wollen wir warten.

Bennewitz. [BB. 105.]

Astrologie, Alchemie, Mystik. Ein Beitrag zur Geschichte der Naturwissenschaften. Von Franz Strunz. Otto Wilhelm Barth Verlag G. m. b. H., München-Planegg 1928.

Wohl der weitaus größte Teil der Chemiker von heute ist nicht willens oder nicht in der Lage, sich mit der frühen Geschichte der Chemie eingehender zu befassen. Und selbst diejenigen, die — aus Neugierde, aus Ablenkungsbedürfnis oder aus irgendeinem inneren Zwange heraus — ein chemiegeschichtliches Buch zur Hand nehmen, resignieren meistens bei dem Versuch, sich innerlich mit dem Problem der Alchemie auseinanderzusetzen. Das Durchschnittsurteil über die alchemistische Kindheitsepoche unserer Wissenschaft lautet etwa so, daß die Alchemisten teils verworrene Köpfe, teils Betrüger waren, und daß Zufallserfindungen, wie die des Porzellans, die bemerkenswertesten Leistungen unserer Berufsvorfahren gewesen sind. Dieser beklagenswerte Mangel an Verständnis beruht zum großen Teil darauf, daß es bisher an einer leicht lesbaren literarischen Darstellung der alchemistischen Periode gefehlt hat. Wir besitzen zwar die immer noch wertvollen Bücher von Kopp, Schmieder und anderen älteren Autoren, sowie E. O. von Lippmanns grundlegendes Werk über „Entstehung und Ausbreitung der Alchemie"; aber diese Bücher setzen schon das Vorhandensein eines gewissen Maßes von chemiehistorischem Interesse voraus und sind zu sehr „Fachliteratur", um das mehr naive Interesse derjenigen Leser befriedigen zu können, denen es weniger auf fachkritische Auseinandersetzung als auf einen allgemeineren, inneren Kontakt mit der Problemwelt der Alchemie ankommt. Das neue Buch von F. Strunz füllt hier eine viel empfundene Lücke aus. Ohne daß es auf kritische, auf Quellenstudium gegründete Durchdringung des schwierigen Stoffes verzichtet, vermittelt es uns fast mühelos ein schönes abgerundetes Bild der Geschichte der alchemistischen Weltanschauung, dieses „tragischen Irrtums" des menschlichen Geistes. Es beschränkt sich nicht darauf, uns die Alchemie als solche, als Vorläuferin der Chemie näherzubringen, sondern es zeigt sie in ihrem ideengeschichtlichen Zusammenhang mit Religion und Mystik. Sie ist, wie Strunz überzeugend zeigt, in diesem Zusammenhang aufs engste verknüpft mit der Astrologie: „empirische Astrologie und Alchemie sind Praxis und Technik gewordene Mystik", sie sind „Elementargedanken der Menschheit". Diese allgemeinmenschlich interessierenden Ursprünge und Zusammenhänge bringt uns Strunz in seinem Buch meisterhaft zum Bewußtsein; er weist sie nac bei den verschiedensten Völkern und Zeiten, für China, Griechentum, Hellenismus und Mittelalter, bei allen großen Männern in der Geschichte der Naturwissenschaften, die in ihrer Brust Mythos und Ratio vereinten. Die Lektüre dieses Buches wird auch deshalb zum Genuß, weil die formvollendete Sprache des Autors aufs glücklichste der Eigenart des zu behandelnden Stoffes angepaßt ist. Man möchte diesem Buch von Strunz als Leitmotiv die Worte Hofmannsthals voransetzen, des Dichters, an den sein Stil manchmal rinnert:

„Verworrenes beherrschend binden
Und Wege noch im Ewig-Dunkeln finden . . ."

G. Bugge. [BB. 142.]

Chemische und mikrochemische Untersuchungsmethoden. Von Dr. C. E. Schuntermann. Mit Geleitwort von Prof. Dr. Bittorff, Breslau. VIII u. 176 S. Oktav. Verlag der Ärztlichen Rundschau Otto Gmelin, München 1928. 5,— M., geb. 6,50 M.

Diese Schrift ist von dem Verfasser für den praktischen Arzt bestimmt. Aber von den mitgeteilten Methoden wird auch der beste Praktiker nur einen ganz kleinen Bruchteil ausführen. Er kann nichts Besseres tun, als sich auf qualitative Reaktionen und ganz wenige einfache quantitative Bestimmungen zu beschränken. Diese Methoden findet er in jedem diagnostischen Leitfaden. Für quantitative Bestimmungen (um aus jedem Kapital nur etwas zu erwähnen) von Kreatinin oder Sulfat im Harn, Lipase im Mageninhalt, Fett in den Faeces, Cholesterin oder Ca im Blut, für die Ausführung der Kolloidreaktionen des Liquor cerebrospinalis und für die pH-Messung fehlt ihm Ausbildung, Apparatur und Zeit.

Was der Arzt wissen muß, sind die Indikationen für diese Untersuchungen. Er muß die Technik der Entnahme und der vorbereitenden Konservierung des Materials kennen, und er muß verstehen, die Resultate kritisch zu verwerten. Von all dem bringt die kleine Schrift nichts. *L. Lichtwitz.* [BB. 210.]

Gesammelte Abhandlungen. Von Prof. Dr. F. Kehrmann. Band V. 321 S. m. 53 Abbildungen. Georg Thieme, Leipzig. 1928. Geh. 30,— M.

Dieser letzte Band enthält drei Abteilungen, in der ersten Untersuchungen über komplexe Säuren, Arbeiten über basische Eigenschaften des Kohlenstoffes und über Oxoniumverbindungen, in der zweiten neuere Untersuchungen über Chinonimidfarbstoffe und in der dritten 22 Arbeiten verschiedenen Inhaltes. In den fünf Bänden ist somit der Abdruck der Arbeiten Kehrmanns aus den Jahren 1886—1927 enthalten.

Der Verfasser wirft in einem Schlußwort einen Rückblick auf sein Lebenswerk, wie es in seinen Abhandlungen niedergelegt ist. Es seien, so sagt er, drei grundlegende Tatsachen gefunden worden, hinter denen alle seine übrigen Arbeiten zurücktreten, einmal die Entdeckung des Einflusses (1887), welchen die Substitution auf den Verlauf chemischer Umsetzungen haben kann — insbesondere bei Substitution in o-Stellung zu dem die Umsetzung bewirkenden Molekülrest —, des weiteren die Ergebnisse der Arbeiten über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs und endlich die Entdeckung (1901) der Carboniumsalze. *F. Mayer.* [BB. 260.]

Mechanochemistry and the colloid mill, including the practical applications of fine dispersion. Von Pierce M. Travis. 191 Seiten. The Chemical Catalog Company, Inc., New York 1928. 4,— Dollar

Dieses Buch ist eine für den Praktiker geschriebene Einführung in die Wissenschaft von der Dispergierung durch mechanische Mittel. Es verfolgt das Ziel, die technische Anwendung der mechanischen Dispergierung durch Darstellung ihrer theoretischen Grundlagen zu fördern. Dementsprechend ist die reichliche Hälfte des Buches einer sehr elementaren Darstellung einiger Teile der Kolloidchemie gewidmet, in der namentlich Erscheinungen, die für die Stabilität disperser Phasen von Bedeutung sind, Besprechung finden, wie Adsorption, elektrische Ladung, Ausbildung elektrischer Doppelschichten, Wirkung der Schutzkolloide usw. Insoweit enthält das Buch also nichts, was dem deutschen Leser nicht auch in unseren bekannten kolloidchemischen Einführungen in einer für jeden Grad wissenschaftlicher Vorbildung geeigneten Darstellungsweise geboten wird. Wertvoller dürfte für den deutschen technischen Chemiker der zweite Teil des Buches sein, der von den Methoden der Emulgierung und Dispergierung und von der Kolloidmühle und ihren Anwendungen handelt (von welcher Verf. übrigens hervorhebt, daß sie weder imstande noch dazu bestimmt sei, kompakte Materie wirklich bis zu kolloiden Dimensionen zu zermahlen). Die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten dieses Gerätes, das sowohl zur Herstellung und Homogenisierung von Farben, Lacken, pharmazeutischen Präparaten, Produkten der Lebensmittelindustrie usw. als auch zur Durchführung von Extraktionen und chemischen Umsetzungen an Grenzflächen empfohlen wird, sind nach den Ausführungen des Verfassers von der amerikanischen Industrie schon vielfach erkannt und durch Anwendung verschiedenartiger Typen solcher „Mühlen" in der Praxis ausgenutzt worden. *H. Ulich.* [BB. 222.]

Ernährungsverhältnisse, Anbau, Düngung und Krankheiten der Zuckerrübe. Mitteilungen der Anhaltischen Versuchsstation Bernburg von Prof. Krüger und Prof. Wimmer. Sonderheft der Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie 1927.

Vor kurzem ist ein Sonderheft der Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie unter obigem Titel erschienen, welches verschiedene Fragen, wie den Nährstoffbedarf der Zuckerrübe, den Einfluß der Standweite auf Erträge und Beschaffenheit der Zuckerrübenernte, den Einfluß der Düngung auf den Gehalt der Rübe an schädlichem Stickstoff, die Beziehung der Stoffaufnahme zur Stoffbildung in der Rübe und die teilweise Ersetzbarkeit der Phosphorsäure durch Kieselsäure bei unseren Kulturpflanzen behandelt. Den Schluß bildet ein umfangreiches Kapitel über die nichtparasitären Krankheiten der Zuckerrübe.

Wichtig für den Landwirt ist die Feststellung, daß überreichliche Düngung mit Phosphorsäure keine Qualitätsunterschiede verursacht, wie das bei Überdüngung mit Kalium bzw. Stickstoff der Fall ist. Interessant ist ferner, daß die vor einiger Zeit erörterte Frage des teilweisen Ersatzes von Phosphorsäure durch Kieselsäure durch die Bernburger Arbeiten als abgetan gelten kann.

Das vorliegende Werk ist als eine der beachtenswertesten Arbeiten der letzten Jahrzehnte auf diesem Gebiet anzusehen. Viele wichtige Fragen sind gelöst worden, wenngleich betont werden muß, daß in einigen Fällen eine Nachprüfung der Ergebnisse in Feldversuchen erfolgen muß.

Viele Tausende von Belegzahlen und ein umfangreiches Material von Abbildungen krankhafter und gesunder Rüben sowie anderer Feldfrüchte in naturgetreuen Farben unterstützen das Verständnis aufs beste, so daß nicht nur dem Landwirt, sondern auch dem Zuckertechniker das Studium des Werkes wärmstens empfohlen werden kann. *O. Spengler.* [BB. 114.]

Évolution de la Fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb dans les dernières années. Par de Jussieu. L'Industrie Chimique, H. Mounier, Administrateur-Directeur, 8, Rue de Miromesnil, Paris VIII.

Nach dem Vorwort stellt das vorliegende Buch eine Zusammenstellung einer Reihe von Artikeln dar, welche über die Herstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerprozeß im Laufe der letzten zwei Jahre in der Zeitschrift L'Industrie Chimique erschienen sind. Es ist eine Parallele zu dem Buch von Henri Braidy, welcher in ähnlicher Weise die Fabrikation von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren behandelt.

Die Einteilung des Buches entspricht dem technischen Gang der Schwefelsäureherstellung. Nach statistischen Ausführungen über die verschiedenen Schwefelquellen werden die verschiedenen Ofentypen, welche in neuerer Zeit in Vorschlag gekommen sind, besprochen, deren Zusammenstellung recht vollständig erscheint. Es folgt dann ein großer Abschnitt über die Reinigung, wobei natürlich die elektrische Gasreinigung eine große Rolle spielt. Der nächste Abschnitt befaßt sich mit den Theorien der Kammerreaktionen und neueren Konstruktionen für Türme und Kammern sowie Turmsysteme, Schmidlsystem, Gay-Lussac-Türme usw., sowie den Vorschlägen für die mechanische Absorption der Gase.

Über den technischen Wert der danach besprochenen Vorschläge zur Reinigung von nach dem Kammerverfahren erzeugter Schwefelsäure läßt sich streiten. Sehr gut sind die Grundlagen der Konzentrationsverfahren, welche ausführlich besprochen werden, dargestellt. Auch die Beschreibung über die Konstruktionsmaterialien und Korrosionserscheinungen sind interessant und gut zusammengestellt.

Der Vorteil des Buches ist die anscheinend recht vollständige Zusammenstellung aller neueren Vorschläge auf diesem Gebiet. Dagegen vermißt man eine kritische Einstellung den einzelnen Vorschlägen gegenüber, was aber vielleicht in der Natur der Sache gelegen ist. Jedenfalls ist das Buch jedem, der sich für die Entwicklung der Herstellung von Schwefelsäure in Bleikammern interessiert, wärmstens zu empfehlen. *W. J. Müller.* [BB. 79.]

I Mezzi Chimici Nella Lotta Contro Le Mallattie Delle Piante. (Die chemischen Hilfsmittel im Kampf gegen die Krankheiten der Pflanzen.) Von Dr. A. Carughi und Ing. C. Paolini. XVIII u. 358 S. Verlag Ulrico Hoepli, Mailand 1928.

Diese in handlichem Oktavformat herausgegebene Neuerscheinung stellt ein Kompendium der praktischen Erfahrungen in der Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten mit chemischen Mitteln dar, das den neuesten Errungenschaften Rechnung trägt. Es füllt, wie Dr. Giovanni Morselli, der Präsident der Società Elettrica ed Elettrochimica del Caffaro, in der Vorrede ausführt, eine bisher sehr fühlbare Lücke in der technischen Literatur Italiens aus. Der Inhalt gliedert sich in folgende Abschnitte: Die Krankheiten der Pflanzen und ihre Bekämpfung im allgemeinen. Fungizide Mittel mit Schwefel, Selen und Tellur als wirksamen Bestandteilen. Fungizide Mittel mit Kupfer und anderen Schwermetallen. Intern wirkende, insektentötende Stoffe. Extern wirkende, insektentötende Stoffe. Insektentötende Pflanzenextrakte und Extraktstoffe. Schädlingsbekämpfung durch Gase und Vernebelung. Desinfektion der Samen auf chemischem Wege. Desinfektion des Bodens auf chemischem Wege. Analyse der wichtigsten insekten- und pilztötenden Präparate. Bei jedem Produkt findet man eine kurze Beschreibung seiner Fabrikation, seiner Anwendungsform und seines Wirkungsbereiches. Am Schluß des Werkes sind die Krankheiten der Kulturpflanzen und die zu ihrer Bekämpfung geeignetsten Präparate tabellarisch zusammengestellt. Mit einer Aufzählung der wichtigsten Fachwerke und Fachzeitschriften des In- und Auslandes schließt das Handbuch ab. Die knappe und doch leicht faßliche Darstellungsweise des umfangreichen Stoffes macht es nicht nur zu einem empfehlenswerten Lehr- und Nachschlagewerk für den Studierenden, sondern ist auch für den gebildeten Landwirt ohne Schwierigkeit verständlich, so daß es gleichzeitig dem Mann der Praxis ein wertvoller Ratgeber werden wird. Der junge Agrikulturchemiker wird jedoch die Literaturhinweise im Text vermissen, die ihm ein tieferes Eindringen in die Materie wesentlich erleichtern würden. *Ohle.* [BB. 122.]

„Festschrift anläßlich des 70. Geburtstages von Julius Stoklasa." Herausgegeben von G. Doerell u. a. Mitarbeitern. 434 S. Verlag Paul Parey, Berlin 1928. Preis 22,— RM.

Der erste Teil dieser Festschrift schildert zunächst den Werdegang Stoklasas, und bringt weiterhin in Form von Referaten namhafter Gelehrter einen Überblick über seine gesamte ausgedehnte Forschertätigkeit, unter Hinweis auf die

Unzahl seiner eigenen Veröffentlichungen. Man ersieht hieraus das große Verdienst, welches sich der Jubilar in theoretischer wie in praktischer Hinsicht um die Hebung der Landwirtschaft und die Erforschung des Bodens erworben hat.

Der ausgedehnte zweite Teil enthält in Anlehnung an Stoklasas Arbeitsgebiete wissenschaftliche Abhandlungen von Fachgelehrten verschiedener Länder, in denen die aktuellsten Fragen der Landwirtschaft und Bodenkunde erörtert stehen. Die breite Basis, auf welcher sich dieses Buch in wissenschaftlicher Hinsicht aufbaut, gestattet auch dem Fernstehenden sich ein Bild über viele für die Landwirtschaft in weitestem Sinne bedeutungsvollen Probleme zu machen, wodurch diese Festschrift infolge reichhaltiger Literaturangaben und vieler praktischer und theoretischer Hinweise und Ausblicke auf die weitere Entwicklung dieser Gebiete beachtenswert erscheint.

Den Chemiker interessieren u. a.: Bodnár, die Wirkung des K-Ions auf die zuckerzersetzenden Enzyme der Pflanzen (mehr eine Zusammenstellung bereits erschienener Arbeiten in der Biochem. Ztschr.); Boresch u. Sachse, Untersuchungen über die Bedeutung des Kieselsäurezusatzes auf Wurzelbildung und Ertragssteigerung an Haferkulturen; Kürschner, eine ausführliche Übersicht über den heutigen Stand der Ligninforschung; Scharrer streift in einem Auszug mehrerer seiner Arbeiten (z. B. angewandte Botanik 1927, Bd. IX, Biochem. Ztschr. 1927, Bd. 185) das aktuelle Jodproblem; Vorbrodt hebt den Wert verschiedener polnischer Phosphate in fein gemahlenem Zustande als Dünger hervor, auf Grund ihrer Löslichkeit in Zitronensäure und Düngeversuchen mit Hafer. *R. Köhler.* [BB. 253.]

Chemische Kontrollmethoden und Verlustberechnung der Zuckerfabrikation. Kurzgefaßtes Arbeitsbuch für die Laboratorien der Zuckerindustrie. Nach dem neuesten Stand der wissenschaftlichen Forschung auf moderner Grundlage bearbeitet von Ing.-Chemiker Ferdinand Kryz. Mit 49 Abb. Verlag: Dr. Max Jänecke, Leipzig 1928. Preis 9,60 RM.

Verf. stellt in gedrängter Form alle diejenigen Untersuchungsmethoden dar, die in Zuckerfabriken vorkommen können. Nicht nur die in Deutschland, Österreich und der Tschechoslowakei üblichen Untersuchungsmethoden, sondern auch solche, die von Forschern anderer Länder vorgeschlagen worden sind und benutzt werden, sind in den Kreis seiner Darstellung einbezogen. Hierdurch soll es dem Laboratoriumschemiker möglich gemacht werden, unter allen Methoden diejenigen auszuwählen, die er für seine besonderen Zwecke am besten gebrauchen kann. Die allerneuesten Fortschritte sind in weitgehendem Maße berücksichtigt. Allerdings darf nicht verschwiegen werden, daß die deutsche Zuckerindustrie nicht allen angeführten Methoden zustimmen kann. Auch könnten recht gut einige zwecklose Untersuchungen, wie z. B. die des Preßsaftes der ausgelaugten Schnitzel fortgelassen werden. Unrichtig ist es beispielsweise, daß der Verfasser vorschlägt, man solle zur Bestimmung des in die Rübe eingeführten Zuckers das Gewicht des der gewaschenen Rübe anhaftenden Wassers abziehen und den Zuckergehalt aus dem Zuckergehalt der Schnitzel berechnen. Das Wasser gelangt mit in die Schnitzel, und man erhält infolgedessen unrichtige Werte. Verf. scheint den Unterschied zwischen Kalkgehalt und Kalkalkalität nicht zu kennen

Im ersten Abschnitt werden das Laboratorium, seine Apparate und Reagenzien behandelt, während der Hauptteil sich auf die eigentlichen Untersuchungsmethoden von der Rübe bis zum Zucker bezieht. Den Schluß des Buches bildet die wichtige Bestimmung und Berechnung aller Zuckerverluste. Der Druck ist klar. Das Buch zeigt, von wie großer Wichtigkeit die Laboratoriumsarbeit für die Fabrikation des Zuckers ist. *Spengler.* [BB. 297.]

Chemie der Zuckerindustrie. Ein Handbuch für Wissenschaft und Praxis. Von Dr. techn. O. Wohryzek. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 17 Textabbildungen. Verlag von Julius Springer, Berlin 1928. Preis geb. 36,— RM.

Das Buch ist eine recht erfreuliche Erscheinung. Es zeigt mit voller Klarheit, eine welche bedeutende Rolle die reine Chemie auch im Betriebe der Zuckerfabriken spielt. Der Zuckertechniker sollte vor allem genügend organisch-chemisch vorgebildet sein, um alle die komplizierten Beziehungen der Körper innerhalb der Zuckergruppe verstehen zu können. Mit großem Fleiß und Verständnis hat Verf., technischer Beamter in einer Zuckerfabrik der tschechoslowakischen Republik, alles Neue und Wissenswerte aus den Veröffentlichungen der letzten Jahre in den Rahmen der alten Auflage eingefügt, wobei er den Fortschritten der letzten Jahre eine besonders große Beachtung schenkt. Hierher gehören die Saftreinigung, Saftverfärbung u. a. m. Veraltetes ist selbstverständlich fortgelassen worden. Die Fülle der mitgeteilten neuen Beobachtungen ist sehr groß, so daß es im Rahmen einer kurzen Kritik nicht möglich ist, näher darauf einzugehen. Die Einteilung des Buches ist die der früheren Auflage: Chemie der Rübe, Chemie der Rohzuckerfabrikation, Chemie der Raffination des Rohzuckers. Der Chemie des Rübensaftes sind allein 136 Seiten gewidmet; der Chemie der Saftreinigung und Saturation etwa 81 Seiten, woraus die große Wichtigkeit dieser Operationen für den Betrieb ohne weiteres erhellt. Alles ist klar und fließend geschrieben, so daß auch dem Anfänger keine Schwierigkeiten beim Studium des Buches entstehen. Druck und Ausstattung sind nur zu loben. Es wäre dem Verf. zu wünschen, daß seinem Buche möglichst große Verbreitung zuteil wird. *Spengler.* [BB. 288.]

Probleme aus der Geschichte der Chemie. Von Otto Zekert. Sonderabdruck aus den „Pharm. Monatsheften" 1927, 58 S.

Es ist zu begrüßen, daß die in den „Pharmazeutischen Monatsheften" in zahlreichen Fortsetzungen zerstreuten Beiträge Zekerts in Form eines Sonderabdruckes besser zugänglich gemacht worden sind. Die kleine Schrift ist nichts weniger als eine gedrängte Übersicht über die Entwicklung der Chemie von den ältesten Zeiten bis etwa zum Beginn des 19. Jahrhunderts und kann jedem Chemiker, der in raschem Fluge die Geschichte der Chemie an sich vorüberziehen lassen will, warm empfohlen werden. Viele Fußnoten mit sorgfältigen biographischen Angaben, sowie ein Literatur-, Sach- und Personenverzeichnis erhöhen den Wert dieser Abhandlung, der zahlreiche Leser zu wünschen sind. *G. Bugge.* [BB. 230.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Mittel- und Niederschlesien. Festsitzung zur Feier des 28. Stiftungsfestes am 27. Oktober 1928, 18 Uhr, im Chemischen Institut der Universität. Anwesend 114 Teilnehmer. Vorsitzender: Prof. Dr. Julius Meyer. Festvortrag von Prof. Dr. Fritz Straus: *„Aus der Geschichte des Indigos."*

Vortr. entwarf ein überaus eindrucksvolles Bild von der „romantischen Geschichte" dieses königlichen Farbstoffes, wie er durch die Beobachtungsgabe primitiver Völker in Beziehung zu den Menschen tritt, wie er buchstäblich die Menschheit durch die Jahrhunderte begleitete, getragen von dem elementaren Bedürfnis nach Farbe, dem die Chemie für ihre Uranfänge soviel verdankt; Vortr. zeigte weiter wie der Indigo die Geschichte ganzer Völker umgestaltet, wie das Indigoproblem die Phantasie der Besten immer wieder reizte und sie zu den größten Leistungen anspornte, wie es immer wieder Wissenschaft und Technik befruchtete und doch noch, wie mit ewiger Jugend begabt, mit neuen Fragestellungen an die Türe zukünftiger Erkenntnisse pocht.

Bezirksverein Dresden. Sitzung vom 8. November 1928.

Priv.-Doz. Dr. Ernst Komm, Dresden: *„Über die Grundlagen der menschlichen Ernährung."*

Ausgehend von den beiden Arten des Stoffwechsels (Bau- und Betriebsstoffwechsel) des menschlichen Körpers, besprach Vortr. die einzelnen hierzu notwendigen Nahrungsstoffe. In bezug auf die Ernährung vornehmlich des heutigen Städters wurde die Wichtigkeit der ausreichenden Eiweißzufuhr betont. Die tägliche Aufnahme von etwa 90 g biologisch wertvollem Eiweiß ist notwendig. Während der Schwerarbeiter mit einem täglichen Bedarf von etwa 5000 Calorien diese Eiweißmenge hinreichend aus rein pflanzlicher Kost beziehen kann, muß bei dem weitaus größten Teil der heutigen Bevölkerung mit vornehmlich körperlich leichterer Beschäftigung (Calorienbedarf etwa 2000—3500) eine relativ eiweißreichere Nahrung aufgenommen werden, die am vorteilhaftesten in teilweisem Genuß tierischer Nahrungsmittel besteht. Für die rationelle

Ausnutzung der Nahrungsmittel im Körper sind deren Bekömmlichkeit und Sättigungswert von großer Bedeutung. Ferner besprach Vortr. die wichtigsten menschlichen Nahrungsmittel (Fleisch, Milch, Margarine-Butter, Zucker usw.) und ihren ernährungshygienischen und -physiologischen Wert. Ausführlicher wurde dabei die Milch besprochen und auf Grund eigener Versuche über die wertvollere ernährungsphysiologische Beschaffenheit der Rohmilch im Vergleich zur pasteurisierten Milch berichtet. Die hygienische Beschaffenheit (Keimgehalt und Bakteriengehalt) einer unter besonderer Sorgfalt gewonnenen und aufgehobenen Rohmilch ist die gleich gute wie die einer sorgfältig behandelten pasteurisierten Milch. Zum Schluß wies Vortr. an Hand von Speisekarten mit Angabe des Nährstoff- und Caloriengehaltes der einzelnen Speisen auf die neuzeitlichen ernährungshygienischen Bestrebungen großer Speiseanstalten und Hotelbetriebe hin. Die Benutzer dieser Speisekarten werden mit den Begriffen der modernen Ernährungslehre praktisch vertraut gemacht.

Bezirksverein Südbayern. Sitzung am 17. November 1928. — Dr. F. Oberhauser: *„Fortschritte der Mikroanalyse."*

Vortr. gab einen kurzen Überblick über die neueren Fortschritte der Mikrochemie. Zunächst wurden die Prinzipien der von F. Paneth, v. Hevesy, Fajans, Ehrenberg u. a. begründeten mikroanalytischen Methode unter Verwendung radioaktiver Indikatoren auseinandergesetzt. Ausgewählte Beispiele erläuterten die vielseitige Anwendungsmöglichkeit dieses Verfahrens in der physikalischen, analytischen, präparativen, technologischen und biologischen Chemie. Durch Heranziehung der Isotopen der Bleiplejade läßt sich die Löslichkeit schwer löslicher Bleisalze wie $PbCrO_4$ und PbS eleganter und ebenso genau bestimmen als durch umständliche Leitfähigkeitsmessungen oder durch Berechnung des Löslichkeitsproduktes aus der Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten. Ferner eignen sich Spuren radioaktiver Substanzen zum Studium der Erscheinung des Mitreißens kleiner Substanzmengen mit Niederschlägen anderer chemischer Zusammensetzung und der Erscheinung jeder Art von Sorption. Mit Hilfe der radioaktiven Indikatoren gelang der Nachweis der Existenz und Isolierung der Hydride von Wismut und Blei, was für die anorganisch-präparative Chemie von besonderer Bedeutung war.

Weiter konnte an einigen charakteristischen Beispielen gezeigt werden, wie wichtig die Mikrochemie gerade für den Chemiker ist, sei es, daß es sich darum handelt, besondere Prozesse zu studieren, wo kleinste Stoffmengen große Wirkungen ausüben, wie bei vielen chemischen Vorgängen, bei denen Katalysatoren oder Antikatalysatoren im Spiele sind, oder um sich innerhalb kürzester Zeit über Wertgegenstände, Mineralien, Erze oder sonstige für den praktischen Chemiker wichtige Stoffe zu orientieren.

Nur kurz befaßte sich Vortr. mit der mikroskopischen Mikrochemie und konnte hier mittels eines Mikroprojektionsapparates außerordentlich gut ausgeprägte Kristalle vorführen, die durch einfache Mikrosublimation zwischen zwei Objektträgern im Abstande von etwa $^1/_{10}$ mm bei wesentlich tieferer Temperatur als bei gewöhnlicher Sublimationstemperatur erhalten wurden. In der Hauptsache ging er auf die mikrochemische Untersuchungsmethodik ohne Heranziehung des Mikroskopes ein. Dabei berichtete er über eine Reihe von Arbeiten, insbesondere von F. Feigl und eigenen, welche die Möglichkeit zeigten, bei weiterem Ausbau die künftige qualitative und quantitative Mikro- und Makroanalyse durchgreifend zu vereinfachen; sie besteht in der zielbewußten Aufsuchung und in der systematischen Anwendung komplexchemischer und spezifischer Reaktionen mit Hilfe anorganischer, selbst aber auch organischer Verbindungen. Die Versuche wurden in Form von Tüpfel-, Farb- und Fällungsreaktionen vorgeführt. Es zeigte sich, daß die Reduktion der Phosphormolybdänsäure durch reduzierende Mittel oder die Reaktion von Jod mit Natriumazid bei Anwesenheit von Spuren Thiosulfat, Sulfid und Schwefelkohlenstoff Einblick gestattet in den komplizierten Reaktionsmechanismus einer besonderen Gruppe katalytischer und induzierter Reaktionen, sofern bei solchen die Bildung von Zwischenprodukten angenommen wird. Der Katalysator Thiosulfat z. B. beeinflußt die inneren Valenzfelder der Komponenten Jod und Natriumazid derart, daß sie, die vorher mit unmeßbar geringer Geschwindigkeit reagieren, der gegenseitigen Einwirkung zugänglich werden und in geradezu stürmischer Reaktion Stickstoff in Freiheit setzen unter Entfärbung von Jod. Am Beispiele der Einwirkung von Spuren Mangansalz auf Oxalsäure in Gegenwart von Mercurichlorid konnte der katalytische Einfluß von Schwermetallverbindungen auf Moleküle demonstriert werden, die vor ihrem Zerfall in äußerst reaktionsfähige, aktivierte Moleküle übergeführt wurden. Dieser Vorgang eignet sich zum Mikronachweis von Mangan.

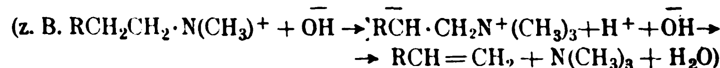
Neuartig war auch, daß durch Luminiscenz-Reaktion in der Wasserstoffflamme Spuren von Wismut, Antimon und Mangan, die, auf Calciumcarbonat gebracht, durch cyanblaues, grünblaues bzw. sattgelbes Leuchten sichtbar wurden, nachzuweisen sind. Es liegt hier augenscheinlich eine merkwürdige Übereinstimmung mit den sog. „Leuchtsteinen" vor, deren Natur noch recht im dunkeln liegt.

Bezirksverein Frankfurt a. M., gemeinsam mit der Chemischen Gesellschaft Frankfurt. Wissenschaftlicher Abend am 22. November 1928. Vorsitzender F. Mayer, Frankfurt. W. Borsche: *„Über Chinondihydrazone aus Oxyazoverbindungen."*

Vortr. hat früher[1]) die Vermutung ausgesprochen, daß die Neigung von Oxyazoverbindungen $R.N=N.C_6H_4.OH$, in der isomeren Chinonhydrazonform $R.NH.N:C_6H_4:O$ zu reagieren, u. a. abhängig sei von der Natur des R. Auf Grund dieser Anschauung ist es ihm jetzt gelungen, verschiedene im nichthydroxylierten Benzolkern substituierte Abkömmlinge des p-Oxyazobenzols durch Kondensation mit Dinitrophenylhydrazin und anderen primären Hydrazinen in Chinon-Dihydrazone überzuführen.

J. v. Braun: *„Über den Hofmannschen Zerfall quartärer Ammonium- und Sulfoniumhydroxyde."*

Im Anschluß an frühere Versuche über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde[2]) wurde versucht zu entscheiden, inwieweit die Auffassung von Ingold und Hanhart[3]), wonach ein um Nβ-ständiges H-Atom sich als Ion von der C—H-Kette abtrennt, daraufhin mit dem OH^- zu H_2O zusammentritt, und der Rest des Moleküls alsdann unter Olefinbildung zerfällt,



$$(\text{z. B. } RCH_2CH_2\cdot N(CH_3)^+ + \bar{O}H \rightarrow R\bar{C}H\cdot CH_2N^+(CH_3)_3 + H^+ + \bar{O}H \rightarrow$$
$$\rightarrow RCH=CH_2 + N(CH_3)_3 + H_2O)$$

begründet erscheint. Die gemeinsam von W. Teuffert und K. Weißbach ausgeführten Versuche stützen diese Anschauung, wenn auch einige Tatsachen durch sie noch nicht erklärt werden. Ungeklärt bleibt z. B., weshalb bei wachsendem R aus einer Ammoniumbase in immer größerem Betrage der Alkohol ROH statt des Olefins gebildet wird. In gutem Einklang hiermit steht dagegen die Erscheinung, daß in einem nicht-dissozierenden Lösungsmittel wie z. B. Glycerin bei einer Base $RCH_2CH_2N(CH_3)_3OH$ die Olefin- und Trimethylaminbildung zugunsten der CH_3OH-Abspaltung und Bildung von $RCH_2CH_2N(CH_3)_2$ stark zurückgedrängt wird, und daß umgekehrt durch Vermehrung der OH-Ionen (Zusatz von KOH zur konz. Lösung der Ammoniumbase) der umgekehrte Effekt erzielt wird. — Durch Erhitzen ihrer verdünnten wässerigen Lösungen unter Druck lassen sich quartäre Ammoniumbasen genau so spalten wie in wasserfreiem, geschmolzenem Zustande. — Alle diese Erscheinungen sind auch bei Sulfoniumbasen (z. B. $n-C_6H_{13}.S(CH_3)_2OH$, $n-C_{10}H_{21}S(CH_3)_2OH$) reproduzierbar; der Unterschied gegenüber den Ammoniumbasen besteht nur darin, daß der Betrag der Olefin- und $S(CH_3)_2$-Bildung gegenüber der CH_3OH-Abspaltung viel geringer ist: im Sinne der Ingold-Hanhartschen Auffassung würde das auf eine geringere Tendenz des in Sβ-ständigen Wasserstoffs, sich als Ion der Kette loszulösen, hinweisen. Eine der dafür maßgebenden Ursachen dürfte im größeren Atomvolum des Schwefels im Vergleich zum Stickstoff zu erblicken sein.

1) Liebigs Ann. 334, 148 [1904].
2) Ebenda 382, 386, 273.
3) Journ. chem. Soc. 1927, 997.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland	RM. 57.—,	Ausland	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„	„ 38.—,	„	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„	„ 28.—,	„	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„	„ 36.—,	„	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„	„ 66.—,	„	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„	„ 84.—,	„	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 2 | **12 JANUAR 1929 * SEITE 37—60** | **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 37—60 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13 | 12. Januar 1929, Nr. 2

Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekuléschen Strukturlehre. I.

12. Mitteilung[1]).

Von Prof. Dr. H. STAUDINGER, Freiburg i. Br.

(Eingeg. 15. Okt. 1928.)

Die kürzlich erschienene Abhandlung von K. H. Meyer[2]) „Neue Wege in der organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen" veranlaßt mich, über eine Reihe früherer Experimentalarbeiten und ihre Ergebnisse hier zusammenfassend zu berichten.

Synthetische hochpolymere Produkte als Modelle der Naturstoffe.

Bei dem komplizierten Bau der hochmolekularen Naturstoffe — des Eiweiß, der polymeren Kohlehydrate usw. — schien es mir einfacher, das Problem der hochmolekularen Stoffe nicht an diesen Naturstoffen zu erforschen, sondern an einfachen, synthetisch zugänglichen hochpolymeren Verbindungen, die als Modelle der komplizierten Naturstoffe aufgefaßt werden können. Diese Methode hat sich — wie aus dem Weiteren ersichtlich ist — für die Konstitutionsaufklärung der Naturstoffe bewährt. Dabei hat man den großen Vorteil, daß man neben der hochpolymeren Verbindung die monomere Verbindung kennt und daß man das Entstehen der hochpolymeren Verbindung aus der monomeren verfolgen und durch normale Valenzformeln wiedergeben kann.

Dadurch ist für die Konstitution des Polymeren von vornherein eine Auffassung ausgeschlossen, wie sie von Karrer[3]), Hess[4]), Bergmann[5]) bei Naturkörpern vertreten wird. Die genannten Naturstoffe sind nach diesen Forschern aus kleinen Molekülen aufgebaut, die Bergmann, um sie von den gewöhnlichen isolierbaren Molekülen zu unterscheiden, Individualgruppen nennt, und diese sollen dann durch besonders starke Gitterkräfte zusammengehalten werden.

Diese Auffassung ist bei den Naturkörpern nicht direkt zu widerlegen, da man in keinem Fall einen monomeren Körper neben dem polymeren kennt und ihren Übergang nicht verfolgen kann, wie es bei den synthetischen Stoffen der Fall ist — ausgenommen beim Kautschuk. Da aber die Naturstoffe ähnliche Eigenschaften haben wie die hochpolymeren synthetischen Produkte, so wurde auch bei ersteren das gleiche Bauprinzip angenommen, nämlich, daß die Einzelmoleküle nicht durch besondere Gitterkräfte, sondern durch normale Valenzen verbunden sind[6]).

Bei einfachen hochpolymeren synthetischen Produkten ist es weiter möglich, die Annahme, daß die Einzelmoleküle durch normale Valenzkräfte verbunden sind, zu beweisen — und zwar nach denselben Methoden, nach denen man die Konstitution einfacher gebauter Stoffe erklärt. Man spaltet z. B. die Moleküle und kann aus der Größe der Spaltstücke Rückschlüsse auf die Größe und den Bau des ursprünglichen großen Moleküls ziehen. Diese Methode hatte besonders bei den Polyoxymethylenen einen durchschlagenden Erfolg.

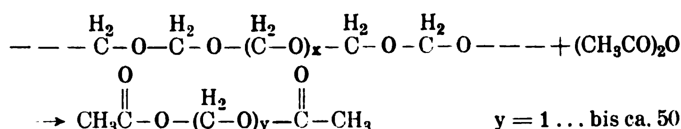
I. Teil.

Zusammenfassung früherer Experimentaluntersuchungen.

Untersuchungen über die Polyoxymethylene.

(Nach Arbeiten von M. Lüthy, H. Johner u. R. Signer.)[7])

Durch Spaltung der Polyoxymethylene mit Essigsäureanhydrid wurde ein Gemisch von Polyoxymethylendiacetaten hergestellt, die von 1 bis weit über 20 Formaldehydgruppen im Molekül gebunden enthalten.



$$---\overset{H_2}{C}-O-\overset{H_2}{C}-O-(\overset{H_2}{C}-O)_x-\overset{H_2}{C}-O-\overset{H_2}{C}-O----+(CH_3CO)_2O$$

$$\rightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-(\overset{H_2}{C}-O)_y-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \qquad y = 1 \ldots \text{bis ca. } 50$$

Von diesen Produkten konnten die Verbindungen, die bis 20 Formaldehydgruppen enthalten, isoliert und ihr Molekulargewicht einwandfrei festgestellt werden, und zwar nach der osmotischen und nach der chemischen Methode — letzteres durch Bestimmung des Acetatgehaltes. Mit zunehmender Molekülgröße ändern sich die physikalischen Eigenschaften in der erwarteten Weise: die Flüchtigkeit und Löslichkeit nimmt mit steigendem Formaldehydgehalt ab, da die Gitterkräfte mit wachsender Molekülgröße zunehmen. Das unlösliche Polyoxymethylendiacetat muß danach eine längere Formaldehydkette als 20 Formaldehyde enthalten; wenn auch das Molekulargewicht dieses Stoffes infolge seiner Unlöslichkeit nach der osmotischen Methode nicht bestimmt werden kann, so läßt es sich chemisch, wie bei den niederen Acetaten, durch Bestimmung des Acetatgehaltes feststellen — und danach sind mindestens 30 Formaldehydgruppen im Molekül vereinigt. Bei diesem Stoff liegt aber nicht eine einheitliche Verbindung vor, wie bei den niederen Acetaten, die durch Umkristallisieren getrennt werden können, sondern ein Gemisch von Polymerisationsprodukten, so daß der gefundene Wert für das Molekulargewicht nur einen Durchschnittswert darstellt.

In gleicher Weise wurde bewiesen, daß das γ-Polyoxymethylen von Auerbach und Barschall[8]) ein Gemisch von unlöslichen Polyoxymethylendimethyläthern ist mit etwa 50—100 Formaldehydgruppen im Molekül;

[1]) 11. Mitteilung erscheint gleichzeitig in Helv. chim. Acta. 10. Mitteilung: Ztschr. physikal. Chem. 126, 425 [1927].

[2]) Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928].

[3]) Polymere Kohlehydrate, Leipzig 1925.

[4]) Chemie der Cellulose, Leipzig 1928.

[5]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2973 [1926].

[6]) Vgl. H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3027 [1926]. Dort wird der Unterschied zwischen den Gitterkräften des kristallisierten monomeren Formaldehyds und den Gitterkräften des polymeren Formaldehyds erläutert, der auf einer Hauptvalenzbindung beruht. Vgl. weiter H. Staudinger u. Bruson, LIEBIGS Ann. 447, 110 [1926].

[7]) Vgl. deren Dissertationen, Zürich 1923, 1927, 1927. Vgl. ferner Helv. chim. Acta VIII, 67 [1925].

[8]) Arbb. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 22, 607 [1905]; 27, 183 [1907].

das α-Polyoxymethylen stellt ein entsprechendes Hydrat dar. Wahrscheinlich ist die Verknüpfung von noch mehr Formaldehydmolekülen zu einer langen Kette möglich, doch ist dann die experimentelle Bestimmung der durchschnittlichen Kettenlänge nicht mehr durchführbar.

Hier konnte man also zum erstenmal über den Bau von hochpolymeren Molekülen etwas aussagen, auch wenn dieselben nicht in isoliertem Zustand zu beobachten waren. Es konnte ihre durchschnittliche Länge bestimmt werden, und weiter wurde, wie bei anderen kettenförmigen Molekülen, bei sogenannten Fadenmolekülen, die Besetzung der Endvalenzen aufgeklärt; diese hat auf das chemische Verhalten großen Einfluß, während für die physikalischen Eigenschaften die Molekülgröße bestimmend ist. Zum Beispiel zeigen α-Polyoxymethylen und γ-Polyoxymethylen gegenüber gewissen Reagenzien große Unterschiede, während sie in physikalischer Hinsicht gleiches Verhalten zeigen, weil sie ungefähr gleiche Kettenlänge besitzen.

Solch große Moleküle, die in einem untrennbaren Gemisch vorliegen, wurden als Makromoleküle[10]) bezeichnet, um sie von den Molekülen einfacherer Substanzen zu unterscheiden. Sie sind für den Aufbau der Hochpolymeren charakteristisch, da deren besondere Eigenschaften durch sie bedingt sind.

Es ergeben sich hier also die gleichen Verhältnisse, wie bei einfachen organischen Verbindungen. Hochmolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe, die davon abgeleiteten Alkohole und Säuren haben ungefähr die gleichen physikalischen Eigenschaften, sei es, ob sie rein oder in Gemischen vorliegen, da diese durch die Parallellagerung und die ungefähr gleiche Länge der Ketten bedingt sind. Die chemischen Eigenschaften dagegen rühren auch hier von den reaktionsfähigen Endgruppen her und zeigen die denselben entsprechenden Unterschiede.

Schematisch könnte man das so veranschaulichen:

α-Polyoxymethylen infolge Hydroxylgruppe reaktionsfähig	$HO-$	$CH_2-O-(CH_2-O)_x-CH_2-O$	$-H$	pulverig
γ-Polyoxymethylen Äther, reaktionsträge	CH_3O-	$CH_2-O-(CH_2-O)_x-CH_2-O$	$-CH_3$	pulverig
Kohlenwasserstoff	CH_3-	$CH_2-(CH_2)_x-CH_2-CH_2$	$-CH_3$	paraffinartig
Alkohol	CH_3-	$CH_2-(CH_2)_x-CH_2-CH_2$	$-OH$	paraffinartig
Fettsäure	CH_3-	$CH_2-(CH_2)_x-CH_2-CH_2$	$-COOH$	paraffinartig
	Endgruppen	Kettenlänge bestimmt die physikalischen Eigenschaften	Endgruppen bestimmen die chemischen Eigenschaften	

Röntgenographische Untersuchungen der Polyoxymethylene[11]).

Die bei den Polyoxymethylenen durch chemische Untersuchungen erhaltenen Resultate fanden durch die röntgenographischen Untersuchungen von Mie und Hengstenberg eine Bestätigung. Danach haben die niedermolekularen löslichen Polyoxymethylendiacetate und Polyoxymethylendimethyläther und die hochmolekularen unlöslichen Polymerisationsprodukte das gleiche Bauprinzip — nämlich parallel gelagerte Ketten von Polyoxymethylenen.

Ein Unterschied besteht zwischen den niedermolekularen einheitlichen Verbindungen und den unlöslichen hochmolekularen: bei ersteren bilden sich Kristalle, bei denen Basisflächen senkrecht zur Längsrichtung der Formaldehydketten ausgebildet sind. Aus dem Abstand dieser Basisflächen läßt sich die Länge der Moleküle bestimmen; sie wurde übereinstimmend mit den chemischen Untersuchungen gefunden. Dagegen bilden die Gemische langer Moleküle durch Parallellagerung der Ketten Kristallite, in denen man die Moleküllänge nicht mehr erkennen kann. Diese Kristallite sind in der Regel ungeordnet. Von R. Signer konnten aber unter bestimmten Bedingungen aus Formaldehyddampf Fäden von Polyoxymethylenen erhalten werden, die nach dem Röntgendiagramm wie die Cellulosefaser gebaut sind. Sie stellen die erste, aus kleinen Molekülen künstlich aufgebaute Faser dar. Bei diesen sind also Kristallite um die Faserachse parallel geordnet.

Bei allen kristallisierten Polyoxymethylenen ist die Elementarzelle kleiner als das Molekül.

Aus diesen Beobachtungen wurde der wichtige Schluß gezogen, daß man aus röntgenographischen Untersuchungen von hochpolymeren, kristallisierten Stoffen nichts über deren Molekülgröße aussagen kann, wie es Herzog[12]), Ott[13]) tun wollten.

Konstitution der Cellulose.

Lange Zeit nahm man infolge der physikalischen Eigenschaften der Cellulose an, daß hier Glucose in langen Ketten glucosidartig gebunden sei. Diese Auffassung wurde zuerst von Karrer[14]), dann von einer Reihe anderer Forscher, wie Heß, Pringsheim, Bergmann und Herzog, verlassen, zugunsten der Annahme, daß kleine Moleküle, ein Glucose- oder ein Cellobioseanhydrid durch starke Gitterkräfte die Cellulose aufbaue. Diese Ansicht fand zeitweise allgemeine Anerkennung, denn sie wurde durch gewichtige Gründe gestützt. Die Bearbeitung organischer Molekülverbindungen durch die Pfeiffersche Schule zeigte, daß auch organische Moleküle Nebenvalenzverbindungen geben können. Vor allem wurde aber diese Auffassung gestützt durch röntgenographische Untersuchungen, aus denen man eine kleine Elementarzelle errechnen konnte und deshalb auf ein kleines Molekül schloß. Und schließlich kamen als letzte Bestätigung dieser Auffassung die Molekulargewichtsbestimmungen von Heß[15]) bei Cellulosederivaten.

Trotzdem hatte ich auf Grund meiner Arbeiten immer wieder betont, daß die Cellulose hochmolekular sei. Nachdem bei den Polyoxymethylenen nachgewiesen worden war, daß die röntgenographische Methode sich bei Hochpolymeren nicht zur Bestimmung der Molekulargröße eignet, und nachdem die synthetische Faser aus Formaldehyd, die der Cellulosefaser ähnlich gebaut ist, erhalten war, gewann der Schluß an

[10]) Natürlich besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen Makromolekülen und Molekülen.

[11]) Vgl. H. Staudinger, H. Johner u. R. Signer, G. Mie u. J. Hengstenberg, Ztschr. physikal. Chem. **126**, 425 [1927]. Ferner J. Hengstenberg, Ann. Physik **24**, 245 [1927].

[12]) Naturwiss. **12**, 955 [1924]; vgl. ferner R. O. Herzog und K. Weissenberg, Kolloid-Ztschr. **36**, 23 [1925].

[13]) Physikal. Ztschr. **27**, 174 [1926].

[14]) Vgl. Karrer, Polymere Kohlehydrate, Leipzig 1925.

[15]) Liebigs Ann. **448**, 99 [1926]. Vgl. ferner Bergmann u. Mitarbeiter, Liebigs Ann. **458**, 93 [1927].

Sicherheit, daß trotz aller anderen experimentellen Beobachtungen die Cellulose ein gleiches Bauprinzip wie die Polyoxymethylene habe, daß also Glucosemoleküle durch normale Valenzen zu einer langen Kette gebunden sind[16]). Dabei machten wir keine Vorschläge für eine Formulierung, da dieselbe nur das Ergebnis chemischer Untersuchungen sein kann. Nach Analogieschluß mit den Polyoxymethylenen kann dabei eine Verkettung von 50—100 Glucoseresten für das Cellulosemolekül in Betracht kommen.

Um eine exakte Vorstellung über Größe und Begrenzung des Cellulosemoleküls zu gewinnen, wurden von K. Frey ähnliche Wege eingeschlagen wie bei den Polyoxymethylenen und ein Abbau versucht, um aus der Größe und den physikalischen Eigenschaften der Spaltstücke auf die Molekülgröße der Cellulose schließen zu können. Aber bei dem komplizierten Bau der Cellulose hatten die Versuche bisher nicht den erwünschten Erfolg.

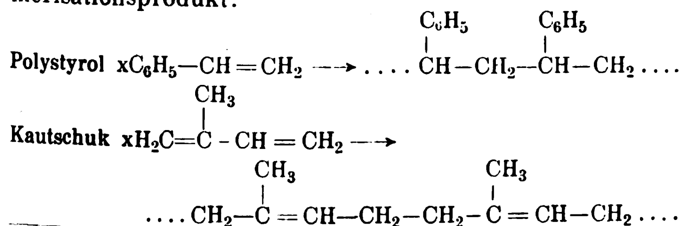
K. H. Meyer und H. Mark[17]) nehmen ebenfalls eine Hauptvalenzbindung von Glucose- resp. Cellobioseanhydridmolekülen an, auf Grund von röntgenometrischen Untersuchungen, also nach derselben Methode, die Mie und Hengstenberg früher bei den Polyoxymethylenen angewandt hatten. Da sie durch weitere Überlegungen auch die Bindungsart der Glucoseanhydridmoleküle feststellen konnten, ist ein großer Fortschritt in der Kenntnis des Aufbaues der Cellulose durch diese Arbeiten erreicht worden, aber wesentliche Punkte des Celluloseproblems sind dadurch noch nicht geklärt, nämlich Bestimmung der Moleküllänge und Besetzung der Endvalenzen der Cellulosemoleküle. Letzteres dürfte für die chemischen Eigenschaften von großer Bedeutung sein, ersteres für die physikalischen — nach den Erfahrungen bei den Polyoxymethylenen zu schließen.

Wenn K. H. Meyer und H. Mark nun bei der Cellulose den Ausdruck Moleküle vermeiden wollen und hier nur von Hauptvalenzketten sprechen, so hat das nur so lange eine Berechtigung, als man über den Molekülbau vorläufig nichts Weiteres aussagen kann. Die eigentliche Chemie der Cellulose ist trotz dieses Fortschrittes durch diese Arbeiten nicht beendet, sondern steht in den ersten Anfängen.

Durch alle diese Untersuchungen werden allerdings die abweichenden Beobachtungen von Heß[18]) nicht erklärt, der findet, daß sich Celluloseacetate und -äther in Eisessig niedermolekular lösen[19]).

Polystyrole und Kautschuk.

Als Modell für die kolloidlöslichen, hochmolekularen Naturstoffe, wie z. B. den Kautschuk, wurde das Polystyrol untersucht[20]). Hier entstehen ebenso wie bei der Polymerisation des Formaldehyds lange Ketten als Polymerisationsprodukt:



[16]) Vgl. Ztschr. physikal. Chem. **126**, 434 [1927].
[17]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 593 [1928].
[18]) Liebigs Ann. **455**, 81 [1927]; **448**, 99 [1926].
[19]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3029 [1926].
[20]) Vgl. Dissertationen M. Brunner, Zürich 1926, und S. Wehrli, Zürich 1926.

Da die Polystyrolmoleküle gesättigt sind, so ist hier die Annahme ausgeschlossen, daß die Bildung des Kolloidteilchens auf Nebenvalenzwirkung der Äthylengruppe beruht, wie es beim Kautschuk angenommen wird.

Außer dem schon lange bekannten Polystyrol[21]), das typisch kolloide, sehr hochviscose Lösungen gibt, konnten unter Veränderung der Polymerisationsbedingungen eine Reihe neuer Polystyrole gewonnen werden, deren Durchschnittsmolekulargewicht sich nach der osmotischen Methode bestimmen ließ: es liegt bei den verschiedenen Produkten zwischen 2000 und 10 000. Danach haben sich 20—100 Styrolmoleküle durch normale Valenzbindung zu großen Molekülen vereinigt. Diese Produkte zeigen noch nicht die typischen kolloiden Eigenschaften des in der Kälte hergestellten Polystyrols; ihre Lösungen sind relativ niederviscos und werden beim Erhitzen nicht verändert; die Moleküle sind also beständig. Diese Stoffe wurden als Hemikolloide bezeichnet, da sie wie die Eukolloide aus einem Gemisch von polymerhomologen Stoffen bestehen, aber im Vergleich zu diesen relativ niedermolekular sind, infolgedessen viel beständiger sind.

Bei diesen Hemikolloiden konnte einwandfrei festgestellt werden, daß mit zunehmender Molekülgröße sich wichtige physikalische Eigenschaften in der erwarteten Weise ändern; nämlich daß die Zähigkeit der Produkte zunimmt, die Viscosität ihrer Lösungen steigt und ihre Löslichkeit abnimmt. Bei den Höchstmolekularen beobachtet man dabei schon schwaches Quellungsvermögen, während die Niedermolekularen sich normal lösen. Dies zeigt z. B. folgende kleine Tabelle[22]):

Eigenschaften der verschiedenen Polystyrolfraktionen:

						Das nicht frakt. Gemisch:
Molekulargewicht:	1100	3000	5300	7600	13 000	2600
Polymeris.-Grad	11	29	51	73	125	25
Schmelzpunkt in Grad	80—100	110–140	120–150	126–160	135–170	105—150
Viscosität	60	80	102	129	193	94
Löslichkeit in Petroläther	leicht löslich		teilweise löslich		unlöslich	teilweise löslich

Damit ist bewiesen, daß wichtige physikalische Eigenschaften der Kolloide von der Kettenlänge, also der Molekülgröße abhängen. Man kann daraus folgern, daß auch bei den Eukolloiden, bei denen das Molekulargewicht nicht zu bestimmen ist, das gleiche der Fall ist, nämlich, daß auch hier die hohe Viscosität der Lösung, die Zähigkeit der festen Substanz und das Quellungsvermögen durch die Kettenlänge bedingt ist. Da die Viscosität einer Lösung des in der Kälte hergestellten Polystyrols eine sehr viel höhere ist als die der Lösung der Hemikolloide, so muß man auf besonders lange Ketten, also auf ein sehr hohes Molekulargewicht schließen; das Durchschnittsmolekulargewicht muß weit über 10 000 liegen, eventuell 50 000 und noch höher sein. Dafür ist auch der Umstand beweisend, daß solche Polystyrollösungen beim Erhitzen niederviscos werden. Dies kann nicht, wie bei den Seifen, auf einer Desaggregation von Micellen beruhen, sondern muß mit einem Zerfall der großen Moleküle zusammenhängen, denn die Viscositätsände-

[21]) Früher Metastyrol genannt.
[22]) Vgl. M. Brunner, Diss. Zürich 1926, S. 53.

rung ist hier irreversibel und unterscheidet sich fundamental von der reversiblen Viscositätsänderung beim Erhitzen von Seifenlösungen. Da Polystyrolmoleküle vom Molekulargewicht 8—10 000 beim Erhitzen auf 200—250° noch beständig sind, so müssen die Moleküle des Eukolloids weit größer sein, damit sie schon beim Erhitzen auf 100° verkrackt werden.

Hier sind die Moleküle so groß, daß sie mit den in Lösung befindlichen Kolloidteilchen identisch sind. Auch diese Moleküle wurden Makromoleküle benannt, da sie untrennbare Gemische bilden; die betreffenden Kolloide sind die Eukolloide[23]). Die Beständigkeit solcher Makromoleküle ist meist auf ein enges Temperaturintervall beschränkt. Es ist anzunehmen, daß die wichtigsten Lebensprozesse, die sich an kolloiden Eiweißkörpern abspielen, Umsetzungen solch großer, äußerst labiler Makromoleküle darstellen.

Die gleiche Annahme wurde auch für den Kautschuk gemacht, trotz der Resultate Pummerers, der zu wesentlich anderen Ergebnissen kommt[24]). Aber zu diesen Arbeiten möchte ich hier nicht Stellung nehmen.

Über die Endgruppen läßt sich bei diesen Kohlenwasserstoffketten schwerer als bei den Polyoxymethylenen ein Entscheid treffen. Es ist wahrscheinlich, daß bei den Polystyrolen hochmolekulare Ringe vorliegen.

[23]) Wenn die aus Ketten- oder Fadenmolekülen aufgebauten, kristallisierten Stoffe gelöst werden, so liegen je nach der durchschnittlichen Molekülgröße Hemi- oder Eukolloide in der Lösung vor.

[24]) Pummerer, Nielsen und Gündel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2167 [1927]. Pummerer und Gündel, ebenda 61, 1591 [1928].

Untersuchungen über andere hochpolymere Substanzen.

Die aus dem Inden gewonnenen hemikolloiden Polymerisationsprodukte[25]), bei denen 20—100 Indenmoleküle vereinigt sind, konnten wie die hemikolloiden Styrole durch Behandeln mit Lösungsmitteln in höher- und niedermolekulare Produkte zerlegt werden. Die Verkettung dieser Moleküle durch normale Valenzen ließ sich hier dadurch beweisen, daß bei der Reduktion das Durchschnittsmolekulargewicht erhalten bleibt. Dies spricht gegen die Auffassung, daß hier assoziierte Produkte vorhanden sind, und zeigt, daß man diese Gemische von hochmolekularen Substanzen in gleicher Weise zu betrachten hat wie Gemische von niedermolekularen Substanzen, also daß man hier den Begriff Durchschnittsmolekulargewicht anwenden muß.

Gleiche Erfahrungen wurden auch beim Polyvinylacetat gemacht[26]). Schließlich wurde so bewiesen, daß Kautschuk aus einem Gemisch von ungesättigten, hochmolekularen Kohlenwasserstoffen besteht[27]). Er läßt sich zum Hydrokautschuk reduzieren, einem Gemisch von hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen. Dabei tritt allerdings ein gewisser Abbau ein; der Hydrokautschuk ist ein Hemikolloid. (Teil II im nächsten Heft.) [A. 202.]

[25]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3033 [1926].

[26]) H. Staudinger, K. Frey und W. Starck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1782 [1927].

[27]) H. Staudinger und J. Fritschi, Helv. chim. Acta 5, 785 [1922]. Über eine entgegengesetzte Anschauung von Pummerer und Burkhardt vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3458 [1922]. Ferner Pummerer u. Koch, Liebigs Ann. 438, 294 [1924].

Über die Ausführung katalytischer Übungspräparate im organischen Unterricht

Von Prof. Dr. Stefan Goldschmidt und Dr. Ludwig Orthner.
Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingeg. 20. September 1928.)

Der Wunsch, diskontinuierliche Verfahren durch kontinuierliche zu ersetzen, hat der Anwendung von katalytischen Prozessen in der präparativen industriellen Methodik schnell große Arbeitsgebiete erobert. Es erscheint daher durchaus erforderlich, daß die jungen Studierenden auch im Hochschulunterricht mit der einfachsten Methodik zur Darstellung katalytischer Präparate vertraut gemacht werden. Der wichtigste Unterschied gegenüber den üblichen Verfahren präparativer Methodik ist der, daß das Übungspräparat nicht sofort nach einer gegebenen Vorschrift ausgeführt wird, sondern, daß im kontinuierlichen Versuche die optimalen Bedingungen der Darstellung in Abhängigkeit von Katalysator, Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur ermittelt werden. Voraussetzung ist, daß analytische Verfahren zur Verfügung stehen, die gestatten, die Ausbeute bei den einzelnen Versuchen jeweils zu kontrollieren. Die präparative Durchführung der Versuche erfolgt erst auf Grund der gewonnenen Ergebnisse. Die Herstellungsdauer eines solchen katalytischen Präparats überschreitet dann nicht die eines mittelschweren Literaturpräparates, an dessen Stelle das katalytische Präparat treten kann.

1. Apparatur.

a) Elektrischer Ofen. Er besitzt eine Länge von etwa 50—60 cm. Die Wicklung besteht aus Chromnickeldraht oder -band und kann vom Praktikanten selbst hergestellt werden. Für Versuche bis zu 500° genügt ein Eisenrohr, das die Wicklung trägt. Für höhere Temperaturen verwendet man zweckmäßig ein Rohr aus Pythagorasmasse. Die lichte Weite der Rohre beträgt etwa 2,5 cm. Die Wicklungen sind so angeordnet, daß bis zu Temperaturen von etwa 500° bei voller Belastung 3—4, bei Temperaturen von 500—800° etwa 6—8 Ampere Strom bei einer Spannung von 110 Volt durch den Ofen gehen. Bei diesen geringen Stromstärken dauert die Anheizung zwar etwas länger, der Betrieb der Öfen ist aber sehr billig. Alles übrige bezüglich der Schaltung ist aus der beigefügten Abbildung zu ersehen[1]).

b) Katalysatorraum. Als solcher wird in den Ofen ein Glasrohr oder auch ein Eisenrohr von etwa 20 mm lichter Weite eingeführt, dessen Enden durch Gummi- oder Korkstopfen verschlossen sind[2]). Der im Ofen liegende Teil des Rohres wird mit dem Katalysator (K) in der gewünschten (oder zu ermittelnden) Schichtlänge gefüllt. Inmitten des durch einen Glas-

[1]) Öfen der hier beschriebenen Art baut Herr Kirchenbauer, techn. Sekr. des phys.-chem. Inst. der Techn. Hochschule Karlsruhe, zum Preise von etwa 70,— M. (mit Röhren aus Pythagorasmasse etwa 90,— M.); Thermoelemente (Nickel-Chromnickel) 4,— bis 5,— M.

[2]) Bei Anwendung eines Eisenrohres ist es zweckmäßig, die aus dem Ofen hervorragenden Rohrenden zur Schonung der Stopfen mit wasserdurchflossenen Bleischlangen zu umwickeln.

woll- oder Asbestpfropfen festgelegten Katalysators befindet sich ein dünnwandiges Glasrohr, das als Schutz für das einzuführende Thermoelement (T) dient. Das Glasrohr wird von der einen Seite her durch einen Stopfen eingeführt, so weit, daß das Ende mit dem Katalysator zusammenfällt. (Abb.)

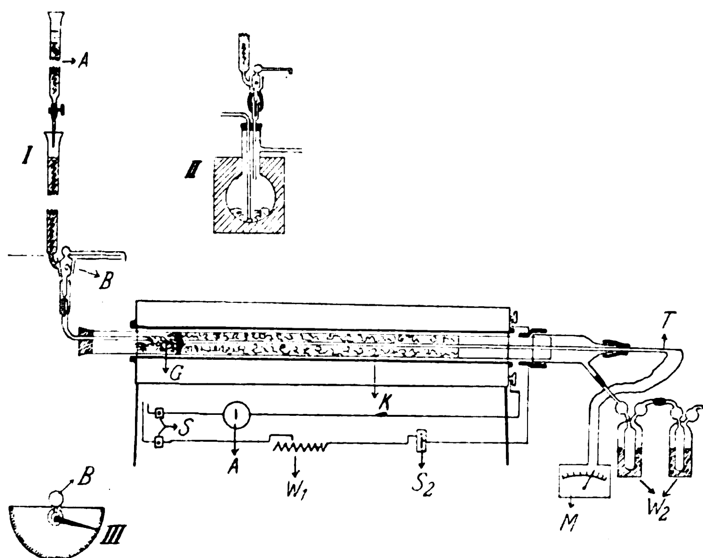


Abb. 1.

c) Temperaturmessung. Hierzu verwendet man einfache Thermoelemente, die im Laboratorium selbst hergestellt oder auch von Herrn Kirchenbauer[1]) bezogen werden können. Ferner ist zum Ablesen der Temperatur ein Millivoltmeter nötig. Das Thermoelement wird von jedem Studierenden in der allgemein üblichen Weise zum Vergleich mit einigen Stoffen von bekannten Siedepunkten geeicht, und die Beziehungen zwischen abgelesenen Millivolt und Temperatur werden in ein Koordinatensystem eingetragen. Dieses Verfahren ist pädagogisch zweckmäßiger als die Verwendung von Millivoltmetern mit Temperaturskala, bei denen sich außerdem die Skala nur auf ein ganz bestimmtes Thermoelement bezieht.

Zur Messung wird das Thermoelement in das Schutzrohr eingeführt. Hierbei ist es nicht gleichgültig, an welcher Stelle des Ofens die Messung vorgenommen wird, vielmehr ist es nötig, das Temperaturgefälle über die ganze Länge der Katalysatorschicht zu kennen. Dies kann man erreichen durch Verschieben des Thermoelements in dem Schutzmantel. Nur so läßt sich die Temperatur der Reaktionszone ermitteln, die manchmal viel höher liegen kann als die der Umgebung. Jede Messung an anderer Stelle würde keine reproduzierbaren Werte liefern.

d) Regulierung der Durchströmungsgeschwindigkeit des Reaktionsgemenges. Hierfür kam es lediglich darauf an, mit möglichst einfachen Mitteln einigermaßen reproduzierbare Zahlen zu erhalten, wie sie für den Unterricht genügen.

Handelt es sich um direkte Einführung von Flüssigkeit in das Rohr, so wurde dazu die Anordnung I benützt (z. B. bei der katalytischen Wasserabspaltung aus Äthylalkohol). B ist eine Glashahnbürette, A eine Quetschhahnbürette. Die Spitze von B ist besonders fein ausgezogen. Die Bohrung des Glashahnes ist zur Feinregulierung etwas seitlich eingekerbt. Der Glashahn selbst ist einseitig verlängert und mit einem Zeiger versehen, der über eine Papierskala läuft, um möglichst fein einstellen zu können (III). Die über B befindliche Bürette A dient dazu, das Niveau in B auf ungefähr gleicher Höhe zu halten, weil sonst konstante Strömungsgeschwindigkeit nicht zu erreichen ist[3]). Die in das Rohr eintretende Flüssigkeit läßt man zweckmäßig über Asbest oder Glaswolle ausströmen, um eine gleichmäßige Verteilung zu erzielen und ein Springen des Rohres zu vermeiden.

Benützt man zur Überführung der Substanz Gase, so verwendet man die Abänderung II der Apparatur. Das Kölbchen, das wieder mit etwas Glaswolle gefüllt ist, wird im Ölbad auf eine Temperatur vorgeheizt, die 40—50° über dem Siedepunkt der Flüssigkeit liegt. Die Geschwindigkeit des durchgeschickten Gasstromes wird durch ein Strömungsmanometer einfachster Bauart gemessen, das vorher für jedes Gas geeicht werden muß. (Beispiel: Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin.)

2. Ausführung der Versuche.

Die Apparatur[4]) wird auf eine bestimmte Temperatur vorgeheizt[5]), und dann in einer gemessenen Zeit eine abgelesene Menge der Substanz durchgeschickt. Am hinteren Ende des Rohres werden die Reaktionsprodukte, sofern sie flüssig sind, in Waschflaschen, die mit Lösungsmittel gefüllt sind (W_2), sofern sie gasförmig sind, in einem als Gasometer dienenden, kalibrikoten, umgekehrten Stöpselzylinder aufgefangen. Ein aliquoter Teil wird herausgenommen, und in ihm mit Hilfe spezieller analytischer Verfahren die umgesetzte Menge bestimmt. Zu Beginn einer Versuchsreihe und nach Abänderung irgendwelcher Faktoren (z. B. Temperatur) ist es notwendig, den Versuch so lange ohne Auffangen der Reaktionsprodukte laufen zu lassen, bis sich vollständiges Gleichgewicht innerhalb der Apparatur eingestellt hat (15 bis 30 Minuten). Die Strömungsgeschwindigkeit, d. h. also die in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnitts gegangene Menge wird durch den Quotienten $\frac{\text{durchgeschickte Menge}}{\text{Reaktionszeit} \times \text{Querschnitt}}$ bestimmt. Für die Reproduzierbarkeit der Versuche und Umrechnung auf andere Größenverhältnisse ist es natürlich notwendig, jedenfalls den Querschnitt des Rohres und die Länge der Katalysatorzone zu notieren.

Die Faktoren, die sich im Laufe des Versuches ändern lassen, sind Strömungsgeschwindigkeit, Reaktionstemperatur, Länge der Katalysatorschicht und Art des Katalysators. Nehmen mehrere Stoffe an der Reaktion teil (z. B. bei der Darstellung des Anilins: Wasserstoff und Nitrobenzol), so kann natürlich auch das Mischungsverhältnis der Reaktionsteilnehmer verändert werden. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, von einem Praktikanten nicht mehr als zwei Faktoren ändern zu lassen.

Wir verfahren bei Durchführung eines noch nicht ausgeführten Beispieles zunächst so, daß wir bei konstanter, kleiner Strömungsgeschwindigkeit unter groben Abänderungen zunächst eine Temperatur ermitteln, bei

[3]) Abgelesen wird in A, nachdem B wieder auf den Anfangsstand gebracht ist.

[4]) Damit nichts in den Ofen zurückfließen kann, steht das vordere Ende etwas erhöht.

[5]) Durch Einregulierung des Widerstandes (W_1), wird sie konstant gehalten.

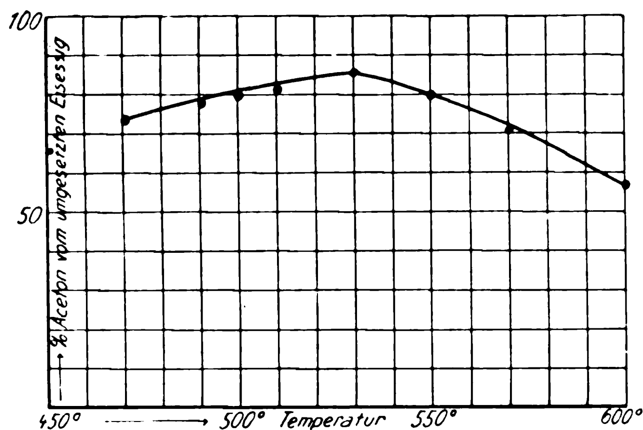
[6]) Die Ergebnisse der einzelnen Praktikanten werden in Protokollen niedergelegt und gesammelt. Gelegentlich werden die Ergebnisse dann durchgesprochen.

der die Reaktion überhaupt stattfindet. Dann erst erfolgt Feineinstellung der optimalen Temperatur. Diese wird für die Ermittlung der geeigneten Strömungsgeschwindigkeit als Grundlage genommen, indem man eben die Strömungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur ändert. Ein weiterer Praktikant erhält dann die Aufgabe, dieselben Bedingungen für einen zweiten Katalysator festzulegen usw. Die ermittelten Resultate trägt man zweckmäßig in ein Koordinatensystem ein, weil so die Streuungen und Fehler bei Ausführung der Versuche sich am einfachsten erkennen lassen[6]). (Abb.)

Beispiele:

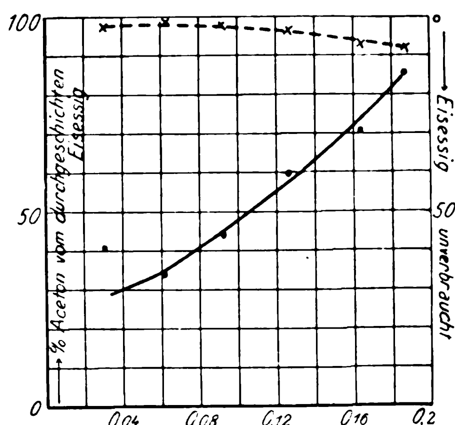
1. Aceton aus Eisessig (D. R. P. 435 347). Katalysator: Eisendrehspäne. Optimale Temperatur zwischen 530—550°. Lichte Weite des Rohres: 2 cm; Katalysatorlänge: 45 cm.

Analytisches Verfahren: Der nicht umgesetzte Eisessig wurde durch Titration mit Lauge ermittelt. Das gebildete Aceton wurde be-



Kurve 1.

stimmt, indem ein aliquoter Teil der in Wasser aufgefangenen Reaktionsprodukte mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat versetzt wurde. Nach einigem Stehen titrierte man die durch Oximbildung entstandene



Kurve 2.

Salzsäure mit $^{n}/_{1}$-Natronlauge gegen Methylorange als Indikator zurück. 1 ccm $^{n}/_{1}$-Natronlauge entspricht 58 mg Aceton. Benützt man käufliches Hydroxylaminchlorhydrat, so ist dieses eventuell durch Zusatz von einigen Tropfen $^{1}/_{10}$-Natronlauge bis zum beginnenden Umschlag von Methylorange einzustellen. Es ist zweckmäßig, die Farbe der so eingestellten Lösung bei späteren Titrationen zum Vergleich zu benutzen. Nicht umgesetzte Essigsäure stört bei größerer Verdünnung die Acetonbestimmung nicht. Ausbeute bis zu 86% (starke Beeinflussung durch die Strömungsgeschwindigkeit; Darstellung der Ergebnisse in Abhängigkeit von Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur in Kurve I u. II).

2. Darstellung von Essigsäureäthylester (D. R. P. 371 691 und 434 279). Katalysator, wie im Patent angegeben, aus Holzabfällen durch Erhitzen mit Phosphorsäure (spezifisches Gewicht 1,3) bis zur völligen Verkohlung im Stickstoffstrom; lichte Weite des Reaktionsrohres: 2 cm; Schichtlänge des Katalysators: 35—40 cm; molekulares Gemenge von Eisessig und Alkohol; optimale Temperatur: 125°; Ausbeute: 90%.

Analytische Bestimmung der Reaktionsprodukte: Der Umsatz wurde ermittelt, indem man in einem aliquoten Teil der gelösten Reaktionsprodukte durch Titration mit $^{n}/_{1}$-Natronlauge gegen Phenolphthalein den unverbrauchten Eisessig bestimmte. Maßgebend war der erste Umschlag. Auch der gebildete Ester kann durch Erwärmen mit Natronlauge von bekanntem Gehalt bis zur völligen Verseifung und Rücktitrieren der unverbrauchten Natronlauge bestimmt werden[7]), nachdem zuerst die vorhandene Essigsäure mit Soda oder Natronlauge neutralisiert ist.

Andere Beispiele für katalytische Veresterung: Essigsäuremethylester (Ausbeute bis zu 95%); Propionsäure-iso-amylester (Ausbeute bis zu 75%).

3. Anilin (D. R. P. 436 820). Kontakt gemäß Patent aus Kupfercarbonat, Kalk und Wasserglas bereitet.

Analytisches: Das gebildete Anilin wurde in methylalkoholischer Lösung durch Titration mit $^{n}/_{1}$-Salzsäure gegen Phenolrot als Indikator bestimmt.

4. Acetaldehyd durch Dehydrierung von Äthylalkohol nach Engl. Pat. 262 120, Chem. Ztrbl. **1927**, II, 864, 1619. Katalysator: Zinksulfid 440°.

Analytisches: Der gebildete Acetaldehyd wurde wie oben bei Aceton durch Umsatz mit Hydroxylamin-hydrochlorid ermittelt.

5. Keten aus Aceton. Optimale Temperatur etwa 650°. Katalysator: Tonscherben bzw. Silicagel, Schichtlänge etwa 40 cm.

Analytisches: Das Reaktionsgemenge wird in Wasser aufgefangen und das gebildete Keten als Essigsäure wie oben bestimmt. Sollten sich bei der Kondensation Nebel bilden, so absorbiert man in mehreren mit feuchter Glaswolle gefüllten Waschflaschen. Das unverbrauchte Aceton kann wie oben mit Hydroxylaminchlorhydrat ermittelt werden.

6. Äthylen aus Äthylalkohol. Katalysator: Käufliche Tonerde oder besser gefälltes Aluminiumhydroxyd nach Willstätter und Kraut[8]). Schichtlänge: 50 cm; optimale Temperatur: 400°. (Ausbeute: 90—95% mit gefällter Tonerde.)

Analytisches: In dem aufgefangenen Gas wurde das gebildete Äthylen in bekannter Weise durch Schütteln mit Bromwasser bestimmt. [A. 191.]

[7]) Um durch eine völlige Bilanz die Reaktion zu kontrollieren, ist es nötig, sämtliche Reaktionsprodukte und unveränderte Ausgangsmaterialien analytisch zu erfassen. Für das Praktikum wird man sich häufig damit begnügen, nur das verlangte Reaktionsprodukt zu bestimmen.

[8]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 151.

Neue Farbstoffe, Musterkarten und Textilhilfsmittel.[1]

Von Prof. Dr. PAUL KRAIS, Dresden.
Deutsches Forschungsinstitut für Textilindustrie und Wissenschaftliche Abteilung der Deutschen Werkstelle für Farbkunde in Dresden.

(Eingeg. 20. Nov. 1928.)

Für eine Anzahl der besprochenen neuen Farbstoffe sind wiederum die Farbtonmessungen (weiterlaufend numeriert) angegeben, wie sie Prof. Dr. Klughardt ermittelt hat. Die Bezeichnungen sind diesmal etwas anders gewählt, und die Normbuchstaben sind ganz weggelassen worden[2]). Der Farbton f ist wie üblich angegeben, ebenso der Weißgehalt w, als dritte Zahl ist die Bezugshelligkeit angegeben, die sich in normalen Fällen mit dem nach Ostwald gemessenen Schwarzgehalt zu 1 ergänzt. In allen Fällen aber, wo eine Fluorescenz oder eine Glanzerscheinung hinzutritt, wird die Summe höher als 1; die Berechnung stimmt dann also nicht mehr. Ein Beispiel hierfür bietet die Färbung Nr. 150, Sulforhodamin 3 B, wo die Bezugshelligkeit 1, 301 beträgt, also nur ein Minusbetrag für den Schwarzgehalt übrigbleiben würde.

Die gemessenen Färbungen sind im Text durch einen * und die Nummer in Klammern gekennzeichnet.

Was die Textilhilfsmittel betrifft, so möchte ich hier nochmals auf das im letzten Bericht (l. c.) Gesagte hinweisen.

J. R. Geigy A.-G., Basel.

Setolichtblau 2 B konz. (* 148, 149), ein basischer Farbstoff für Baumwolle und Seide, säureecht, schwefelecht, bügelecht, für Tanninätzartikel geeignet.

Eclipsfarbstoffe auf Baumwollgarn, je drei Färbungen (3%, 7% und 7%, nachbehandelt mit Chromkali und Kupfervitriol) von 66 Marken dieser Schwefelfarbstoffe werden auf Baumwollgarn vorgeführt.

Erioechtcyaningrün EN (* 127, 128), ein neuer, nachchromierbarer Säurefarbstoff für Wolle, besonders als Kombinationsfarbstoff geeignet.

Erioanthracenreinblau G (* 126), ebenso.

Novazolsäureblau GL (* 133, 134, 135), ein Säurefarbstoff für Wolle von besonders guter Carbonisier-, Dekatier- und Schwefelechtheit.

Polarbrillantrot 3 B konz. (* 141, 142, 143, 144), ein sehr klarer, sauer und neutral färbender Farbstoff für Wolle, Seide und Wollseide, von gleich guten Eigenschaften wie die ältere B-Marke (vgl. letzten Bericht Nr. 99—107).

Wolle. Der I. Band der Rezeptbuchserie der Firma, die Wollfärberei auf 200 Oktavseiten behandelnd. Die Echtheitstabellen sind nach den Grundsätzen der Echtheitskommission des Vereins deutscher Chemiker zusammengestellt.

Saisonfarben, 32 Färbungen in je 4 Schatten auf Wolltuch, mit Säurefarbstoffen hergestellt.

[1]) Letzter Bericht Ztschr. angew. Chem. 41, 177 [1928].

[2]) Herr Dr. G. Endler hat in dieser Zeitschrift (41, 427 [1928]) die im letzten Bericht angegebenen Zahlen und Normbuchstaben abfällig kritisiert. Es kann keinesfalls unsere Absicht sein, Verwirrung in die Normungsbestrebungen hineinzutragen, wir ziehen es daher vor, die Normbuchstaben ganz wegzulassen, da ja die Zahlen vollständig genügen. Die im letzten Bericht angegebenen Buchstaben bezogen sich auf von Klughardt früher (Leipz. Monatschr. f. Textilindustrie 1927, Nr. 6 u. 12) gegebene Unterlagen. — Die Unstimmigkeit bei den Färbungen von Erioechtbrillantviolett (Nr. 65—72 des Berichts) beruht auf einem Druckfehler, die Markenbezeichnung muß bei Nr. 69—71 Erioechtbrillantviolett R konz. statt BR konz. heißen. Leider wurde der Fehler bei der Korrektur übersehen. — Was den „natürlichen Schwarzgehalt" der kalten Farben betrifft, so ist dieser eine noch ungelöste Frage, über die sich die Farbforscher noch nicht einig sind; es würde daher viel zu weit führen, hieraufan diesem Ort näher einzugehen.

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel.

Direktbrillantrosa B und 3B (* 124, 125), zwei substantive Baumwollfarbstoffe, die besonders lichtechte und klare Färbungen geben.

Chlorantinlichtbraun 3RL ist wesentlich röter und reiner im Ton als die ältere RL-Marke.

Diazoechtgrün GL gibt, mit Naphthol entwickelt, lebhafte Grünfärbungen auf Baumwolle und Kunstseide.

Pyrogenindigo GK ist ein neuer Schwefelfarbstoff, der auf Baumwolle gut wasch- und kochechte Indigotöne gibt.

Patentphosphin A, GG, G, M und R sind basische Farbstoffe für Färberei und Druck auf Baumwolle und Seide; sie werden in einer Musterkarte vorgeführt.

Ciba-Cibanon-Gruppe, eine Liste der Küpenfarbstoffe, die sich durch besondere Echtheitseigenschaften auszeichnen. Zunächst die Liste der licht-, wasser-, wasch-, trag- und wetterechten umfaßt 39 Marken, dann die der außerdem noch bäuch- und chlorechten 33 Marken.

Cibanongoldorange GN i. Plv. u. G i. Tg. dopp. sind neue Vertreter dieser Gruppe, ebenso

Cibanonorange 2 R, das bis auf die Lichtechtheit sehr echte Färbungen gibt.

Cibanonbraun BG und GR und Cibanonolive RR sind ebenfalls neu aufgenommen und sollen besonders zur Herstellung echter Modetöne dienen. Ihre Anwendung auf Baumwollgarn wird an 40 Färbungen gezeigt.

Cibacetdiazoschwarz BN i. Tg. dopp. ist ein neuer Diazotierungsfarbstoff für Acetatseide, der billiger zu stehen kommt als die ältere B-Marke. In gemischten Geweben, die z. T. etwas mit angefärbt werden, kann das Weiß durch Abziehen mit Hydrosulfit BZ wiederhergestellt werden, um klare Zweifarbeneffekte zu ermöglichen. Die Echtheit ist sehr gut.

Chromdruckgrau B wird in einer Musterkarte auf zwanzig Baumwolldruckproben vorgeführt.

Säureechtfuchsin ARR (* 145, 146) wird für das Färben von Wolle und Seide empfohlen und ist sehr lichtecht.

Alizarinechtblau BBG (* 121), Alizarinsaphirblau 3G, Tuchechtbrillantrot 2B und 4B und

Neolanviolett 3R (* 132) sind neue saure Wollfarbstoffe.

Neolanmarineblaus, licht-, schweiß- und seewasserecht, werden in einer Musterkarte in acht Färbungen auf Herrenstoff vorgeführt.

Patentphosphine auf Leder nennt sich eine Musterkarte mit zehn Färbungen auf Ziegen- und Kalbleder.

I. G. Farbenindustrie A.-G.

Benzolichtorange G und Siriusgrün BL sind neue direktziehende Farbstoffe für Baumwolle und Kunstseide von guter Lichtechtheit.

Benzoecht-Kupferblau liefert nachgekupfert sehr gute lichtechte Färbungen.

Diazanilorange RR, mit Naphthol entwickelt, gibt wasch- und schweißechte, rötliche Töne.

Saisonfarben für Frühjahr 1928 auf Baumwolle, 24 mit Siriusfarben hergestellte Töne auf Baumwollstückware.

Benzidinfarben auf Baumwollstück, eine Musterkarte mit 188 Doppelfärbungen.

Verhalten von gefärbten Baumwollgarnen bei der Reservierung, 72 Färbungen vor und nach der Reservierung (entsprechend Rundschreiben A 1004) und

Stückfarbige Baumwoll- und Halbwollgewebe mit Effekten aus reserviertem Baumwollgarn, 32 hervorragend schöne Muster erläutern das neue Verfahren.

Indanthrenmarineblau R i. Tg. (* 131) und Indanthrendirektschwarz RB i. Tg. sind neue, hervorragend echte Küpenfarbstoffe.

Indanthrenbraun RRD wird jetzt auch in Pulverform geliefert.

Indanthren, Ein Auskunftsbuch für jedermann, ist der Titel einer 13seitigen Broschüre, die in gemeinverständlicher Weise die Entstehung, den Sinn und die Grenzen des Indanthrenechtheitsbegriffs erläutert.

Liste der für Chlor-Sauerstoff-Bleichmethoden geeigneten Indanthrenfarbstoffe. Ein Verzeichnis von 66 Marken, die aber in jedem Einzelfall noch geprüft werden sollen.

Indanthrenfarbstoffe auf Baumwollgarn, I. Grundfarben. Dies ist eine Neuauflage der ersten gleichnamigen Musterkarte; sie enthält die inzwischen neu hinzugekommenen Produkte nebst den älteren, im ganzen 87 Doppelfärbungen, nebst Vorschriften und Echtheitstabellen. Eine Ergänzung dazu bildet die Musterkarte

Indanthrenechte Färbungen auf Baumwollgarn, mit 7 Naphthol-AS-Färbungen, Türkischrot, 2 Indocarbon-CL-Färbungen und Anilinoxydationsschwarz. Dieselben Naphthol-AS-Färbungen (* 153—159) sind in größeren Mustern in einer Karte

Indanthrenechte Naphthol-AS-Kombinationen zusammengestellt.

Saisonfarben für Herbst und Winter 1928/29 auf Baumwolle, 24 indanthrenechte Färbungen.

Algolbrillantgrün BK i. Tg. (* 119), Algolblau 7 RF i. Tg. und Algolviolett BBN u. RFN sind neue Küpenfarbstoffe.

Algolfarbstoffe auf Baumwollgarn. Musterkarte mit 50 Doppelfärbungen. Sie bilden das neue „Algolsortiment".

Azoldruckorange R, Pigmentschwarz für Druck i. Tg., Rapidechtgelb 2 GH i. Plv., Indanthrendruckblau R i. Tg. und Algolbrillantgrün BK i. Tg. (* 119) sind neue Kattundruckfarbstoffe.

Immedialdirektblau RL hoch konz. ist ein neuer Schwefelfarbstoff (* 129, 130), der schon in 3%iger Ausfärbung ein kräftiges Marineblau von guten bis sehr guten Echtheitseigenschaften gibt.

Sulforhodamin 3B (* 150) Alizarindirektblau AR (* 120), Amidonaphtholbraun 3 G (* 122), Brillantindocyanin G (* 123), Guineabraun GRL, Palatinechtgelb GRN (* 136, 137), Palatinechtviolett 3 RN (* 138, 139, 140), Supraminviolett R (* 151) und Walkgelb H 5 G (* 152) sind neue, sauerfärbende Wollfarbstoffe, die zum Teil hervorragend gute Echtheitseigenschaften besitzen. Neu sind ferner

Supranolorange RR, Supranolrot BB und Supranolbordo B als wasser-, wasch- und walkechte Säurefarbstoffe für Wolle.

Säurechromblau E ist ein Beizenfarbstoff, der auf Wolle nachchromiert sehr echtes volles Dunkelblau gibt, besonders für Herrenstoffe geeignet.

Palatinechtmarineblau RNO auf Wollstoffen, 6 Färbungen aus der Praxis.

Modetöne, hergestellt mit Palatinechtfarben, 10 Färbungen auf Wollgabardine, ebenso Färbungen aus der Praxis, 6 Muster.

Palatinechtfarben auf Wollgarn, 64 Mischfärbungen mit den zugehörigen Grundfarben.

Waschechte Färbungen auf Wollgarn, 120 mit Säurefarbstoffen hergestellte Muster.

Siriusfarbstoffe auf Halbwollstück. Diese reichhaltige Musterkarte zeigt in interessanter Weise, wie man mit Siriusfarbstoffen und geeigneten Wollstoffen im neutralen Glaubersalzbad einerseits Unifärbungen erzielen, andererseits unter Katanol W-Zusatz im Zweibadverfahren zweifarbige Effekte herstellen kann.

Schweißechte Färbungen auf Futterstoff mit schwarzer Baumwollkette, 48 Muster mit 16 Selbstfarben; mit Chrom-, Radio- und Supraninfarben werden schweißechte Futterstoffe hergestellt.

Gangbare Färbungen auf Wollstück, 180 Färbungen, je 3 Schatten.

Modefarben auf Wollstück, 200 Färbungen, aus 60 sauerziehenden Selbstfarben hergestellt.

Saisonfarben (Wolle) für Frühjahr 1928, und

Saisonfarben (Wolle) für Herbst und Winter 1928/29 sind Musterkarten mit je 24 Färbungen.

Indigosol O u. OR auf Wolle (gemeinsam mit Durand & Huguenin A.-G., Basel), Färbungen auf Kammzug und Stückware.

Leichte Wollseidengewebe, gefärbt mit Egalisierungsfarbstoffen, 60 Färbungen.

Seidengelb GF (* 147) ist ein neuer, sauerziehender, salpetrigsäurefreier Seidenfarbstoff.

Siriusfarbstoffe auf Halbseide. In 80 Färbungen werden gezeigt: 1. Siriusfarben, die hauptsächlich die Baumwolle anfärben, 2. solche, die auch die Seide stark anfärben, 3. Mischfärbungen für Unitöne, 4. einbadig hergestellte Zweifarbeneffekte.

Indocarbon CL konz. auf unbeschwerter Seide, hervorragend echte Färbungen auf Organsin und Schappe.

Indigosolklotzungen auf Seide und Indigosolfärbungen auf unbeschwertem Seidenstück (gemeinsam mit Durand & Huguenin A.-G., Basel), 2 Musterkarten mit im ganzen 42 Färbungen.

Anilin- und Alizarinfarbstoffe auf zinnbeschwerter Seidenstückware, 90 Färbungen.

Saisonfarben für Frühjahr 1928 und für Herbst und Winter 1928/29, je 24 Mischfärbungen.

Ätzbarkeitstabelle der Farbstoffe für Seidenstück, Angabe der Ätzbarkeit mit Rongalit bzw. Zinkstaub für 90 Farbstoffe.

Unifärbungen auf Wollstoff mit Viscoseseide, 64 ausgezeichnet gelungene Muster.

Indanthrenfarbstoffe auf Kunstseidenstrang, 160 Färbungen.

Saisonfarbstoffe für Frühjahr 1928 (Agfaseide) und für Herbst und Winter 1928/29 (Bembergseide), je 24 Muster, die ersteren mit Indanthren-, die letzteren mit Siriusfarbstoffen hergestellt.

Cellitonorange GR i. Tg. und Cellitonechtblaugrün B i. Tg. sind neue Farbstoffe zum Färben und Drucken von Acetatseide.

Tabelle der Farbtonmessungen.

Nr.	Farbstoff	Firma	%	Stoff	Farbton	Weiß	B zugs. helligkeit
119	Algolbrillantgrün BK i. Tg.	I. G.	20	Baumwollgarn	20,8	0,023	0,101
120	Alizarindirektblau AR	I. G.	2	Wollstoff	14,3	0,027	0,189
121	Alizarinechtblau BBG	Cib.	4	Seidenstoff	14,5	0,030	0,224
122	Amidonaphtholbraun 3G	I. G.	1	Wollstoff	4,8	0,072	0,206
123	Brillantindocyanin G	I. G.	2	Wollgarn	13,5	0,019	0,350
124	Direktbrillantrosa B	Cib.	0,75	Baumwollsatin	9,25	0,125	0,795
125	Direktbrillantrosa 3B	Cib.	0,75	Baumwollsatin	9,75	0,161	0,771
126	Erioanthracenreinblau G	Gei.	2	Wollstoff	13,9	0,017	0,131
127	Erioechtcyaningrün EN	Gei.	$^1/_2$	Wollstoff	18,5	0,093	0,221
128	Erioechtcyaningrün EN	Gei.	3	Wollstoff	18,8	0,019	0,057
129	Immedialdirektblau RL hoch konz.	I. G.	3	Baumwollköper	12,5	0,031	0,065
130	Immedialdirektblau RL hoch konz.	I. G.	6	Baumwollköper	12,2	0,016	0,042
131	Indanthrenmarineblau R i. Tg.	I. G.	20	Baumwollsatin	12,75	0,027	0,051
132	Neolanviolett 3R	Cib.	5	Seidenstoff	10,1	0,026	0,278
133	Novazolsäureblau GL	Gei.	5	Wollstoff	13,7	0,014	0,044
134	Novazolsäureblau GL	Gei.	7	Wollstoff	13,2	0,011	0,028

Tabelle der Farbtonmessungen (Fortsetzung).

Nr.	Farbstoff	Firma	%	Stoff	Farbton	Weiß	Bezugs-helligkeit
135	Novazolsäureblau GL	Gei.	8	Wollstoff	13,2	0,010	0,024
136	Palatinechtgelb GRN	I. G.	0,5	Wollgarn	3,2	0,029	0,398
137	Palatinechtgelb GRN	I. G.	1,5	Wollgarn	4,0	0,017	0.352
138	Palatinechtviolett 3RN	I. G.	0,3	Wollstoff	11,7	0,144	0,471
139	Palatinechtviolett 3RN	I. G.	1	Wollstoff	11,0	0,056	0,272
140	Palatinechtviolett 3RN	I. G.	3	Wollstoff	10,7	0,019	0,168
141	Polarbrillantrot 3B konz.	Gei.	1	Unbeschw. Seidenstoff	9,0	0,061	0,775
142	Polarbrillantrot 3B konz.	Gei.	3	Unbeschw. Seidenstoff	8,75	0,027	0,645
143	Polarbrillantrot 3B konz.	Gei.	1	Beschw. Seidenstoff	8,7	0,035	0,702
144	Polarbrillantrot 3B konz.	Gei.	3	Beschw. Seidenstoff	8,55	0,020	0,581
145	Säureechtfuchsin ARR	Cib.	1	Wollstoff	9,6	0,015	0,563
146	Säureechtfuchsin ARR	Cib.	2,5	Wollstoff	9,5	0,010	0,387
147	Seidengelb GF	I. G.	4	Seidenstoff	3,1	0,030	0.742
148	Setolichtblau 2B konz.	Gei.	0,25	Wollstoff	14,6	0,086	0,351
149	Setolichtblau 2B konz.	Gei.	1	Wollstoff	13,25	0,032	0,125
150	Sulforhodamin 3B	I. G.	1,5	Wollstoff	8,9	0,038	1,301
151	Supraminviolett R	I. G.	3	Wollgarn	10,7	0,029	0,315
152	Walkgelb H 5G	I. G.	1,5	Wollfilz	24,3	0,044	0,611

Nachtrag. Indanthrenechte Naphthol-AS-Kombinationen. I. G. (Wannenfärbungen; die Zahlen bedeuten g i. L.)

Nr.		Farbton	Weiß	Bezugs-helligkeit
153	4 g Naphthol AS-RL, 1,4 g Echtorange GR Base bzw. 7 g Echtorangesalz GR	6,7	0,020	0,429
154	6 g Naphthol AS, 3,5 g Echtrot 3 GL Base spez. bzw. 8,75 g Echtrotsalz 3 GL	7,3	0,015	0,512
155	4 g Naphthol AS-RL, 1,5 g Echtrot RL Base	7,8	0,014	0,483
156	4 g Naphthol AS-RL, 1,5 g Echtrot GL Base bzw. 7,5 g Echtrotsalz GL	7,7	0,019	0,492
157	4 g Naphthol AS-RL, 1,75 g Echtrot B Base bzw. 8,75 g Echtrotsalz B	8,4	0,014	0,425
158	4 g Naphthol AS-BO, 1,75 g Echtrot B Base bzw. 8,75 g Echtrotsalz B	8,3	0,013	0,297
159	4 g Naphthol AS-BG, 8,25 g Echtscharlachsalz GG	5,3	0,015	0,231

Textilhilfsmittel.

Chemische Fabrik Grünau.

Egalisal in der Wollfärberei, in der Kunstwollindustrie, in der Hutfabrikation, drei kleine Broschüren, in denen die Anwendungsweise des Egalisals genau geschildert wird.

Egalisal und Nutrilan in der Erneuerungsfärberei. Hier wird das Auskochen mit Egalisal, das Waschen mit Nutrilan und das Abziehen unter Zusatz von Egalisal, endlich das Auffärben gebrauchter Sachen mit Egalisal beschrieben.

Nutrilan in der Wolle- und Wollgarnwäsche ist eine weitere Broschüre. Das Nutrilan wird besonders für Teppichgarne empfohlen.

J. R. Geigy A.-G., Basel.

Erioplynon ist ein Spezialprodukt organischer Natur, das als Hilfsmittel für die Wollwäscherei empfohlen wird.

I. G. Farbenindustrie A.-G.

Echtschwarzsalz K, ein neues Färbesalz, das mit Naphtholen der A S-Reihe wasch-, sodakoch- und chlorechte, auch gut lichtechte, tiefe Schwarztöne gibt.

Katanol W hat die Eigenschaft, die tierischen Fasern gegen das Aufziehen der Baumwollfarbstoffe zu schützen. Dies ist besonders wertvoll für die Herstellung von Zweifarbeneffekten auf Halbwolle und Halbseide. Es hat aber den Nachteil, daß es ungefärbte oder in hellen Tönen gefärbte Wolle und Naturseide am Licht bräunt. Die neuere Marke Katanol WL ist frei von diesem Fehler, eignet sich aber nicht als Beize für Baumwolle oder Kunstseide zum Nachdecken mit basischen Farbstoffen.

Leonil in der Carbonisation, eine instruktive, bemusterte Broschüre, in der die Wirkung der Leonile S, S B und S B S i. Tg. hochkonz. dargelegt wird.

Nekal BX trocken. Die Anwendung dieses äußerst wirksamen Netzmittels wird in neueren Prospekten für die Veredlungsverfahren vegetabilischer Fasern (Baumwolle, Kunstseide, Hanf, Flachs usw.), ferner in der Indigohydrosulfitküpe beschrieben.

Ramasit I wird weiter zur Verwendung in der Schlichterei und Appretur durch einen Prospekt und eine Anzahl Vergleichsmuster empfohlen.

Ramasit WD konz. zum Wasserdichtmachen. In einem Prospekt (I. G. 58 Dd) werden nähere Einzelheiten der Anwendung gegeben und die Vorteile des Verfahrens (einbadige Anwendung, neutrale Bäder, guter Griff, keine Flecken, Erhaltung der Porosität, vorzügliche Wasserabstoßung) aufgezählt.

Setamol WS dient zur Erleichterung des Färbens von Wollstoffen mit Seideneffekten, indem letztere rein weiß ausfallen, so daß nachträgliches Reinigen überflüssig wird. Außerdem vergrößert sich die Anzahl der verwendbaren Wollfarbstoffe. Eine Liste von 85 verwendbaren sauerfärbenden und Chromierungfarbstoffen wird angegeben, ebenso das Anwendungsverfahren. [A. 211.]

Die Liebig-Museums-Medaille.

Von Prof. Dr. R. Sommer, Geh. Med.-Rat in Gießen.

(Eingeg. 28. November 1928.)

Der Vorstand der Gesellschaft Liebig-Museum in Gießen, dessen Vorsitzender der Verfasser dieses Berichtes ist, hat schon 1920 beschlossen, eine Liebig-Museums-Medaille für Verdienste um das Liebig-Museum in Gießen zu schaffen. Es sollte bei der Verleihung die Dankbarkeit der Gesellschaft für die erhaltene Förderung durch Stiftung von Briefen und anderen Liebig-Erinnerungen, sowie für finanzielle Unterstützung und persönliche Mitarbeit ausgedrückt werden. Der Plan traf zunächst auf Schwierigkeiten und wurde dann durch die Inflation mit dem Vermögensverlust der Gesellschaft zerstört, wurde jedoch nicht aufgegeben.

Durch die Übersendung einer Silbermünze mit dem Kopfe J. von Liebig's nach dem Entwurf von Herrn Dr. Oskar Paret, Konservator an der staatlichen Münzsammlung in Stuttgart, wurde unsere Aufmerksamkeit auf diesen gelenkt. Wir erhielten die Münze, die bei dem Wettbewerb um das deutsche Silbergeld ent-

standen war, freundlicherweise durch die Liebig-Gesellschaft in Köln, die zu unseren Mitgliedern und Förderern des Liebig-Museums gehört. Herr Dr. Paret hat eine Arbeit über das Gesicht des deutschen Silbergeldes verfaßt[1]), die den beachtenswerten Vorschlag enthält, für die Silbermünzen die Porträts von Persönlichkeiten zu verwenden, die sich besonders um die Wirtschaft und Technik in Deutschland verdient gemacht haben. Er nennt in der Arbeit folgende: Friedrich List, Werner v. Siemens, H. v. Helmholtz, Alfred Krupp, Robert Mayer, M. v. Eyth, A. v. Baeyer, Justus v. Liebig, H. v. Stephan und Zeppelin. Es liegt also ein ähnlicher Gedanke zugrunde, wie er bei der Gestaltung unserer Postwertzeichen mit einer anders gerichteten Auswahl durchgeführt worden ist. — In diesem Zusammenhange hat Dr. Paret die uns zugegangene Silbermünze geschaffen. Das Liebig-Bild war in der vorliegenden Form für uns nicht verwendbar, da es offenbar nach ungenügenden Vorlagen geschaffen war, andererseits zeichnete es sich durch sehr gute Durcharbeitung und vorzügliche Prägung aus. Wir wendeten uns daher unter Sendung besserer Vorlagen, besonders einer kleinen Büste Liebigs aus unserem Museum, an Herrn Dr. Paret mit der Bitte, außer einem Liebig-Kopf zwei Rückseiten für zwei Formen der Medaille zu schaffen, unter Verwendung 1. der architektonisch sehr schönen Front des Laboratoriums, 2. der sehr charakteristischen chemischen Herde aus dem analytischen Laboratorium. Letztere beiden Entwürfe wurden sofort angenommen, das Liebig-Porträt erst nach einer von mir veranlaßten Korrektur an der Oberlippe, deren Beschaffenheit bei den menschlichen Physiognomien wesentlich vom Alter abhängt. Nach dieser kleinen

[1]) Vgl. „Schwäbischer Merkur“ vom 9. Juni und „Mitteilungen f. Münzsammler“ Nr. 43, Juli 1927.

Abb. 1.



Abb. 2. Abb. 3.

Änderung ist der von Dr. O. Paret für die Medaille geschaffene Liebig-Kopf (Abb. 1) den besten Vorbildern, die in größeren Bronzearbeiten aus den Jahren 1835 und 1845 vorliegen, durchaus gleichwertig und zeichnet sich durch die Kraft und geschlossene Energie des Ausdrucks aus. Die Darstellung der Rückseite (Abb. 2 und 3) ist von Dr. O. Paret streng stilisiert und wirkt in dem gewählten Material, ebenso wie der Kopf, durch die scharfe Prägung ausgezeichnet. Zur Verleihung an Förderer des Liebig-Museums in Gießen, das seit 1911 besteht und sich vorzüglich entwickelt hat, ist die Medaille, in Silber vergoldet, mit dem Liebig-Kopf (Abb. 1) und der Säulenhalle (Abb. 2) bestimmt. Von dieser, und der zweiten Form mit dem Liebig-Kopf (Abb. 1) und den chemischen Herden (Abb. 3), sind Bronzemedaillen im Liebig-Museum in Gießen käuflich, Preis für Mitglieder 3,— M., für Nichtmitglieder 4,— M. Bei dem Empfang der Versammlung von der Darmstädter Liebig-Wöhler-Feier am 8. Juli 1928 im Liebig-Museum in Gießen haben die Medaillen, besonders auch bei den zahlreichen ausländischen Chemikern, lebhaften Beifall gefunden.

Von der Generalversammlung der Gesellschaft Liebig-Museum in Gießen wurde die Liebig-Museums-Medaille in der beschriebenen Ausführung an folgende Familien, Industriefirmen und Einzelpersonen verliehen: Familie E. A. Merck, Darmstadt, Geheimrat Prof. Dr. R. Sommer, Gießen, Herrn Prof. Dr. Albert von Hofmann, Gernsbach, als Sohn des Chemikers A. W. von Hofmann, Frl. Marie Fehling, Familie Pribram, Familie des Herrn Dr. Waslé, Gießen, I. G. der Farbenindustrie, z. Hdn. von Herrn Geheimrat Prof. Dr. K. Duisberg, Leverkusen, Dynamit-A.-G., vorm. Nobel, Köln a. Rh.

[A. 222.]

Das Dimethylhydroresorcin als Aldehydreagens und die Assimilation des Kohlenstoffs.

Von Prof. Dr. D. Vorländer Halle a. d. S.

(Eingeg. 2. Juli 1928.)

Das von mir entdeckte, als Aldehydreagens empfohlene und sehr eingehend erprobte Dimethylhydroresorcin (Habilit. Schrift 1896) hat im Laufe von mehr als drei Jahrzehnten eigenartige Wandlungen durchgemacht, deren Erörterung allgemeines Interesse beanspruchen könnte.

Die Verbindung hat ihren Vorläufer in G. Merlings nicht methyliertem Hydroresorcin, doch ist dieses als Aldehydreagens unbrauchbar. Das Dimethylhydroresorcin — wir nennen es im Laboratorium Methon — bietet vor den vielen anderen Carbonylreagenzien den Vorteil, daß es in wässerig alkoholischer Lösung überhaupt nicht mit Ketonen reagiert; man kann z. B. Acetaldehyd und Formaldehyd neben Aceton, oder Glyoxylsäure neben Brenztraubensäure ausfällen. Die Kondensationsprodukte haben im Gegensatz zu den Verbindungen aus Resorcin, Phlorogucin und ähnlichen ein sehr gutes Kristallisationsvermögen, bestimmten Schmelzpunkt und andere charakteristische Kennzeichen (verschiedene Acidität, Fähigkeit zur Anhydridbildung). Von den Aldehyden reagieren am leichtesten die einfacheren, mit aktivem, echtem Carbonyl bewaffneten Aldehyde. Traubenzucker, Milchzucker, Arabinose und ähnliche werden überhaupt nicht, die höheren aliphatischen Aldehyde vom Valeraldehyd aufwärts — ebenso Citronellal, Citral u. a. — nur langsam angegriffen. Durch starke Mineralsäuren wird die Fällung der Aldehydverbindungen zuweilen verhindert, weil diese durch Säuren — zum Teil schon durch kochendes Wasser — in Aldehyd und Methon zerfallen. Andererseits ist das Methon in schwach saurer, neutraler und alkalischer Lösung anwendbar. Sogar gegen kochende Alkalilauge ist es sehr beständig (Wirkung der beiden an einem C sitzenden Methyle), und die Umsetzung in sodaalkalischer, kalter

oder warmer Lösung mit Formaldehyd oder mit Acetaldehyd erfolgt rascher, als die Zersetzung der Aldehyde durch die verdünnten Alkalien. An der Ausarbeitung dieser und anderer Versuche haben sich vor Jahren meine damaligen Schüler Hans Volkholz, Kurt Ihle (jetzt Abteilungsleiter a. d. Landwirtschaftl. Versuchsstation Bonn-Poppelsdorf) und M. P. Neumann (jetzt Professor a. d. Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin) betätigt[1]).

Bald nach meiner ersten Publikation erschien mein Hydroresorcin zu meinem Erstaunen als Erdmanns Reagens auf Aldehyde in Mercks Reagenzien-Verzeichnis. Was war geschehen? In dieser Zeitschrift für angew. Chemie (13, 938 [1901]) hatte Ernst Erdmann, ohne jemals eigene Versuche mit Dimethylhydroresorcin angestellt zu haben, auf Grund meiner Mitteilungen ein völlig korrektes Referat über meine Arbeiten — dies ist deutlich angegeben — veröffentlicht und damit den eigenartigen Erfolg gehabt! Und das Reagens von Erdmann lebt weiter in dem Buch von L. Rosenthaler „Der Nachweis organischer Verbindungen", 2. Aufl., 1923, S. 118, worauf ein wohlwollender Kollege mich kürzlich hinwies, als ob von Anfang an die Sache vielleicht gar nicht von mir herkäme.

Berichtigungen von falschen Angaben in Büchern gehören zu den schwierigsten Aufgaben, die es gibt. Ich habe eine ansehnliche Zahl von solchen Fällen gesammelt und z. T. am eigenen Leibe gespürt, denn mir sind im Laufe meiner wissenschaftlichen Praxis — ganz abgesehen von Ansichten und Theorien — Präparate vom Experimentiertisch weg und Photographien mit Platten, „enteignet" worden. Es besteht für solche Fälle bei wissenschaftlichen Büchern eine Lücke im Pressegesetz sowohl wie auch im Gesetz über Urheberschutz.

Ich hoffe, der mir unbekannte Verfasser jenes Buches, L. Rosenthaler, bringt gutwillig eine Berichtigung in der ihm geeignet erscheinenden Form zu jener falschen Angabe, wenn er den vorliegenden Aufsatz zu Gesicht bekommt.

Im Jahre 1919 wandte sich C. Neuberg an mich mit der Bitte um Auskunft über Dimethylhydroresorcin. Selbstverständlich wurde diesem Wunsche entsprochen. Es gelang Neuberg und Reinfurth[2]), den bei der geistigen Gärung entstehenden Acetaldehyd mit meinem Hydroresorcin-Verfahren nachzuweisen. Eine sehr erfreuliche Entdeckung von Neuberg und Reinfurth. Doch nimmermehr hätte ich es für möglich gehalten, daß nunmehr meine Reaktion als neues Abfangverfahren unter dem besonderen Namen „Dimedonverfahren von Neuberg und Reinfurth" erscheinen würde, daß in dem Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden IV., Teil I, S. 608, jene oben beschriebenen Vorzüge des Dimethylhydroresorcins als Aldehydreagens so hingestellt werden, als ob sie von Neuberg und Reinfurth erst ermittelt wären, und daß Paul Mayer in dieser Zeitschrift 41, 672 [1928], sogar das ganze Verfahren einschließlich des von mir ermittelten Reaktionschemas glatt als Entdeckung von Neuberg und Reinfurth erwähnt.

Auch dieser Fall hat seine allgemein bedeutsame Seite. Es gibt also Biologen, die eine chemische Reaktion als solche von deren Eignung bei biologischen Versuchen unterscheiden. Haben sie mit letzteren Erfolg, so glauben sie — ohne etwas wesentlich anderes Neues getan zu haben, als das Reagens bei ihren Versuchen hinzuzuschütten — berechtigt zu sein, die Reaktion und das Reagens als ihre Entdeckungen zu betrachten und auch mit besonderem Namen zu belegen, etwa so wie bei der Entdeckung neuer therapeutischer Verwertungsmöglichkeit von längst bekannten chemischen Präparaten. Ich habe gegen solche Art der Biologie große Bedenken, und diese würden auch dann bestehen bleiben, wenn der rein chemisch arbeitende Autor von dem Biologen auf das genaueste zitiert wäre.

Nun hat mein Hydroresorcinverfahren einige Tücken. Vor wenigen Jahren erschienen mehrere Mitteilungen von G. Klein[3]) (aus dem pflanzenphysiologischen Institut der Universität Wien), daß es gelungen sei, endlich den Formaldehyd als Zwischenprodukt der Kohlensäureassimilation mit Hilfe des „Dimedonverfahrens von C. Neuberg" sicher nachzuweisen. Schon vor 30 Jahren hatte ich die Absicht, diesen Nachweis zu führen, allerdings mit meinem Dimethylhydroresorcin. Die ersten Versuche an Wasserpflanzen mißlangen. Weiterhin wurde der Versuch gemacht, Formaldehyd als Zwischenprodukt bei der Darstellung von Azoxybenzol aus Nitrobenzol und Natriummethylalkoholat abzuscheiden. Der Versuch gelang ausgezeichnet, aber ein Teil des Hydroresorcins war zu Dimethylglutarsäure oxydiert worden. Dies machte uns mißtrauisch. Jener Formaldehyd könnte auch aus dem Dimethylhydroresorcin durch Oxydation der Gruppe $CO.CH_2.CO$ entstanden, dann durch einen anderen Teil vom Reagens gebunden sein. Zur Gewißheit wurde eine solche Bildung des Formaldehyds, als sich bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes des Methons mit Diaphragma (Tonzelle im Platintiegel, Platindrahtanode in der Tonzelle) bei Zimmertemperatur (unter Kühlung) bedeutende Mengen von Formaldimethon aus dem Anodenraum gewinnen ließen; die Hauptmenge des Methons wird unverändert ausgefällt; man trennt beide mit Hilfe von warmem Wasser, in welchem sich Formaldimethon sehr schwer löst. Die Versuche sind in jüngster Zeit von E. Boenicke wiederholt und bestätigt worden. Aus 1 g Methonnatrium in konzentrierter wässeriger Lösung wurden einige Hundertstel Gramm der Formalverbindung abgeschieden, während Klein und Werner etwa $^1/_{60}$ der theoretischen Menge bei den Assimilationsversuchen gewinnen. Die Übereinstimmung ist trotz der sehr verschiedenen Versuchsbedingungen überraschend. Der anodisch entwickelte Sauerstoff und der assimilatorisch gebildete Sauerstoff dürften etwa von der gleichen Virulenz sein.

Das Methon ist demnach in oxydierend wirkenden Mischungen durchaus ungeeignet als Formaldehyd-Reagens, nicht nur bei rein chemischen Versuchen, sondern natürlich ebenso bei biologischen Arbeiten. Es ist ganz ausgeschlossen, mit dem sonst sehr braven Methon den Formaldehyd bei der Kohlenstoffassimilation exakt nachzuweisen. Da bei jedem Assimilationsversuch im Lichte Sauerstoff entstehen muß, so bleibt vollständig ungewiß, ob die schließlich auftretende Formalverbindung des Methons aus diesem oder aus dem Kohlendioxyd hervorgegangen ist; beides ist möglich, und beides kann gleichzeitig geschehen. Man könnte unter Ausschluß von Luftsauerstoff quantitative Assimilationsversuche machen, bei denen nicht nur der Formaldehyd, sondern auch der Assimilationskoeffizient zwischen aufgenommenem Kohlendioxyd und abgegebenem Sauerstoff zu bestimmen wäre, um zu ermitteln, wieviel Sauerstoff zur Oxydation des Methons verbraucht ist. Unanfechtbar aber würden auch solche Versuche nicht sein. Wenn nach Versuchen von G. Klein die Pflanze im Dunkeln und bei Belichtung im kohlensäurefreien Raum kein Formaldimethon liefert, so steht dies in bestem Einklang mit meiner Auffassung von der Herkunft des Formaldehyds.

Durch die Arbeiten von G. Klein und seinen Mitarbeitern ist leider die Frage nach dem Zwischenprodukt der Kohlenstoffassimilation einstweilen noch keineswegs beantwortet, und unser Wissen von der Chemie der Kohlenstoffassimilation ist weit entfernt von einem bestimmten Abschluß. Bis jetzt hat noch kein Sterblicher den nach der hypothetischen Assimilationsgleichung aus Kohlendioxyd, Wasser und Licht zu erwartenden Formaldehyd sicher und einwandfrei nachweisen können, weder bei Gegenwart noch bei Abwesenheit organisierter lebender Materie[4]). [A. 144.]

[1]) Zusammenstellung der Literatur Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2656 [1925].

[2]) Neuberg und Reinfurth, Biochem. Ztschr. 106, 282 [1920].

[3]) Naturwiss. 1925, 21; G. Klein u. O. Werner, Biochem. Ztschr. 168, 361 [1926]; Klein u. Pirschle, ebenda 168, 340; 169, 132; 176, 20 [1926]; Klein u. Svolba, Ztschr. Botanik 19, 65 [1926].

[4]) Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2656 [1925].

1. Bemerkung zur vorstehenden Reklamation D. Vorländers.

Von Paul Mayer.

Leider hat es Vorländer verabsäumt, die Originalarbeiten nachzulesen, auf die sich mein Referat bezieht. Er hätte sich überzeugen können, daß die Formelbilder wie die Auffindung des Reagenzes einzig und allein ihm zugeschrieben sind. Offenbar unklar ist sich Vorländer über die Unterschiede, die zwischen der Brauchbarkeit eines Reagenzes zum rein chemischen Nachweis von Aldehyden in vitro bestehen und seiner Eignung für die biologische Abfangung von Durchgangsgliedern im Stoffwechsel tierischer und pflanzlicher Zellen. Über den letzten Punkt ist in Vorländers Arbeiten nicht das geringste enthalten. So eindeutig die Sachlage ist, erscheint ihre Beleuchtung durch einige Beispiele nützlich.

Nach Lapworth und Franzen kann man Aldehyde durch die Doppelverbindungen mit Alkali- und Erdalkalicyaniden nachweisen und isolieren. Niemand wird die Cyanide für taugliche Abfangmittel bei physiologischen Vorgängen halten. Abderhalden hat gefunden, daß Tierkohle zur biologischen Fixierung im Zellstoffwechsel intermediär auftretenden Acetaldehyds dienen kann; niemand wird Tierkohle als Reagens auf Aldehyde betrachten. Kein Chemiker hat zum Nachweis von Acetaldehyd Acetaldehyd benutzt; denn die Acyloinkondensation zum charakteristischen Acetyl-methylcarbinol vollzieht sich eben nicht im Reagensglase. Dagegen ist Acetaldehyd eines der wirksamsten Abfangmittel für Acetaldehyd, indem er, gärenden Zuckerlösungen zugesetzt, ein der zugefügten Menge Acetaldehyd gleiches Quantum Acetaldehyd als Acetoin abfängt!

So unbestritten es ist, daß Vorländer im Dimethylhydroresorcin ein neues Reagens zum rein chemischen Nachweis einfacher Aldehyde in vitro gefunden hat, so strittig ist es, ob ein Berichterstatter verpflichtet ist, in einem Referat über biologische Ergebnisse alle mit diesen nur noch locker zusammenhängende Literatur immer und immer wieder zu zitieren.

2. Bemerkung zur vorstehenden Reklamation D. Vorländers.

Von C. Neuberg.

In welch bedauerlicher Weise Vorländer die Sachlage verkennt, ergibt sich aus folgendem:

1. Bertagnini hat 1853 entdeckt, daß man mit Sulfiten Aldehyde abscheiden kann; er hat nicht entdeckt, daß man durch Zugabe von Sulfiten die alkoholische Gärung in andere Bahnen lenken und bis 80% der theoretisch möglichen Menge des normaliter nicht auftretenden Acetaldehyds abfangen kann. Dies ist erst in den Jahren 1916 bis 1920 von Neuberg, Färber, Reinfurth und Hirsch geschehen. 2. Thiele, Curtius und Freund sowie Mitarbeiter haben gefunden, daß Semicarbazid bzw. Thio-semicarbazid ausgezeichnete Aldehydreagenzien sind. Sie haben nicht gefunden, daß man mit diesen Substanzen das Gärungszwischenprodukt Acetaldehyd abfangen kann. Dies ist erst 1927 und 1928 von Neuberg, Kobel und Tychowski festgestellt. 3. Victor Meyer und Janny haben gefunden, daß sich Aceton mit Hydroxylamin verbindet. Sie haben nicht gefunden, daß man durch Zugabe von Aceton zu einer Kultur von Bodenbakterien das bei der biologischen Reduktion von Nitraten als Zwischenprodukt auftretende Hydroxylamin fixieren kann. Dies gelang erst Blom 1928. 4. Vorländer hat gefunden, daß Dimethylhydroresorcin sich in einer Anzahl von Fällen zur Abscheidung einfacher Aldehyde vortrefflich eignet; er hat nicht gefunden, daß man es dazu benutzen kann, in gärenden Zuckerlösungen oder in Muskelbrei normalerweise nicht nachweisbaren Acetaldehyd anzusammeln. Dies haben erst 1920 Neuberg und Reinfurth bzw. Hirsch gezeigt.

Zwischen Eignung als Abfangmittel und Brauchbarkeit in vitro besteht keinerlei Abhängigkeit. Mit Sulfit, einem der schlechtesten Reagenzien auf Acetaldehyd in wässeriger Lösung, werden 80% der Theorie abgefangen, mit Dimethylhydroresorcin, einem der besten Aldehydreagenzien, gelang es nur 5% abzufangen.

Ganz unzutreffend ist, was Vorländer hinsichtlich der Literatur bemerkt. Für die freundlich erteilte Auskunft über das auf Dimethylhydroresorcin bezügliche Schrifttum ist Herrn Vorländer privatim und öffentlich (Biochem. Ztschr. **106**, 282 und 286) gedankt, und gleichzeitig sind seine Verdienste hervorgehoben. Dasselbe ist geschehen Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3633 [1922], Biochem. Ztschr. **134**, 415 [1923], ferner Ergebn. d. Physiol. **21**, 1, 422, ferner in Oppenheimer-Pincussen, Meth. d. Fermente, Seite 1177. Auch an der von ihm angeführten Stelle, Handb. d. biol. Arbeitsmeth. **4**, 608, fehlt sein Name nicht. Dabei handelt es sich, wohlgemerkt, zum Teil um Zusammenfassungen, für die der Hinweis auf unsere Originalarbeiten genügt hätte! Während so Biochemiker verfahren, ist festzustellen, wie sich die gewiß einwandfreien Chemiker solchen Fragen gegenüber verhalten. Ich konstatiere, daß einer ihrer hervorragendsten Vertreter noch jüngst (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1761 [1928]) Dimethylhydroresorcin — sogar unter dem abkürzenden Namen Dimedon — angewendet hat, ohne Herrn Vorländers zu gedenken.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Faraday Society.

Cambridge, 28. und 29. September 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr. C. H. Desch.

Hauptverhandlungsthema: Katalyse homogener Reaktionen.

Prof. T. M. Lowry, Cambridge: *„Einige Probleme der homogenen Katalyse.“*

Bei der Untersuchung der Reaktionen im Gaszustand betrachten wir meistens Zweierstöße, da Dreierstöße seltener vorkommen. Man ist gewohnt, Gasreaktionen in verschiedene Stufen zu zerlegen, welche jede den Stoß von nur zwei Körpern bedingen. Bei allen Katalysen handelt es sich darum, die Beziehung zwischen Katalysator und reagierenden Stoffen aufzustellen. Wenn ein Katalysator erforderlich ist, können wir ihn in das Schema einordnen und einen ternären Kontakt annehmen. Kendal hat bewiesen, daß binäre Verbindungen der drei wichtigsten Komponenten ständig sich bilden, daß aber der ternäre Komplex viel labiler ist. — Vortr. verweist dann auf einen Fall der homogenen Katalyse, der sich von den meisten bisher untersuchten sehr unterscheidet, nämlich die Mutarotation optisch aktiver Koordinationsverbindungen, wie z. B. der Beryllium- und Aluminiumderivate von Benzoylcampher. Die Mutarotation dieser Verbindungen wird durch optische Inversion eines asymmetrischen Beryllium- oder Aluminium-Atoms bewirkt, und zwar wird im Falle des Benzoylcamphers die Umwandlung durch Aceton oder Chloroform katalysiert. Diese neue Gruppe der Katalysatoren umfaßt wahrscheinlich alle Moleküle und Ionen, die in den inneren Kern des Koordinationskomplexes eindringen können. Bei dem am meisten erörterten Problem der Katalyse durch Säuren oder Basen muß man annehmen, daß eine Base nur in Gegenwart von Säure als Katalysator wirken kann, und umgekehrt eine Säure nur in Gegenwart einer Base. Diese Beobachtung gilt ganz allgemein, wenn man als Ausnahme das Auftreten der Autokatalyse annimmt, bei der eine Substanz selbst weder Säure noch Base ist. Dieser Schluß wird durch die Tatsache gestützt, daß weder Säure noch Basizität möglich ist, solange nicht ein Proton von einer Säure abgegeben und von einer Base aufgenommen wird. —

Dr. C. N. Hinshelwood, Cambridge: *„Homogene Katalyse.“*

Der logische Weg, den inneren Mechanismus der Katalyse zu erforschen, ist der, zunächst die nichtkatalytischen Reaktionen zu untersuchen und zu prüfen, wie die Erscheinungen sich ändern, wenn man katalytische Einflüsse einwirken läßt. Vortr. erörtert zunächst den homogenen Reaktionsmechanismus, und zwar Reaktionen, bei denen auf dem ersten Blick kein katalytischer Einfluß vorhanden ist. Die einfachste Art homogener Reaktionen sind wahrscheinlich die bimolekularen Gasreaktionen, wo für die chemische Reaktion nichts weiter erforderlich scheint als ein genügend heftiger Stoß zwischen zwei

Molekülen, von welchen dann das eine oder beide sich ändern. Dreimolekulare Reaktionen in Gasen sind besonders interessant; der Dreierstoß ist sehr selten, und damit eine dreimolekulare Reaktion bei der gleichen Temperatur die gleiche Geschwindigkeit besitzt wie eine bimolekulare Reaktion, muß die Aktivierungsenergie geringer sein. Dies ist in der Tat experimentell bestätigt. Die letzte Art der Gasreaktionen sind die monomolekularen Reaktionen, die, streng genommen, nicht Umwandlungen der isolierten Moleküle sind, wie der Name andeutet. Die befriedigendste Theorie des Reaktionsmechanismus besteht in der Annahme, daß das Molekül durch den Stoß mit einem anderen Molekül eine Aktivierungsenergie erhält. Wenn es vor dem nächsten Stoß durch eine geeignete Phase hindurchgeht, wird es reagieren, sonst wahrscheinlich seine Energie wieder verlieren. Bei den Reaktionen in Lösung spielt das Lösungsmittel eine große Rolle, und es kann die Geschwindigkeit der Reaktion sehr stark beeinflussen. Interessant ist aber, daß z. B. die Zersetzung des Stickstoffpentoxyds in einer Kohlenstofftetrachloridlösung mit der gleichen Geschwindigkeit vor sich geht wie im Gaszustand, und daß die Racemisierung von Pinen in Gasform, im flüssigen Zustand und in Lösung gleich rasch vor sich geht. Bimolekulare Reaktionen in Lösung gehen langsamer vor sich als in gasförmigem Zustand und deuten auf den desaktivierenden Einfluß der Moleküle des Lösungsmittels. Die Wirksamkeit der Zweierstöße zwischen Molekülen mit bestimmten Energieinhalten scheint in Gegenwart eines Lösungsmittels geringer zu sein. Homogene Reaktionen im festen Zustand sind nur wenig bekannt. — Vortr. erörtert dann die katalytische Wirkung geringer Mengen von Fremdstoffen. Die einzige Reaktion, bei der, mit Ausnahme der photochemischen Vereinigung von Chlor und Wasserstoff, Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt wurden und die als homogen anzusehen ist, ist die Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff, die durch Wasser katalysiert werden soll, aber nach neuen Untersuchungen auch in Abwesenheit von Wasser vor sich geht. Viele homogene Reaktionen, wie die Zersetzung des Stickstoffpentoxyds, gehen bei konstanter Geschwindigkeit vor sich. Vortr. ist der Ansicht, daß viele Reaktionen, die wie homogene Katalyse sich verhalten, in der Tat keine homogenen Reaktionen sind. Vortäuschungen katalytischer Wirkungen findet man bei aktivem Stickstoff, bei welchem die Anwesenheit elektronegativer Verunreinigungen die Bildung zu katalysieren scheint, aber in Wirklichkeit das aktive Produkt indirekt stabilisiert. Damit eine Reaktion auftritt, muß die Aktivierungsenergie den reagierenden Molekülen übertragen werden, in der Regel durch Stoß. Eine auf den Stoßmechanismus beruhende Reaktion kann nur dann monomolekular sein, wenn die Geschwindigkeit, bei der das statische Gleichgewicht wieder erhalten wird, sehr groß ist im Vergleich zu der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Energieübertragungen zwischen Molekülen sind sehr spezifisch. Ein bekanntes Beispiel ist der spezifisch desaktivierende Einfluß des Sauerstoffs bei der photochemischen Vereinigung von Chlor und Wasserstoff. Eine etwas andere Erscheinung tritt uns bei der photochemischen Zersetzung von durch Chlor sensibilisiertem Ozon entgegen, wo jedes ursprünglich vom Chlor absorbierte Lichtquant die Zersetzung eines Ozonmoleküls bewirkt, unabhängig von den Konzentrationen des Ozons und Chlors. Als Beispiel einer bimolekularen Reaktion verweist Vortr. auf die Zersetzung von Acetaldehyd im Gaszustand. — Zum Schluß verweist er auf die neueren Atomtheorien auf Grundlage der neuen Wellenmechanik unter Annahme von Resonanzerscheinungen, durch die zwei Atome sich miteinander vereinigen können, die weiter voneinander entfernt sind als dem Moleküldurchmesser entspricht. —

C. H. Gibson und C. N. Hinshelwood, Cambridge: *„Der Einfluß von Stickstoffperoxyd auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff."*

Nach einer Beobachtung von H. B. Dixon hatten Spuren von Stickstoffperoxyd einen merklichen Einfluß auf die Verbrennung von Wasserstoff in Luft, und zwar erniedrigten sie die Zündtemperatur um etwa 200°. Es lag nahe, anzunehmen, daß das Stickstoffperoxyd die Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff beschleunigt, als Sauerstoffüberträger wirkt und abwechselnd reduziert und oxydiert wird. Da nur wenige Beispiele dieser Art homogener Katalyse in Gassystemen quantitativ bisher untersucht waren, unternahmen Vortr. diese Arbeit, die sie dann zu allgemeinen Schlußfolgerungen über die Wirkung der Katalyse durch Spuren fremder Stoffe führte. Die Versuche zeigten, daß bei diesem Fall der Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf die Sauerstoffvereinigung die Vorgänge nicht katalytischer, sondern thermischer Natur sind. —

Prof. Henri Moureu, Paris: *„Katalytische Erscheinungen bei der Tautomerie einiger α-Diketone."*

α-Diketone können in manchen Fällen sehr deutliche Tautomerie zeigen, obwohl die Tautomerie dieser Verbindungen lange Zeit übersehen wurde. Methyl-benzyl-glyoxal und Phenylbenzyl-glyoxal können deutlich in zwei tautomeren Formen auftreten. Bei der ersteren der genannten Verbindungen schmilzt die farblose Form bei etwa 70°, die zweite zitronengelbe Modifikation bei 17°, während das zweite der genannten Glyoxale eine bei 90° schmelzende gelblich-weiße und eine bei etwa 35° schmelzende zitronengelbe Modifikation aufweist. Die höher schmelzenden Formen scheinen eine der möglichen Stereoisomeren der Keto-Enol-Form zu sein, die niedriger schmelzenden Modifikationen scheinen das wahre Diketon darzustellen. Behandelt man eines der niedriger schmelzenden Isomeren im unterkühlten Zustand mit einer Spur eines alkalischen Katalysators, z. B. einem organischen Amin, so tritt Umwandlung der niedrig schmelzenden in die höher schmelzende Form ein. Bei einer unterhalb der Gleichgewichtstemperatur liegenden Temperatur kristallisiert aus der gesättigten Lösung des höher schmelzenden Isomeren im niedriger schmelzenden das höher schmelzende Isomere aus, und allmählich geht das niedriger schmelzende Isomere vollkommen in das höher schmelzende über. Dieser Übergang ist in erster Annäherung monomolekular. Bei der Siedetemperatur der niedriger schmelzenden Modifikation tritt Umwandlung der ganzen Lösung in die niedriger schmelzende Form ein. Vortr. verweist dann auf die meist vernachlässigte Wirkung des Glases als Katalysator. Glas ist besonders bei höheren Temperaturen ein sehr wirksamer Katalysator für diese Umwandlung. Läßt man z. B. die niedriger schmelzende Form des Methyl-benzyl-glyoxals in unterkühltem Zustand bei Zimmertemperatur in einem Glasrohr unter Luftabschluß stehen, so geht es in einigen Wochen vollständig in das höher schmelzende Isomere über, die Umwandlungsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur. Bei 100° sind in weniger als einer Stunde schon 40% umgewandelt. Noch deutlicher ausgeprägt zeigt sich die katalytische Wirkung des Glases beim Phenyl-benzyl-glyoxal. Die Umwandlungen treten nicht ein, wenn man statt gewöhnlichem Glas Quarzgefäße verwendet. Die Ergebnisse der Untersuchungen über das Gleichgewicht bei diesen α-Diketonen führten zu dem Schluß, daß Temperatursteigerung die Bildung der niedriger schmelzenden Ketoform begünstigt und daß die Umwandlung der niedriger schmelzenden Ketoform in die höher schmelzende Enolform unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Nach Ansicht des Vortr. muß man eine intermediäre Verbindung zwischen dem Katalysator und dem umzuwandelnden Produkt annehmen. —

E. K. Rideal, Cambridge: *„Hemmungen chemischer Reaktionen."*

In neuerer Zeit ist die reaktionsverzögernde Wirkung durch gewisse Agenzien von großem Interesse für eine Reihe von Reaktionen, die unter bestimmten Verhältnissen sehr große Geschwindigkeiten erreichen, wie z. B. Oxydation, Halogenisierung oder Polymerisationsvorgänge. Semenoff teilt diese Reaktionen in zwei Gruppen ein. Bei der ersten Gruppe reicht die adiabatische exotherme Reaktion aus, um durch gewöhnliche kinetische Anregung die Reaktionsbeschleunigung hervorzurufen. Bei der zweiten Gruppe bilden sich Reaktionszentren, wie z. B. bei einer Reihe von Autoxydationsvorgängen. Für den Mechanismus dieser Reaktionen ist eine Reihe von Theorien aufgestellt worden, unter anderem die Theorie der Kettenreaktionen. Als Beispiel einer derartigen Kettenreaktion wird meist die Zersetzung von Stickstoffperoxyd angesehen. Nach Gurwich ist Oberflächenzersetzung oft Ursache der Instabilität. Vortr. hat gemeinsam mit Wright gefunden, daß an verschiedenen Oberflächen die Zersetzungsgeschwindigkeit ihr Maximum hat bei dem isoelektrischen Punkt der Oberfläche, wenn die Adsorption der Nichtelektrolyte ein Maximum besitzt. Sicherlich vergiften die reaktionshemmenden Katalysatoren die Oberfläche bei diesen Reaktionen. Zu den anderen Reaktionen, für die man den Ketten-

reaktionsmechanismus nach Christiansen annimmt, gehört die Oxydation von Benzaldehyd und die Oxydation einer Reihe von Kohlenwasserstoffen. Bisher besteht noch keine einheitliche Ansicht über die Art, wie ein Ion eine chemische Reaktion begünstigen kann. Das Ion kann entweder als Energiereservoir auftreten, oder man kann sich vorstellen, daß um das Ion herum die reagierenden Stoffe durch elektrostatische Anziehung festgehalten werden und unter dem Einfluß des elektrischen Feldes reagieren ohne Neutralisation des Ions, das hier nur als Katalysenträger wirkt und dessen Rolle als Katalysator beendet ist, wenn die Neutralisation entweder in der Gasphase oder an der Oberfläche auftritt. —

N. R. Dhar, Allahabad: *„Ionisation bei chemischen Umwandlungen."*

Nach Ansicht des Vortr. tritt die Ionisation ganz allgemein bei exothermen chemischen Umwandlungen auf, und man kann auf diese Weise eine Reihe von Reaktionen erklären, so z. B. die Bildung von Mercurochlorid aus kochendem, siedendem Mercurichlorid und Oxalsäure auf Zusatz von einem Tropfen Permanganat. Auch bei der Chemiluminescenz und dem Nachglühen von Gasen spielen die frei werdenden Ionen eine Rolle. Die bei der Explosion von Sauerstoff und Wasserstoff, Kohlenmonoxyd und Sauerstoff, Acetylen und Sauerstoff, Methan und Sauerstoff beobachtete Ionisation scheint hauptsächlich chemischer Art zu sein. —

N. R. Dhar, Allahabad: *„Negative Katalyse bei langsamen und induzierten Oxydationen."*

Eine Lösung von Natriumarsenit wird unter normalen Verhältnissen durch Luftsauerstoff nicht oxydiert, während eine Lösung von Natriumsulfit leicht durch Luft zu Natriumsulfat oxydiert wird. Setzt man eine Mischung von Natriumarsenit- und Natriumsulfitlösungen der Luft aus, so tritt sofort Oxydation ein, und zwar wird die Geschwindigkeit der Oxydation des Natriumsulfits in Gegenwart von Natriumarsenit sehr klein, d. h. Natriumarsenit, welches selbst eine langsame Oxydation erfährt, wirkt als kräftiger negativer Katalysator für die Oxydation des Natriumsulfits. Manganosalze sind wirksame negative Katalysatoren bei der Oxydation von Ameisensäure und phosphoriger Säure durch Chromsäure, wobei die Manganosalze in Manganisalze übergehen. Vortr. und seine Mitarbeiter haben feststellen können, daß viele organische Substanzen, wie Hydrochinon, Brucin usw., als negative Katalysatoren bei der Luftoxydation von Natriumsulfit wirken und daß diese organischen Stoffe selbst leicht oxydiert werden. Die Mehrzahl der untersuchten Stoffe, die als negative Katalysatoren wirken, sind gute Reduktionsmittel. Vortr. hat feststellen können, daß die Oxydationsgeschwindigkeit von Ferrohydroxyd, Cereohydroxyd und Natriumsulfit an der Luft durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen, Fetten und Stickstoffsubstanzen stark verzögert wird. Weiter konnte gezeigt werden, daß die Oxydation des Zuckers durch Fette und die Oxydation von Fetten durch Kohlehydrate merklich verzögert wird. Die Oxydation der stickstoffhaltigen Substanzen wird sowohl durch Fett als durch Kohlehydrat merklich verzögert. Diese Untersuchungen bringen Licht in den Stoffwechsel bei Diabetikern. Als praktische Anwendung der negativen Katalyse war es möglich, große Mengen von Öl, Terpentin, Natriumsulfit usw. durch Zusatz von Spuren Hydrochinon vor der Oxydation durch Luft zu schützen. Kautschuk kann, ohne zu erhärten, aufbewahrt werden, wenn er an der Oberfläche mit einer dünnen Schicht von Terpentin oder einer alkoholischen Lösung von Hydrochinon überzogen wird. Papier und Holz kann in den Tropen vor dem Sprödewerden durch einen Überzug mit diesen reduzierenden Stoffen geschützt werden. Schon früher hat Vortr. eine Erklärung dieser Vorgänge gegeben unter Annahme der Ionenbildung bei exothermen Reaktionen. Vortr. hat auch als erster die Erscheinung der negativen Katalyse bei den induzierten Reaktionen beobachtet. Er kam hierbei zu dem Schluß, daß die negativen Katalysatoren, die die Oxydation von Benzaldehyd, Natriumsulfit usw. verzögern, selbst oxydiert werden. In vielen Fällen bildet der negative Katalysator mit einem der Reaktionsstoffe, besonders mit den Reduktionsmitteln wie Natriumsulfit, Benzaldehyd, Acrolein, Terpentin, eine Additions- oder Adsorptionsverbindung, und dieser Komplex wird dann oxydiert. Vortr. kommt auf Grund seiner Arbeiten zu dem Schluß, daß die bei exothermen photochemischen Reaktionen gefundene abnormale Quantenausbeute in befriedigender Weise vom Standpunkt der Ionenbildung ohne Annahme der Kettenreaktionen erklärt werden kann. Auch bei den thermischen Oxydationen ist die Annahme von Kettenreaktionen unnötig. —

F. Gill, E. W. J. Mardles und H. C. Tett, London: *„Phosphorescenz und Autokatalyse bei langsamer Verbrennung."*

Nach neueren Untersuchungen über das Problem der Detonation in Verbrennungskraftmaschinen sind die klopfenden Eigenschaften eines Brennstoffs auf Bildung von instabilen aber sehr reaktionsfähigen organischen Peroxyden während der langsamen Verbrennung zurückzuführen, und die Wirkung des Bleitetraäthyls als Antiklopfmittel scheint in der Hemmung der Bildung dieser primär gebildeten Additionsprodukte von Brennstoff und Sauerstoff, primären Peroxyden, zu bestehen. Benzol erleidet eine Autoxydation zu Phenol, wenn Benzoldämpfe einem Hexanluftgemisch, das sich in langsamer Verbrennung befindet, zugesetzt wird. Benzol- und Alkoholdämpfe, Methan usw., die die Phosphorescenz hemmen, werden bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oxydiert. Das primäre Oxydationsprodukt von Schwefelkohlenstoff ist ein aktives Peroxyd, das dann wieder reduziert wird. Vortr. berichten über eine Reihe von Untersuchungen mit Schwefelkohlenstoff, Äthyläther, Acetaldehyd und Amylen sowie mit normalem Hexan. Die Untersuchungen zeigen, daß für die Phosphorescenz, die Autokatalyse und die Detonation in Verbrennungskraftmaschinen Peroxyde verantwortlich zu machen sind. Die als Antiklopfmittel verwandten Stoffe reagieren mit den primär gebildeten Peroxyden, entfernen deren aktiven Sauerstoff und zerstören die positiven Katalysatoren der Verbrennung und hindern die Phosphorescenz und Detonation. Benzol, Kohlengas, Alkohol, Äthylen usw., die die Phosphorescenz hemmen und die Detonation verzögern können, werden in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff, Hexan usw. autoxydiert und erleiden eine Verbrennung, dies ist ein Beweis für die intermediäre Existenz organischer Peroxyde oder der Verbindung CS_2O_2 im Fall des Schwefelkohlenstoffs. Die Phosphorescenz von Schwefelkohlenstoff, die Selbstentzündung und langsame Verbrennung wird durch einen Überschuß von Schwefelkohlenstoff gehemmt. Wichtig beim Mechanismus der Verbrennung von Hexan ist die deutliche Wirkung von Bleitetraäthyl und Äthylalkohol auf die chemischen Änderungen, während Acetaldehyd nur geringen Einfluß hat. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß das Leuchten von Hexan nicht auf die intermediäre Bildung von Aldehyden zurückzuführen ist, sondern auf die Bildung von primär auftretenden Hexanperoxyden. Versuche, bei denen verschiedene Metalle in die Verbrennungsröhre eingetaucht wurden, zeigten, daß das in der Regel auftretende Leuchten auf die Metalloberfläche beschränkt zu sein scheint, die unverändert blieb, während die chemische Reaktion selbst beeinflußt wird und eine beträchtliche Abnahme an den intermediären Verbrennungsprodukten und eine Verzögerung der Selbstentzündung beobachtet wurde. —

H. L. J. Bäckström, Princeton: *„Der Mechanismus bei der Verzögerung der Autoxydationsvorgänge."*

Vortr. konnte zeigen, daß in allen Fällen die photochemische Reaktion eine Kettenreaktion ist. Auch die thermische Reaktion ist eine Kettenreaktion, und die negativen Katalysatoren wirken sowohl bei der thermischen wie der photochemischen Oxydation in der Weise, daß sie die Reaktionsketten sprengen. Die gemeinsam mit H. N. Alyea durchgeführten Untersuchungen über die Oxydation von Sulfitlösungen in Gegenwart von Alkoholen sollten nach Vortr. einen neuen und direkten Beweis für die Existenz thermischer Kettenreaktionen geben. —

J. Kendall und L. E. Harrison, New York: *„Verbindungsbildung im System Ester—Wasser."*

Im allgemeinen nimmt man an, daß die Bildung von Additionsverbindungen im ternären System Ester—Säure—Wasser in einer oder mehreren Stufen der Hydrolyse vor sich geht. Es können binäre Verbindungen auftreten, Ester—Säure, Säure—Wasser, Ester—Wasser oder ternäre Verbindungen Ester—Säure—Wasser. Griffith und Lewis hatten angenommen, die Bildung einer Ester—Wasser-Additionsverbindung stelle die erste Stufe der Hydrolyse dar, aber die Gefrierpunktserniedrigung von Äthylacetat in Wasser zeigte, daß derartige Additionsverbindungen nicht in merklicher Menge vorhanden sein

können. Kendall und King kamen zur entgegengesetzten Ansicht. Um festzustellen, wie innere Druckdifferenzen und Verbindungsbildung mit der Art der Radikale zusammenhängen, wurden die Gefrierpunktserniedrigungen und Mischungskurven von wässerigen Lösungen folgender Ester untersucht: Methyl-Propionat, n-Propyl-Formiat, Äthyl-Formiat, Methyl-Acetat und Dimethyl-oxalat. Die Ergebnisse zeigen, daß der Verlauf der Mischungskurven vom inneren Druck des Esters abhängt. In allen Systemen tritt Verbindungsbildung auf, und zwar nimmt sie zu mit der Stärke des Säureradikals des Esters. Die Geschwindigkeit der Esterhydrolyse in sauren Lösungen hängt von dem gleichen Faktor ab. —

J. A. Christiansen, Kopenhagen: *„Über die Theorie der Kettenreaktionen."*

Die chemischen Reaktionen setzen sich oft aus verschiedenen Stufen zusammen, die als Elementarreaktionen angesehen werden müssen. Die Geschwindigkeit der Elementarreaktion wird vollständig bestimmt durch die Konzentration der reagierenden Moleküle und eine Temperaturfunktion, welche ein Ausdruck für die Verteilung der Moleküle oder Molekülpaare in den verschiedenen möglichen Zuständen darstellt. Die Geschwindigkeit einer Elementarreaktion ist unabhängig von geringen Mengen Fremdstoffen in der Lösung, dies schließt jedoch die Katalyse nicht aus. Wenn geringe Mengen Fremdstoffe die Geschwindigkeit einer stöchiometrischen Reaktion beeinflussen, dann muß eine andere Elementarreaktion eingetreten sein. Entweder die Geschwindigkeit ist konstant und in irgendeiner Weise meßbar Oder die Reaktionsgeschwindigkeiten werden sehr gering, dann tritt entsprechend der Zusammensetzung des Gases und der Temperatur keine Verbrennung ein. Wird endlich in einem dritten Fall die Geschwindigkeit instabil und nimmt die Reaktion mit steigender Geschwindigkeit zu, dann haben wir eine schnelle Explosionswelle; die Reaktion macht dann halt, selbst wenn die reagierenden Substanzen nicht ganz aufgebraucht sind. —

M. Polanyi, Berlin: *„Die Hemmung von Kettenreaktionen durch Brom."*

Bringt man ein Natrium- oder Kaliumatom in ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff, so bildet sich Chlorwasserstoff, und aus jedem Alkaliatom entstehen tausende Chlorwasserstoffmoleküle. Diese Kettenreaktion kann zu einem frühzeitigen Ende kommen, indem die Kettenlänge durch Erniedrigung des Partialdruckes des Wasserstoffs verringert wird. Zusatz von Stickstoff erhöht die Kettenlänge. Durch Zusatz von Brom wird die Reaktion gehemmt, ebenso üben Jod, Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid einen hemmenden Einfluß aus. Die Untersuchungen, ob das Alkalimetall in seiner induzierenden Wirkung durch andere Metalle oder Metalloide ersetzt werden kann, zeigten, daß einige zweiwertige Metalle, wie Cadmium, Zink, Magnesium, und einige Metalloide, wie Arsen und Phosphor, die gleiche Wirkung ausüben. Eingehender untersucht wurden Zink und Cadmium. Hierbei wurde festgestellt, daß durch Erniedrigung des Wasserstoffdrucks auf die Hälfte der induzierende Teil merklich kleiner als eins und durch Zusatz von Stickstoff wieder auf eins erhöht wird. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktion wurden näher untersucht und die Bildungswärme des Metallmonochlorids ermittelt. Die Untersuchungen führten den Vortr. zu dem Schluß, daß Cadmium und Zink im allgemeinen sich mit Chlor nicht zum normalen Dichlorid verbinden, sondern daß sich Monochlorid und ein freies Chloratom ergeben. —

J. Böeseken: *„Die Anwendung der Theorie der Molekülverdrängung auf die homogene Katalyse."*

Vortr. zeigt am Beispiel der Keto-Synthese unter Einwirkung von Aluminiumchlorid, daß man die katalytische Wirkung nicht durch die bloße Bildung eines Additionsprodukts erklären kann. Am Beispiel der Friedel-Craftschen Umlagerung an Nitrobenzylchlorid zeigt Vortr., daß man hier keinen genauen Aufschluß über die Art, wie der Katalysator die C-Cl-Bindung aktiviert, bekommen kann. Vortr. untersucht die allotropen Umwandlungen eines Elementes unter dem katalytischen Einfluß eines anderen. Er verfolgte die Umwandlung von weißem Phosphor in roten Phosphor unter der Einwirkung von Jod und nimmt an, daß die Umwandlung in zweierlei Weise bewirkt werden könnte, 1. durch Pseudokatalyse, d. h. zunächst Bildung des Phosphorjodids und dann Zersetzung desselben, und 2. auf rein katalytischem Weg, indem der weiße Phosphor in Berührung mit Jod in einen labilen Zustand übergeht, aus dem er sich dann in den stabilen roten Phosphor verwandelt. Auf Grund seiner Untersuchungen kommt er zu dem Schluß, daß bei der Umwandlung des weißen Phosphors in die rote Modifikation die Reaktion nach der zweiten Art vor sich geht. Nach Ansicht des Vortr. hat man zwei Arten von Katalyse zu unterscheiden, die physikalische Katalyse und die chemische Katalyse, die über Zwischenprodukte vor sich geht. Ein merklicher Unterschied zwischen der chemischen und physikalischen Katalyse wird durch die verschiedenen Adhäsionszeiten bedingt, d. h. durch die Zeit, während welcher das Molekül, das aktiviert werden soll, und der Katalysator zusammenkommen. Bei der physikalischen Katalyse hat das Zusammentreffen mehr den Charakter eines elastischen Stoßes, infolgedessen sind die kinetischen und thermodynamischen Beziehungen bei beiden Katalysearten verschieden. Der wichtigste Teil der Reaktion geht während des Stoßes oder während der Adhäsion vor sich. —

J. N. Brönsted, Kopenhagen: *„Die Theorie der sauren und basischen Katalyse."*

Vortr. verweist zunächst auf die ersten Theorien der Katalyse, auf die Theorie von Arrhenius über die elektrolytische Dissoziation und den katalytischen Einfluß von Säuren und Basen infolge der kinetischen Wirkung der Wasserstoff- und Hydroxylionen, um dann auf eine erweiterte Theorie der sauren und basischen Katalyse einzugehen, die sich auf eine neue Definition der Säuren und Basen stützt und auf die Annahme, daß das Wasserstoffion oder Proton in der Lösung nicht in freiem Zustand existiert. Daraus folgt, daß die basischen Eigenschaften nicht allein dem Hydroxylion zukommen, wie man bisher angenommen hat. Der vom Wasserstoff- und den Hydroxylionen ausgeübte Einfluß ist allen Säuren und Basen gemeinsam. —

H. M. Dawson, Leeds: *„Über den katalytischen Einfluß von Säuren und Basen und die Wirkung inerter Salze."*

Die Ansicht, daß Wasserstoff- und Hydroxylionen von anderen positiven oder negativen Ionen sich in ihrer Fähigkeit, als Katalysatoren zu wirken, unterscheiden, führten zu der Anschauung, daß die katalytische Wirkung nur proportional der Konzentration des Wasserstoffions in sauren Lösungen und des Hydroxylions in alkalischen Lösungen ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Reihe von Reaktionen ändert sich nicht mit der Konzentration der Wasserstoffionen, und man mußte daher annehmen, daß die Geschwindigkeit der nicht katalytischen Reaktion sehr beträchtlich ist, oder daß nicht dissoziiertes Wasser als Katalysator wirken kann. Die Untersuchungen des Vortr. scheinen darauf hinzuweisen, daß die katalytische Wirkung des Wasserstoffions direkt proportional seiner Volumkonzentration ist. —

H. von Euler, Stockholm: *„Verbindungen zwischen Katalysatoren und Substraten und ihre Reaktionsfähigkeit."*

Vortr. beschäftigt sich mit der Hydrolyse durch Säure und Basen in verdünnten wässerigen Lösungen. Bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts hat man für die Erklärung der katalytischen Vorgänge intermediäre Verbindungen zwischen Substrat und Katalysator angenommen. Die vom Vortr. entwickelte Theorie führt zu Gleichungen, die zwei Konstanten enthalten, die Dissoziationskonstante und die spezifische Reaktionsfähigkeit. Die Dissoziationskonstante konnte für eine Reihe von Reaktionen gemessen werden, und daraus ließen sich die Werte für die spezifische Reaktionsfähigkeit errechnen. Der quantitative Beweis für diese Theorie ist in vielen Fällen sehr schwierig, da die Dissoziationskonstanten oft sehr klein sind. —

H. S. Harned und G. Åkerlöf, New Haven: *„Untersuchungen über die Salzwirkung bei der homogenen Katalyse."*

Es wurde versucht, das Problem der homogenen Katalyse durch Einführung der individuellen Ionenwirkungskoeffizienten zu lösen. In den Fällen, in denen der Katalysator ein schwacher Elektrolyt mit einer bekannten Dissoziationskonstante ist, können die primären und sekundären Wirkungen des Salzes leicht auseinandergehalten werden. Bei der Untersuchung der Wirkung von Neutralsalzen konnte keine Einheitlichkeit festgestellt werden, die zu einem einfachen und allgemeinen Gesetz führt. Die Wirkungen der Salze sind bei jeder Reaktion verschieden; Zusatz von Salz bei saurer Katalyse führt in der Regel zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, während bei

der Hydroxydkatalyse eine Verzögerung eintritt. Diese Erscheinungen treten aber nicht immer auf. —

F. O. Rice und J. J. Sullivan, Baltimore: *„Keto-, Enol-Isomerie und der Mechanismus homogener Reaktionen."*

Auf Grund der Untersuchungen über die Keto-Enol-Umlagerung wird der Schluß gezogen, daß die Enolform in die Ketoform nach einem monomolekularen Mechanismus übergeht. Die Enolform oder ihre Komplexverbindung mit dem Katalysator erleidet eine Umwandlung, die von der Konzentration abhängig ist, aber völlig unabhängig von der Zeit zwischen den Zusammenstößen. Die Geschwindigkeit wird bestimmt durch eine Reaktion innerhalb des Moleküls oder des Molekülkomplexes, und diese wieder ist abhängig von der Zahl der inneren Freiheitsgrade. —

H. Goldschmidt, Oslo: *„Die katalytische Wirkung von Wasserstoffionen in Äthylalkohol."*

Die Versuche führten zu dem Schluß, daß die Konzentration der Wasserstoffionen nicht das allein Entscheidende für die katalytische Wirkung der Säuren in Äthylalkohollösung ist.

Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie.

Berlin-Dahlem, 5. November 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr. Herbert Freundlich.

Prof. Dr. H. Mark, Ludwigshafen: *„Neuere Arbeiten über Cellulose."* (Gemeinsam mit Prof. K. H. Meyer.)

Auf Grund der von Herzog und Jancke hergestellten Röntgenogramme zahlreicher Cellulosepräparate hat im Jahre 1921 M. Polanyi eine quadratische Form für das Cellulosegitter aufgestellt. Diese rhombische Bauzelle kann als die erste Näherung bei der Aufklärung der Gitterstruktur der Cellulose angesehen werden, welcher neben der wichtigen Erkenntnis, daß ein kleiner Elementarbereich vorliegt, noch gewisse Fehler anhafteten. Es gab einige intensive Punkte des Cellulosediagramms, welche nicht innerhalb der Fehlergrenzen erklärt werden konnten. Durch eine in der Natur der Sache gelegene Verallgemeinerung der quadratischen Form — monokline Symmetrie und etwas veränderte Achsen — lassen sich sämtliche intensiven Punkte des Diagramms nativer Cellulose innerhalb der Fehlergrenzen wiedergeben. Einige schwache, nur bei sehr langer Expositionszeit auftretende Interferenzen am Äquator auf der ersten und zweiten Schichtlinie sind noch nicht völlig aufgeklärt. Das erste Ergebnis der röntgenographischen Analyse läßt sich also heute in eine übersichtliche Form bringen. Der Elementarkörper besitzt die Abmessungen $a = 8{,}35$; $b = 10{,}3$; $c = 7{,}96$; $\beta = 83^{\circ}$, und die Raumgruppe ist C_2^2 d. h. es liegen digonale Schraubenachsen parallel der Faserachse vor. Kombiniert man diese Befunde mit der von Haworth aufgestellten Cellobioseformel, so fällt auf, daß einerseits kristallographisch die digonale Schraubenachse als Bauprinzip im Weißenbergschen Sinne aufgefunden wurde, daß andererseits der Cellobioserest ebenfalls die Symmetrie einer digonalen Schraubung besitzt. Die bekannten Schwierigkeiten bei der Erklärung der hochmolekularen Eigenschaften der Cellulose legen es nahe, zu versuchen, diese beiden Tatsachen miteinander zu verknüpfen und anzunehmen, daß das in der Cellobiose präformierte chemische Bauprinzip über den Elementarkörper hinausgreift und den Kristallit entlang der Faserachse ganz durchzieht. Es handelt sich nun darum, diese Annahme zu prüfen. Konstruiert man sich ein in C_2^2 mögliches Modell der Cellulose auf Grund der gemachten Annahme, so findet man, daß die Raumerfüllung in der Richtung der Faserachse gerade 10,3 Å beträgt, wenn man für die Raumerfüllung der Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffatome die besten, heute zur Verfügung stehenden Werte annimmt. Diese Tatsache stützt die Annahme des Hauptvalenzverbandes parallel der Faserachse. Auch in den Richtungen senkrecht zur Faserachse erweist sich das Modell in Übereinstimmung mit den Elementarkörperdimensionen. Die Berechnung der relativen Intensitäten mit Hilfe des ihr zugrunde gelegten Modells ergab gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die sehr charakteristischen Intensitätsverhältnisse des Cellulosediagramms lassen sich auf diese Weise wiedergeben. Insbesondere verlangt die überragende Intensität des Äquatorpunktes (002) eine starke Anhäufung der Beugungszentren in der Ebene, die durch andere in der Literatur vorgeschlagene Modelle nicht erklärt wird. Auch die merkwürdige Bevorzugung der diatropen Ebene gegenüber den paratropen wird durch Annahme von Hauptvalenzketten verständlich. Die große Persistenz der Cellulosestruktur in der Faserrichtung, die aus zahlreichen Aufnahmen von Cellulosederivaten hervorgeht, ist ebenfalls ein Beweis für den starken Zusammenhalt der Micelle in der einen und den wesentlich schwächeren in den beiden anderen Richtungen. Auch die chemischen Eigenschaften, die Einwirkung von Alkalien, der Abbau durch Säuren, die Quellung der Cellulose in konzentrierten Salzlösungen sind mit dem Modell in bestem Einklang. Die leichte Verschieblichkeit der Interferenzen entlang der Schichtlinien und die Konstanz des Schichtlinienabstandes selbst stützt die Annahme in sich starrer „linearer Gitter", die durch relativ geringe Kräfte zusammengehalten werden und bei den verschiedensten Beeinflussungen unter Umständen verschiedene Lagen zueinander annehmen. Demgemäß gibt es alle Übergänge zwischen dem Diagramm der nativen und der mercerisierten Cellulose, es gibt mehrere Diagramme des Celluloseacetates und des Cellulosenitrates. In diesem Sinne kommt der Identitätsperiode in der Faserrichtung eine besondere Bedeutung zu, während die beiden anderen Identitäten nicht so streng eingehalten sind. Das von K. Heß beschriebene Biosan bietet prinzipiell für die vorgeschlagene Struktur keine Schwierigkeit. Wegen der von Heß sehr in den Vordergrund gerückten Ähnlichkeit der Diagramme dieses Biosans und der Hydratcellulose wurde die Heßsche Vorschrift von Dr. Hopff nachgearbeitet. Bisher konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden; vielmehr gewinnt man den Eindruck, als ob ein langsamer, stufenweiser Abbau der Cellulose bis zur Cellubiose bzw. Glukose unter gleichzeitiger Acetylierung der entstehenden Bruchstücke eintritt. Die zur Charakterisierung der Produkte zur Verfügung stehenden Größen: die Kupferzahl, das Molekulargewicht, die Löslichkeit, die Viscosität, ändern sich durchaus kontinuierlich, wenn man in gleichen Zeitabständen Proben entnimmt und untersucht. Es wurden endlich Versuche zur Bestimmung der Micellgröße angestellt und gefunden, daß die Micellen der nativen Cellulose etwa 500 Å lang und etwa 50 Å dick sind. Zum Schluß wurde kurz auf in Gang befindliche Arbeiten hingewiesen, welche einerseits die Gitter niedriger Zucker mit Hilfe von Einkristalldiagrammen aufklären und andererseits in physikalisch-chemischer Richtung unsere Kenntnisse über das Modell der Cellulose dadurch vertiefen sollen, daß die Vorgänge der micellaren Adsorption und des permutoiden Durchreagierens der Micelle näher studiert werden.

An den Vortrag schloß sich eine sehr lebhafte Erörterung, an der besonders die Herren Bergmann, Herzog, Heß, Mark und K. H. Meyer teilnahmen. Auf Wunsch der Beteiligten werden nicht die einzelnen Diskussionsbemerkungen, sondern nur folgende Ausführungen wiedergegeben, mit denen Prof. Haber die Besprechung abschloß:

Wenn wir die Spekulationen über den Aufbau der Cellulose nachlesen, die bis zum Ende des vorigen Jahrzehnts veröffentlicht worden sind[1]), so erscheint der Fortschritt, den die Röntgenanalyse gebracht hat, ganz außerordentlich. Dabei sind zwei Stadien zu unterscheiden. Das erste Stadium beginnt mit der Feststellung, daß die Cellulose überhaupt ein Röntgendiagramm liefert. In das Verdienst dieser Erkenntnis teilen sich bekanntlich Scherrer und Herzog, die die Beobachtungen praktisch gleichzeitig und jedenfalls unabhängig gemacht haben. Für Scherrer war sie ein Fall der Anwendbarkeit jener höchst wichtigen Methode, die Debye und er geschaffen haben; für Herzog der Ausgang einer unablässigen Bemühung, den Aufbau der Cellulose mit diesem neuen Hilfsmittel aufzuklären. Herzog hat H. Mark, M. Polanyi und K. Weißenberg in seinem Institute zur Förderung dieser Frage vereinigt. Es war ein fundamentaler Fortschritt, als Polanyi auf Grund der von ihm verstandenen Röntgenfaserdiagramme[2]) dazu gelangte, den Elementarkörper der natürlichen Cellulose mit einer genügenden Annäherung zu ermitteln, um daraus herzuleiten, daß er vier Zuckerreste, also

[1]) Vgl. z. B. die Zusammenstellung von Heß, Ztschr. Elektrochem. 26, 232 [1920].

[2]) Ztschr. Physik 7, 149 [1921].

24 Kohlenstoffatome, enthielt. Er zog den entscheidenden Schluß, daß nach dem Röntgendiagramm entweder unendlich lange Hauptvalenzketten oder kleine Gebilde, nämlich solche mit zwei oder vier Zuckerresten in der Cellulose vorliegen müßten[3]). Weißenberg hat dann einige Jahre später seine wichtige Entdeckung der Bauprinzipien auf die Cellulose angewandt und die Existenz einer digonalen Schraubenachse darin dargetan. Es scheint nicht, daß er dieses Resultat in einer Abhandlung niedergelegt hat, aber er hat es hier in diesem Colloquium in so eindrucksvoller Weise ausgeführt, daß ich es als sein Ergebnis in einen Vortrag aufgenommen habe, der in den „Naturwissenschaften" veröffentlicht ist[4]). Mit diesem Weißenbergschen Fortschritt war die Erkenntnis so weit geführt, daß nur noch die unendlich langen Hauptvalenzketten als eine Möglichkeit und Gruppen von ein oder zwei Zuckerresten, die nach anderweitiger organisch-chemischer Feststellung nur Glucosane oder Cellobiosane sein konnten, als die andere Möglichkeit übrigblieben.

Immerhin war nach diesen Resultaten, die in der Geschichte unserer Wissenschaft eine bleibende Stelle bewahren werden, noch eine deutliche Unsicherheit. Die mitgeteilten experimentellen Daten hatten nämlich nur ein mäßiges Maß von Exaktheit und, wie wir heute von Mark gehört haben, fehlte ihm und ebenso den anderen Beteiligten die Überzeugung, daß sich eine fortgesetzte Bemühung durch exaktere Daten belohnen würde. Das Objekt erschien unscharf bestimmt. In dieser Lage hat sich nach dem Übertritte von Mark in den Kreis der I. G. Farbenindustrie A.-G., jedenfalls unter dem großen Impuls von K. H. Meyer, eine bedeutsame Veränderung vollzogen. Die Herren in Ludwigshafen entschlossen sich, die gewaltige Mühe in die Röntgenaufnahme der Cellulose hineinzustecken, die zu einer vollen Durcharbeitung erforderlich war. Sie haben damit ein Resultat erreicht, das wir heute hier gehört haben, und das gegenüber den vor ihren Mitteilungen publizierten Resultaten aus dem Faserstoff-Institut als ein sehr wichtiger Fortschritt gekennzeichnet werden muß. Sie haben zu der ersten Annäherung damit die zweite hinzugefügt. Ich lege dabei besonderes Gewicht auf die Ausmessung der relativen und der absoluten Intensitäten.

Die Sache steht nun in der Hauptsache so: Meyer und Mark haben gezeigt, daß eine Verfolgung der Röntgenstruktur bis in die letzten, zur Zeit zugänglichen Feinheiten ein Ergebnis liefert, das sich mit der Vorstellung der unendlich langen Ketten ohne Widerspruch vereinigen läßt. Daß sich diese röntgenmäßigen Feststellungen in ihrer Gesamtheit nur mit dieser Vorstellung vereinigen lassen und auf keine Weise mit einem Aufbau aus einzelnen nebenvalenzmäßig verknüpften Cellobiosanmolekülen zu vereinigen seien, hat Mark nicht mit Bestimmtheit behauptet, aber als sehr wahrscheinlich bezeichnet. In der Tat läßt sich eine volle Widerlegung der Verträglichkeit kleiner Moleküle mit den Röntgendaten nur auf dem Wege erbringen, daß man sämtliche Möglichkeiten durchrechnet, was eine ganz außerordentliche Arbeit zu bedeuten scheint, und es darf füglich der Gegenseite überlassen bleiben, ihrerseits zu zeigen, daß diese Daten über die Röntgenstruktur mit der spezialisierten Vorstellung, die sich der einzelne Anhänger der kleinen Moleküle jeweils bildet, verträglich sind.

Der wesentliche Einwand gegen die langen Ketten schreibt sich von präparativen Befunden her, die einerseits Bergmann, andererseits Heß erhalten haben, und von Debye-Scherrer-Aufnahmen dieser neuen Präparate. Die organisch-chemischen Befunde von Heß hat Mark ausdrücklich bestritten, aus denen von Bergmann wollen Meyer und Mark wegen der geringen Ausbeute keine bündigen Schlüsse über die Cellulose gezogen haben. Diese Differenz wird durch neue Feststellungen organisch-chemischer Natur geklärt werden müssen. Wir müssen über die Konstitution dieser Cellulose-Abbauprodukte einig sein, um zu beurteilen, ob wir mit Bergmann das Vorkommen kleinerer Strukturelemente in der Cellulose in Erwägung ziehen wollen und wie weit wir Heß in dem Schluß folgen können, daß sich die Entstehung der zuvorgenannten Abbauprodukte nur aus der nebenvalenzmäßig aus Glucosan- bzw. Cellobiosanmolekülen zusammengesetzten Cellulose verstehen läßt. Die Debye-Scherrer-Diagramme aber, die für diese neuen zweifellos niedrig molekularen Gebilde die Cellulosestruktur erweisen sollen, können dafür nach dem heutigen Stand nicht mehr als ausreichend gelten. Mark und Meyer haben zur weiteren Stütze ihres Standpunktes eine Anzahl anderer physikalisch-chemischer Gesichtspunkte in eindrucksvoller Weise zur Geltung gebracht. Jedoch sind dieselben mehr plausibel als zwingend. Persönlich habe ich vor den Darlegungen von Meyer und Mark unter dem Eindrucke gestanden, daß die kurzen Ketten die größere Wahrscheinlichkeit hätten. Die neuen Darlegungen lassen für mich die Waage zur Zeit wieder stärker nach der Seite der langen Ketten ausschlagen. Eine endgültige Erledigung erscheint mir noch nicht möglich.

[3]) Naturwiss. 9, 288 [1921].
[4]) Naturwiss. 14, 849 [1926].

Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.

Berlin, 16. November 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. e. h. O. Bauer.

Frhr. von Göler: „*Untersuchungen an Messingkristallen.*"

Die Versuche erstreckten sich auf die elastischen und plastischen Eigenschaften von Kristallen aus Kupfer und den homogenen Lösungen des Zinks in Kupfer: den α-Messingen. Bemerkenswert ist die große elastische Anisotropie und der starke Bauschingereffekt bei den Kristallen mit dem höchsten Zinkgehalt. Die Zerreißkurven von Kristallen lassen sich bekanntlich auf eine von der Orientierung unabhängige Fließkurve umrechnen. Der Verlauf dieser Fließkurve hängt in charakteristischer Weise vom Zinkgehalt ab. Bei allen Kristallen ist eine ausgesprochene Streckgrenze da, die vom Kupfer auf etwa den 2½fachen Wert bei 72er Messing steigt. Dagegen wird die Kurve im weiteren Verlauf um so flacher, je höher der Zinkgehalt ist, so daß sich die Kurven bald nach Überschreitung der Streckgrenze überschneiden und die Messingkurven unter die Kupferkurve zu liegen kommen. Die Zinkatome im Kristallgitter wirken also irgendwie entfestigend. Auf Grund einer Modellvorstellung über die Wirkung des Zinks läßt sich die Möglichkeit eines Alterungseffektes voraussagen. Tatsächlich konnte der Widerstand gegen Weiterdehnen eines gedehnten Kristalls aus 72er Messing durch Anlassen bei 350° um mehr als 10% erhöht werden.

Dr. M. Hansen: „*Altern von Kupfer-Zink-Legierungen.*"

Um in den Vorgang der beginnenden hochdispersen Entmischung übersättigter Mischkristalle tiefer einzudringen, wurden Alterungsversuche mit Kupfer-Zink-Legierungen des $(\alpha + \beta)$-Gebietes, die bei hohen Temperaturen aus β-Mischkristallen bestehen, bei Temperaturen zwischen 100° und 400° ausgeführt. Die Härtungsversuche erstreckten sich auf eine größere Anzahl Legierungen mit 60,5 bis 56,1% Kupfer und ergaben eine Bestätigung der über den Verlauf der Härte-Zeitkurven bei steigender Übersättigung und Alterungstemperatur bestehenden Gesetzmäßigkeiten im Sinne der Ausscheidungstheorie. Die Verfolgung der Widerstandsänderung während der Alterung ergab ein völlig anderes Verhalten der Kupfer-Zink-Legierungen gegenüber dem Duralumin und anderen vergütbaren Legierungen. Während bei der Alterung des Duralumins normalerweise ein Widerstandsabfall erfolgen müßte, der nach einem anfänglichen anormalen Widerstandsanstieg nach längeren Alterungszeiten auch tatsächlich eintritt, ist bei den Kupfer-Zink-Legierungen ein Widerstandsanstieg zu erwarten. Tatsächlich wird ein solcher auch bei allen Legierungen und Alterungstemperaturen beobachtet. Die Widerstandszunahme verläuft jedoch in zwei deutlich voneinander zu unterscheidenden Schritten. Der erste Teil der Widerstandszunahme ist bereits nach sehr kurzer Zeit beendet und ist offenbar von der Alterungstemperatur wenig abhängig. Die zweite Widerstandszunahme, deren Größe, Beginn und Ende von der Übersättigung und der Alterungstemperatur abhängt, verläuft bedeutend langsamer und macht nach Erreichung des Höchstwertes einer anormalen Widerstandsabnahme Platz, so daß der Endwert des Widerstandes bedeutend unterhalb des für Gleichgewicht geltenden liegt. Nach dem ersten sprunghaften Anstieg bleibt der Widerstand in der Regel eine mit Zusammensetzung und Temperatur wechselnde Zeit konstant. Die gesamte Widerstandszunahme ist erstens bei gleicher Alterungstemperatur um so größer, je übersättigter der Mischkristall, und

zweitens bei gleicher Zusammensetzung um so größer, je höher die Alterungstemperatur (sofern sie unter 300° liegt) ist. Die (anormale) Widerstandsabnahme tritt um so früher ein, je übersättigter der Mischkristall (bei gleicher Temperatur) und je höher die Alterungstemperatur (bei gleicher Zusammensetzung) ist. Bei Temperaturen oberhalb 350° treten keine anormalen Widerstandsänderungen mehr auf: der Widerstand steigt allmählich auf den Wert der vollkommen entmischten Legierung. Die Ursache des eigenartigen Verhaltens des Widerstandes beim Altern von Kupfer-Zink-Legierungen ist wohl darin zu suchen, daß hier die lösende β-Kristallart eine intermediäre Kristallart ist, die sich durch eine besonders geordnete Anordnung der Atome im Raumgitter auszeichnet, im Gegensatz zu allen bisher untersuchten vergütbaren Legierungen, bei denen die lösende Kristallart zum α-Typus gehört. Während der erste sprunghafte Widerstandsanstieg auf eine Gitteränderung zurückzuführen sein wird, hängt der zweite Anstieg offenbar mit der beginnenden Ausscheidung zusammen, zumal er im großen und ganzen mit dem Härteanstieg parallel läuft, doch bleibt der darauf folgende Widerstandsabfall zunächst noch ungeklärt.

Dr. Wassermann: *„Versuche zum Duraluminproblem."*

Die inneren Vorgänge, welche man als Ursache der Vergütung des Duralumins anzusehen hat, sind noch nicht völlig erkannt. Wenn man auch heute ziemlich allgemein die Ausscheidungshypothese als richtig annimmt, so ist die Frage, ob die Verbindung $CuAl_2$ oder Mg_2Si als Träger der Vergütung anzusehen ist, zumindest für die Kaltvergütung noch umstritten. Um den Einfluß der einzelnen Legierungsbestandteile gesondert feststellen zu können, wurde eine Reihe von Legierungen aus reinstem amerikanischen Aluminium hergestellt, die Kupfer, Magnesium, Silicium, z. T. auch Eisen einzeln oder miteinander kombiniert enthielten. Der Verlauf der Veredelung wurde an Hand der Steigerung der Zerreißfestigkeit an 1 mm starken Drähten verfolgt. Bei einer Alterungstemperatur von 150° ergaben alle kupferhaltigen Legierungen beträchtliche Veredelungseffekte. Charakteristisch ist dabei der steile anfängliche Anstieg der Festigkeits-Zeitkurven. Die Festigkeit einer Mg_2Si-haltigen Legierung steigt nur allmählich an; diese Legierung verhält sich somit typisch anders. Siliciumzusatz ist ohne Einfluß auf die Wirkung des Kupfers, dagegen scheint Eisen schädlich zu wirken. Bei Magnesium-Silicium-Kupferlegierungen findet eine Addition der Wirkungen statt. Duralumin 681 b verhält sich aber mehr wie reines Aluminium-Kupfer. Auch bei der Kaltvergütung sprechen die Versuche mehr für das Kupfer. Die Mg_2Si-haltige kupferfreie Legierung zeigt absolut und relativ den geringsten Effekt. Die Veredelungsfähigkeit der reinen Aluminiumkupferlegierung ist auch bei Zimmertemperatur erheblich, wird aber durch Zusatz von Magnesium oder Mg_2Si noch beträchtlich gesteigert, vielleicht infolge einer Erhöhung der Diffusionsfähigkeit des Gitters durch mischkristallbildende Zusätze. Wenn bei der Vergütung eine Ausscheidung neuer Kristallarten erfolgt, muß es möglich sein, die Linien der ausgeschiedenen Substanz neben den Aluminiumlinien im Debye-Scherrer-Diagramm festzustellen. Röntgenographische Versuche ergaben, daß sich in der Tat die beiden stärksten $CuAl_2$-Linien im Diagramm feststellen lassen, wenn man das Duralumin bei 200 oder 150° veredelt. Kaltvergütete Drähte zeigen keine neuen Linien. Über das Mg_2Si läßt sich eine Aussage nicht machen, da die für die Identifizierung in Betracht kommende Linie mit einer Aluminiumlinie zusammenfällt. Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen, daß bei Warmvergütung in Übereinstimmung mit der Mehrzahl der Autoren das $CuAl_2$ als wirksamer Bestandteil anzusehen ist. Man hat Grund, anzunehmen, daß auch bei gewöhnlicher Temperatur $CuAl_2$ die verantwortliche Substanz ist.

G. Sachs: *„Einige Rekristallisationsmerkwürdigkeiten bei Aluminium."*

Wird zwischen zwei Dehnungsstufen eines Aluminiumstabes eine Zwischenglühung eingeschaltet, die so niedrig ist, daß sie noch keine Rekristallisation, wenn auch schon beträchtliche Entfestigung bewirkt, so ist ihr Einfluß auf Rekristallisationstemperatur und Korngröße bei der Endglühung kaum merklich. Trat dagegen bei der Zwischenglühung Rekristallisation ein, so ist bei der Endglühung die Rekristallisationstemperatur so hoch, als ob Zwischenglühung alle vorhergegangene Dehnung ausgelöscht hätte. Dagegen ist in der Korngröße der Einfluß der Vordehnungen noch merkbar, und zwar wird das Korn um so feiner, je niedriger die Temperatur der Zwischenglühung im Verhältnis zu der der Endglühung lag. — Durch Stauchen gedehnter Proben wird die Rekristallisationstemperatur erhöht, das Korn aber verfeinert. Werden gedehnte Proben ohne Rekristallisation warm verformt oder während der Rekristallisation belastet, so steigt ihre Rekristallisationstemperatur und die Korngröße nimmt zu. — Rekristallisationstemperatur und Korngröße werden also offenbar von Veränderungen der Versuchsbedingungen in ganz verschiedener Weise beeinflußt. —

Dr. K. Weißenberg: *„Formänderungswiderstand bei Flüssigkeiten, Gelen und festen Körpern."*

Die Festigkeitseigenschaften der technologisch wichtigen Werkstoffe sind theoretisch sehr schwer zugänglich. Vortr. ist von der Frage ausgegangen, ob und wie die materiellen Objekte in Gruppen zusammengefaßt werden können, derart, daß man von jeder Gruppe die Festigkeitseigenschaften nur einer Modellsubstanz studieren muß, um daraus die aller Substanzen der Gruppen theoretisch vorausberechnen zu können. Die einfachste Gruppierung dieser Art — die Unterscheidung der drei Aggregatzustände — gibt zwar einige Anhaltspunkte, hat aber viele Mängel. Streng theoretisch läßt sich die Gruppierung auf einen Ähnlichkeitssatz begründen, der eine Verallgemeinerung des Reynoldsschen Ähnlichkeitsgesetzes darstellt. Beschränkt man sich auf die Betrachtung des Formänderungswiderstandes bei stationär lamellaren Strömungen des Materials, so ergibt sich: Die Gesamtenergie des strömenden Materials (bezogen auf die Energie des ruhenden als Null-Lage) setzt sich prinzipiell aus drei Energien zusammen, und zwar a) der kinetischen Energie, b) der Arbeit der Reibungskräfte (Wärme), c) der elastischen Energie. Dividiert man a, b und c durch die Gesamtenergie, so erhält man drei unbenannte Zahlen α, β und γ, welche die Fluidität, Viscosität und die Elastizität des strömenden Materials bestimmen. Die Energiespaltung läßt sich am einfachsten mit Dreieckskoordinaten, wie bei einem ternären System, darstellen. Die Eckpunkte des Dreiecks kennzeichnen die Strömungen von drei idealen Substanzen, der idealen reibungslosen Flüssigkeit ($\alpha = 1$), der unelastischen unendlich viscosen Flüssigkeit ($\beta = 1$) und des idealen elastischen Körpers ($\gamma = 1$). Die Gase und die gewöhnlichen Flüssigkeiten sind nahezu unelastisch und werden daher bei allen lamellaren Strömungen durch Punkte auf der Dreieckseite zwischen der idealen reibungslosen und der unendlich viscosen Flüssigkeit dargestellt. Gele, Gallerten und Festkörper zeigen neben Viscosität eine mehr oder minder große Elastizität und werden demnach durch Punkte im Innern des Dreiecks zu kennzeichnen sein. Für unelastische Flüssigkeiten und Gase gilt der Reynoldssche Ähnlichkeitssatz, welcher gestattet, 1. die Erfahrungen der Hydrodynamik in die Aerodynamik zu übertragen und 2. die Strömungen sowie den Formänderungswiderstand bei Bewegung von großen Objekten (etwa bei Schiffen) aus Modellversuchen an ähnlich geformten kleinen zu berechnen. Nach Reynolds sind zwei unelastische Strömungen mechanisch ähnlich, wenn die Begrenzungen geometrisch ähnlich sind und die Energieaufspaltung identisch ist, also die beiden Systeme in unserer Darstellung durch denselben Punkt der Linie zwischen $\alpha = 1$ und $\beta = 1$ dargestellt werden. Dieser Ähnlichkeitssatz läßt sich nun unter Berücksichtigung der bei Gelen, Gallerten und Festkörpern merkbaren elastischen Energie verallgemeinern und besagt, daß auch hier mechanische Ähnlichkeiten bestehen, wenn bei geometrisch ähnlicher Begrenzungsform die beiden Systeme durch denselben Punkt im Dreieck gekennzeichnet werden. Nimmt man an, daß für die lamellaren stationären Strömungen mit einer kreisrunden Capillare das Geschwindigkeitsgefälle eindeutig durch die Schubspannung bestimmt ist, so läßt sich z. B. aus der gemessenen Druckabhängigkeit der ausgepreßten Menge die Abhängigkeit von Länge und Querschnitt der Capillare streng berechnen. Experimente von B. Rabinowitsch an einigen Lacken und Gummilösungen bestätigten die Theorie.

Das Studium des Formänderungswiderstandes der amorphen Phasen und der Kolloide wird neben dem der Ein-

kristalle für die Aufklärung der Festigkeitseigenschaften der technologischen Werkstoffe von Bedeutung sein, insbesondere da durch die Ähnlichkeitsgesetze die Erforschung von Modellsubstanzen besonders fruchtbar erscheint.

Prof. O. Bauer: *„Wachsen des Gußeisens."*

Das in der Praxis so gefürchtete „Wachsen" des Gußeisens (Volumenzunahme unter dem Einfluß der Temperatur) beruht primär bei Temperaturen unterhalb des Perlitpunktes (unterhalb etwa 700°) auf der Aufspaltung des freien bzw. des im Perlit enthaltenen Zementits, bei Temperaturen oberhalb 700° auf der Ausscheidung von Kohlenstoff aus der festen Lösung.

Theoretisch strebt jede Eisen-Kohlenstoff-Legierung dem stabilen Endzustand (Ferrit-Graphit) zu. Nächst der Temperatur spielt hierbei jedoch auch die Zeitdauer der Erhitzung eine maßgebende Rolle. Je höher die Temperatur, um so kürzer ist die erforderliche Zeit; je tiefer die Temperatur, um so längere Zeitdauern sind erforderlich, um den Prozeß einzuleiten bzw. zu Ende zu führen.

Bei gewöhnlicher Temperatur (etwa 20°) ist das Gußeisen scheinbar stabil, da hier der Faktor Zeit bereits eine so große Rolle spielt, daß er mit menschlichen Zeitmessern nicht mehr zu erfassen ist.

Die Aufstellung einer eindeutigen, für alle Gußeisensorten geltenden Zeit-Temperatur-Kurve ist jedoch selbst für höhere Temperaturen, bei denen der primäre Vorgang der Aufspaltung des Carbids bzw. der Ausscheidung von Kohlenstoff verhältnismäßig schnell vor sich geht, unmöglich, da neben der Zeit und Temperatur noch die chemische Zusammensetzung des Gußeisens sowie der durch die Zusammensetzung und durch die Erstarrungsverhältnisse bedingte Gefügeaufbau der Ausgangsstoffe eine wesentliche Rolle spielen.

Bezüglich des Einflusses der untersuchten wichtigsten Bestandteile des Gußeisens, des Siliciums, Mangans und Kohlenstoffs auf den primären Wachstumsvorgang ist folgendes zu sagen:

a) Silicium begünstigt in hohem Maße das „Wachsen".

b) Mangan wirkt dem das „Wachsen" begünstigenden Einfluß des Siliciums stark entgegen.

c) Der Einfluß des Kohlenstoffs tritt gegenüber dem Einfluß des Siliciums und Mangans zurück. Bei hohem Silicium- und niedrigem Mangangehalt scheint er zwar die Wirkung des Siliciums zu verstärken; ist jedoch der Mangangehalt hoch, so kommt er selbst bei hohem Siliciumgehalt nicht deutlich zur Geltung.

Bezüglich des Einflusses des Gefügeaufbaues der Ausgangsproben ist folgendes zu bemerken:

a) Besteht die Grundmasse vorwiegend aus Perlit, so tritt bei Temperaturen unterhalb des Perlitpunktes zunächst meist eine Zusammenballung des Perlits ein; er wird körnig, und erst dann setzt die Zerlegung des Carbids ein.

b) Ist bereits freier Ferrit vorhanden, so kristallisiert der durch die Zerlegung des Carbids freiwerdende Ferrit an den bereits vorhandenen an, während sich die ausscheidende Kohle an die bereits vorhandenen Graphitblätter anlagert, sie dadurch dicker und voluminöser machend.

Ferrit und Graphit wirken demnach wie Keime. Die Bildung neuer Graphitblätter oder rundlicher Ausscheidungen von Temperkohle, wie sie z. B. beim Glühen von weißem Roheisen beobachtet werden, konnte nicht festgestellt werden.

c) Beim Glühen oberhalb des Perlitpunktes (oberhalb 700°) wird das Gefüge der Grundmasse völlig verändert; der Perlit geht in die feste Lösung (Austenit) über; die Anordnung des Graphitnetzes wird jedoch zunächst dadurch nicht in Mitleidenschaft gezogen. Beim Einsetzen der Kohlenstoffausscheidung aus der festen Lösung setzt sich jedoch auch hier der ausscheidende Kohlenstoff vorwiegend an die bereits vorhandenen Graphitblätter an, ohne zu neuen Graphit- oder Temperkohleausscheidungen zu führen.

d) Maßgebend ist ferner die Dichtigkeit des Gusses. Das Wachsen (Zerlegung des Carbids bzw. Ausscheidung des Kohlenstoffs aus der festen Lösung) geht stets von den Stellen des geringsten Widerstandes aus, also in erster Linie vom äußeren Umfang der Proben. Ist das Kerngefüge weniger dicht, so kann der Vorgang gleichzeitig im Kern einsetzen; er führt dann zu eigenartigen Zonenbildungen und verschieden schnellem „Wachsen" innerhalb des Querschnittes des Gußstückes.

Die durch dieses primäre Wachsen bedingte Volumenzunahme ist nicht sehr erheblich; sie bedingt aber eine wesentliche Auflockerung des Gefüges und öffnet dadurch dem sekundären Wachsen, durch von außen einwirkende korrodierende und oxydierende Einflüsse, den Weg.

Die Praxis wird daher in erster Linie bestrebt sein müssen, ein Gußeisen zu erzeugen, das gegenüber der primären Aufspaltung des Zementits bzw. der Ausscheidung des Kohlenstoffs aus der festen Lösung möglichst widerstandsfähig ist. Der Siliciumgehalt soll demnach so niedrig und der Mangangehalt so hoch wie möglich gehalten werden. Der Gesamtkohlenstoffgehalt ist zweckmäßig ebenfalls möglichst niedrig zu halten, da die Graphitblätter bei der Erstarrung in der Regel um so gröber ausfallen, je höher der Gesamtkohlenstoffgehalt ist. Auf den primären Vorgang der Carbidzerlegung ist der Gesamtkohlenstoffgehalt, bei gleichzeitig hohem Mangan- und niedrigem Siliciumgehalt, zwar ohne wesentliche Bedeutung, grobe Graphitblätter begünstigen jedoch das sekundäre Wachsen infolge von Oxydation, Korrosion usw. Je weniger porös schließlich der Guß ist, um so weniger Angriffsflächen wird er sowohl für das primäre wie auch für das sekundäre Wachsen bieten.

Zum Schluß dankt Prof. Bauer allen denen, die ihn bei der Durchführung der Arbeit in selbstloser Weise tatkräftig unterstützt haben.

In erster Linie gebührt Dank der Leitung der Firma „Heinrich Lanz A.-G., Mannheim", in deren Gießerei die Versuche durchgeführt wurden; ferner den „Hommelwerken G. m. b. H., Mannheim", die die Glühungen der Proben der I. Glühstufe durch Bereitstellung von Öfen ermöglichten, und schließlich Dr. F. Roll, der sich bei der Durchführung des ganzen Arbeitsprogramms in weitgehender Weise verdient gemacht hat; hängt doch die Möglichkeit der theoretischen Auswertung solcher Versuche von der gewissenhaften Ausführung und dem Verantwortlichkeitsgefühl des die praktische Arbeit Leistenden in erster Linie ab.

Dr. G. Sachs: *„Innere Spannungen in Kolbenstangen aus geschmiedetem Stahl."*

Bei großen Dieselmotoren waren kurz nacheinander einige Kolbenstangen gebrochen. Während die rechnerische äußere Beanspruchung nur 3 kg/mm² betrug, ergaben sich Eigenspannungen von der zehnfachen Größe. Die Messungen gestalteten sich infolge der Größe der Stücke sehr schwierig. Schließlich wurde ein Probestück von 1100 mm Länge stufenweise ausgebohrt und jeweils die Längen- und Dickenänderungen einer in der Mitte liegenden Meßstrecke gemessen. Daraus lassen sich dann die Längs- und Radialspannungen berechnen. Die hohen gefundenen Spannungen sind vermutlich auf das Fehlen einer Vergütung oder zu schnelle Abkühlung zurückzuführen. Es ergibt sich also die Notwendigkeit, den Werkstoff für wichtige Konstruktionsteile auf das Vorhandensein innerer Spannungen zu prüfen, oder sich durch geeignetere Wärmebehandlung gegen ihr Auftreten zu sichern.

Gemeinsame Sitzung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin und der deutschen Gesellschaft für technische Physik.

Berlin, 14. Dezember 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr. Gehlhoff, Berlin.

Dipl.-Ing. Böhm, Dessau: *„Entwicklung des Weltluftverkehrs."*

Die neue Phase der deutschen Flugtechnik und damit der Weltluftfahrttechnik überhaupt wird gekennzeichnet durch die Namen der Konstrukteure: Dornier, Junkers und

Rohrbach. Diese haben durch Schaffung der neuen Flugzeugtype eine neue Ideenordnung in die Luftfahrt gebracht und durch die Verwendung eines neuen Baustoffs, des Durals, die Luftfahrt in die Bahnen gebracht, in welchen sie sich heute noch bewegt. Sie haben schon damals aus der Zellenbautechnik das Holz als Baustoff eliminiert, das durch seine Unzulänglichkeit dem Flugzeug von vornherein eine Maximalgröße bestimmt hat. Auch den neuen, aus Leichtmetall gebauten Flugzeugen ist eine Grenze in den Dimensionen gesetzt, die in den Festigkeitseigenschaften des Materials liegen. Das Verdienst der deutschen Technik, die bahnbrechend auch für die ganze andere Welt gewirkt hat, ist die Einführung der Leichtmetalle in den Flugzeugbau, und es ist verwunderlich, daß es trotz der Erfolge des deutschen Leichtmetallflugzeugbaues nicht schon früher zu einer Nachahmung in der ausländischen Flugzeugindustrie geführt hat. Jetzt erst werden immer häufiger im Ausland Stimmen laut, die sagen, man müsse sich auf den Ganzmetallflugzeugbau einstellen. Allerdings liegen für die anderen Länder die Verhältnisse dazu nicht so günstig. Italien ist erst durch Istrien in den Besitz von Bauxitlagern gekommen, die die Entwicklung einer Aluminiumindustrie gestatten. Auch England ist für Aluminium vom Ausland abhängig, und daher hat die englische Admiralität darauf gedrungen, daß die Konstrukteure nicht Leichtmetalle, sondern Spezialstähle verwenden, die korrosionsbeständiger sein sollen als Aluminium. Es beginnt jetzt ein Wettlauf zwischen Aluminium und Stahl. Der Vorsprung, den Dural von Anfang an infolge der leichteren Bearbeitbarkeit, der verhältnismäßig großen Festigkeit und des leichteren spezifischen Gewichts hatte, spricht zugunsten des Aluminiums. Auch kann man durch thermische Behandlung und Vergütung die Festigkeit noch erhöhen, die schädlichen Einflüsse der Bearbeitung auf die interkristalline Zusammensetzung herabsetzen und das Dural durch Schutzanstriche so widerstandsfähig machen, daß heute selbst Fabrikanten, die sonst kein Aluminium verwenden, sogar die den korrodierenden Einwirkungen des Seewassers am meisten ausgesetzten Schwimmer aus Dural herstellen, allerdings nach entsprechender Vorbearbeitung und mit Schutzanstrichen. Jedenfalls haben wir im Aluminium einen Baustoff, der durch methodische Erforschung der physikalischen und chemischen Eigenschaften zum zukünftigen Baustoff der Weltluftfahrt geworden ist. Vielleicht ist dem Dural schon eine Konkurrenz im Entstehen begriffen im Elektron. Das Werk Bitterfeld der I. G. Farbenindustrie A.-G. sucht dem zuerst von Griesheim Elektron hergestellten Elektron, der Legierung, die Magnesium als Hauptlegierungsträger hat und ein Drittel spezifisch leichter ist als Aluminium, Eigenschaften zu geben, die es geeignet machen, im Flugzeugbau zu dienen. Durch Vorbehandlung, durch Überziehen der Elektronteile mit metallischen Schutzschichten ist eine Schutzbehandlung des Materials gefunden worden, die die Legierung ebenso widerstandsfähig machen soll wie Aluminium.

Das Flugzeug kann nicht als Konkurrent für Eisenbahn, Schiffahrt und Lastauto angesehen werden, seine Aufgabe ist, als Verkehrsmittel für verkehrsunerschlossene Länder zu dienen, für Gebiete, bei welchen keine Möglichkeit ist, mit Aussicht auf Wirtschaftlichkeit zureichende Erdverkehrswege zu bauen. Vortr. verweist auf das Beispiel Persiens. In diesem Land hat das Flugzeug seine Aufgabe erfüllt. Auch in Neu-Guinea zeigt sich die Überlegenheit der Flugzeuge, da die Goldfelder etwa 100 Meilen von den Verschickungshäfen der Erze entfernt liegen und jeder Transport von Maschinen, Bedarfsmitteln, Verproviantierung auf dem Wege der Trägerkolonnen aufrechterhalten werden mußte, die durch das Gebiet der Kopfjäger gehen, was eine starke militärische Bewachung der 8- bis 12tägigen Goldtransporte erforderte. Heute erfolgt dieser Transport durch die Flugzeuge in einer Stunde. In Amerika spielt bei der großen Entfernung der Atlantischen und Pazifischen Küste der mit der Flugpost erzielte Zeitgewinn eine Rolle. In Europa mit seinen kleinen Staatengebieten ist vorläufig an eine Wirtschaftlichkeit des Postflugverkehrs nicht zu denken. Zum Schluß betont Vortr., daß gerade Deutschland infolge seiner Luftfahrtsituation eine Luftverkehrspolitik treiben muß, die alles eher als imperialistisch ist. Im Interesse der deutschen Luftfahrtechnik und Industrie ist es notwendig, daß eine föderative Luftverkehrspolitik sich entwickelt.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Dr.-Ing. E. Sauer, Priv.-Doz. für Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart, ist die Dienstbezeichnung a. o. Prof. verliehen worden.

Priv.-Doz. Dr. F. Trendelenburg habilitierte sich für Physik in der philosophischen Fakultät der Universität Berlin.

Gestorben ist: R. Reiß, Direktor der Rheinisch-Westfälischen Stahl- und Walzwerke A.-G., Berlin-Düsseldorf, am 16. Dezember.

Ausland. Gestorben: Dr. A. Bayer, Leiter der Ammoniakfabrik des Gaswerkes der Stadt Brünn.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Destillieren und Rektifizieren. Von Dr.-Ing. Kurt Thormann. Mit 65 Abbildungen im Text und auf 4 Tafeln. Verlag Otto Spamer, Leipzig 1928.

Die von Prof. Dr. A. Binz herausgegebene Chemische Technologie in Einzeldarstellungen ist durch vorliegenden Band um ein Werk bereichert worden, das jedem Praktiker, der sich im Laboratorium oder Betrieb mit der Trennung verdampfbarer Stoffe zu befassen hat, ein wertvolles Hilfsmittel sein wird.

In klarer und knapper Form finden wir in diesem Buch alle jene physikalischen und physikochemischen Vorgänge, die sich beim Destillieren und Rektifizieren abspielen, und die Zusammenhänge der Eigenschaften verschiedenartigsten Destillationsgutes dargestellt. Durch zahlreiche Diagramme, auf deren Ausarbeitung besondere Sorgfalt verwendet ist, und an Hand vieler Beispiele aus der Praxis gibt der Verf. zunächst eine Einführung in die theoretischen Grundlagen; in dieser instruktiven und einfachen Art der Darstellung, die in dem ganzen Werk durchgeführt ist, wird dem Leser darüber hinaus auf kleinem Raum eine Theorie aller in der Praxis vorkommenden Trennsäulen, auch der mit Füllkörpern, gegeben. Eine Reihe gut erläuterter schematischer Zeichnungen der wichtigsten Apparaturen gibt einen Einblick in die betriebsmäßige Ausführung der besprochenen Trennungen. Auf eine mathematische Behandlung des Stoffes, die bei den oft recht komplizierten Vorgängen langwierige und umständliche Berechnung erfordert, ist weitgehend verzichtet worden und einheitlich das zeichnerische Verfahren gewählt, das dem praktisch arbeitenden Chemiker in kürzester Zeit die Ermittlung der gewünschten Resultate mit ausreichender Genauigkeit aus graphischen Darstellungen ermöglicht und in vielen Fällen die Benutzung eines umfangreichen Tabellenwerkes entbehrlich machen dürfte.

Die Destillationsvorgänge unter vermindertem Druck, denen technisch eine wachsende Bedeutung zuzumessen ist, sind vom Verf. leider etwas stiefmütterlich behandelt worden. Dem für diese Verfahren Interessierten wird das Buch aber trotzdem ein guter Wegweiser sein, da an Hand der Fülle des gebotenen Materials genug Anregung gegeben ist, um durch Selbstanfertigung analoger Diagramme die Lösung spezieller Probleme zu finden[1]). *K. Peters.* [BB. 91.].

Reaktionsschemata. Zur Einführung in die anorganische Chemie und zu Wiederholungen. Von Dr. Christoph Schwantke, Studienrat. R. Oldenbourg, München und Berlin (ohne Jahreszahl). Kart. 0,75 M.

Das Buch soll, wie im Vorwort gesagt wird, vorwiegend Schülern in die Hand gegeben werden. Es gibt Reaktionsschemata nur für Reaktionen von heteropolaren Verbindungen wieder, beschränkt sich also, richtiger gesagt, auf die anorganische Chemie. Hier faßt es eine große Summe von Tatsachen zusammen unter dem Gesichtspunkt, Reaktionsformeln, besonders von Oxydations- und Reduktionsreaktionen, schematisch abzuleiten und übersichtlich darzustellen. Es sind auch für den Schüler unwichtige Verbindungen neben den Schemata aufgeführt. Wenn auch Lehrer und Studenten, die das Büchlein ebenfalls in die Hand nehmen sollen, von der übersichtlichen Zusammenstellung Vorteil haben können, erscheint es dem Ref.

[1]) Vgl. Besprechung in Chem. Fabrik 1, 458 [1928].

bedenklich, Schülern diese Schemata als ein Ordnungsprinzip in der Chemie in die Hand zu geben, weil die Schüler dadurch nur zu leicht einen falschen Begriff vom Wesen chemischen Denkens bekommen können, das doch nicht in einer zu erlernenden Fertigkeit in der Ableitung von Reaktionsformeln besteht. Verschiedene Unrichtigkeiten und ungeschickte Schreibweisen hätten vermieden werden müssen; erheiternd ist die Angabe (S. 12), daß die Salzsäure des Magens wahrscheinlich durch den großen Überschuß von H_2CO_3 frei gemacht wird.

Hückel. [BB. 125.]

Die internationale Gasschutzkonferenz in Brüssel. Von Dr. Rudolf Hanslian. Verlag der Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen (Dr. August Schrimpff), München 1928.

Dieser Bericht von Dr. Hanslian, der als Mitglied der deutschen Delegation an der internationalen Gasschutzkonferenz im Januar dieses Jahres in Brüssel teilgenommen hat, bietet in der Hauptsache eine Wiedergabe der Beschlüsse jener Versammlung. Gegenüber dem Originaltext hat der Verfasser Änderungen „zum besseren Verständnis auch für den nichtsachverständigen Leser“ angebracht, ohne sie aber als solche zu kennzeichnen. Dieses Verfahren erscheint mir unzweckmäßig, da solche Beschlüsse naturgemäß der Niederschlag politischer Kompromisse sein müssen und erst ihr genauer Wortlaut — einschließlich der vielleicht beabsichtigten Unklarheiten — eine Beurteilung ihres Wertes zuläßt. Darüber hinaus wäre es noch wertvoller gewesen, wenn der Verfasser den Verlauf der Beratungen, also den Standpunkt der einzelnen Länder oder ihrer Delegierten dargelegt hätte, da als sicher angenommen werden darf, daß sie nicht nur in dem einzig erwähnten Beispiel (S. 31) des Verbots der chemischen Kriegführung gegen die Zivilbevölkerung verschiedener Meinung gewesen sind. Im übrigen aber ist die kleine Schrift ein wertvolles Dokument der Befürchtungen, mit denen unser Zeitalter gesättigt ist, und der Versuche, den zu erwartenden Schaden zu verringern, ohne die Gefahr klar ins Auge zu fassen.

W. Metzener. [BB. 249.]

Zur Geschichte der exakten Naturwissenschaften in Hamburg. Von der Gründung des akademischen Gymnasiums bis zur ersten Hamburger Naturforschertagung. Im Auftrage des Naturwissenschaftlichen Vereins in Hamburg verfaßt von Hans Schimank. 144 S. Hamburg 1928.

Diese Schrift gehört zu den literarischen Spenden, die den Teilnehmern an der letzten Naturforschertagung in Hamburg als Gastgeschenk überreicht wurden. Sie gibt Ausschnitte aus drei Jahrhunderten Hamburger Wissenschaftsgeschichte (etwa von 1530—1830) und bringt auch für den Chemiker manche interessante Einzelheit aus der Entwicklungsgeschichte seiner Wissenschaft. Es tauchen hier zwar keine Namen von ganz Großen auf, aber immerhin werden Forscher behandelt, die sich wohlverdient um die Chemie gemacht haben. Da ist vor allem Joachim Jungius (1587—1657) zu nennen, der schon vor Boyle sehr verständige Anschauungen auf dem Gebiet der Atomtheorie entwickelt hat, ferner Cassius, ein Freund von Jungius, dem (nicht ganz mit Recht) die Erfindung des Goldrubinglases zugeschrieben wird, und Henning Brand, der Hamburger Alchemist, der um 1670 den Phosphor entdeckte. Auch der Arzt Joh. Albert Heinrich Reimarus (1729—1814), der Physiker Otto von Guericke, der 1686 in Hamburg starb, und der Spritzenmeister Joh. Georg Repsold (1770—1830), der die feinmechanische Industrie Hamburgs begründete, gehören zu den Hamburger Naturforschern, deren Leben und Werk in der vorliegenden Schrift behandelt wird. Hans Schimank hat mit Fleiß und Geschick aus Bibliotheken und Archiven mancherlei neues Material zur Biographie dieser Männer zusammengetragen. Einige gute Abbildungen, Anmerkungen, Quellennachweise und Namenregister erhöhen den Wert dieser Veröffentlichung, die dazu beitragen wird, daß die 90. Versammlung der deutschen Naturforscher und Ärzte in Hamburg in bester Erinnerung bleibt.

G. Bugge. [BB. 335.]

Gesteinskunde. Für Studierende der Naturwissenschaft, Forstkunde und Landwirtschaft, Bergingenieure, Architekten und Bauingenieure. Von F. Rinne. Zehnte und elfte Auflage. VIII und 428 Seiten mit 589 Textfiguren. Verlag von Dr. M. Jänecke, Leipzig 1928. Kart. 18,—, geb. 19,50 RM.

In der vorliegenden neuen Doppelauflage hat sich das seit mehr als zwei Jahrzehnten bestbewährte Buch Rinnes wieder in trefflicher Weise weiterentwickelt. Als Anleitung zum Verständnis der Mineralogie, Gesteinskunde und Geologie hat es auch unseren Studierenden der Chemie von jeher starke Anregung gebracht, ist es doch eine wahre Freude, in dem so reichlich mit anschaulichem Bildmaterial ausgestatteten Buche zu lernen, welche Faktoren das Antlitz der Erde bestimmen und wie die Entstehung der Gesteine in ihren mannigfaltigsten Formen zu denken ist. Die großen Vorzüge des Rinneschen Buches sind schon von jeher gerühmt worden. Das bewundernswerte pädagogische Geschick des Verfassers hat sich auch bei der neuen Auflage bestens bewährt, wenn er z. B. die schwierigen Gegenstände der Tektonik an den Analogien der Vorgänge in der Atmosphäre, dem Ozean und den metamorphen Gesteinskomplexen überzeugend und überaus anregend schildert. Auch die schwierigen Fragen nach der physikalischen Natur der Spannungen in größeren Gesteinskörpern sind aus der Anschauung des mechanischen Versuchs an isotropen Materialien höchst lehrhaft erläutert. Für die Studierenden der Chemie ist das Buch nach wie vor eine starke Anregung, auch den Blick für die Naturvorkommen unserer praktisch verwendeten Rohstoffe der Mineral- und Gesteinswelt zu schärfen. In Anbetracht des sehr günstigen Preises des ausgezeichneten Lehrbuches ist ihm der verdiente Erfolg auch in dieser Auflage gesichert.

W. Eitel. [BB. 315.]

A Study of the Pollution and Natural Purification of the Illinois River. I. Surveys and Laboratory Studies. Von J. K. Hoskins, C. C. Ruchhoft, L. G. Williams. Nr. 171, Public Health Bulletin. 208 Seiten. Treasury Department United States Public Health Service. Washington, D. C., 1927.

Bei der gesundheitspolizeilichen Überwachung des Illinois-Stromes mit seinen Nebenflüssen während der Jahre 1921/22 hat das Staatliche Gesundheitsamt der USA. im Zusammenwirken mit der städtischen Gesundheitsbehörde von Chicago Untersuchungsergebnisse erhalten, die es im vorliegenden Buche unter Beifügung zahlreicher Karten, Pläne, Abbildungen und Tabellen bekanntgibt. Das recht klar geschriebene Werk behandelt im einzelnen die ganze Hydrographie der Gegend, den Einfluß der Städte und Industrie auf die Flußverunreinigung, die Methoden zur Messung der Wassermengen und zur chemischen, bakteriologischen und biologischen Untersuchung, wobei der Ermittelung des biochemischen Sauerstoffbedarfs die größte Bedeutung zuerkannt wird, die Wirkung der Selbstreinigung usw. und kommt zu dem Schluß, daß die in den Michigansee eingeleiteten Gesamtabwässer von Chicago im See selbst im Verhältnis von 7—8 Teilen eigentlichen Abwassers von normaler Konzentration zu 93—92 Teilen Seewasser verdünnt werden. Wenn auch die Mitteilungen erklärlicherweise auf die amerikanischen Verhältnisse zugeschnitten sind, so sind sie doch auch für den deutschen Leser von Interesse.

Splittgerber. [BB. 264.]

Gewerbliche Abwässer, ihre Reinigung, Beseitigung und nutzbare Verwendung. Ein Handbuch zum praktischen Gebrauch für Gewerbeaufsichts-, Wasserbau- und Medizinalbeamte, städtische und Verwaltungsbeamte, Fischereiinteressenten und Gewerbeunternehmer. Bearbeitet von Bruno Böhm, Gewerberat i. R. in Breslau. Mit 80 Abbildungen. Otto Elsner Verlagsges. m. b. H., Berlin 1928.

Brosch. 15,— RM., in Ganzleinen 17,50 RM.

Während sich auf dem Gebiete der Reinigung und Beseitigung städtischer Kanalisationsabwässer, die fast überall die gleiche Beschaffenheit zeigen, im Laufe der Jahre allgemein anerkannte und eingeführte Reinigungsverfahren herausgebildet haben, sind bei der Reinigung gewerblicher Abwässer auch heute noch große technische Hindernisse zu überwinden, hauptsächlich weil die aus gewerblichen Betrieben stammenden Abwässer für jede Industrie sowohl ihrer Menge wie auch ihrer Zusammensetzung nach grundverschieden sein können. Die Mittel zur Beseitigung der Schwierigkeiten oder wenigstens zur Erleichterung der Arbeit findet der Leser in diesem aus der Praxis stammenden und für die Praxis bestimmten Buche, das sehr klar und übersichtlich geschrieben, durch gute Abbildungen erläutert und vom Verlage vorteilhaft ausgestattet worden ist. Das für die Beamten der Wasserpolizei wie auch für Unternehmer und Betriebsleiter außerordentlich brauch-

bare Nachschlagebuch behandelt aber nicht nur die Reinigung und Beseitigung der Abwässer in den einzelnen Industriezweigen, sondern macht den Leser auch bekannt mit den entsprechenden behördlichen Einrichtungen und bringt in einem Anhang die gesetzlichen Bestimmungen der einzelnen deutschen Länder über die Einleitung von Abwässern in Flußläufe. Ein Verzeichnis der Abbildungen, der Literatur und der Stichworte beschließt das gehaltvolle Werk.

Gegenüber dem wertvollen Inhalt des Ganzen haben einzelne Ausstellungen nur die Bedeutung von Schönheitsfehlern, z. B. merkwürdige oder fehlerhafte Satzbildungen auf den Seiten 106, Zeile 1, oder 154, vorletzte Zeile (Regeneration anstatt richtig Zerstörung), und 251, Zeile 7/6 von unten. — Unter den Abkürzungen auf Seite XV fehlt die Erklärung für die vielen Lesern nicht geläufige Abkürzung D.G.St. = Deutsche Gewerbestatistik. — Druckfehler sind übersehen worden auf den Seiten
132, Zeile 2 von oben: Gaswasser anstatt Gewässer,
146, „ 2 „ „ Rösten anstatt Röten, und andere: Seiten 214, Zeile 15 von oben; 238, Zeile 17 von unten; 257, Zeile 12 von oben; 294, Zeile 3 von oben; 300, Zeile 16 von unten. Auf Seite 228, Zeile 2 von oben, ist ein Hinweis auf die früheren Seiten 57, 92, 93, 224 und 225 nicht ausgefüllt worden.

A. Splittgerber. [BB. 242.]

Unbildsame Rohstoffe keramischer Massen. Magerungsmittel, Flußmittel und feuerfeste Stoffe. Von R. Niederleuthner. 577 Seiten mit 83 Abbildungen und 120 Tabellen im Text. Verlag J. Springer, Wien 1928. Geb. 39,— RM.

Das vorliegende Buch darf als die vollständigste Zusammenstellung des heutigen wissenschaftlichen Materials über die Rohstoffe der keramischen Massen, außer dem Tone selbst, bezeichnet werden, die wir besitzen. Mit einem ungewöhnlichen Fleiß hat der Verfasser die Literatur übersichtlich bearbeitet und in wertvoller Weise insbesondere auch schwerer zugängliche ausländische Arbeiten zusammengetragen. Nach Disposition des Stoffes, Art der Durchführung desselben und der Darstellung ist das Werk zweifellos die zurzeit beste und leichtest faßliche Einführung in das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen Grundlagen der Keramik. In jeder Beziehung sind auch die praktischen Gesichtspunkte der Verwendung der einzelnen Rohstoffe und ihrer Eigenschaften, bei den Mineralien auch Vorkommen und Bildung ausführlich gewürdigt. Das reiche Zahlenmaterial der Tabellen ist jedem praktischen Chemiker keramischer Werke ein überaus erwünschter Berater. Dazu kommt noch die ausgezeichnete Aufstellung eines Sachregisters, welches auf nicht weniger als 39 Seiten in dreizeiligem Druck das gesamte Material behandelt und in seiner Art als vorbildlich gelten darf. Die Brauchbarkeit des an sich schon ausgezeichneten Buches ist damit noch wesentlich gesteigert. Nur in dem einen Punkte möchte Referent ein Bedenken äußern, ob nämlich nach den sehr elementaren Ausführungen der ersten 60 Seiten über physikalisch-chemische Grundlagen der Keramik die in späteren Teilen wiedergegebenen Zustandsdiagramme auch wirklich verstanden werden können. Allerdings soll das Buch kein Lehrbuch sein. Es ist jedenfalls sehr begrüßenswert, daß der Herr Verfasser den grundlegenden Wert der Silicatforschung auf physikalisch-chemischem Gebiete durch Mitteilung jener Diagramme voll und ganz anerkannt hat.

W. Eitel. [BB. 299.]

Keramische Materialkunde. Beschreibung der Masse-, Glasur- und Brennmaterialien sowie der Farbstoffe. Von G. Jakó. VIII u. 153 S. Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1928. Ladenpreis geh. 7,50 M., geb. 9,— M.

Eine keramische Materialienkunde vom Standpunkt des Chemikers ist aufrichtig zu begrüßen, besonders wenn sie nach dem Titel des vorliegenden Werkes ein Handbuch für den Praktiker und ein Hilfsbuch für den Schul- und Selbstunterricht sein soll. Seiner Disposition nach ist das vorliegende Werkchen zweifellos in jeder Beziehung übersichtlich und begrüßenswert. Leider ist die Durchführung des Stoffes nicht auf der Höhe, welche heutzutage auch im elementaren Unterricht für den Keramiker gefordert werden muß. Das Buch enthält in der Einleitung allgemein chemische Gesichtspunkte, behandelt im ersten Teil die in der Keramik vorkommenden Verbindungen, im zweiten die keramischen Rohmaterialien, im dritten die Brennmaterialien. Ein Anhang, verfaßt von R. Jäger, gibt praktische Gesichtspunkte für die Preiskalkulation keramischer Mineralien. In allen Teilen ist bei einem Studium des Buches zu beanstanden, daß viele Ungenauigkeiten und grobe Versehen unterlaufen sind, die nicht hätten vorkommen dürfen. Das Manuskript des praktisch-keramisch bekannten Verfassers verrät eine gar zu flüchtige Durchsicht auf stilistische Unebenheiten und Mißverständlichkeiten. Es ist untragbar, daß gerade ein elementares Lehrbuch nicht genügend klar geschrieben ist. Auf die Unrichtigkeiten im einzelnen einzugehen, ist an dieser Stelle unmöglich. Es muß aber künftighin verlangt werden, daß strengere Maßstäbe an Manuskripte für Elementarbücher gestellt werden.

W. Eitel. [BB. 270.]

Eigenschaftsbestimmungen der Tone. Von E. Buß. 59 Seiten mit 39 Abbildungen im Text. Verlag der Tonindustrie-Zeitung, Berlin 1928. 3,75 RM.

In der vorliegenden kurzen Schrift sind dem keramischen Praktiker die wichtigsten technologischen Eigenschaftsprüfungen der Tone vor Augen geführt, welche bei der Beurteilung der Eignung derselben für verschiedene keramische Zwecke ausgeführt werden müssen. Die Apparate sind nach den Modellen des bekannten Tonindustrielaboratoriums auch bildlich vorgeführt. Am Schluß des Büchleins ist eine gute Literaturübersicht gegeben. Auf alle Fälle darf das Werk als eine handliche und kurze Einführung in das Wesen der Materialprüfungsmethoden der Keramik sehr begrüßt werden.

W. Eitel. [BB. 209.]

Handbuch der Holzkonservierung. Von F. Mahlke. Zweite neubearbeitete Auflage. 191 Abb. Verlag: J. Springer, Berlin, 1928. Geb. 29,— RM.

Das „Handbuch der Holzkonservierung", herausgegeben im Jahre 1916 von Oberbaurat Troschel, zeichnete sich vor allen bis dahin auf diesem Gebiete erschienenen Werken durch seinen Inhalt und Anordnung vorteilhaft aus, und es war deshalb in wenigen Jahren vergriffen. Bei dem großen Interesse sowohl bei Wissenschaftlern wie bei Verbrauchern von imprägnierten Hölzern und auch in Rücksicht auf die Fortschritte in der Imprägniertechnik erschien eine Neuauflage des Werkes geboten. Diese ist jetzt von Oberbaurat Mahlke herausgegeben.

Der neue Mahlke-Troschel hält die Dreiteilung der ersten Auflage bei; 1. Teil: Das rohe Holz; 2. Teil: Die Konservierung des Holzes; 3. Teil: Die Anwendung des imprägnierten Holzes.

In diesen Hauptteilen ist das ganze Material sehr übersichtlich untergebracht, und wenn auch manche Ausführungen der ersten Auflage im neuen Mahlke-Troschel nicht hinübergenommen sind, weil sie heute nur ganz akademisches Interesse haben, so enthält doch die neue Auflage alles aktuell Wissenswerte auf dem Gebiete der Holzkonservierung in wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Beziehung. Obzwar seit 1916 nicht große Neuerungen auf diesem Gebiete zu verzeichnen sind, so wurden doch inzwischen ausschlaggebende Erfahrungen mit wichtigen, bis dahin ungenügend erprobten oder umstrittenen Holzschutzmitteln und -verfahren gesammelt, die in der Neuauflage entsprechend berücksichtigt sind.

Eine bedeutende Verbesserung ist die Einfügung eines Namen- und Sachverzeichnisses in der zweiten Auflage. Gewisse kleine Wiederholungen in verschiedenen Teilen des Werkes sind für das leichtere Verständnis einzelner in sich geschlossener Artikel verschiedener Mitarbeiter nur förderlich.

Über die Wirtschaftlichkeit der Verwendung von gut imprägniertem Holze erhält der Leser der neuen Auflage genügend und unparteiliche Auskunft, um in jedem Falle die richtige Wahl von Konservierungsmitteln und -verfahren treffen zu können, und sehr dankenswert sind hierfür die Ausführungen über die Imprägnierstoffe, deren Prüfung und Bewertung.

Die Ausstattung ist vortrefflich. Das Buch zu loben, ist überflüssig, es lobt sich selbst.

Dehnst. [BB. 200.]

Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. Herausgegeben von der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Forschungsarbeiten des Siemens-Konzerns. Bd. VII. Heft 1, 6 u. 382 Seiten mit 1 Gravüre und 300 Bildern. Verlag J. Springer, Berlin 1928.

Einer „Rückschau auf die während der letzten 25 Jahre im Geiste von Werner Siemens und Sigmund Schuckert auf dem Gebiete des Starkstroms geleistete gemeinsame Arbeit" ist

dies Heft gewidmet. Neben einer großen Zahl von Abhandlungen aus Elektrizitätslehre und Elektrotechnik bringt es wiederum mehrere Arbeiten, die das Gebiet der Chemie berühren. H. Grüß und H. Schmick untersuchen das Wärmeleitvermögen der Gemische von Luft mit Wasserdampf, Ammoniak, Acetylen und von Kohlenoxyd mit Ammoniak; sie finden Abweichungen von der Mischungsregel, die sich theoretisch deuten lassen. — A. Gyemant hat die bereits früher hier erwähnten hochohmigen Widerstände aus Flüssigkeiten weiter behandelt und gefunden, daß an Stelle der leitenden Pikrinsäure auch Natronlauge und Salzsäure verwendbar sind, und daß man durch Zusatz von Phenol oder Mineralöl den Temperaturkoeffizienten zu Null machen kann. — K. Illig und N. Schönfeldt berichten über Versuche über die Porosität und Endosmose von Diaphragmen und Schönfeldt über einen Apparat zur Bestimmung der Elektroendosmose. — E. Duhme und H. Gerdien beschreiben Vorrichtungen zur Elektrolyse mit hoher Stromdichte; sie konnten mit Schwefelsäure als Elektrolyten bei 450 A/qcm bis zu 9% Ozonausbeute gelangen. — Das Reflektionsvermögen von Kohle bis zu 1500° hat K. Warmuth im sichtbaren Spektralgebiet fast unabhängig von der Temperatur zu $R = 0{,}031$ gefunden; er berechnet daraus eine neue Dampfdruckkurve von Kohlenstoff. — G. Masing und C. Haase haben Versuche ausgeführt, um Kupferguß von geringem elektrischem Widerstand herzustellen; als Desoxydationsmittel kamen Phosphor, Lithium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Aluminium, Silicium und Borsuboxyd zur Anwendung, von denen einige sich erfolgreich praktisch verwenden lassen. — Über die künstliche Alterung von Mineralölen berichten F. Evers und R. Schmidt. — Die bereits früher begonnenen Untersuchungen von W. Nagel und J. Grüß über Kitte und Vergußmassen wurden fortgesetzt, wobei insbesondere die zur Erhärtung erforderliche Zeit durch Widerstandsmessungen bestimmt wurde.

I. Koppel. [BB. 217.]

Neue Methoden und Ergebnisse der Enzymforschung. Enzymchemische Untersuchungen aus dem Laboratorium R. Willstätters. Von Dr. W. Grassmann in München. 145 Seiten. Verlag von J. F. Bergmann, München 1928. 12,60 M.

Die Aufgabe einer kurzen Zusammenfassung der Enzymarbeiten R. Willstätters und seiner Schule, die die vorliegende Monographie behandelt, ist eine der reizvollsten aus der modernen physiologischen Chemie; ihre Lösung durch den Verfasser, der, in der Schule Willstätters aufgewachsen, an der Entwicklung eines wichtigen Zweiges der Enzymchemie wesentlichen und selbständigen Anteil hat, hätte kaum glücklicher sein können. Der selbständige Wert des Buches, der es auszeichnet und neben den bereits bestehenden größeren Lehrbüchern der Enzymchemie besonders nützlich erscheinen läßt, besteht in der freien und kritischen Behandlung der in den Arbeiten der Willstätterschen Schule niedergelegten Erfahrungen und Ergebnisse und in der sorgfältigen Auswahl, die der Verfasser bei der Verwertung des umfangreichen Tatsachenmaterials getroffen hat. So runden sich für den Leser die zahlreichen Erscheinungen und Begriffe zu einem plastischen Gesamtgebilde, das zugleich den heute erreichten Stand der Enzymchemie wiedergibt.

Das Buch ist in zwei Abschnitte gegliedert, deren erster als die Grundlage der modernen Enzymchemie die quantitative Bestimmung der Enzyme behandelt. Besondere Unterabschnitte sind dem Einflusse der Wasserstoffionen- und der Substratkonzentration sowie des Dispersitätsgrades auf die enzymatische Aktivität gewidmet, desgleichen den Erscheinungen der Aktivierung und Hemmung, vor allem in ihrer Bedeutung für die enzymatische Spezifität. Den Abschluß des Kapitels bildet eine Übersicht über die praktisch wichtigsten Bestimmungsmethoden und die daraus abgeleiteten Maßeinheiten der Enzyme.

Unter den Methoden zur Anreicherung der Enzyme, die im zweiten Teil des Buches behandelt werden, nehmen die Verfahren der Adsorption, deren Anwendung die Arbeiten Willstätters und seiner Schule vor allem ihre Erfolge verdanken, den breitesten Raum ein; theoretische Grundlagen und praktische Ergebnisse der Adsorptionsverfahren werden in gleicher Ausführlichkeit und Eindringlichkeit besprochen. Der in den Willstätterschen Arbeiten erreichte Fortschritt findet seinen Ausdruck in den vertieften Erkenntnissen von der stofflichen Natur der Enzyme einerseits und in den neuartigen Einblicken in ihre Spezifität und Wirkungsweise andererseits, deren Besprechung den Abschluß des Buches bildet. Man ermißt die Größe dieses Fortschrittes, wenn man hier erfährt, daß es heute in zahlreichen Beispielen gelungen ist, die Wirkung eines Enzyms auf seine Reaktion mit bestimmten chemischen Gruppen der Substrate zu beziehen, ja, sogar die Natur seiner eigentlichen katalytisch aktiven Gruppe zu beschreiben, so daß man von der Untersuchung der enzymatischen Spezifität wichtige neue Erkenntnisse von der Struktur der Enzyme selbst und zu ihrer Substrate wie vom Mechanismus katalytischer Reaktionen überhaupt erwarten darf.

Die vorliegende Monographie, die ihrer Aufgabe in vorbildlicher Weise gerecht wird, darf auf viele Leser rechnen.

E. Waldschmidt-Leitz. [BB. 251.]

Brennstoffuntersuchungen 1926. Von Prof. Dr. Aufhäuser, Hamburg 8. Als Manuskript gedruckt. Im Selbstverlag.

Der bekannte Thermochemiker und Verbrennungstechniker stellt eine sehr große Zahl von Verbrennungswerten zusammen (meist deutsche und englische Steinkohlen aller Gattungen, ebensolche Kokse, tschechische und deutsche Braunkohlen und Briketts, Torfe, verschiedene vegetabilische Brennstoffe und typische flüssige Heizmittel). Tabelliert werden der obere und untere Heizwert, Wasser, Asche, brennbare Substanz, Koksausbeute, flüchtige Bestandteile ohne Wasser und der untere Heizwert der Reinkohle; bei den flüssigen Brennstoffen das spezifische Gewicht, der untere und obere Heizwert. Der Mittelwert für den unteren Heizwert von gut entgastem Koks (0,7% Flüchtiges), eine oft benutzte und etwas umstrittene Zahl, ist 7953 Kcal/kg.

In einer Einleitung wird die für die Technik und den Wettbewerb zwischen festen und flüssigen Brennstoffen wichtige Brenngeschwindigkeit der Kohlen theoretisch behandelt; die praktischen Folgerungen werden in einem instruktiven Diagramm (vgl. des Verfassers: Brennstoff und Verbrennung. Springer. 1926 u. 1928) zusammengefaßt. — Die Brennstofftabellen des Verfassers sind für jeden Chemiker der Praxis ein wertvolles Hilfsbuch.

W. A. Roth. [BB. 208.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

H. Wimmer zum 70. Geburtstage.

Am 8. Januar dieses Jahres feierte Herr Dr. Hermann Wimmer in voller Frische und Rüstigkeit seinen 70. Geburtstag, nachdem er sich seit 1923 aus dem öffentlichen Leben auf seinen Ruhesitz im Isartal, Haus Waldesruhe in Grünwald bei München, zurückgezogen hat.



Wimmer studierte in Berlin und Heidelberg. Seine Arbeiten behandelten Oxyazo- und Diazoamidoverbindungen. Nach der Promotion war er in Berlin im pharmakologischen und hygienischen Institut, dann in Hannover als Assistent von Ferd. Fischer tätig. Im Jahre 1889 begründete er in Stettin ein chemisches Laboratorium mit seinem Studienfreunde Dr. P. Mecke, das er nach dem im Jahre 1890 erfolgten Ausscheiden Meckes bis 1920 weiterführte. In Stettin entwickelte Dr. Wimmer eine vielseitige Tätigkeit im öffentlichen Leben; er war über zwei Jahrzehnte Stadtverordneter und über drei Jahrzehnte Vorstandsmitglied und Vorsitzender der Polytechnischen Gesellschaft, die ihn auch zum Ehrenmitgliede ernannte. Dem Verein deutscher Chemiker ist er 1890 beigetreten. Im Jahre 1899 begründete er mit dem größten Teil der in Stettin und Pommern ansässigen Berufskollegen den Bezirksverein Pommern, in dessen Vorstand er bis 1922 als

zweiter und erster Vorsitzender tätig war und dem er noch als Ehrenmitglied verbunden ist. Die großartig angelegte Hauptversammlung im Jahre 1911 war sein Werk. Im Vorstandsrat des Vereins deutscher Chemiker war er von 1900 mit wenig Unterbrechungen bis 1922, dann im Vorstand bis 1925, und er gehört demselben noch als Mitglied des Kuratoriums der Hilfskasse an. Auch war er Mitbegründer des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, dessen Vorstandsmitglied er von 1895 bis 1920 war und der ihn jetzt zum Ehrenmitglied ernannt hat.

Wir wünschen dem verehrten und verdienten Mann noch manches Jahr glücklichen Erlebens. O. Schönwald.

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Österreich. Mitgliederversammlung am 22. November 1928, 7 Uhr abends, in der Technischen Hochschule, Wien. Vorsitzender Dr. H. Koller. Anwesend 54 Mitglieder und Gäste. Dr.-Ing. Th. Kleinert: *„Das Wasser, seine Gewinnung und Veredlung."*

Vortr. gibt zunächst einen Überblick über Wasserversorgung im allgemeinen und Trinkwasserversorgung im besonderen. In geschichtlicher Reihenfolge wird die Entwicklung der Trinkwassergewinnung besprochen, und werden die modernen Trinkwasserbereitungsmethoden näher auseinandergesetzt. Vortr. bespricht die Aufbereitung der natürlichen und künstlichen Grundwässer und die Reinigung der Fluß- und Oberflächenwässer und erklärt die heute gebräuchlichen Filteranlagen. Auch wird über die Fortschritte in der Talsperrenwasserversorgung berichtet und über den Stand der Trinkwasserchlorung in Amerika und Deutschland.

Der zweite Teil des Vortrages beschäftigt sich mit der chemischen Reinigung der Wässer für technische Zwecke mit besonderer Berücksichtigung des Dampfkesselbetriebes. Die bekannten Verfahren der chemischen Wasserreinigungen werden auf den erzielbaren Reinigungseffekt hin kritisiert, und es wird auf die Gefahren der Resthärte im Hochdruckbetrieb hingewiesen. Schließlich verweist Vortr. auf die leider noch mangelnde Kenntnis der Gleichgewichte in Kesseln mit Hoch- und Höchstdruck, deren Erforschung für Technik und Wissenschaft gleich fruchtbar wäre. — Die geplante Vorführung des Filmes „Das Wasser" mußte entfallen, da der Film von der Bundesfilm-A.-G., Berlin, nicht rechtzeitig geliefert werden konnte. — Nachsitzung im „Braunen Hirschen" mit 20 Teilnehmern.

Bezirksverein Bremen. Sitzung am 22. November in der Handelswissenschaftlichen Abteilung der Union, K. V., und im Bezirksverein Bremen des Vereins deutscher Chemiker, E. V. Vorsitzender Herr Lampe.

Dr. Melzer: *„Die Ferngasversorgung Deutschlands durch die Industriereviere."*

Durch Umstellung der heutigen Kokereianlagen auf Schwachgas-, spez. Gichtgasbeheizung und durch Zusammenfassung von Neubauten zu Zentralkokereien mit einer Kammererzeugung von 30 t Koks im einmaligen Verkokungsprozeß ist es der bergbaulichen Industrie möglich, bei einer Erzeugung von 20 Millionen Tonnen Koks 9 Milliarden Kubikmeter Zechengas pro Jahr für Ferngaszwecke verfügbar zu machen. Diese Maßnahme ist eine aus der wirtschaftlichen Notlage des Bergbaues geborene Zwangsmaßnahme, durch die der Bergbau einesteils hofft, aus den Nöten des Sortenproblems herauszukommen, und andernteils versucht, die Gewinne aus der Verarbeitung seiner Rohstoffe mehr als bisher sich selbst zu sichern. Die A.-G. für Kohleverwertung baut zur Zeit eine Hauptleitung von etwa 800 km Länge, die in die Kölner, Siegener und hannoversche Leitung zerfällt und durch welche das Gas bei hohen Drucken, die je nach dem Leitungsdurchmesser und der Entfernung 3—18 Atm. betragen, mittels Kompressoren weitergeleitet wird. Es ist ferner geplant, die mittel- und ostdeutschen Reviere Deutschlands durch die dortigen Bergbaureviere mit Ferngas zu versorgen. Der Ferngasbezug selbst ist nicht als alleiniges Gaslieferungsmonopol, sondern gegebenenfalls als Zusatzversorgung der örtlichen Gaserzeugung für die mit einer Gaspreissenkung zu erwartende Konsumsteigerung gedacht. Infolge rationellster Betriebs- und Wärmewirtschaft ist es dem Bergbau bei der vorhandenen natürlichen Kuppelung von Zechen und Hüttenbetrieben möglich, bei einer Erzeugung des dem städtischen Leuchtgas zum mindesten gleichwertigen Zechengases am Gewinnungsort der Kohle das Gas als Kommunalgas zu einem Preis von 3,15—5 Pf. je Kubikmeter, gestaffelt nach der Abnahmemenge, und zu 3 Pf. bei industrieller Abnahme (über 125 000 cbm pro Jahr) frei Gasometer abzugeben, ein Preis, der wohl unter den Gestehungskosten der meisten städtischen Gasbetriebe liegt und der seitens der Gaswerke, infolge der dem Leuchtgas parallel laufenden schwer absetzbaren Gaskoksproduktion, schwerlich erreicht werden kann. Nach eingehender Skizzierung der preisbildenden Elemente, der Konsumsteigerungsmöglichkeiten und der technischen Details, wie Rohrsystem, Gasreinigung und Gasbeschaffenheit und vor allem der bisher getätigten Verträge mit Westfalen, Hannover und der I. G. Farbenindustrie, Leverkusen, erörterte Vortr. unter gleichzeitiger Besprechung des Gruppengasproblems die diesbezüglichen Kritiken aus Wirtschafts-, Kommunal- und Staatskreisen und gab der Hoffnung Raum, daß, nachdem in letzter Zeit sämtliche Interessenkomplexe über die bisherigen Polemiken hinweg in Verhandlung getreten sind, auch dieses volkswirtschaftlich so wertvolle Projekt zum Segen unserer Wirtschaft und unserer Bevölkerung gelöst wird.

Die mit lebhaftem Beifall aufgenommenen Ausführungen des Redners, die ebenso wie seine Erwiderungen in der Diskussion streng sachlich und unter Ausschaltung jeglicher Lokalpolitik gehalten waren, wurden im Gegensatz hierzu von einem Vertreter der Städtischen Beleuchtungswerke in der Diskussion unter dem engeren Gesichtsfeld der Bremer Verhältnisse mit dem Zweck, die Argumente der Ferngasversorgung zu erschüttern, einer starken Kritik unterzogen. So zum Beispiel unter Hinweis auf die niedrigen Gestehungskosten des Bremer Leuchtgases von 4 Pf. in Gegenüberstellung mit einem Verkaufspreis von 15 Pf. und unter Hinweis auf das angeblich veraltete statistische Material des Vortr., der seinen Ausführungen das Geschäftsjahr 1925 zugrunde gelegt hatte. Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß Herr Dr. Melzer in der ihm aufgezwungenen Entgegnung der Darlegungen des Diskussionsredners mit Recht vermutete, daß hinsichtlich der „Gestehungskosten" wohl kaum die Werkerhaltungs- und Amortisationskosten einbegriffen seien, und daß hinsichtlich des statistischen Materials — was dem Diskussionsredner als Fachmann hätte bekannt sein müssen — nur normale Geschäftsjahre, nicht aber Krisenjahre wie 1926 und 1927 (in denen durch den englischen Bergarbeiterstreik verschobene Absatzverhältnisse hervorgerufen waren), als Unterlagen verwandt werden durften. Dr. M.

Schon wieder haben wir den Verlust eines treuen und bewährten Mitarbeiters zu beklagen. Nach kurzem schweren Krankenlager verschied in der Universitätsklinik zu Breslau unser Betriebsleiter, der Chemiker

Herr Dr. Erwin Mantel

aus Saarau.

Während seiner langjährigen Tätigkeit in unserem Unternehmen hat Herr Dr. Mantel mit unermüdlicher Energie und Zielstrebigkeit die ihm unterstellten Betriebe mit Erfolg geleitet. Uns und allen seinen Mitarbeitern war er ein lieber Kollege, dessen Andenken wir stets in Ehren halten werden.

Ida- und Marienhütte (bei Saarau), den 31. Dezember 1928.

Der Vorstand der Silesia, Verein chemischer Fabriken.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 3 **19. JANUAR 1929 * SEITE 61—88** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

zweiter und erster Vorsitzender tätig war und dem er noch als Ehrenmitglied verbunden ist. Die großartig angelegte Hauptversammlung im Jahre 1911 war sein Werk. Im Vorstandsrat des Vereins deutscher Chemiker war er von 1900 mit wenig Unterbrechungen bis 1922, dann im Vorstand bis 1925, und er gehört demselben noch als Mitglied des Kuratoriums der Hilfskasse an. Auch war er Mitbegründer des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, dessen Vorstandsmitglied er von 1895 bis 1920 war und der ihn jetzt zum Ehrenmitglied ernannt hat.

Wir wünschen dem verehrten und verdienten Mann noch manches Jahr glücklichen Erlebens. O. Schönwald.

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Österreich. Mitgliederversammlung am 22. November 1928, 7 Uhr abends, in der Technischen Hochschule, Wien. Vorsitzender Dr. H. Koller. Anwesend 54 Mitglieder und Gäste. Dr.-Ing. Th. Kleinert: *„Das Wasser, seine Gewinnung und Veredlung."*

Vortr. gibt zunächst einen Überblick über Wasserversorgung im allgemeinen und Trinkwasserversorgung im besonderen. In geschichtlicher Reihenfolge wird die Entwicklung der Trinkwassergewinnung besprochen, und werden die modernen Trinkwasserbereitungsmethoden näher auseinandergesetzt. Vortr. bespricht die Aufbereitung der natürlichen und künstlichen Grundwässer und die Reinigung der Fluß- und Oberflächenwässer und erklärt die heute gebräuchlichen Filteranlagen. Auch wird über die Fortschritte in der Talsperrenwasserversorgung berichtet und über den Stand der Trinkwasserchlorung in Amerika und Deutschland.

Der zweite Teil des Vortrages beschäftigt sich mit der chemischen Reinigung der Wässer für technische Zwecke mit besonderer Berücksichtigung des Dampfkesselbetriebes. Die bekannten Verfahren der chemischen Wasserreinigungen werden auf den erzielbaren Reinigungseffekt hin kritisiert, und es wird auf die Gefahren der Resthärte im Hochdruckbetrieb hingewiesen. Schließlich verweist Vortr. auf die leider noch mangelnde Kenntnis der Gleichgewichte in Kesseln mit Hoch- und Höchstdruck, deren Erforschung für Technik und Wissenschaft gleich fruchtbar wäre. — Die geplante Vorführung des Filmes „Das Wasser" mußte entfallen, da der Film von der Bundesfilm-A.-G., Berlin, nicht rechtzeitig geliefert werden konnte. — Nachsitzung im „Braunen Hirschen" mit 20 Teilnehmern.

Bezirksverein Bremen. Sitzung am 22. November in der Handelswissenschaftlichen Abteilung der Union, K. V., und im Bezirksverein Bremen des Vereins deutscher Chemiker, E. V. Vorsitzender Herr Lampe.

Dr. Melzer: *„Die Ferngasversorgung Deutschlands durch die Industriereviere."*

Durch Umstellung der heutigen Kokereianlagen auf Schwachgas-, spez. Gichtgasbeheizung und durch Zusammenfassung von Neubauten zu Zentralkokereien mit einer Kammererzeugung von 30 t Koks im einmaligen Verkokungsprozeß ist es der bergbaulichen Industrie möglich, bei einer Erzeugung von 20 Millionen Tonnen Koks 9 Milliarden Kubikmeter Zechengas pro Jahr für Ferngaszwecke verfügbar zu machen. Diese Maßnahme ist eine aus der wirtschaftlichen Notlage des Bergbaues geborene Zwangsmaßnahme, durch die der Bergbau einesteils hofft, aus den Nöten des Sortenproblems herauszukommen, und andernteils versucht, die Gewinne aus der Verarbeitung seiner Rohstoffe mehr als bisher sich selbst zu sichern. Die A.-G. für Kohleverwertung baut zur Zeit eine Hauptleitung von etwa 800 km Länge, die in die Kölner, Siegener und hannoversche Leitung zerfällt und durch welche das Gas bei hohen Drucken, die je nach dem Leitungsdurchmesser und der Entfernung 3—18 Atm. betragen, mittels Kompressoren weitergeleitet wird. Es ist ferner geplant, die mittel- und ostdeutschen Reviere Deutschlands durch die dortigen Bergbaureviere mit Ferngas zu versorgen. Der Ferngasbezug selbst ist nicht als alleiniges Gaslieferungsmonopol, sondern gegebenenfalls als Zusatzversorgung der örtlichen Gaserzeugung für die mit einer Gaspreissenkung zu erwartende Konsumsteigerung gedacht. Infolge rationellster Betriebs- und Wärmewirtschaft ist es dem Bergbau bei der vorhandenen natürlichen Kuppelung von Zechen und Hüttenbetrieben möglich, bei einer Erzeugung des dem städtischen Leuchtgas zum mindesten gleichwertigen Zechengases am Gewinnungsort der Kohle das Gas als Kommunalgas zu einem Preis von 3,15—5 Pf. je Kubikmeter, gestaffelt nach der Abnahmemenge, und zu 3 Pf. bei industrieller Abnahme (über 125 000 cbm pro Jahr) frei Gasometer abzugeben, ein Preis, der wohl unter den Gestehungskosten der meisten städtischen Gasbetriebe liegt und der seitens der Gaswerke, infolge der dem Leuchtgas parallel laufenden schwer absetzbaren Gaskoksproduktion, schwerlich erreicht werden kann. Nach eingehender Skizzierung der preisbildenden Elemente, der Konsumsteigerungsmöglichkeiten und der technischen Details, wie Rohrsystem, Gasreinigung und Gasbeschaffenheit und vor allem der bisher getätigten Verträge mit Westfalen, Hannover und der I. G. Farbenindustrie, Leverkusen, erörterte Vortr. unter gleichzeitiger Besprechung des Gruppengasproblems die diesbezüglichen Kritiken aus Wirtschafts-, Kommunal- und Staatskreisen und gab der Hoffnung Raum, daß, nachdem in letzter Zeit sämtliche Interessenkomplexe über die bisherigen Polemiken hinweg in Verhandlung getreten sind, auch dieses volkswirtschaftlich so wertvolle Projekt zum Segen unserer Wirtschaft und unserer Bevölkerung gelöst wird.

Die mit lebhaftem Beifall aufgenommenen Ausführungen des Redners, die ebenso wie seine Erwiderungen in der Diskussion streng sachlich und unter Ausschaltung jeglicher Lokalpolitik gehalten waren, wurden im Gegensatz hierzu von einem Vertreter der Städtischen Beleuchtungswerke in der Diskussion unter dem engeren Gesichtsfeld der Bremer Verhältnisse mit dem Zweck, die Argumente der Ferngasversorgung zu erschüttern, einer starken Kritik unterzogen. So zum Beispiel unter Hinweis auf die niedrigen Gestehungskosten des Bremer Leuchtgases von 4 Pf. in Gegenüberstellung mit einem Verkaufspreis von 15 Pf. und unter Hinweis auf das angeblich veraltete statistische Material des Vortr., der seinen Ausführungen das Geschäftsjahr 1925 zugrunde gelegt hatte. Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß Herr Dr. Melzer in der ihm aufgezwungenen Entgegnung der Darlegungen des Diskussionsredners mit Recht vermutete, daß hinsichtlich der „Gestehungskosten" wohl kaum die Werkerhaltungs- und Amortisationskosten einbegriffen seien, und daß hinsichtlich des statistischen Materials — was dem Diskussionsredner als Fachmann hätte bekannt sein müssen — nur normale Geschäftsjahre, nicht aber Krisenjahre wie 1926 und 1927 (in denen durch den englischen Bergarbeiterstreik verschobene Absatzverhältnisse hervorgerufen waren), als Unterlagen verwandt werden durften. Dr. M.

Schon wieder haben wir den Verlust eines treuen und bewährten Mitarbeiters zu beklagen. Nach kurzem schweren Krankenlager verschied in der Universitätsklinik zu Breslau unser Betriebsleiter, der Chemiker

Herr Dr. Erwin Mantel

aus Saarau.

Während seiner langjährigen Tätigkeit in unserem Unternehmen hat Herr Dr. Mantel mit unermüdlicher Energie und Zielstrebigkeit die ihm unterstellten Betriebe mit Erfolg geleitet. Uns und allen seinen Mitarbeitern war er ein lieber Kollege, dessen Andenken wir stets in Ehren halten werden.

Ida- und Marienhütte (bei Saarau), den 31. Dezember 1928.

Der Vorstand der Silesia, Verein chemischer Fabriken.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291 · POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ 38.—	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ 28.—	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ 36.—	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ 66.—	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ 84.—	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 3 — 19. JANUAR 1929 * SEITE 61—88 — 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 61—88 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 19. Januar 1929, Nr. 3

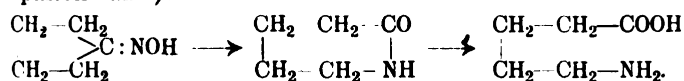
Über Oxim-Umlagerungen in der Gruppe der Gallensäuren.

(Nach einem am 8. November 1928 in der Chemischen Gesellschaft zu Leipzig gehaltenen Vortrag.)

Von Prof. Dr. M. Schenck, Leipzig.

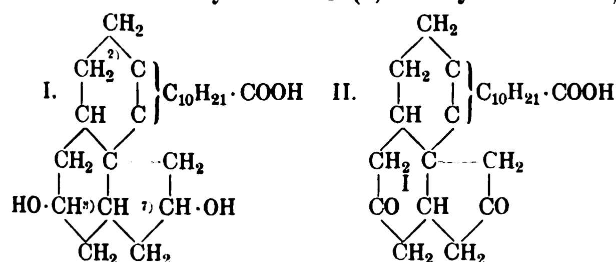
(Eingeg. 10. November 1928.)

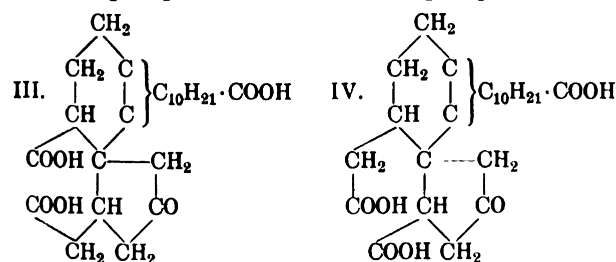
Wenn man das Oxim eines gesättigten cyclischen Ketons nach Beckmann-Wallach umlagert, erhält man bekanntlich ein Isoxim oder Lactam, das zur entsprechenden Aminocarbonsäure aufgespalten werden kann. So geht beispielsweise Cyclopentanon-oxim über in α-Piperidon, das sich zu δ-Aminovaleriansäure aufspalten läßt[1]):

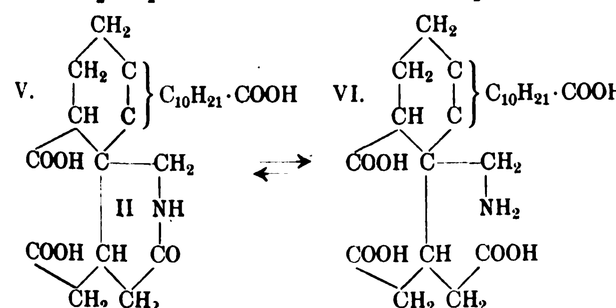


Solche Umlagerungen und Aufspaltungen lassen sich auch bei Ketoximsäuren aus der Gruppe der Gallensäuren verwirklichen und sind von mir früher bei einigen derartigen Verbindungen ausgeführt worden. In letzter Zeit habe ich mich gemeinsam mit Herrn Dr. Henry Kirchhof näher mit dem Studium dieser Substanzen beschäftigt. Da hierbei einige Feststellungen gemacht wurden, die vielleicht auch vom allgemeinchemischen Standpunkt von einem gewissen Interesse sind, soll über unsere Untersuchungen im folgenden zusammenfassend kurz berichtet werden.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Oximen der Desoxybiliansäure und Isodesoxybiliansäure. Wird Desoxycholsäure (3,7-Dioxycholansäure, I)

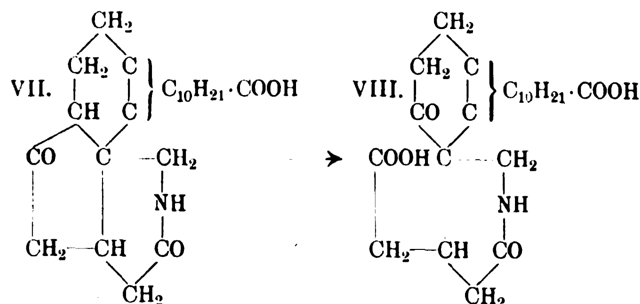






oxydiert, so entsteht als erstes Produkt Dehydrodesoxycholsäure (α-Diketocholansäure, II), die dann weiter in zwei isomere Säuren übergeführt wird, von denen die eine: Desoxybiliansäure (III) als Hauptprodukt, die andere: Isodesoxybiliansäure (IV) in geringer Menge sich bildet. Die Isomerie der beiden Körper ist von H. Wieland[2]) so gedeutet worden, daß der Aufbruch des Ketoringes I gleichzeitig an zwei verschiedenen Stellen erfolgt. — Beim Behandeln der Desoxybiliansäure mit Hydroxylamin bildet sich das Oxim, das durch Erwärmen mit starker Schwefelsäure in das Isoxim (V) umlagert wird. Von vornherein besteht die Möglichkeit, daß bei der Umlagerung zwei isomere Verbindungen nebeneinander entstehen, von denen die eine sich von der Lactamsäure V dadurch unterscheidet, daß sie die NH-Gruppe in Ring II auf der anderen Seite der benachbarten CO-Gruppe trägt. Wir haben indessen bisher nur eine Lactamsäure isolieren können, für die wir Formel V annehmen wollen. Es sei gleich bemerkt, daß auch bei allen anderen in diesem Aufsatz erwähnten Umlagerungsprodukten immer nur eine Verbindung gewonnen wurde, und daß in den Formeln mit Lactamringen die Stellung der NH-Gruppe zur CO-Gruppe jedesmal willkürlich angenommen ist.

Kocht man die Lactamsäure V längere Zeit mit 20%iger Salzsäure, so nimmt sie ein Molekül H_2O auf und geht in die entsprechende Aminosäure (VI) über. Beim trockenen Erhitzen sowohl wie auch beim Erwärmen mit Eisessig wird diese Aminosäure wieder in die Ausgangslactamsäure zurückverwandelt, auch bezüglich des optischen Drehungsvermögens ist ein Unterschied zwischen dem Reaktionsprodukt und der Verbindung V nicht festzustellen. Dieser Befund war von vornherein nicht selbstverständlich, denn die Aminogruppe hätte auch mit einer anderen Carboxylgruppe als derjenigen, mit der sie ursprünglich verbunden war, die Ringschließung eingehen können, wobei eine struktur- oder raumisomere Lactamsäure hätte entstehen müssen. Destilliert man die Substanz V im Hochvakuum, so erhält man eine einbasische Säure, der nur die Strukturformel VII zukommen kann. Bei der Oxydation mit



Permanganat geht Verbindung VII in eine zweibasische Säure über, für die man das Strukturbild VIII annehmen darf[3]). Die Übergänge von VI (über V) in VII und von VII in VIII sind vollkommen analog Reaktionen, die früher von H. Wieland[4]) bzw. von H. Wieland und A. Kulenkampff[5]) an stickstoff-

[1]) O. Wallach, Liebigs Ann. 312, 171 [1900].

[2]) H. Wieland, Ztschr. physiol. Chem. 108, 306 [1919].

[3]) Ztschr. physiol. Chem. 69, 388 [1910]; 104, 284 [1919]; 166, 142 [1927]; 169, 164 [1927].

[4]) Ebenda 108, 306 [1919]. [5]) Ebenda 108, 295 [1919].

Elektrische **Gasreiniger**

nach dem Cottrell-Möller-Verfahren für alle Zweige der chem. Industrie

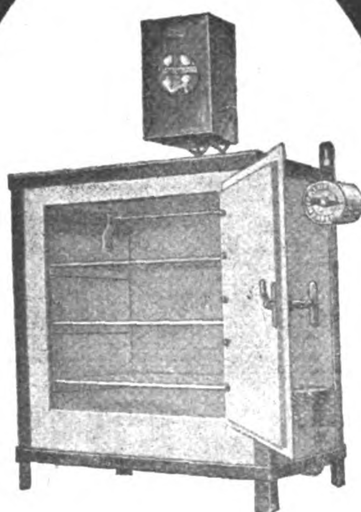


Söderberg-Dauerelektroden

für Elektroöfen

LURGI

APPARATEBAU-GESELLSCHAFT M-B-H FRANKFURT-M.



Trockenschrank
selbsttätig regulierbar von 60 bis 300°

Elektrische Heizgeräte:

Röhrenöfen, Tiegel-, Schalen-, Muffel- und Verbrennungsöfen, Schießöfen, Gasreinigungsöfen, Marsöfen zur Kohlenstoffbestimmung, Öfen zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Kohlenasche, Trockenschränke, Brutschränke, Vakuum-Trockenschränke, Heizplatten, Kocher, Luft-, Wasser-, Öl- und Sandbäder, Apparate für die Mikrosublimation, Exsikkatoren. Sämtl. Geräte selbsttätig regulierbar.

Selbsttätige Temperaturregler

für elektrische Öfen jeder Art und Größe in Verbindung mit dem Pyrometer.

Pyrometer und Fernthermometer

zum Fernmessen, Registrieren und Signalisieren der Temperaturen von — 200 bis + 1600°.

Platin *in jeder Form.*

Quarzglas-Geräte

und Quarzglas-Quecksilberlampen für wissenschaftliche und technische Zwecke. (Angebote hierfür erteilt die Heraeus-Quarzglas-Ges. m. b. H. in Hanau.)

W. C. HERAEUS G. M. B. H.

HANAU

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen durch:
Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Corneliusstrasse 3

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 61—88 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 19. Januar 1929, Nr. 3

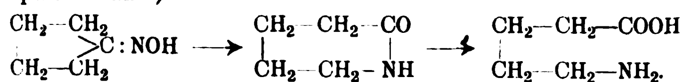
Über Oxim-Umlagerungen in der Gruppe der Gallensäuren.

(Nach einem am 8. November 1928 in der Chemischen Gesellschaft zu Leipzig gehaltenen Vortrag.)

Von Prof. Dr. M. SCHENCK, Leipzig.

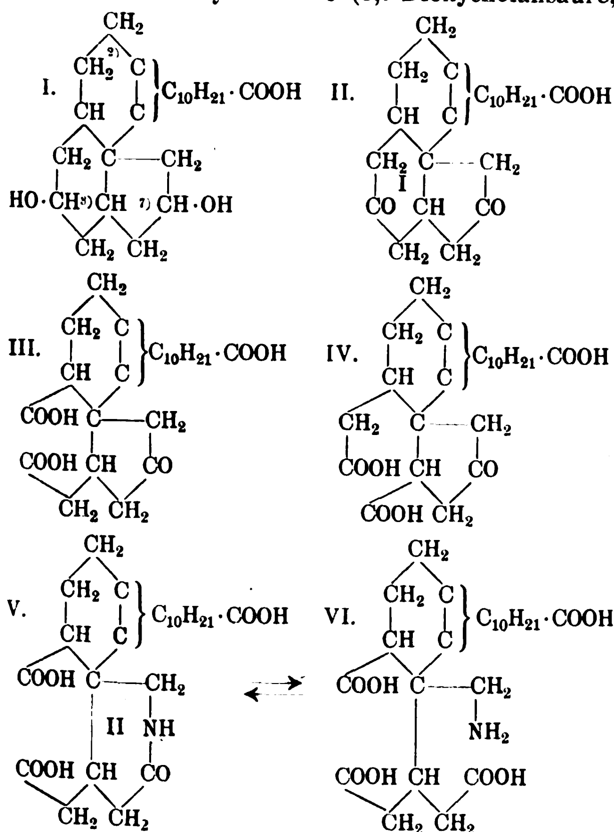
(Eingeg. 10. November 1928.)

Wenn man das Oxim eines gesättigten cyclischen Ketons nach Beckmann-Wallach umlagert, erhält man bekanntlich ein Isoxim oder Lactam, das zur entsprechenden Aminocarbonsäure aufgespalten werden kann. So geht beispielsweise Cyclopentanon-oxim über in α-Piperidon, das sich zu δ-Aminovaleriansäure aufspalten läßt[1]):



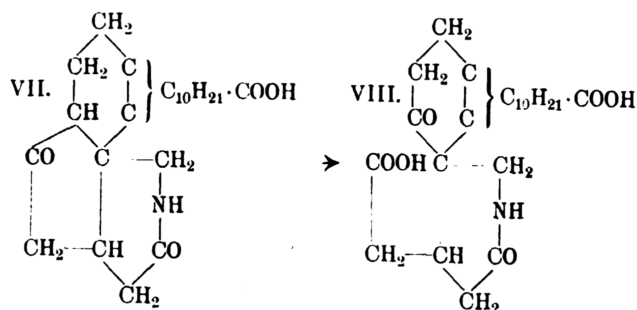
Solche Umlagerungen und Aufspaltungen lassen sich auch bei Ketoximsäuren aus der Gruppe der Gallensäuren verwirklichen und sind von mir früher bei einigen derartigen Verbindungen ausgeführt worden. In letzter Zeit habe ich mich gemeinsam mit Herrn Dr. Henry Kirchhof näher mit dem Studium dieser Substanzen beschäftigt. Da hierbei einige Feststellungen gemacht wurden, die vielleicht auch vom allgemeinchemischen Standpunkt von einem gewissen Interesse sind, soll über unsere Untersuchungen im folgenden zusammenfassend kurz berichtet werden.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Oximen der Desoxybiliansäure und Isodesoxybiliansäure. Wird Desoxycholsäure (3,7-Dioxycholansäure, I)



oxydiert, so entsteht als erstes Produkt Dehydrodesoxycholsäure (α-Diketocholansäure, II), die dann weiter in zwei isomere Säuren übergeführt wird, von denen die eine: Desoxybiliansäure (III) als Hauptprodukt, die andere: Isodesoxybiliansäure (IV) in geringer Menge sich bildet. Die Isomerie der beiden Körper ist von H. Wieland[2]) so gedeutet worden, daß der Aufbruch des Ketoringes I gleichzeitig an zwei verschiedenen Stellen erfolgt. — Beim Behandeln der Desoxybiliansäure mit Hydroxylamin bildet sich das Oxim, das durch Erwärmen mit starker Schwefelsäure in das Isoxim (V) umlagert wird. Von vornherein besteht die Möglichkeit, daß bei der Umlagerung zwei isomere Verbindungen nebeneinander entstehen, von denen die eine sich von der Lactamsäure V dadurch unterscheidet, daß sie die NH-Gruppe in Ring II auf der anderen Seite der benachbarten CO-Gruppe trägt. Wir haben indessen bisher nur eine Lactamsäure isolieren können, für die wir Formel V annehmen wollen. Es sei gleich bemerkt, daß auch bei allen anderen in diesem Aufsatz erwähnten Umlagerungsprodukten immer nur eine Verbindung gewonnen wurde, und daß in den Formeln mit Lactamringen die Stellung der NH-Gruppe zur CO-Gruppe jedesmal willkürlich angenommen ist.

Kocht man die Lactamsäure V längere Zeit mit 20%iger Salzsäure, so nimmt sie ein Molekül H_2O auf und geht in die entsprechende Aminosäure (VI) über. Beim trockenen Erhitzen sowohl wie auch beim Erwärmen mit Eisessig wird diese Aminosäure wieder in die Ausgangslactamsäure zurückverwandelt, auch bezüglich des optischen Drehungsvermögens ist ein Unterschied zwischen dem Reaktionsprodukt und der Verbindung V nicht festzustellen. Dieser Befund war von vornherein nicht selbstverständlich, denn die Aminogruppe hätte auch mit einer anderen Carboxylgruppe als derjenigen, mit der sie ursprünglich verbunden war, die Ringschließung eingehen können, wobei eine struktur- oder raumisomere Lactamsäure hätte entstehen müssen. Destilliert man die Substanz V im Hochvakuum, so erhält man eine einbasische Säure, der nur die Strukturformel VII zukommen kann. Bei der Oxydation mit



Permanganat geht Verbindung VII in eine zweibasische Säure über, für die man das Strukturbild VIII annehmen darf[3]). Die Übergänge von VI (über V) in VII und von VII in VIII sind vollkommen analog Reaktionen, die früher von H. Wieland[4]) bzw. von H. Wieland und A. Kulenkampff[5]) an stickstoff-

[1]) O. Wallach, LIEBIGS Ann. 312, 171 [1900].

[2]) H. Wieland, Ztschr. physiol. Chem. 108, 306 [1919].

[3]) Ztschr. physiol. Chem. 69, 388 [1910]; 104, 284 [1919]; 166, 142 [1927]; 169, 164 [1927].

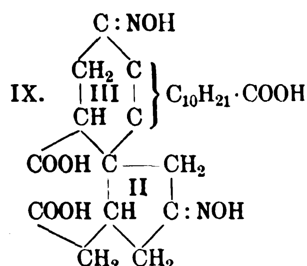
[4]) Ebenda 108, 306 [1919].

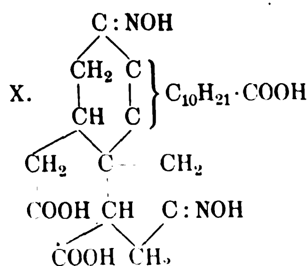
[5]) Ebenda 108, 295 [1919].

freien Substanzen aus der Gruppe der Gallensäuren beobachtet wurden (Choloidansäure, $C_{24}H_{36}O_{10}$, liefert bei der Destillation im Hochvakuum Brenzcholoidansäure, $C_{23}H_{32}O_6$; Brenzdesoxybiliansäure, $C_{23}H_{34}O_4$, geht bei der Oxydation mit Permanganat in eine Diketodicarbonsäure von der Formel $C_{23}H_{34}O_6$ über).

Ebenso wie Desoxybiliansäure-oxim läßt sich auch das Oxim der Isodesoxybiliansäure mit Schwefelsäure zum entsprechenden Isoxim umlagern, und dieses Isoxim liefert bei der Aufspaltung eine Aminocarbonsäure, die auch hier, beim trockenen Erhitzen sowohl als auch beim Erwärmen mit Eisessig, in das Lactam zurückverwandelt werden kann. Die Strukturformeln entsprechen ganz den Symbolen V und VI, nur ist die Stellung der aus Ring I hervorgegangenen Carboxylgruppen die in Formel IV bezeichnete[6]).

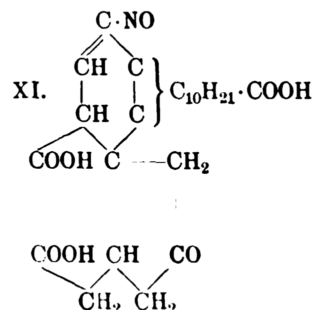
Die bekannteste spezifische Gallensäure, die Cholsäure, unterscheidet sich von Desoxycholsäure (I) nur durch eine Hydroxylgruppe, die der letzteren fehlt, ist also eine hydroxylierte Desoxycholsäure, was auf indirektem Wege von W. Borsche und E. Rosenkranz[7]), auf direktem von F. Boedecker und H. Volk[8]) bewiesen worden ist. Nach neueren Arbeiten von A. Windaus und A. van Schoor[9]), sowie von W. Borsche und R. Frank[10]) ist dem dritten Hydroxyl die Stellung an C-Atom 12 (vgl. Formel I) zuzuweisen. Bei der Oxydation geht Cholsäure über Dehydrocholsäure in Biliansäure und Isobiliansäure über; diese drei Säuren sind den oben (S. 61) genannten Oxydationsprodukten der Desoxycholsäure vollkommen analog, sie unterscheiden sich von Dehydrodesoxycholsäure, Desoxybiliansäure und Isodesoxybiliansäure nur dadurch, daß die beiden Wasserstoffatome am C-Atom 12 durch Sauerstoff ersetzt sind. Biliansäure gibt als Diketosäure mit Hydroxylamin ein Dioxim (IX), das bereits von Mylius hergestellt

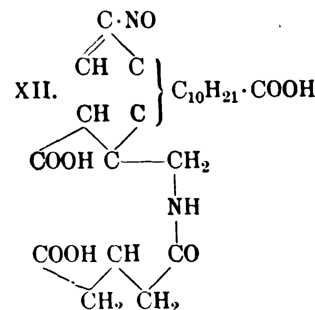




wurde; ebenso verhält sich Isobiliansäure, ihr Dioxim (X) hat Pregl bereitet. Biliansäure-dioxim habe ich vor einer Reihe von Jahren umgelagert und mit dem Umlagerungsprodukt Aufspaltungsversuche vorgenommen. Es ergab sich dabei, daß durch Kochen mit Salzsäure usw. aus dem Umlagerungsprodukt ($C_{24}H_{36}N_2O_8$) eine Verbindung von der Formel $C_{24}H_{38}N_2O_9$ erhalten werden konnte. Dieser Stoff ließ sich dreibasisch titrieren, während auf Zusatz von Formol eine vierte Carboxylgruppe zwar nicht quantitativ, aber doch deutlich erkennbar in die Erscheinung trat. Der Befund wurde so gedeutet, daß von zwei im Umlagerungsprodukt (Biliansäure-iso-dioxim) anzunehmenden Lactamringen der eine aufgespalten, der andere aber unverändert geblieben sein sollte. Diese Deutung kann nach unseren neueren Untersuchungen nicht mehr aufrechterhalten werden, es hat sich nämlich herausgestellt, daß bei der Umlagerung des Biliansäure-dioxims (IX) nicht beide Ketoximringe erweitert werden, sondern nur einer (Ring II), während der andere (Ring III) unverändert bleibt.

Bei der Aufklärung dieser Verhältnisse haben uns zwei blau gefärbte, schön kristallisierende Nitrosoverbindungen gute Dienste geleistet, von denen die eine ($C_{24}H_{34}N_2O_8$) durch Salpetersäure aus Biliansäure-isodioxim, die andere, von H. Kirchhof aufgefundene ($C_{24}H_{33}NO_8$), unter den gleichen Bedingungen aus Biliansäure-dioxim entsteht. Beide Nitrosokörper zeigen in ihren Eigenschaften weitgehende Übereinstimmung, wir können ihnen daher analoge Strukturformeln zuerteilen. Die Verbindung $C_{24}H_{34}N_2O_8$ unterscheidet sich von dem Ausgangsmaterial, Biliansäure-iso-dioxim ($C_{24}H_{36}N_2O_8$), nur durch ein Minus von zwei Wasserstoffatomen, es ist in ihr eine Doppelbindung oder eventuell Brückenbindung anzunehmen, eine Entscheidung darüber hat sich noch nicht treffen lassen. Weiter läßt sich in dem Körper $C_{24}H_{34}N_2O_8$ eine Nitrosogruppe durch qualitative Reaktionen nachweisen. Von den übrigen sieben Sauerstoffatomen sind jedenfalls sechs in Gestalt von drei Carboxylgruppen vorhanden, da sich die blaue Substanz dreibasisch titrieren läßt. Ferner darf man annehmen, daß Biliansäure-iso-dioxim den Lactamring II enthält, und daß dieser Ring bei der Bildung des blauen Stoffes keine Veränderung erfährt, denn die oben erwähnten Isoxime der Desoxybiliansäure und Isodesoxybiliansäure, die denselben Ring aufweisen, färben sich mit Salpetersäure nicht blau. Es ist also mit großer Wahrscheinlichkeit die Bildung der Nitrosogruppierung auf eine Umwandlung am Ring III zu beziehen, und man kann als eine mögliche Formel für die Verbindung $C_{24}H_{34}N_2O_8$ das Symbol XII aufstellen. — Der Nitrosokörper $C_{24}H_{33}NO_8$ bildet sich, wie gesagt, aus Biliansäuredioxim (IX), und zwar, im Gegensatz zur Substanz XII,

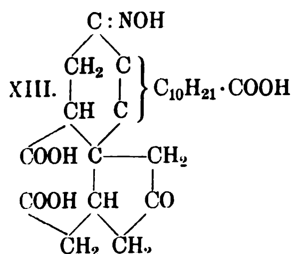


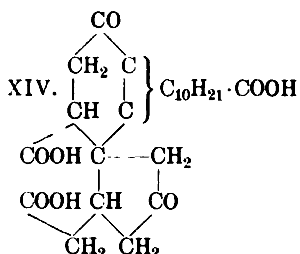


unter lebhafter Gasentwicklung. Bei seiner Entstehung dürfte durch die Salpetersäure die Oximgruppe des Ringes II abgespalten, durch Sauerstoff substituiert und unter Gasentwicklung zersetzt werden, während der Ketoximring III diejenige Veränderung erfährt, die zur Bildung der Nitrosogruppierung führt. Auch hier läßt sich die Nitrosogruppe nachweisen, und es verbraucht die Substanz bei der Titration drei Äquivalente NaOH, ferner ist auch hier eine Doppelbindung oder Brückenbindung anzunehmen. Man kann daher für den Körper $C_{24}H_{33}NO_8$ als mögliche Strukturformel das Symbol XI aufstellen. — Bemerkenswert ist das Verhalten der beiden Nitrosoverbindungen bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig. Aus XI entsteht dabei unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen eine Substanz, die der Zusammensetzung eines Monoxims der Biliansäure entspricht und sich auch wie ein solches verhält, d. h. sie spaltet beim Kochen mit Salzsäure Hydroxylamin ab und geht in Biliansäure (XIV) über. Von den beiden möglichen Monoximen kommt nur dasjenige in Frage, das die NOH-Gruppe an C-Atom 12 trägt (XIII). Unter der Einwirkung von Salpetersäure geht, wie leicht verständlich ist, XIII wieder in XI über.

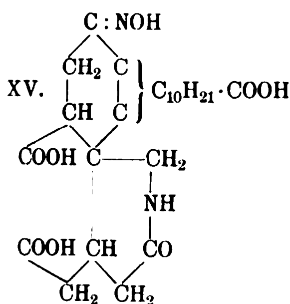
[6]) Ztschr. physiol. Chem. 172, 159 [1927].
[7]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 342 [1919].
[8]) Ebenda 55, 2302 [1922].
[9]) Ztschr. physiol. Chem. 157, 177 [1926].
[10]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1748 [1926].

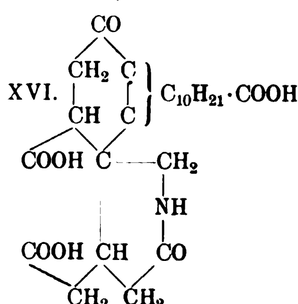
Die Nitrosoverbindung XII liefert mit Zinkstaub und Eisessig das Ausgangsmaterial: Biliansäure-iso-dioxim zurück. Das ganz analoge Verhalten der beiden Nitrosokörper und die Tatsache, daß aus XI durch Zinkstaub





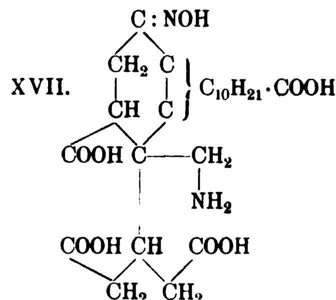
und Eisessig Biliansäure-monoxim gebildet wird, legten den Gedanken nahe, daß auch in dem Biliansäuredioxim-Umlagerungsprodukt nicht, wie bisher angenommen, zwei Lactamringe enthalten sind, sondern nur einer (Ring II), während Ring III des Dioxims bei der Umlagerung keine Veränderung erfahren hat. Tatsächlich liefert das Umlagerungsprodukt (Formel XV) beim Kochen mit Salzsäure Hydroxylamin (Nachweis durch





Fehlingsche Lösung) und außerdem eine Verbindung, der wir die Strukturformel XVI zuschreiben müssen und die in zwei verschiedenen, ineinander überführbaren, vielleicht stereoisomeren Formen existiert. — Behandelt man die beiden Nitrosokörper XI und XII mit überschüssiger Lauge, so werden sie entfärbt, indem die Nitrosogruppe abgespalten wird. Man kann annehmen, daß die NO-Gruppe zunächst durch Hydroxyl ersetzt wird, worauf Bindungsverschiebung resp. Übergang der Enolform in die Ketoform erfolgt. Jedenfalls entsteht aus dem Nitrosokörper XI: Biliansäure (XIV), während aus XII Verbindung XVI, und zwar wieder in den beiden verschiedenen Formen gewonnen werden kann. Noch auf einem dritten Wege läßt sich der Körper XVI bereiten, nämlich durch Oxydation des Biliansäure-iso-dioxims (XV) mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung, auch hierbei resultieren wieder die beiden ineinander überführbaren Modifikationen.

Nach dem Gesagten kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, daß in dem Biliansäuredioxim-Umlagerungsprodukt ein Oxim-lactam vorliegt. Wie ist nun der früher von mir erhobene Befund zu erklären, daß beim Kochen des Umlagerungsproduktes mit Salzsäure und weiterer Verarbeitung der gekochten Lösung eine Verbindung der Formel $C_{24}H_{38}N_2O_9$ entsteht, ein Körper also, der zwei Stickstoffatome im Molekül enthält? Offenbar ist beim Erhitzen mit Salzsäure die Oximgruppe des Isodioxims durch Hydrolyse abgelöst und gleichzeitig der Lactamring II aufgespalten worden, so daß eine Keto-amino-tetracarbonsäure entstehen mußte. Die weitere Behandlung der erhitzten Flüssigkeit (die noch das abgespaltene Hydroxylamin enthielt!) vollzog sich in der Weise, daß die Lösung im Vakuum über Ätzkalk bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne gebracht und aus dem Rückstand über eine Kupferverbindung der Körper $C_{24}H_{38}N_2O_9$ gewonnen wurde. Bei dem Einengen im Vakuum ist nun durch „saure Oximierung" ein Wiedereintritt der Isonitrosogruppe in das Molekül erfolgt, so daß eine Substanz von der Struktur XVII sich bilden mußte. Ein solcher Stoff entspricht natürlich in der Zusammensetzung und den Eigenschaften den von mir gemachten Beobachtungen. In gutem Einklang mit der aufgestellten Formel XVII steht die Tatsache, daß



der Körper $C_{24}H_{38}N_2O_9$ mit Salpetersäure eine ausgesprochene Grünblaufärbung gibt. Wie wir nämlich gefunden haben, liefern nicht nur die oben erwähnten Stoffe IX (bzw. XIII) und XV mit Salpetersäure blau gefärbte Nitrosokörper, sondern auch andere Abkömmlinge von Gallensäuren, die in Stellung 12 eine Oximgruppe tragen, geben mit HNO_3 Grün- oder Blaufärbung, die offenbar auch hier auf der Bildung von Nitrosoverbindungen beruht. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß nicht auch bei einer anderen Stellung der Isonitrosogruppe solche Substanzen entstehen können, nur scheinen Stoffe mit 12-Stellung der NOH-Gruppe zur Bildung gefärbter bzw. verhältnismäßig beständiger Nitrosokörper besonders disponiert zu sein.

Da sich beim Biliansäure-dioxim (IX) die Umlagerung des Ringes III unter den eingehaltenen Bedingungen (15—20 Minuten langes Erhitzen mit etwa 90%iger H_2SO_4 auf dem Dampfbad) nicht verwirklichen ließ, haben wir versucht, ob vielleicht das Monoxim (XIII) zu einer solchen Umwandlung befähigt wäre. Es ist uns aber auch hier die Erweiterung des bezeichneten Ringes unter den gleichen Umständen nicht geglückt, das Reaktionsprodukt, soweit es sich isolieren ließ, bestand vielmehr aus unverändertem, durch braun gefärbte Stoffe verunreinigtem Ausgangsmaterial[11]).

In derselben Weise wie Biliansäure-dioxim (IX) läßt sich auch das entsprechende Isobiliansäure-Derivat (X) umlagern. Nach einstündigem Kochen des Umlagerungsproduktes mit Salzsäure konnte, in Gestalt eines Chlorhydrates, eine Verbindung isoliert werden, der wir zunächst die Formel $C_{24}H_{35}NO_9$ zugeschrieben haben. Es war also ein Stickstoffatom abgespalten worden, und wir haben für die Entstehungsweise dieses Körpers unter der Annahme, daß Isobiliansäure-isodioxim zwei Lactamringe enthält, eine Erklärung zu geben versucht, eine Erklärung, die indessen nicht ganz ungezwungen war. Nachdem Biliansäure-iso-dioxim als Oximlactam erkannt war, lag es nahe, auch für das Isobiliansäure-Umlagerungsprodukt eine analoge Struktur zugrunde zu legen. Der bei der Aufspaltung erhobene Befund ist dann viel einfacher zu deuten: es ist die Oximgruppe abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt worden, während gleichzeitig Lactamring II eine Aufspaltung erfuhr. Auf diese Weise mußte eine Keto-amino-tetracarbonsäure von der Zusammensetzung $C_{24}H_{37}NO_9$ entstehen. Zu diesem Ausdruck stimmen die erhaltenen analytischen Daten gut (er unterscheidet sich

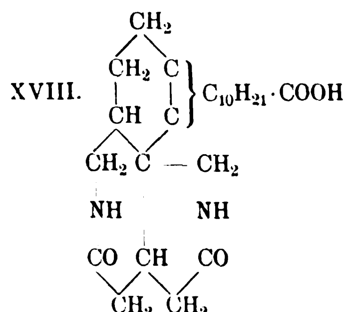
[11]) Ztschr. physiol. Chem. 89, 360 [1914]; **104**, 284 [1919]; **166**, 142 [1927]; **175**, 135 [1928]; **176**, 187 [1928]; **177**, 280 [1928].

3*

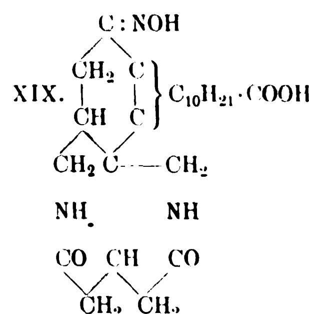
ja auch von der früher angenommenen Formel nur um zwei Wasserstoffatome), nur die van Slykesche Aminostickstoffbestimmung ergab zu geringe Werte, ein Befund, der noch der Klärung bedarf. Erwähnt sei, daß auch bei dem Isobiliansäure-Umlagerungsprodukt nach Kochen mit Salzsäure das abgespaltene Hydroxylamin durch Fehlingsche Lösung nachgewiesen werden konnte, sowie ferner, daß sowohl Dioxim als auch Isodioxim der Isosäure mit Salpetersäure Blaufärbung gaben (NOH-Gruppe in Stellung 12, vgl. oben)[12]).

Aus dem Vorstehenden ergibt sich also, daß auch beim Isobiliansäure-dioxim ebensowenig wie bei Monoxim und Dioxim der Biliansäure eine Umlagerung des Ringes III in der üblichen Weise realisierbar ist. Ob sich unter anderen Bedingungen oder bei Anwendung eines anderen Umlagerungmittels die Erweiterung des genannten Ringes vollziehen kann, soll dahingestellt bleiben.

Noch zwei andere Umlagerungsprodukte von Ketoximsäuren der Gallensäurengruppe habe ich früher beschrieben, nämlich das Isodioxim der Dehydrodesoxycholsäure (α-Diketocholansäure, II) und das Isotrioxim der Dehydrocholsäure, die sich von II nur dadurch unterscheidet, daß sie am C-Atom 12 statt der beiden Wasserstoffatome Sauerstoff enthält. Auch diese Umlagerungsprodukte haben sich jetzt hinsichtlich der umgelagerten Ringe charakterisieren lassen. Bei der Umlagerung des Dioxims der Dehydrodesoxycholsäure konnten entweder beide Ketoximringe erweitert werden oder nur einer. Löst man nun das reine Isodioxim in Salzsäure und erhitzt die Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbad, so läßt sich keine Spur von Hydroxylamin mit Fehlingscher Lösung nachweisen, das Umlagerungsprodukt enthält also sicher keinen Ketoximring, vielmehr sind in seinem Molekül zwei Lactamringe anzunehmen (Formel XVIII). — Verwickelter



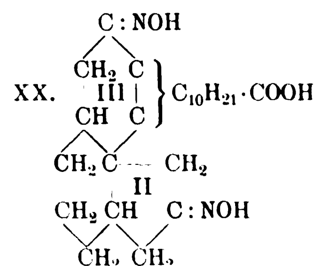
lagen die Verhältnisse von vornherein bei dem Isotrioxim der Dehydrocholsäure. Es bestand die Möglichkeit, daß bei der Umlagerung alle drei Ketoximringe des Trioxims umgewandelt wurden oder nur eine partielle Ringerweiterung sich vollzog. Im letzteren Falle konnten sechs verschiedene Verbindungen entstehen, dabei ist abgesehen von einer eventuellen Stellungsverschiedenheit der NH-Gruppe zur benachbarten CO-Gruppe in den einzelnen Lactamringen. Unter den insgesamt sieben für das Isotrioxim möglichen Formeln ließ sich die Entscheidung zugunsten eines bestimmten Symbols treffen. Zunächst ergab sich, daß das Isotrioxim mit Salpetersäure eine blaugrüne Färbung liefert; das deutet darauf hin, daß in dem Umlagerungsprodukt eine Oximgruppe in Stellung 12 enthalten ist. Dehydrocholsäure-trioxim gibt die gleiche Farbenreaktion, während Dehydrodesoxycholsäure-dioxim, das die bezeichnete Oximgrupe nicht enthält, mit HNO_3 lediglich Gelb- oder Gelbbraunfärbung erkennen läßt. Ferner spaltete das Dehydrocholsäure-isotrioxim beim Erhitzen seiner salzsauren Lösung, wenn auch langsam, Hydroxylamin ab (Nachweis durch Fehlingsche Lösung). Die nähere Prüfung dieses Verhaltens führte zu dem Ergebnis, daß nach etwa einstündigem Erhitzen ein Molekül $NH_2.OH$ abgespalten ist und das hierbei entstandene Reaktionsprodukt noch zwei Stickstoffatome im Molekül enthält, beim Erhitzen mit Salzsäure kein Hydroxylamin abspaltet und mit HNO_3 keine Grün- oder Blaufärbung gibt. Es ist offenbar die Oximgruppe in Stellung 12 durch Sauerstoff ersetzt worden, und man ist berechtigt, dem Isotrioxim die Strukturformel XIX zuzuerteilen. Also auch beim



Dehydrocholsäure-trioxim hat sich eine Umlagerung des Ketoximringes III unter den üblichen Bedingungen nicht erreichen lassen (vgl. das oben beschriebene Verhalten der Dioxime von Biliansäure und Isobiliansäure bzw. des Biliansäure-monoxims[13]).

Außer den sechs im vorstehenden besprochenen Umlagerungsprodukten sind aus der Gruppe der Gallensäuren noch zwei weitere Iso-oxime beschrieben worden, nämlich zwei Verbindungen, die durch Umlagerung aus β-Diketocholansäure-dioxim bzw. aus Pseudodesoxybiliansäure-oxim hervorgehen (W. Borsche[14]) und H. Wieckhorst[15]). Da von diesen beiden Oximen und evtl. auch von dem Umlagerungsprodukt des β-Dioxims ein positiver Ausfall der von uns aufgefundenen HNO_3-Reaktion zu erwarten war, habe ich gemeinsam mit Herrn Kirchhof die drei genannten Stoffe mit Salpetersäure geprüft.

β-Diketocholansäure (β-Cholandionsäure) ist durch Clemmensen-Reduktion gleichzeitig von W. Borsche und E. Rosenkranz[16]) einerseits, von H. Wieland und E. Boersch[17]) andrerseits gewonnen worden und enthält die beiden Ketogruppen in den Stellungen 7 und 12. Dem von H. Wieckhorst[15]) hergestellten Dioxim der β-Säure kommt demnach Formel XX zu. Mit Salpetersäure gab das β-Dioxim



gemäß unseren Erwartungen (Stellung einer NOH-Gruppe an C^{12}) deutliche Grünfärbung, wenn diese auch langsam eintrat und erst allmählich sich verstärkte. — Auch bei der aus dem β-Dioxim durch Umlagerung erhältlichen Verbindung war möglicherweise mit einer

[12]) Ztschr. physiol. Chem. **172**, 159 [1927]; **175**, 135 [1928]; **177**, 280 [1928].

[13]) Ztschr. physiol. Chem. 89, 360 [1914]; **128**, 53 [1923].

[14]) Nachr. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen **1920**, S. 1—7.

[15]) Diss., Göttingen, 1921.

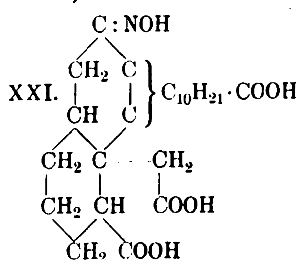
[16]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1353 [1919].

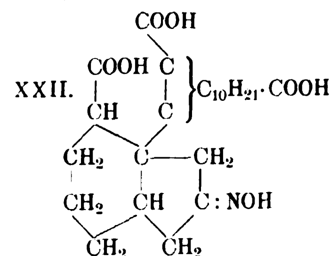
[17]) Ztschr. physiol. Chem. **106**, 190 [1919].

grünen oder blauen Farbreaktion zu rechnen, wenn nämlich bei der Umlagerung Ring III unverändert blieb. Bei der Prüfung des (dreimal umkristallisierten) β-Isodioxims mit HNO_3 ließ sich nun eine allmählich entstehende Grünfärbung unzweideutig feststellen, sie war aber im Vergleich mit der Reaktion anderer Stoffe mit 12-Stellung einer Oximgruppe nicht sehr stark, dagegen spaltete das Umlagerungsprodukt beim Kochen mit Salzsäure in erheblichem Umfang Hydroxylamin ab (Prüfung mit Fehlingscher Lösung). Wir möchten deshalb annehmen, daß das β-Diketocholansäure-iso-dioxim aus einem Oximlactam mit Lactamring II und Ketoximring III besteht. Allem Anschein nach ist also auch hier Ketoximring III nicht umgelagert worden.

Pseudodesoxybiliansäure (β-Desoxybiliansäure, β-Cholanontrisäure, alte Bezeichnung: „Pseudocholansäure") entsteht bei der Oxydation der β-Diketocholansäure mit Kaliumpermanganat und ist zuerst von W. Borsche und E. Rosenkranz[18]) beschrieben, später von H. Wieckhorst[19]) näher untersucht worden. H. Wieland, E. Honold und J. Pascual-Vila[20]) erhielten Pseudodesoxybiliansäure aus der von ihnen dargestellten Iso-desoxycholsäure (7,12-Dioxycholansäure) über β-Diketocholansäure. Oxim und Isoxim der Pseudosäure wurden von H. Wieckhorst bereitet. Pseudodesoxybiliansäure ist eine Ketotricarbonsäure, Borsche und Wieckhorst nehmen an, daß bei ihrer Entstehung Ring II der β-Diketocholansäure unter Bildung von zwei Carboxylgruppen gesprengt wurde, weil die Pseudosäure bei der Brenzreaktion ein inneres Anhydrid liefert, zwei COOH-Gruppen also in 1,4- oder 1,5-Stellung zueinander besitzen muß. Wieland und Mitarbeiter haben sich dieser Ansicht angeschlossen. — Man könnte sich aber auch vorstellen, daß bei der Oxydation der β-Diketocholansäure nicht Ring II, sondern Ring III geöffnet wird, eine Annahme, für die sich gewisse Wahrscheinlichkeitsgründe anführen lassen: Ketoring II ist im allgemeinen gegen Oxydationsmittel ziemlich resistent; Pseudodesoxybiliansäure ist einheitlich, bei Aufspaltung von Ring II sollte man zwei isomere Oxydationsprodukte erwarten, worauf bereits Wieckhorst hingewiesen hat (vgl. oben Aufspaltung von Ring I); Pseudodesoxybiliansäure-oxim scheint sich nach Wieckhorsts Angaben glatt umlagern zu lassen, Ketoximring III lagert sich aber in anderen Fällen im Gegensatz zu den Ringen I und II nicht um. Nimmt man an, daß in der Pseudodesoxybiliansäure Ring III aufgespalten ist, dann müßte dieser Ring 4 oder 5 Glieder haben oder die Blancsche Zersetzungsregel der Dicarbonsäuren eine Ausnahme erleiden, indem bei der Brenzreaktion statt des zu erwartenden fünfgliedrigen Ketoringes ein siebengliedriges Säureanhydrid sich bildete. Die Gliederzahl 4 für Ring III ist nun ausgeschlossen, ein Fünfring aber in Berücksichtigung des gesamten bisher vorliegenden Tatsachenmaterials ganz unwahrscheinlich. Dagegen ist es immerhin möglich, daß die Blancsche Regel im Falle der Pseudosäure versagt, wie denn bereits früher einmal, auf dem Gebiete des den Gallensäuren nahe verwandten Cholesterins, von A. Windaus, A. Rosenbach und Th. Riemann[21]) eine Ausnahme von dieser Regel festgestellt wurde.

Für das Oxim der Pseudodesoxybiliansäure kann man somit zwei mögliche Formeln aufstellen (XXI und XXII). Zu XXI ist zu bemerken, daß die Stellung der





einen der beiden aus Ring II hervorgehenden Carboxylgruppen willkürlich angenommen ist. Mit Hilfe der Salpetersäurereaktion ließ sich unter Umständen eine Stütze für die eine oder andere Formel beibringen. Die Prüfung ergab Hellgelbfärbung mit schwach grünem Farbton. Wenn wir berücksichtigen, daß auch Desoxybiliansäure-oxim, das die NOH-Gruppe in Stellung 7 besitzt, mit HNO_3 sich gelb färbt, daß aber auch hier ein grüner Farbton von ungefähr der gleichen Stärke wie bei der Pseudoverbindung erkennbar ist, wenn wir weiter in Betracht ziehen, daß alle bisher geprüften Stoffe, die mit Sicherheit eine Oximgruppe an C^{12} enthalten, mit Salpetersäure eine ausgesprochene Grün- oder Blaufärbung liefern, möchten wir für das Pseudodesoxybiliansäure-oxim Formel XXII annehmen. In dieser Annahme bestärkt uns besonders der vorhin schon erwähnte Umstand, daß sich in anderen Fällen eine Umlagerung des Ketoximringes III unter den üblichen Bedingungen anscheinend nicht erreichen läßt.

[A. 209.]

[18]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 342 [1919].

[19]) Diss., Göttingen, 1921. — Vgl. auch W. Borsche, Nachr. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1920, S. 1—7.

[20]) Ztschr. physiol. Chem. 130, 326 [1923].

[21]) Ztschr. physiol. Chem. 130, 113 [1923].

Zur Technik des Belebtschlamm-Verfahrens.

Von Dr. A. Kufferath, Berlin.

(Eingeg. 24. November 1928.)

In den letzten Jahren hat das Belebtschlamm-Verfahren erhebliche Fortschritte gemacht, so daß es immer in Betracht gezogen werden wird, wenn es gilt, große Abwassermengen, besonders diejenigen großer Städte, zu beseitigen, zumal es nicht an bestimmte Vorbedingungen gebunden ist. Das Verfahren ahmt die Selbstreinigung der Flüsse nach; die fäulnisfähigen Stoffe des Abwassers werden durch die Tätigkeit aerober Mikroorganismen in belebte organische Substanz umgewandelt, wobei sich ein rasch absetzender Schlamm, eben der Belebtschlamm, bildet, auf dessen feinen Flocken die Mikroorganismen haften. Da der biologische Sauerstoffbedarf nicht langsam wie bei Flüssen nur aus der an der Oberfläche absorbierten Luft gedeckt wird, sondern durch Einblasen von Druckluft in feiner Verteilung, vollzieht sich der ganze Reinigungsprozeß sehr schnell. Bekanntlich ist das Rieselfeld-Verfahren überall dort nicht anwendbar, wo der Bodenpreis hoch und die Bodenbeschaffenheit ungünstig ist. Selbst bei sehr leichten und sandigen Böden verlangt der Rieselfeldbetrieb eine sorgfältige Vorbereitung und Überwachung; hierzu gehört eine nicht billige Drainage mit Rohren von etwa 60 mm lichter Weite, die wenigstens 1 m unter der Oberfläche verlegt werden müssen, um ein genügendes Bodenfilter zu sichern; ferner bedarf das Rieselfeld fast stets einer Vordüngung mit 5—6 t Kalk, oft auch einer Zugabe von Phosphorsäure und Kali, da die Abwässer zwar relativ reich an Stickstoff sind, der den Pflanzen-

wuchs kräftig treibt, aber meist zu arm an Calcium-, Phosphor- und Kaliumverbindungen, um gesunde landwirtschaftliche Produkte zu erzeugen. Fehler in der Pflege des Rieselfeldes rächen sich durch Geruchsbelästigung, Insektenplage und geringwertige Ausbeute an Gras, Gemüsen und Obst. Da die dem Felde zu gewährenden Ruhepausen zwischen den Bewässerungen mindestens viermal so groß sein müssen wie die Berieselungen selbst, da ferner bei der Ernte oft einige Zeit eine Berieselung nicht durchzuführen ist, und da endlich bei Regen bei allen Anlagen, denen Abwasser und Regenwasser gemeinsam zufließt (Mischsystem), das Feld nicht überlastet werden kann, so ist der erforderliche Flächenraum sehr bedeutend und in der Nähe der Großstädte infolge der hohen Bodenpreise kaum zu erhalten. Die Anlage von Rieselfeldern in größerer Entfernung von der Peripherie großer Gemeinwesen ermöglicht zwar oft geringere Bodenpreise, bedingt aber ein zu kostspieliges, ausgedehntes Leitungsnetz. Ebenso ungünstig liegen die Verhältnisse bei der Bodenfiltration, die zwar mit geringerer Fläche auskommt, dafür aber gut durchlässige, leichte Böden verlangt und keine landwirtschaftlichen Erzeugnisse liefert (Celle bei Hannover). Während das Belebtschlamm-Verfahren bei guter Raumausnutzung pro Hektar etwa 50 000 cbm Abwasser täglich verarbeiten kann, bewältigt 1 ha Rieselfeld nur etwa 60—100 cbm. Das Fischteich-Verfahren von Hofer ist nur dort anwendbar, wo günstige Bodenverhältnisse vorhanden sind, wo die Abwässer mit der genügenden Menge Frischwasser, etwa der 3—4fachen, verdünnt werden können und frei sind von solchen Industrieabflüssen, die schädliche Stoffe, z. B. Phenole, enthalten, da die Fische selbst bei großer Verdünnung derartiger Wässer Phenolgeschmack annehmen und ungenießbar werden. (Fischteiche sind angelegt in München, Straßburg, Amberg u. a. O.) Nur das Belebtschlamm-Verfahren vermag viele dieser schädlichen Stoffe und gerade die Phenole aus Kokerei-Abwässern mittels der nach und nach daran gewöhnten Mikroorganismen sehr weitgehend zu Kohlensäure und Wasser abzubauen, ein Verfahren, das von Fowler entdeckt und in den Emscherfiltern von Bach, Essen, mit bestem Erfolge ausgebaut und in die Praxis eingeführt wurde.

Ein nicht zu unterschätzender Vorteil des Belebtschlamm-Verfahrens ist der, daß die Reinigung des Abwassers sowohl bis zur vollkommenen Befreiung von fäulnisfähiger organischer Substanz getrieben, aber auch je nach den örtlichen Verhältnissen nur so weit durchgeführt werden kann, daß der Selbstreinigung des Flusses, der die Abwässer aufzunehmen hat, noch ein tragbarer Anteil zugeführt wird. So kann man oft ein Abwasser, das vor der Reinigung etwa 600 mg Permanganat pro Liter verbraucht, dann schon dem Vorfluter zuleiten, wenn der Permanganatverbrauch noch 60—120 mg/l beträgt.

Es hat sich gezeigt, daß durch verschiedene geschickte Maßnahmen die Betriebskosten, die oft dem Belebtschlamm-Verfahren als zu hoch entgegengehalten werden, stark vermindert werden können. Nach Entfernung der gröbsten Verunreinigungen mit Hilfe der Siebscheibe nach Riensch-Wurl oder der Spülsiebe der Dorr-Ges., New York, läßt man die feineren Schwebestoffe zusammen mit dem Überschußschlamm im Faulraum ausfaulen und gewinnt dabei ein Gas von etwa folgender Zusammensetzung: 80% Methan, 15% Kohlendioxyd, 5% Stickstoff, ganz unbedeutende Mengen Schwefelwasserstoff und Spuren Wasserstoff, ein Gemisch, das bei 7000—8000 W.E. bestem städtischen Leuchtgas nicht nachsteht, so daß es ohne weiteres zum Betrieb der Motoren verwendet werden kann, deren Kühlwasser erhebliche Wärmemengen an den Faulraum abgeben kann, so daß das Temperaturoptimum der Methangärung gesichert ist. Man kann annehmen, daß etwa 1000 cbm Abwasser von 6000 Einwohnern einer Stadt zu reinigen sind; diese 1000 cbm erfordern einen Kraftaufwand von 140—170 PS/h täglich, liefern aber etwa 72 cbm methanhaltiges Gas entsprechend 200 PS/h.

Der ausgefaulte Schlamm hat zwar einen gewissen Prozentsatz Stickstoff eingebüßt, ist aber dafür leicht zu trocknen, da er keine schleimigen und kolloiden Stoffe mehr enthält, und ist gut in der Landwirtschaft zu verarbeiten. Im Vergleich zu altem Stalldünger enthält er:

	Ausgefaulter Schlamm	Stalldünger
Wasser	63,0 %	79,0 %
Stickstoff	0,77%	0,58%
Phosphorsäure (P_2O_5) .	0,28%	0,30%

Die vollkommene Trocknung des Schlammes zu streufähigem Dünger, wie sie in überaus kostspieligen Anlagen in Milwaukee, U. S. A., durchgeführt wird, bietet in Deutschland keinen Vorteil, da nur steriler, d. h. von Bodenbakterien freier Dünger von etwa M. 3,— pro 100 kg erzeugt wird. Die vorstehende Methode von Imhoff ist unbedingt vorzuziehen. Wichtig ist die richtige Belüftung, die reichlich den biologischen Sauerstoffbedarf des Belebtschlamms zu decken hat und dabei eine gute Luftausbeute gewährleistet. Während man im Auslande, z. B. in England, als Belüfterfläche meist etwa ein Sechstel der Bodenfläche des Belebungsbeckens genommen hat, konnte man in Deutschland auf 6% heruntergehen. Die Belüftung wird durch ein unter der Oberfläche liegendes Paddel-Rührwerk unterstützt, dessen Umfangsgeschwindigkeit so geregelt ist, daß sie 1 m/sec. nicht überschreitet, um den Belebtschlamm nicht in zu feine Flocken zu zerschlagen, ihn aber auch nicht absitzen zu lassen, und dessen Drehrichtung der an der Längsseite des Beckens am Boden zugeführten Luft entgegengerichtet ist, um letztere lange im Wasser festzuhalten. Jedes Liter Wasser hat bei einer Beckenlänge von 50 m zwangsläufig einen Weg von etwa 15—16 Kilometer zurückzulegen, wobei natürlich auch erhebliche Belüftung an der Oberfläche stattfindet. So ist man heute zu einer Luftausbeute von 25% gelangt gegen nur 5% beim Becken von Hurd. Den Schlammgehalt im Becken hält man meist auf 7% und führt den Überschuß dem Faulraum zu, um zu verhüten, daß Luftausbeute und Schlammqualität sinken, wie es bei nennenswert höherem Schlammgehalt der Fall ist.

Von Bedeutung ist die richtige Wahl der Werkstoffe. Für die Böden und Wände der Belebungsbecken kommt Eisenbeton mit Schutzschicht in Frage, eventuell auch Klinkermaterial. Für die Belüftungskästen, die Zuführungsrohre der Druckluft und die Rührer hat sich verzinktes Eisen mit aufgespritztem Inertolüberzug bewährt. Die Verteilung der Luft in feinen Blasen erfordert poröse Filterplatten von besonderen Eigenschaften; die Brandolplatten der Schumacherschen Fabrik, Stuttgart, haben sich als bestgeeignet erwiesen. Diese, nach einem patentierten Verfahren hergestellten Filtersteine zeigen, da sie nicht auf keramischem Wege, also bei hoher Temperatur gebrannt sind, wobei durch unvermeidliche lokale Sinterungen stets Ungleichmäßigkeiten im Porenvolumen und in der Porenweite auftreten, eine absolute Gleichmäßigkeit der Luftverteilung, und es wurde ermittelt, daß die Porosität Nr. 60 mit einer Porenweite von 0,0924 mm oder aber eine etwa 2 mm dicke Schicht der Porosität

Nr. 40 (Porenweite 0,0616 mm), aufgelagert und fest verbunden mit einer Platte der Porosität Nr. 100 (Porenweite 0,1547 mm), das Optimum der Luftmenge in feinster Verteilung bei geringstem Überdruck durchzublasen gestattet. So lassen 100 qcm einer homogenen Platte, Porosität 60, bei einem Überdruck von 25 cm Wassersäule pro Minute etwa 24 l Luft durch, eine doppeltporöse Platte 40/100 ebensoviel Luft bei 35 cm Wassersäule Überdruck[1]). Die durch Gebläsemaschinen, nicht durch Kompressoren, da zu teuer, erzeugte Druckluft wird vor dem Einblasen unter die porösen Platten entstaubt und entölt. (Die Stadt Essen verwendet das Delbag-Filter zu diesem Zweck, ölberieselte Raschig-Ringe in Türmen.)

Die günstigste Wasserstoffionen-Konzentration des zu verarbeitenden Abwassers scheint bei $p_H = 7{,}2$ zu liegen. Bei der Einarbeitung der Anlage hat sich in den ersten Tagen ein sehr kleiner Zusatz von Eisenvitriol oder Eisenchlorid als günstig erwiesen; die kleinen Eisenmengen dürften beim Belebtschlamm eine gewisse wichtige Rolle spielen, ähnlich wie beim Hämoglobin des Blutes.

Sehr wechselnd sind die Abwassermengen, die in verschiedenen Städten pro Kopf und Tag zu beseitigen sind, meist infolge der sehr verschiedenen Zuflüsse aus ortsansässiger Industrie. Durchschnittlich ist mit 100 bis 350 l/Kopf/Tag zu rechnen, Essen hat etwa 600 l, München sogar 640 l zu bewältigen. Berlin hat etwa 160 l/Kopf/Tag zu reinigen (Bevölkerung über 4 Millionen), entsprechend einer Menge von etwa 650 000 cbm, wozu nur 11 000 ha Rieselfelder zur Verfügung stehen, die bei steigender Bevölkerungsziffer bald immer weniger genügen und daher großer Ergänzung bedürfen werden. Aus den oben erörterten Gründen ist (besonders wegen der Bodenpreise) eine ausreichende Vergrößerung nicht denkbar, und das Belebtschlamm-Verfahren ist aus hygienischen und wirtschaftlichen Gründen von größtem Interesse. Durch die langjährige Pionierarbeit der Emschergenossenschaft und des Ruhrverbands wurde das schöne Verfahren zu seiner heutigen Vollkommenheit entwickelt; bis in kleinste Einzelheiten gut durchgearbeitete wissenschaftliche Betriebskontrolle sichert ihm einen tadellosen und störungsfreien Betrieb. [A. 221.]

[1]) Vgl. betr. Brandolfilter die Abhandlung: W. Stollenwerk, Neues über Filtration, Nr. 7 dieser Zeitschrift vom 17. 2. 1927, S. 203 ff.

Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekuléschen Strukturlehre.

Von Prof. Dr. H. STAUDINGER, Freiburg i. B.

II. Teil. Theoretische Ergebnisse*).

(Eingeg. 15. Okt. 1928.)

I. Beweise für die Konstitution der Hochpolymeren.

1. Aus der Flüchtigkeit.

Man hatte früher angenommen, daß Stoffe wie Kautschuk, Cellulose, Eiweiß hochmolekular seien, weil analog gebaute Verbindungen mit bekanntem kleinen Molekulargewicht flüchtig sind und weil man allgemein die Erfahrung machte, daß mit steigendem Molekulargewicht die Flüchtigkeit abnahm. Dieser Schluß verlor an Beweiskraft, als man auch in der organischen Chemie Molekülverbindungen kennenlernte; so konnte die Ansicht begründet werden, daß relativ kleine Moleküle durch Nebenvalenzen gebunden eine anormal geringe Flüchtigkeit zeigten. K. H. Meyer zeigt nun, daß die Verdampfungswärme, die mit der Flüchtigkeit im Zusammenhang steht, sich bei einfachen Hauptvalenzverbindungen aus Konstanten berechnen läßt und schließt daraus, daß die Annahme kleiner Struktureinheiten als Bausteine hochpolymerer Stoffe ausgeschlossen sei, da deren Verdampfungswärme mit der Berechnung nicht übereinstimme. Da seine Berechnungen aber nur für Hauptvalenzverbindungen gelten, die Verdampfungswärmen für Nebenvalenzverbindungen aber nicht bekannt sind, so ist seine Schlußfolgerung nicht beweisend. Gegen die Vorstellung Bergmanns kann man, wie ich es früher tat[1]), allgemein einwenden, daß ein Vergleich eines heteropolaren Komplexsalzes wie des Kaliumplatinchlorids mit homöopolaren organischen Verbindungen nicht richtig ist. Beide haben ein verschiedenes Bauprinzip, nur bei ersterem sind die Ionengitterkräfte so stark, daß dadurch die geringe Flüchtigkeit des Salzes erklärt wird. Bei homöopolaren Verbindungen sind dagegen Gitterkräfte von diesem Betrag auch bei Nebenvalenzverbindungen nicht wahrscheinlich.

Widerlegt wird die Bergmannsche Ansicht endgültig, wie ich im ersten Teil der Abhandlung ausführte, wenn neben dem hochpolymeren, nicht flüchtigen Stoff auch der niedermolekulare bekannt ist, und dieser leicht flüchtig ist.

2. Aus der Löslichkeit.

Hochpolymere zeigen besondere Löslichkeitsverhältnisse. Sie sind entweder unlöslich oder kolloidlöslich, während analog gebaute niedermolekulare Verbindungen normale Löslichkeit zeigen. Für dies anormale Verhalten wollte man auch hier starke Gitterkräfte kleiner Bausteine verantwortlich machen und verglich kolloidlösliche Hochpolymere z. B. mit den Seifen. Dies ist unzulässig, da bei diesen Stoffen elektrische Ladungen zur Bildung des Kolloidteilchens führen, während Hochpolymere, wie z. B. Kautschuk, homöopolare Verbindungen sind. Darauf wurde die von mir vorgeschlagene Einteilung der organischen Kolloide[2]) gegründet: in Assoziationskolloide, bei denen zahlreiche kleine Moleküle das Kolloidteilchen aufbauen und zu denen z. B. die Seifen gehören, und in Eukolloide, bei denen das Kolloidteilchen mit dem Molekül identisch ist, wie bei dem Kautschuk.

3. Beweise aus chemischen Reaktionen.

Der beste Einblick in Bau und Molekülgröße von Hochpolymeren ergibt sich aus chemischen Untersuchungen. Man spaltet sie z. B. in Verbindungen, deren Molekulargewicht und Konstitution aufgeklärt werden kann, resp. man baut sie aus solchen auf. Weiter vergleicht man ihre physikalischen Eigenschaften mit solchen bekannter Verbindungen ähnlicher Konstitution. Endlich kann man eine charakteristische Gruppe des Moleküls quantitativ bestimmen und so auf seine Mindest-

*) Teil I in Nr. 2, S. 37, dieser Zeitschrift.

[1]) Ztschr. physikal. Chem. 126, 426 [1927].

[2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3019 [1926].

größe schließen, bei der Annahme, daß diese Gruppe mindestens einmal im Molekül vorkommen muß. Bei sehr vielen unlöslichen Anthrachinonderivaten ist man z. B. derart verfahren und hat ein einwandfreies Resultat erhalten, ohne das Molekulargewicht auf osmotischem Weg zu bestimmen. In dieser Weise wurde von Emil Fischer bei den Eiweißstoffen vorgegangen, und so wurde die Konstitution von Polyoxymethylenen und Polystyrolen ermittelt.

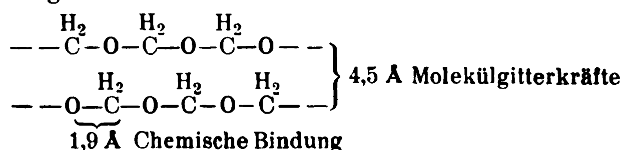
Die so erhaltenen Resultate geben natürlich keine genauen Werte, sondern nur eine Mindestgröße des Molekulargewichts. Genaue Molekulargewichtsbestimmungen werden durch physikalische Methoden, z. B. durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, erhalten, doch wird in letzter Zeit häufig angezweifelt, daß man dadurch bei Hochpolymeren exakte Werte erhält. Erst wenn physikalische und chemische Methoden zum gleichen Ergebnis führen, sind die erhaltenen Werte für das Molekulargewicht gesichert. Dies ist bei den Polyoxymethylenen, den Polystyrolen und den Polyindenen der Fall.

4. Beweise durch röntgenometrische Untersuchungen.

Die Annahme, daß Hochpolymere aus kleinen Molekülen bzw. Individualgruppen aufgebaut seien, wurde vor allem durch röntgenometrische Untersuchungen gestützt, die das Ergebnis hatten, daß die Elementarzellen der hochpolymeren Stoffe, z. B. der Cellulose, klein seien. Man meinte, in der Elementarzelle müßte mindestens ein Molekül Platz finden[3]).

Zum erstenmal wurde bei den Polyoxymethylenen bewiesen, daß dieser Schluß nicht richtig ist. Hier ist durch chemische Methoden festgestellt, daß lange Ketten vorliegen. Da die röntgenometrischen Untersuchungen von Mie und Hengstenberg[4]) kleine Elementarzellen ergaben, so ist das Ergebnis hier sicher, daß man auf Grund dieser Methode die Molekülgröße nicht bestimmen kann.

Bei dem einfachen Bau der Polyoxymethylene konnte von Mie und Hengstenberg errechnet werden, daß die Atomabstände der durch normale Valenzen gebundenen Atome viel kleiner sind, als der von zwei benachbarten Ketten, die keine chemischen Bindungen aufweisen, sondern durch Molekülgitterkräfte zusammengehalten werden:



Dieser Gedanke wurde von K. H. Meyer und H. Mark zur Aufklärung der Konstitution der Cellulose verwandt unter Zuhilfenahme der Bragg'schen Atommodelle, die die Atomabstände genau wiedergeben[5]). Doch ist dieser Schluß nur dann zwingend, wenn man annimmt, daß die Cellulose das gleiche Bauprinzip wie die Polyoxymethylene hat, denn die Beweise für die Konstitution der Cellulose sind, wie im ersten Teil der Arbeit ausgeführt, vielfach widersprechend[6]).

[3]) Herzog, Naturwiss. 12, 955 [1924]. E. Ott, Physikal. Ztschr. 24 [1926]. Vgl. auch den damaligen Standpunkt H. Marks, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2982 [1926].

[4]) Ztschr. physikal. Chem. 126, 440 [1927].

[5]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 593 [1928].

[6]) Vgl. die eben erschienene Arbeit von K. Hess, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1982 [1928].

K. H. Meyer führt dann in seiner letzten Arbeit weiter aus, daß Haupt- und Nebenvalenzen und zwischenmolekulare Kräfte auf Unterschieden in Atomabständen beruhen und daß sich schließlich die ganze Chemie auf eine Feststellung solcher Atomabstände zurückführen lasse. Diesen Gedanken hat er in der Versammlung Südwestdeutscher Chemiker im April 1927 in München in der Diskussion nach meinem Vortrag: „Polyoxymethylene, ein Modell der Cellulose" ausgesprochen. Da damals meine Gegenäußerung mißverständlich aufgefaßt werden konnte, sagte ich Herrn K. H. Meyer bei einer nachfolgenden Aussprache zu, gelegentlich einer Publikation mitteilen zu wollen, daß ich dieser Ansicht zustimme.

II. Polymerisation und Assoziation.

In einer vor drei Jahren erschienenen Arbeit habe ich Assoziation und Polymerisation folgendermaßen definiert[7]): „Unter Assoziationskräften müssen solche verstanden werden, die mehr mit den kristallbildenden Kräften in Parallele zu setzen sind; also Kräfte wie sie z. B. in Seifenlösungen die Seifenionen und die undissoziierte Seife zu einem Komplex zusammenhalten. Solche assoziierten Stoffe können bei geeigneter Wahl eines Lösungsmittels molekulardispers gelöst werden" usw.

„Bei einer Polymerisation sind die einzelnen Grundmoleküle chemisch[8]) gebunden, und so ist die Kolloidmolekel, die Makromolekel, entstanden. Durch Änderung des Lösungsmittels kann keine molekulardisperse Lösung erreicht werden" usw.

K. H. Meyer definiert diese Begriffe wie folgt: „Unter Polymerisation versteht man zweckmäßig den Zusammentritt von Molekülen unter Schließung von Hauptvalenzbindungen, unter Assoziation die Zusammenlagerung durch van der Waalsche Kräfte und Nebenvalenzen." Er hält sich also an dieselbe Definition, die ich mehrmals vorgeschlagen habe[9]). Nur möchte ich den Ausdruck Nebenvalenzen vermeiden, da derselbe in der verschiedensten Weise gebraucht wird.

Eine Hauptvalenz ist bei homöopolaren organischen Verbindungen eine normale Covalenz. Unter Nebenvalenz wird häufig eine koordinative Covalenz verstanden, häufig aber auch zwischenmolekulare Kräfte, die durch den Dipolcharakter von Molekülen bedingt sind, und endlich in manchen Fällen Kristallgitterkräfte[10]).

Für die Probleme, die sich bei der Erörterung der Konstitution einfach gebauter hochpolymerer Produkte ergeben, genügt es, den Entscheid zwischen normalen Covalenzen und zwischenmolekularen Kräften zu treffen; Nebenvalenzen, also koordinative Covalenzen, sind bei den komplizierter gebauten Substanzen, z. B. Eiweißstoffen, wichtig und können hier beiseite gelassen werden.

III. Molekülbegriff.

In einer vor acht Jahren erschienenen Arbeit führte ich aus, daß bei der Bildung hochpolymerer Polymeri-

[7]) Helv. chim. Acta 8, 331 [1925].

[8]) Durch normale Valenzen, nicht durch Nebenvalenzen: vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 1073 [1920].

[9]) Vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3029 [1926].

[10]) Vgl. dazu H. G. Grimm, Atombau und Chemie, Handbuch der Physik, Bd. 24. R. Müller, Der Aufbau chemischer Verbindungen; chemisch-technische Vorträge, Bd. 30. Paul Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen. N. V. Sigdwik, Ztschr. Elektrochem., Bd. 34, S. 445 [1928]. A. C. Knorr, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 129, 109 [1923].

sationsprodukte zahlreiche kleine Grundmoleküle durch normale Valenzen zu einer langen Kette gebunden seien[11]). Ich vertrat also einen Gedanken, wie er jetzt erneut von K. H. Meyer aufgegriffen wird. Dabei führte ich damals folgendes aus: „Diese Annahme (die Bildung langer Ketten) wird vielleicht dem Einwand begegnen, daß am Ende der langen Ketten ungesättigte Atome mit freien Valenzen vorhanden sind. Ich halte diesen Einwand nicht für stichhaltig. Nehmen wir z. B. Hunderte von Molekülen Formaldehyd, so haben wir im unpolymerisierten Zustand zweimal Hunderte reaktionsfähiger Atome. Nehmen wir an, daß diese Hunderte von Molekülen sich zu einem Paraformaldehyd-Molekül polymerisiert haben, so haben wir dort nur zwei ungesättigte Stellen, die Reaktionsfähigkeit ist also mehr-hundertfach geringer."

Diese Auffassung mußte aber abgeändert werden, denn bei der Untersuchung der Polyoxymethylene ergab sich, daß nicht freie Valenzen am Ende der langen Kette vorhanden sind, sondern daß dort bestimmte Gruppen gebunden sind, und daß diese das verschiedene chemische Verhalten der Polyoxymethylene hervorrufen. Bei den polymerhomologen Reihen der Polyoxymethylene und der Polystyrole wurde weiter festgestellt, daß die physikalischen Eigenschaften der Stoffe von der Länge der Kette abhängen.

Man muß deshalb bei Hochpolymeren sowohl die Länge der Kette zu bestimmen suchen, als auch die Besetzung der Endvalenzen, also eine vollständige Konstitutionsaufklärung des Moleküls durchführen, wie bei einfachen Molekülen der organischen Chemie.

Unter Molekül versteht man dabei die Summe der durch normale Covalenzen gebundenen Atome; deren Zahl und Bindung ist für die Eigenschaften des Stoffes maßgebend.

Ob die Molekülgröße dabei nach den bekannten physikalischen Methoden bestimmbar ist oder nicht, kommt dabei nicht in Betracht, denn dies hängt von den jeweiligen experimentellen Möglichkeiten ab. Dieser Molekülbegriff läßt sich auch auf die Makromoleküle anwenden. Diese sind die für die Hochpolymeren charakteristischen, einheitlich gebauten, aber nicht einheitlich langen Moleküle.

IV. Durchschnittsmolekulargewichte oder Hauptvalenzketten.

Eine hochpolymere Substanz unterscheidet sich von einem einheitlichen niedermolekularen Stoff dadurch, daß bei letzterem die Moleküle alle gleich sind, während erstere aus einem Gemisch von Molekülen besteht, die sich durch den Polymerisationsgrad unterscheiden. Dies ist wenigstens bei allen synthetischen Polymerisationsprodukten der Fall; es ist möglich, daß die Natur Hochpolymere einheitlicher Kettenlänge herstellen kann. Bei dem Kautschuk ist dies nicht der Fall, bei der Cellulose kann diese Frage noch nicht entschieden werden.

Solche Hochpolymeren, die sich aus den gleichen Grundmolekülen aufbauen, aber sich durch die Kettenlänge, also durch den Polymerisationsgrad, unterscheiden und im übrigen einen gleichen Bau aufweisen, kann man als polymerhomolog[12]) bezeichnen. Beispiele für solche polymerhomologen Reihen sind die Polyoxymethylendimethyläther und Polyoxymethylendiacetate und die Polystyrole.

In einer homologen Reihe, z. B. bei den Paraffinen, werden bekanntlich die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zwischen benachbarten Gliedern mit steigendem Molekulargewicht immer geringer. Dadurch wird eine Trennung fast unmöglich, wenn ein Gemisch vorliegt. Bei einem solchen läßt sich natürlich nur das Durchschnittsmolekulargewicht feststellen.

Gleiches ist auch bei den Hochpolymeren der Fall. Sie sind Gemische von verschiedenen Vertretern einer polymerhomologen Reihe. Die Zerlegung eines solchen Gemisches in einheitliche Substanzen war bei den Polyoxymethylendiacetaten mit 10—20 Formaldehyden außerordentlich schwierig, doch durchführbar. Bei den Polystyrolen mit 30 bis 100 Polystyrolmolekülen ist sie bisher nicht geglückt und nach den heutigen Methoden wohl kaum möglich. Man wird sich hier mit der Untersuchung von Gemischen und der Bestimmung von Durchschnittsmolekulargewichten begnügen müssen.

K. H. Meyer und H. Mark[13]) lehnen bei solchen Gemischen den Molekülbegriff ab. Sie wollen ihn nur bei einer einheitlichen Substanz angewendet haben. Man könnte demgegenüber einwenden, daß die Moleküle in einem Gemisch vorhanden sind und sich nicht durch den Trennungsprozeß bilden; es ist nur eine Frage analytischer Kunst, wie weit man die Gemische organischer Moleküle zerlegen kann oder nicht[14]).

Stellt man bei den hochpolymeren Substanzen nur die Hauptvalenzketten fest, so ist damit die chemische Untersuchung unvollkommen. Hochmolekulare Paraffine, Alkohole und Fettsäuren haben die gleichen Hauptvalenzketten, zeigen deshalb sehr ähnliches physikalisches Verhalten, aber trotzdem in chemischer Hinsicht wesentliche Unterschiede. (Vgl. Formeln S. 3, I. Teil). Bei genügender Kettenlänge ist es bei diesen Verbindungen ausreichend, von Hauptvalenzketten zu sprechen[14a]), wenn man sich nur auf eine Untersuchung der wesentlichen physikalischen Eigenschaften beschränken will. Für die genaue Charakterisierung der chemischen Eigenschaften genügt das dagegen nicht; so ist es auch bei den hochpolymeren Verbindungen der Fall. Von Hauptvalenzketten wird man nur dann sprechen, wenn die chemischen Erfahrungen noch lange nicht ausreichend sind, um den endgültigen Bau des Moleküls aufzuklären, wie z. B. bei der Cellulose.

V. Kristallisierte und amorphe Substanzen.

Die großen, ungleich langen Moleküle — die Makromoleküle — können sich in einem Kristallgitter parallel lagern. Dadurch entstehen die Kristallite[15]), welche von Nägeli als Micellen bezeichnet werden. Wenn die einzelnen Kristallite parallel gelagert sind, so entsteht eine Faserstruktur. Dagegen bilden sich normale Kristalle nur dann, wenn die Moleküle gleiche Kettenlänge haben. Die Kräfte, die die Moleküle in den Kristalliten und den Kristallen zusammenhalten, sind Molekülgitterkräfte[16]). Da

[11]) Über Polymerisation, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 1083 [1920].

[12]) Dieser Ausdruck ist in den früheren Publikationen noch nicht angewandt worden.

[13]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 593, [1928].

[14]) Vgl. wegen der Schwierigkeiten H. Staudinger, Anleitung zur organischen qualitativen Analyse, Seite 3 ff.

[14a]) Alle diese Verbindungen enthalten die Hauptvalenzkette $\ldots CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 \ldots$

[15]) Als Kristallite bezeichne ich die kristallisierten Stoffe, die aus ungleich langen Molekülen aufgebaut sind. Sie haben ein Makromolekülgitter. Kristalle mit Molekülgitter bauen sich aus einheitlich langen Molekülen auf.

[16]) Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3027 [1926].

diese mit steigender Kettenlänge zunehmen, wird die Löslichkeit und die Flüchtigkeit verringert. Infolge dieser Gitterkräfte können große Moleküle in kristallisiertem Zustand existieren, während sie im gelösten Zustand sehr unstabil sind, wie es bei den Polyoxymethylenen der Fall ist.

Bei genügender Kettenlänge werden die Gitterkräfte so groß, daß sie durch das Lösungsmittel nicht mehr überwunden werden können. Bei manchen Verbindungen, wie z. B. bei Cellulosederivaten, kann das Lösungsmittel zwischen die Moleküle eindringen und so Quellungen verursachen[17]).

Bei amorphen Substanzen sind die langen Moleküle ungeordnet; sie können durch starken Zug parallel gelagert werden, so daß mehr oder weniger vollständige Kristallisation eintritt. Da man amorphe Substanzen als eine Flüssigkeit von sehr hoher Viscosität ansehen kann, so wird man hier die zwischenmolekularen Kräfte, die den Zusammenhang der Moleküle bewirken, als van der Waalsche Kräfte bezeichnen; sie sind bei langen Molekülen besonders stark und sind für die Eigenschaften der Harze wichtig, denn mit zunehmender Moleküllänge werden diese zäher und unlöslicher. Auch bei diesen amorphen Substanzen tritt Quellung statt normaler Lösung ein, wenn die zwischenmolekularen Kräfte so groß sind, daß sie durch das Lösungsmittel nicht mehr überwunden werden.

Ob aus einer Lösung, die große Moleküle enthält, sich Kristallite bilden oder eine amorphe Substanz, hängt von der Größe der Kristallgitterkräfte und dem Bau der Moleküle ab[18]).

Ein Gemisch hochmolekularer Paraffine ist, wie J. Hengstenberg zeigte[19]), auch nach dem Umlösen aus Lösungsmitteln kristallisiert. Hier erfolgt der Aufbau eines Gitters infolge der symmetrischen Anordnung der Atome im Molekül leicht. Polystyrol und Hydrokautschuk, die unsymmetrischer als die Paraffine gebaut sind, scheiden sich dagegen aus der Lösung amorph aus.

VI. Kristallite, Micellen, Micellarkräfte.

Nägeli hat bekanntlich schon vor 50 Jahren in der Erkenntnis des kristallisierten Aufbaues der Cellulose den Namen Micellen eingeführt und damit die Kristallite bezeichnet, die eine Faser aufbauen. Er meinte dabei, daß die Micellen untereinander einen weniger festen Zusammenhang haben als die Moleküle in der Micelle; so sei es begreiflich, daß die Lösungsursachen schon mächtig genug sein könnten, um eine Micelle von einem Körper loszutrennen, während sie viel zu schwach sind, um die Micelle in Moleküle zu zerlegen und eine molekulare Lösung herzustellen. Er nimmt also mit andern Worten zwei Arten von Kräften an: die zwischenmolekularen Kräfte, die die Moleküle in der Micelle, dem Kristallit, zusammenhalten, und endlich weitere Kräfte, die aus der Micelle den strukturierten (organisierten) Stoff aufbauen. Für letztere hätte ein besonderer Ausdruck, Micellarkräfte, eine Berechtigung.

In der Kolloidchemie entsteht aber eine große Verwirrung dadurch, daß später die Bezeichnung Micelle für Kolloidteilchen gebraucht wird[20]), die, wie die Seifen, durch Assoziation von Molekülen entstehen. Elektrische Ladungen sind für sie charakteristisch und für den Zusammenhalt der Micelle wichtig. Da hier nicht nur van der Waalsche Kräfte bei der Bildung von Kolloidteilchen tätig sind, sondern auch vor allem die starken Kräfte elektrisch geladener Ionen, so hätte auch hier wieder der besondere Ausdruck Micellarkräfte Berechtigung, denn damit würde die Summe dieser Kräfte umfaßt; — er hätte aber eine ganz andere Bedeutung als der frühere.

Heute werden von K. H. Meyer die Kolloidteilchen von organischen homöopolaren Verbindungen — die Kautschukteilchen, die Celluloseacetatteilchen — mit den Micellen Nägelis identifiziert. Solche Micellen sollen die Teilchen sein, die in Lösung auftreten und den kolloiden Charakter bedingen. Viscositätsänderungen müssen demnach auf Desaggregierung solcher Micellen zurückgeführt werden, also auf eine Zerlegung größerer Micellen in kleinere. Nach K. H. Meyer sollen die Micellen dadurch entstehen, daß Hauptvalenzketten durch Micellarkräfte zusammengehalten werden. Er sieht darin das Wesen der hochmolekularen Stoffe. Man könnte daran denken, die ungesättigten Endvalenzen solcher Hauptvalenzketten für das Auftreten besonderer Kräfte — der Micellarkräfte in dritter Bedeutung — verantwortlich zu machen. Da K. H. Meyer sich nicht darüber ausspricht, da weiter das Auftreten solcher ungesättigter Endvalenzen nach meinen früheren Arbeiten unwahrscheinlich ist, so ist in der ausgesprochenen Form der Begriff Micelle und die Annahme besonderer Micellarkräfte für Kolloidteilchen homöopolarer hochmolekularer Substanzen in Lösung unklar.

Sollte K. H. Meyer lediglich die zwischenmolekularen Kräfte unter den Micellarkräften verstehen, so stellt er sich völlig auf meinen Standpunkt. Aber zwischenmolekulare Kräfte sind nur zwischen Molekülen möglich. Er müßte dann den Molekülbegriff akzeptieren.

Betrachtet man nach meiner Auffassung die hochpolymeren Substanzen als aus großen Molekülen zusammengesetzt, so ist der Lösungsvorgang hier ähnlich wie der von niedermolekularen Stoffen, nur daß mit wachsender Kettenlänge stärkere zwischenmolekulare Kräfte überwunden werden müssen. Löst man also eine homöopolare hochmolekulare Substanz, so können, wenn überhaupt Lösung eintritt, Einzelmoleküle herausgelöst werden. Die Kristallite, die Micellen Nägelis, existieren also in Lösung als selbständiges Partikel nicht. Viscositätsveränderungen beim Erhitzen beruhen dann, wie gesagt, auf dem Verkracken langer Moleküle und nicht auf einer Zerlegung von Micellen, denn dann müßte der Vorgang, wie bei den Seifen, reversibel sein.

Für diese Auffassung sprechen die Beobachtungen von Katz bei der Quellung[21]). Gerade die neuesten Arbeiten dieses Forschers geben eine weitere wichtige Bestätigung, wonach die dünnste Schicht von hochmolekularen Stoffen auf der Oberfläche einer Flüssigkeit mono- resp. dimolekular ist. Katz folgerte daraus, daß die Micelle draht- oder bandförmig ist[22]). Ich nehme ersteres an. Es befinden sich also hier Fadenmoleküle an der Flüssigkeitsoberfläche.

VII. Modelle.

Um meine Anschauungen über den Aufbau hochpolymerer Stoffe aus großen Molekülen zu erläutern, wurden diese durch lange Stäbe dargestellt und solche

[17]) Vgl. J. R. Katz, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Jahrgang 1926 und 1927.

[18]) Weiter auch von der Häufungsgeschwindigkeit und der Ordnungsgeschwindigkeit, vgl. F. Haber, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1717 [1922].

[19]) J. Hengstenberg, Ztschr. Krystallogr. Mineral. Bd. 67, S. 583.

[20]) Vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Auflage, S. 170.

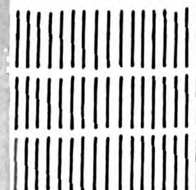
[21]) Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 3 u. 4. Kolloidchem. Beih. 9, 1.

[22]) Naturwiss. 1928, 592.

Modelle bei Vorträgen benutzt[23]). Ein einzelner dünner Stab ist, wie ein langes Molekül, sehr zerbrechlich. Bei Zusammenfassung vieler Stäbe in Bündel werden dieselben widerstandsfähiger. Im gelösten Zustand wer-

die einen Teil der Faser ausmacht, als Kittsubstanz dabei eine Rolle spielt[25]).

An diesem Modell läßt sich der Unterschied zwischen der Auffassung von K. H. Meyer und der unsrigen demonstrieren: ersterer nimmt an, daß die
·löst werden. Danach muß



·s 10 Oxymethylendiacetates[23a]).
ülgitter)

·anz zwische·ı den Micellen
n nehmen wir an, daß beim
·ren Kräfte überwunden wer-
moleküle und nicht Micellen

·s nur unter besonderen Be-
von Kristalliten resp. Kri-
·chse zu erreichen. In der
·ite resp. Kristalle unregel-



·b. 5.

solcher Stoff zeigt nur ein
gramm. Dieselben Verhält-
· Ausbildung von einfachen
nderen Bedingungen entsteht
ristall. In der Regel erfolgt
n die Bildung eines Kristall-
tallisation des SiO_2).

·chmolekularer Stoffe.

Stoffen finden Umsetzungen
·nn die Gitterkräfte zwischen
·d, daß keine Lösung eintritt.
l speziell von V. Kohl-
·em Material untersucht und
Reaktionen bezeichnet worden.
·lulose charakteristisch, dort
·den worden und werden in
·yer und Mark eingehend
schung ist die röntgenometri-
e Weg. Rein chemische Me-
·eichend.

gelegentlich seines Vortrages in der Freiburger Chemischen Gesellschaft, „Über den Bau der Cellulose“, übergeben.

[24a]) J. Hengstenberg, Ann. Physik Chem. 84, 245 [1927].

·wiss. 1924, 955.

·g über den Bau der Faser wird
·hier geben wir die Anschauung wieder, wie wir sie in früheren Vorträgen dargelegt haben.

[27]) Ztschr. physikal. Chem. 130, 616 [1927].

[28]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 593 [1928].

Weiter erfolgen auch Reaktionen in gelöstem Zustand, und hier treten die Umsetzungen am einzelnen Molekül, nicht an den Kristalliten auf. Bei diesen Reaktionen ist auffallend, daß mit zunehmender Molekülgröße sehr viele Umsetzungen nicht mehr in der normalen Weise verlaufen, sondern stark verlangsamt werden oder ausbleiben.

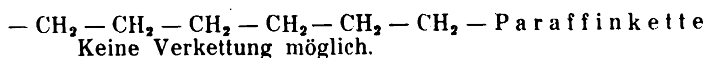
An einem langen Molekül mit vielen reaktionsfähigen Stellen kann es weiter vorkommen, daß Umsetzungen nicht an allen Gruppen erfolgen, sondern nur an einzelnen. Eine Trennung der verschiedenen Reaktionsprodukte ist hier nicht durchführbar, und deshalb ist die Darstellung reiner Substanzen d. h. solcher Substanzen, bei denen eine Umsetzung in einer Richtung verlaufen ist, erschwert[29]).

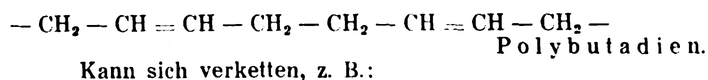
IX. 1-2-3-dimensionale Makromoleküle.

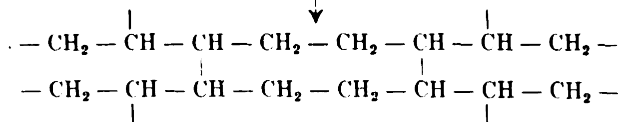
Bei langen Molekülen mit reaktionsfähigen Stellen können Verkettungsreaktionen zwischen den einzelnen Molekülen erfolgen. Dadurch sollten 2-dimensionale Makromoleküle entstehen, wenn die Reaktion nur nach einer Richtung verläuft. Tatsächlich bilden sich aber auf diese Weise wohl immer 3-dimensionale Makromoleküle, da die Verkettung nach verschiedenen Richtungen verlaufen kann. Auf solche Reaktionen ist vielfach das Unlöslichwerden von löslichen hochmolekularen Substanzen bei chemischen Prozessen zurückzuführen[30]). Beim Polyvinylalkohol kann z. B. eine Ätherbildung zwischen den Molekülen erfolgen[30a]); ebenso kennt man unlösliche Cyclokautschuke, und in gleicher Weise sind die unlöslichen Vulkanisate auf eine Anlagerung von Schwefelchlorür an zwei verschiedene Fadenmoleküle zurückzuführen[31]).

Auf der Ausbildung solcher 3-dimensionaler Makromoleküle beruhen die Eigenschaften vieler unlöslicher Kunstharze, z. B. der Bakelite. —

Die Tendenz zur Bildung solcher Verkettungen nimmt bei Kohlenwasserstoffen mit der Zahl der Doppelbindungen zu. Ein hochmolekulares Paraffin ist der Typus eines 1-dimensionalen Moleküls, das mit benachbarten nicht in Reaktion treten kann. Beim Kautschuk ist durch die Doppelbindungen eine Verknüpfung der Makromoleküle möglich. Ein Polyacetylen, wie es bei der Polymerisation des Acetylens entstehen sollte, ist nicht bekannt, sondern geht in das beständige Cupren über vom Typus eines 3-dimensionalen Moleküls. Kohlenstoffketten mit Acetylen- oder Allenbindung sind endlich nicht herstellbar, da sie in das 2-dimensionale Makromolekül, den Graphit, oder in das 3-dimensionale, den amorphen Kohlenstoff, übergehen.


Paraffinkette
Keine Verkettung möglich.


Polybutadien.
Kann sich verketten, z. B.:

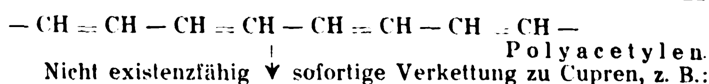


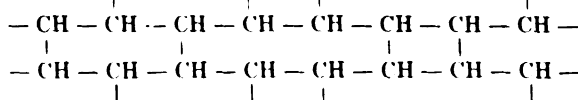
[29]) Vgl. H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1782 [1927].

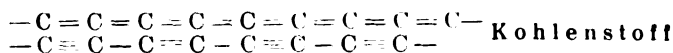
[30]) Auch Alterungserscheinungen dürften wohl damit vielfach im Zusammenhang stehen.

[30a]) Vgl. Diss. W. Starck, Freiburg 1928, S. 19.

[31]) Über die Anlagerung von Schwefelchlorür an Kautschuk vgl. Staudinger u. Fritschi, Helv. chim. Acta 5, 793 [1922]. Ferner K. H. Meyer u. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1939 [1928].


Polyacetylen.
Nicht existenzfähig ↓ sofortige Verkettung zu Cupren, z. B.:




Kohlenstoff
nur als zwei- oder dreidimensionales Makromolekül existenzfähig.

Die Kristallisation wird immer mehr erschwert, wenn bei der Synthese 2- oder 3-dimensionale Moleküle auftreten. Die Siloxene Kautzkys[32]) sind ein Beispiel für ein kristallisiertes 2-dimensionales anorganisches Makromolekül. Diamant ist ein 3-dimensionales Makromolekül[33]).

Bei diesen 2- und 3-dimensionalen Makromolekülen verliert der Molekülbegriff an Bedeutung, da man zur Bestimmung der Größe des Moleküls und seiner Endvalenzen um so weniger Möglichkeiten hat, je komplizierter es gebaut ist. Mit zunehmender Größe treten die Endvalenzen in ihrer Bedeutung gegen die Gesamtausdehnung des Moleküls zurück; sie stellen schließlich Oberflächenwirkungen dar. Bei solchen 2- und 3-dimensionalen Makromolekülen wird man deshalb auch andere Ausdrucksweisen wählen können. Die Bezeichnung des Diamanten und des Quarzes als eines Kristalls mit normalem Covalenzgitter ist eine treffende Bezeichnung, um denselben von Kristallen mit Molekülgittern und Ionengittern zu unterscheiden. Als 3-dimensionale Makromoleküle wird man diese Stoffe bezeichnen, wenn wir auch hier im Molekül die Summe der durch normale Valenzen gebundenen Atome umfassen wollen.

Zusammenfassung.

Bei der Überprüfung des Aufsatzes K. H. Meyers ergibt sich also, daß er sich in den wesentlichen Punkten den von mir experimentell bewiesenen Anschauungen über die Konstitution der Hochpolymeren anschließt und darin eine erfreuliche Übereinstimmung herrscht. Diese wesentlichen Punkte, die bisher strittig waren, sind folgende:

1. Die Hochpolymeren sind nicht aus kleinen Molekülen mit starken Gitterkräften aufgebaut, sondern die kleinen Moleküle sind mit normalen Covalenzen (Hauptvalenzen) in langen Ketten gebunden.

2. Die charakteristischen Eigenschaften der Hochpolymeren sind durch die Kettenlänge bedingt.

3. In kristallisierten Hochpolymeren sind diese Ketten durch molekulare Gitterkräfte in einem Gitter zusammengehalten.

4. Die röntgenographischen Untersuchungen geben keinen Aufschluß über die Molekülgröße der Hochpolymeren, da sich hier ein Molekül durch mehrere Elementarzellen hindurchzieht.

K. H. Meyer führt diese Ergebnisse nicht als Resultate meiner früheren Arbeiten an. Nachdem ich sie in zahlreichen Publikationen und Vorträgen seit Jahren mitgeteilt und vertreten habe, nehme ich an, daß er dies als bekannt voraussetzt. Trotzdem lasse ich im vorstehenden seiner Zusammenstellung eine zusammenfassende Publikation meiner Arbeiten folgen, denn es ergeben sich in weiteren Konsequenzen eine Reihe wichtiger Differenzpunkte: K. H. Meyer spricht von Micellen und Micellarkräften und sucht damit

[32]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 147, 81.

[33]) Vgl. H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3028 [1926].

einen Zusammenhang mit den üblichen Vorstellungen der Kolloidchemie herzustellen, der, wie ich im Vorstehenden zeigte, unzutreffend ist; **er zerreißt aber dadurch den Zusammenhang** mit den einfachen organischen Verbindungen. Ich spreche von **großen Molekülen und zwischenmolekularen Kräften** und nehme damit an, daß die **Hochmolekularen das gleiche Bauprinzip wie die niedermolekularen Stoffe haben.** [A. 203.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Die rhodanometrische Bestimmung linolensäurenhaltiger Fette, Analyse des Leinöls.

(Studien auf dem Fettgebiet, 10. Mitteilung.)

Von Professor Dr. H. P. Kaufmann und Dr. M. Keller.
Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 20. Oktober 1928.) (Fortsetzung aus Nr. 1, Seite 23.)

Anlagerung des Rhodans an Leinöl und Leinölfettsäuren.

Es war zunächst festzustellen, ob bei Leinöl und dem Gemisch der Leinölfettsäuren die Anlagerung des Rhodans zu einem scharf fixierten Endpunkt der partiellen Addition führt. Dies ist, wie aus den nachstehenden Tabellen 1—3 hervorgeht, in der Tat der Fall.

Die Ausführung der Rhodanzahlbestimmung wurde in der früher beschriebenen Weise durchgeführt. Das Untersuchungsmaterial löste man direkt in der Eisessig-Rhodan-Lösung auf, ließ mit wechselndem Überschuß verschiedene Zeiten stehen und titrierte nach rascher Zugabe von Kaliumjodidlösung (die zweckmäßig in reichlichem Überschuß und etwa 10%ig genommen wird) zurück. Bei Benutzung der vor kurzem beschriebenen neueren Art der Darstellung der Rhodanlösung (Bleirhodanid und Eisessig mit Essigsäureanhydrid entwässert) ergaben sich gegenüber der früher gebrauchten Rhodanlösung (Verwendung von P_2O_5 als Trockenmittel) keine Unterschiede in den gefundenen Rhodanzahlen.

Tabelle 1.
Rhodananlagerung an Leinöl. (Straubinger Saat, J.-Z. 174,0.)

Versuchsdauer	Überschuß an $n/_{10}$-Rhodanlösung		
Std.	100%	200%	300%
8	98,0	105,0	113,2
12	107,0	112,0	114,0
20	113,4	114,2	113,9
24	113,8	114,5	113,6
30	114,0	113,7	114,2

Tabelle 2.
Rhodananlagerung an Leinöl und Leinölfettsäuren.
(Kalkutta, J.-Z. 179,0.)

% Überschuß an	Leinöl		Gesamtfettsäuren	
$n/_{10}$-Rhodanlösung	18 Std.	24 Std.	18 Std.	24 Std.
100%	109,9	113,3	117,8	119,4
200%	—	113,5	118,4	118,8
300%	113,3	114,5	118,3	118,7

Die Untersuchung von Leinölen verschiedener Herkunft ergab folgendes Bild:

Tabelle 3.
Rhodanzahlen verschiedener Leinöle.

Herkunft	J.-Z.	Rh.-Z.
Leinöl der Harburger Ölwerke, kalt gepreßt .	181,2	117,7
„ „ „ „ warm gepreßt	180,4	115,7
„ „ „ „ extrahiert . .	179,8	118,1
„ La Plata	180,1	116,7
„ Kalkutta, kalt gepreßt	178,7	116,6
„ „ warm gepreßt	177,1	115,7
„ Petersburg	180,2	118,1
„ Straubinger Saat	174,0	114,0
„ La Plata (Saat selbst extrahiert) . .	182,4	111,9
„ Kalkutta	179,0	118,5

Aus obigen Werten ist zu ersehen, daß tatsächlich eine partielle und durch einen scharfen Haltepunkt ausgezeichnete Anlagerung des Rhodans stattfindet. Bei der Prüfung, **welche Menge Rhodan auf Kosten der Linolensäure zu verbuchen ist,** verfuhren wir zunächst derart, daß wir rechnerisch die verschiedenen Möglichkeiten — Addition des Rhodans an eine, zwei oder drei Doppelbindungen der Linolensäure — zugrunde legten, um dann in späteren Versuchen eine Möglichkeit des experimentellen Beweises anzustreben.

Rechnerische Auswertung der Ergebnisse der Jodzahl- und Rhodanzahlbestimmung.

Leinsaat (La Plata) wurde mit Quarzsand zerrieben und mit Äther extrahiert. Das erhaltene Öl hatte (im Mittel mehrerer Versuche) die Jodzahl 182,4 und die Rhodanzahl 111,9. Es wurde in der üblichen Weise im indifferenten Gasstrom verseift, das Unverseifbare abgetrennt und das Gemisch der erhaltenen Gesamtfettsäure untersucht: J.-Z. 191,2; Rh.-Z. 115,7. Nun trennte man nach der Bleisalz-Alkohol-Methode in der von Twitchell angegebenen Form die festen Säuren ab und stellte die innere Jodzahl der erhaltenen flüssigen Säuren fest: 210,0. Aus der Jodzahl der Gesamtfettsäuren und der inneren Jodzahl berechnet sich die Menge der gesättigten Fettsäuren G nach der Gleichung

$$(100-G) : 100 = 191,2 : 210,0.$$
$$G = 8,95.$$

Nun wurde unter der Annahme, daß Linolensäure 1, 2 oder 3 Mol. Rhodan addiert — die Rhodanzahl also 91,23, 182,46 oder 273,70 ist —, die prozentische Zusammensetzung berechnet; bekannt ist, daß Ölsäure und Linolsäure 1 Mol. Rhodan verbrauchen.

Wir bezeichnen, da derartige Berechnungen in der Fettanalyse auf Grund der Rhodanometrie jetzt häufiger in Anwendung gebracht werden, zur übersichtlichen Abkürzung den Prozentgehalt an gesättigten Säuren mit G, den Prozentgehalt an Ölsäure mit O, den an Linolsäure mit L und den Prozentgehalt an Linolensäure mit Le (diese Abkürzung ist im Gebrauch praktischer als die Verwendung von x, y, z).

Tabelle 4.
Berechnung des Prozentgehaltes an Ölsäure (O), Linolsäure (L) und Linolensäure (Le) im Gemisch der Fettsäuren des Leinöls.

a) Angenommen, Linolensäure addiert 1 Mol Rhodan:

$$\text{I. } O + L + Le = 100 - G = 91$$
$$\text{II. } O + 2L + 3Le = \frac{100}{91} \text{ J.-Z.} = 210,3$$
$$\text{III. } O + L + Le = \frac{100}{91} \text{ Rh.-Z.} = 127,3$$

b) Angenommen, Linolensäure addiert 2 Mol Rhodan:

$$\text{I. } O + L + Le = 91$$
$$\text{II. } O + 2L + 3Le = 210,3$$
$$\text{III. } O + L + 2Le = 127,3$$
$$O = 8,0\,\% \quad L = 46,7\,\% \quad Le = 36,3\,\%$$

c) Angenommen, Linolensäure addiert 3 Mol Rhodan:

$$\text{I. } O + L + Le = 91$$
$$\text{II. } O + 2L + 3Le = 210,3$$
$$\text{III. } O + L + 3Le = 127,3$$
$$O = -10,2\,\% \quad L = 83,0\,\% \quad Le = 18,2\,\%.$$

Im Fall a zeigen die Gleichungen I und III für die Summe O + L + Le verschiedene Werte. Die Voraussetzungen können also nicht richtig sein. Auch könnte die Rhodanzahl des Gemisches von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure den Wert 90 nicht übersteigen, wenn letztere nur 1 Mol. Rhodan bindet. Fall c läßt 83% Linolsäure errechnen. Er ist schon deshalb unmöglich, weil die gleichzeitig bestimmte Hexabromidzahl einen Gehalt von 19% α-Linolensäure sicherstellt. Überdies errechnet sich für den Gehalt an Ölsäure in allen Fällen ein negativer Wert, in denen

$$\frac{100}{90}\left(\text{J.-Z.} - \frac{\text{Rh.-Z.}}{2}\right) > 3/2\,(100 - \text{G})$$

ist. Bleibt der Fall b übrig.

Wir haben weiterhin rechnerisch untersucht, wie sich eine verschiedene Additionsfähigkeit des Rhodans an α-Linolensäure und Isolinolensäure (i-Le)[33]) auswirkt. Die Menge der α-Linolensäure, die ein festes Hexabromid liefert, ist gegeben durch die Hexabromidzahl, die Menge der Isolinolensäure, die ein flüssiges Hexabromid gibt, ist unbekannt. Es sind folgende neun Kombinationen möglich, von denen 1, 5, 9 schon behandelt sind. Es addieren:

Lfd. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
α-Le.	1	1	1	2	2	2	3	3	3	Mol. Rhodan
i-Le.	1	2	3	1	2	3	1	2	3	„ „

Wir übergehen die Wiedergabe der rechnerischen Durchführung dieser Möglichkeiten und fassen die Ergebnisse wie folgt zusammen: Die schon behandelten Fälle (1 und 9), Anlagerung des Rhodans an eine bzw. drei Doppelbindungen der Linolensäure, scheiden aus. Desgleichen 6 und 8, die für Ölsäure negative Werte geben. Zur Diskussion stehen des weiteren Fall 2 und 4: Anlagerung des Rhodans an eine bzw. zwei Doppelbindungen der beiden Isomeren, und endlich Fall 3 und 7: Anlagerung des Rhodans an eine und drei Doppelbindungen der Isomeren. Nach dem rein rechnerischen Verfahren müssen diese vier Fälle am obigen Beispiel unentschieden bleiben. Überrechnet man jedoch mit der gleichen Annahme die weiter unten beschriebenen Ergebnisse der Jodzahl- und Rhodanzahlbestimmung eines Gemisches von Linolensäure mit Linolsäure, so scheiden auch diese Annahmen aus. Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß die beiden Isomeren gegenüber Rhodan sich gleich verhalten und zwei Mol. Rhodan addieren. (Im folgenden kurz mit 2/3-Addition bezeichnet.)

Um die Mengenverhältnisse zu verschieben, haben wir weiterhin ein anderes Leinöl (J.-Z. 179,0; Rh.-Z. 113,5) mit Methylalkohol und Schwefelsäure (bzw. methylalkoholischer Salzsäure) umgeestert und die Methylester einer fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Es ergab sich bei der Destillation unter 1 mm Druck folgendes Bild:

Tabelle 5.

Kp. 1 mm	n_D^{20}	J.-Z.	Rh.-Z.
158—160° . . .	1,4624	163,7	101,0
160—161° . . .	1,4640	178,5	110,3
166—176° . . .	1,4650	186,4	113,0
181—182° . . .	1,4655	191,0	116,7

Die letzte Fraktion (181—182°) enthielt noch 1,8% gesättigte Säuren (Stearinsäure, in der niedrigsten Fraktion befand sich Palmitinsäure). Die Hexabromidzahl dieser Fraktion betrug 39, Jodzahl und Rhodanzahl der freien Säuren 201 bzw. 122,5. Errechnet man daraus in analoger Weise den Prozentgehalt an Linolensäure unter der Annahme einer verschiedenen Additionsfähigkeit der beiden Isomeren, so ergeben sich wiederum nur für den Fall der 2/3-Addition beider Säuren eindeutig brauchbare Werte.

[33]) Wir bezeichnen das natürliche Isomere der Linolensäure mit Hazura, Fahrion, Coffey u. a. als Isolinolensäure. Der Name β-Linolensäure ist von Erdmann für ein künstliches, durch Entbromen hergestelltes Produkt geprägt worden, das mit dem natürlichen Produkt nicht identisch ist. Wir halten eine klare Unterscheidung der Iso- und β-Linolensäure für richtig. (Siehe Ubbelohde, Handbuch der Fette und Öle, Bd. 2, S. Hirzel-Verlag, Leipzig.)

Versuche zur experimentellen Bestäti- der 2/3-Addition der Linolensäure.

Erdmann hat durch Entbromen des festen Hexabromids ein Gemisch von α- und β-Linolensäure hergestellt; letztere soll nur mit 2 Mol. Brom glatt addieren. Bei nochmaliger Entbromung wird das Eintreten von Zersetzungen angenommen, so daß schließlich überhaupt kein Hexabromid mehr gebildet wird. Die Analyse der flüssigen Bromprodukte zeigte annähernd einen Gehalt von 4 Atomen Brom. Obwohl wir der Überzeugung waren, daß das nach Erdmann dargestellte Säuregemisch in seinem Verhalten gegenüber Rhodan mit den natürlichen im Leinöl vorkommenden Säuren nicht identifiziert werden darf, versuchten wir, die Erdmannschen Linolensäuren vergleichsweise heranzuziehen.

Das aus den Gesamtfettsäuren eines Kalkuttaleinöles gefällte Hexabromid wurde sechsmal aus Eisessig und Xylol umkristallisiert. Es zeigte, in Übereinstimmung mit S. Coffey, den Schmp. 185°; der in der Literatur vielfach angegebene Schmp. 180—181° wird bei langsamem Erhitzen gefunden. Das so gereinigte Hexabromid entbromte man auf verschiedenste Weise (mit frisch hergestelltem Zinkschwamm in Eisessig-Äther-Gemisch, mit Zink in alkoholischer Lösung, mit Zinkgranalien und reinem Eisessig, mit Zinkamalgam in Eisessig-Äther usw.). Die erhaltene Säure erwies sich jedoch bei Bestimmung der Jodzahl als nicht rein. Es wurde maximal eine Jodzahl von 263 gefunden (Theorie 273). Wenn sich auch die Bildung eines Tetrabromids bei der Jodzahlbestimmung nicht beobachten läßt, so weist doch die Differenz von 10 Einheiten darauf hin, daß reine Linolensäure nicht vorliegt. Es wurde weiterhin nach Angabe von Rollet[34]) die Entbromung unter gleichzeitiger Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure und Zink vorgenommen und der Methylester bei 1 mm fraktioniert. Bei Bestimmung der Jodzahlen der aus den verschiedenen Fraktionen gewonnenen Fettsäuren wurde im Höchstfalle 268 erhalten. Dies entspricht einem Gehalt von 94% Linolensäure, wenn z. B. der Rest als Linolsäure angesprochen wird. Wir nehmen an, daß das von Erdmann durch Entbromung des Hexabromids erhaltene Gemisch von α- und β-Linolensäure infolge anderweitiger Veränderungen (Reduktion?) nicht rein ist. Darauf deutet schon die Tatsache hin, daß nach Erdmann das aus diesem erhaltene feste Hexabromid bei nochmaliger Entbromung zersetzt wird. Ein geringer Gehalt an Linolsäure beispielsweise würde sich weder durch die Elementaranalyse noch durch den Siedepunkt, der für die beiden Säuren nur um wenige Grade differiert, zu erkennen geben; dagegen mußte die Jodzahl ein eindeutiges Kriterium sein.

Erdmann hat weiter angegeben, daß man durch Behandlung der Zinksalze der Leinölfettsäuren mit Alkohol linolensaures Zink herstellen kann, um aus diesem eine α-Linolensäure zu gewinnen, die nahezu quantitativ in das kristallisierte Hexabromid übergeht. Wir haben die sehr bestimmt gehaltenen Versuchsvorschriften unter wechselnden Bedingungen (Alkohol verschiedenen Wassergehaltes, schnelles und allmähliches Ausziehen der Zinksalze mit Alkohol verschiedener Temperatur) wiederholt, konnten aber niemals eine Säure isolieren, die eine höhere Jodzahl als 220 bis 224 hatte. Wohl läßt sich eine Anreicherung der Linolensäure in den ersten Auszügen feststellen, aber die erhaltenen Säuren sind weder frei von Ölsäure noch scheinen die Löslichkeiten der in Frage kommenden Zinksalze in Alkohol eine Reindarstellung der α-Linolensäure auf diesem Wege zu ermöglichen. Warum Erdmanns Angaben nicht reproduzierbar sind, können wir nicht erkennen, weisen jedoch darauf hin, daß auch S. Coffey und G. Agde[35]) zu den gleichen Ergebnissen gekommen sind.

[34]) Ztschr. physiol. Chem. 62, 422 [1909].

[35]) Journ. prakt. Chem. [2] 112, 37 [1926]; Chem. Ztrbl. 1926, II, 952.

Der Gedanke liegt nahe, die Rhodanierungsprodukte der Leinölfettsäuren zu isolieren und vielleicht durch fraktionierte Kristallisation ein Tetrarhodanid der Linolensäure neben den Dirhodaniden der Ölsäure und Linolsäure zu identifizieren. Aber weder durch Anwendung von Rhodanlösung in Äther (analog der Hexabromidzahlbestimmung) noch durch Rhodanierung nach H. P. Kaufmann und W. Öhring[36]) war bisher ein Erfolg zu verzeichnen.

Wir nahmen ein durch fraktionierte Kristallisation der Lithiumsalze aus 50%igem Alkohol erhaltenes Gemisch der Jodzahl 199 und der Rhodanzahl 125. 10 g Fettsäuren wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit einem Überschuß von Rhodan (ca. 10%) bei —10° rhodaniert. Durch Zugabe von viel Äther wurde die Hauptmenge der anorganischen Reaktionsprodukte abgeschieden, der Äther abdestilliert, von den letzten Resten Lösungsmittel im Vakuum befreit und mit wenig Chloroform aufgenommen, wobei die letzten Reste anorganischer Salze ungelöst zurückblieben. Das sonst übliche Eingießen des Rhodanierungsproduktes in Wasser wurde zur Vermeidung einer Rhodanwasserstoff-Abspaltung aus den Dirhodaniden unterlassen. Nach Beseitigung des Lösungsmittels im Vakuum erhielten wir ein hellgelbes Öl, aus dem in keiner Weise feste Fraktionen abzutrennen waren. Die Bromaufnahme des Gemisches der rhodanierten Fettsäuren ließ eine Jodzahl errechnen, die mit derjenigen übereinstimmt, die auf Grund der ursprünglichen Rhodanzahl zu erwarten war. Es sind also in dem Gemisch der Rhodanprodukte die nicht abgesättigten Doppelbindungen der Linol- und Linolensäure erhalten geblieben. Die Bromierungsprodukte (nach Art der Hexabromidbestimmung bromiert) lieferten keine eindeutig zu charakterisierenden Stoffe. Es entstanden schmierige weiße bis schwach gelbe Niederschläge, die nicht umzukristallisieren waren. Alkali erzeugte in der methylalkoholischen Lösung intensiv riechende Mercaptane, deren Umwandlung in Disulfide möglicherweise erfolgversprechend ist.

Schließlich beschränkten wir uns darauf, ein Gemisch von Linolsäure und Linolensäure, hergestellt aus den Fettsäuren des Leinöls, auf sein Verhalten gegenüber Rhodan zu prüfen. Hier muß sich aus der Rhodanzahl unter Annahme der Anlagerung des Rhodans an zwei Doppelbindungen der Linolensäure ein Prozentgehalt an Linolensäure ergeben, der übereinstimmt mit dem Werte, den man aus der Jodzahl allein errechnet. Es kam uns bei diesen Versuchen nicht darauf an, nur die Ölsäure quantitativ zu entfernen, vielmehr konnten die Bedingungen so gewählt werden, daß auch ein Teil der Linolsäure verlorenging. Geeignet erwies sich die Abtrennung der Ölsäure auf dem Wege über die Lithiumsalze[37]) in 50%igem Alkohol.

Die Gesamtfettsäuren eines Kalkuttaleinöls wurden in der gleichen Menge Pentan gelöst und bei —18° von den gesättigten Anteilen weitgehend befreit. Die nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels erhaltenen flüssigen Säuren (J.-Z. 203,5; Rh.-Z. 128,2) wurden in der 2½fachen Menge absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Lithiumhydroxyd, gelöst in so viel Wasser, daß die Lösung am Schluß in bezug auf Alkohol 50%ig ist, neutralisiert. Nach 12stündigem Stehen im gut verschlossenen Kolben bei 0° nutschte man von den ausgeschiedenen Lithiumsalzen ab und schied aus der Mutterlauge die freien Säuren ab. Die so gewonnenen Säuren (J.-Z. 226,5; Rh.-Z. 138,0), die bereits weitgehend von Ölsäure frei sind, wurden erneut in die Lithiumsalze übergeführt und diesmal durch jeweils 6—12stündiges Stehen bei + 10°, + 5° und —10° der fraktionierten Kristallisation unterworfen. Die bei — 10° noch ausgeschiedenen Lithiumsalze wurden unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln in die freien Säuren zurückverwandelt.

Das so gewonnene Gemisch von Linolsäure und Linolensäure, dem nur noch sehr wenig Ölsäure beigemischt sein konnte, zeigte die Jodzahl 235 und die Rhodanzahl 146.

Aus d. J.-Z. berechn. sich 58,2% Linolensäure u. 41,8% Linolsäure
„ „ Rh.-Z. „ „ 60,3% „ „ 39,7% „

Wenn auch noch ein Unterschied von etwa 2%, der auf einen kleinen Gehalt an Ölsäure oder auf geringfügige Veränderung der Säuren bei den Manipulationen der allerdings so weit als möglich im Wasserstoffstrom ausgeführten Lithiumsalztrennung zurückzuführen ist, vorhanden ist, so glauben wir doch damit die Tatsache, daß das Rhodan an zwei der drei Doppelbindungen der Linolensäure sich anlagert, gestützt zu haben. Wir werden versuchen, auf anderen Wegen reine Linolensäure bzw. ihre Ester zu erhalten, um noch mit diesen den Beweis führen zu können.

Auf Grund dieser Ergebnisse legen wir bei Leinölanalysen der Linolensäure eine Rhodanzahl von 182,46 zugrunde. Dies dürfte auch in anderer Beziehung von einiger Bedeutung sein. So wird man in Zukunft in Fällen, in denen die Rhodanzahl eines Gemisches der freien flüssigen Säuren über 90 hinausgeht, Linolensäure annehmen dürfen, da Ölsäure und Linolsäure maximal die Rhodanzahl 90 ergeben. Die weitere Untersuchung der Rhodanometrie der Linolensäuren, beispielsweise unter Heranziehung der von Heiduschka[38]) im Samen von Oenothera biennis beobachteten γ-Linolensäure, ist für die allgemeine Anwendung der Rhodanometrie der linolensäurehaltigen Fette erwünscht.

Ermittlung der Zusammensetzung von Leinölen.

Wir schlagen auf Grund der geschilderten Untersuchungen folgende Art der Analyse von Leinölen vor:

Das zu prüfende Öl wird unter Ausschluß von Sauerstoff verseift. Nach Entfernung des Unverseifbaren werden die Fettsäuren in Freiheit gesetzt und ihre Lösung wird gut getrocknet. Wir nehmen in jüngster Zeit gern Pentan als Lösungsmittel, da es leicht zu entfernen ist, und trocknen vorher mit frisch geglühtem Natriumsulfat. Nun wird die Jodzahl der Gesamtfettsäuren bestimmt, und zwar nach der im hiesigen Laboratorium in vielen hundert Fällen bewährten bromometrischen Methode, wobei wir einen reichlichen Überschuß von Bromlösung (100 bis 200%), eine Probe 2 Std., eine zweite 24 Std. stehen lassen. Wenn eine Beschleunigung der Versuche gewünscht wird, kann man das Reaktionsgefäß etwa 20 Min. in Wasser von 40 bis 50° einstellen. Daneben bestimmen wir die Rhodanzahl, und zwar unter Verzicht auf ein Lösungsmittel, indem wir die abgewogene Menge der Fettsäuren (0,1 bis 0,2 g) mit einem starken Überschuß der Eisessig-Rhodan-Lösung versetzen. Bei linolensäurehaltigen Fetten empfehlen wir einen kräftigen Überschuß (etwa 200%) oder die Benutzung einer Rhodanlösung, die etwas stärker als $n/_{10}$ ist (etwa $n/_{7,5}$). Nach 24 Stunden wird in der üblichen Weise zurücktitriert.

Nun folgt die Bestimmung des Prozentgehaltes der gesättigten Säuren, und zwar am besten nach der Bertramschen Methode. Will man die Bleisalz-Alkohol-Methode benutzen (die wir für weniger genau halten), so ist es nicht nötig, die festen Säuren zu isolieren, sondern man errechnet aus der inneren Jodzahl den

[36]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 187 [1926].

[37]) Moore, Journ. Soc. chem. Ind. 38, 320 [1919].

[38]) Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 257, 33 [1919]; siehe auch Eibner, Widenmayer u. Schild, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 312 [1927].

[39]) 1. Mitt.

Prozentgehalt der gesättigten Anteile. Nachdem, sei es nach Bertram, sei es in der letztgenannten Weise. der Prozentgehalt der gesättigten Bestandteile bestimmt ist, errechnet man unter Benutzung der oben erhaltenen Jodzahl und Rhodanzahl der Gesamtfettsäuren die Prozentgehalte der Bestandteile nach folgender Gleichung:

$$G + O + L + Le = 100$$

$$O + 2L + 3Le = \frac{100}{90{,}6} \text{ J.-Z.}$$

$$O + L + 2Le = \frac{100}{90{,}6} \text{ Rh.-Z.}$$

$$O = (100-G) - 1{,}104 \text{ (J.-Z.} - \text{Rh.-Z.)}$$
$$L = (100-G) - 1{,}104 \text{ (2 Rh.-Z.} - \text{J.-Z.)}$$
$$Le = -(100-G) + 1{,}104 \text{ Rh.-Z.}$$

Bei dieser Berechnung sind abgerundete Zahlen für die Jodzahlen zugrunde gelegt; unter Benutzung der exakten Werte ergeben sich folgende Gleichungen für die einzelnen Säuren:

$$G + O + L + Le = 100$$
$$89{,}93\ O + 181{,}14\ L + 273{,}70\ Le = 100 \text{ J.-Z.}$$
$$89{,}93\ O + 90{,}57\ L + 182{,}46\ Le = 100 \text{ Rh.-Z.}$$

$$O = \frac{1}{8322}\left\{- 9317 \text{ J.-Z.} + 9122 \text{ Rh.-Z.} + 8321\ (100-G)\right\}$$

$$L = \frac{1}{8322}\left\{+ 9253 \text{ J.-Z.} - 129 \text{ Rh.-Z.} - 91{,}24\ (100-G)\right\}$$

$$Le = \frac{1}{8322}\left\{- 64 \text{ J.-Z.} + 8993 \text{ Rh.-Z.} - 90{,}57\ (100-G)\right\}$$

Auf die Benutzung der exakten Gleichungen kann verzichtet werden, da der bei Anwendung der vorherstehenden Näherungsgleichungen auftretende Fehler nicht größer ist als der mittlere Fehler der Jodzahl- und Rhodanzahlbestimmung.

In der Regel wird für praktische Zwecke, nachdem man das Unverseifbare bestimmt hat, das so gewonnene Bild über die Menge der Fettsäuren des Leinöls genügen. Es läßt sich aber unter Berücksichtigung des Glycerinrestes und des Unverseifbaren die Zusammensetzung des ursprünglichen Leinöls unschwer errechnen. Für die Trockenfähigkeit eines Leinöls spielt natürlich auch die Art der Anordnung der ungesättigten Säuren innerhalb des Glyceridmoleküls, wie Eibner mit Recht betont, eine wichtige Rolle.

Wir geben zum Schluß eine Übersicht unserer auf diesem Wege erhaltenen Analysen und stellen die neueren Ergebnisse anderer Forscher daneben.

Tabelle 6.

Art des Leinöls	S. Coffey	Eibner u. Mitarbeiter		Rhodanometrisch ermittelte Werte	
	—	Holland	Kalkutta	La Plata[40])	Kalkutta
	%	%	%	%	%
Gesättigte Säuren + Unvers.	8,1	9,3	9,3	8,6	10,8
Ölsäure	5,0	4,5	17,6	7,6	11,9
Linolsäure	48,5	58,8	21,7	44,6	?2,6
Linolensäure	34,1	22,8	46,5	34,7	40,2
Glycerinrest.	4,3	4,1	4,2	4,5	4,5

Nachdem so in verhältnismäßig einfacher Weise die Zusammensetzung des Leinöles zu bestimmen ist, wird es von Interesse sein, auch die Veränderungen desselben unter verschiedenen Einflüssen (z. B. bei der Firnisbereitung oder bei der Härtung) zu studieren.

Anhang.

Wir fassen nachstehend die bei Auswertung der Rhodanzahl gebrauchten Gleichungen unter Hinzufügung früherer Ergebnisse zusammen. Diese Zusammenstellung dürfte in der praktischen Fettanalyse willkommen sein.

1. Die gesättigten Anteile eines Gemisches von Ölsäure, Linolsäure und gesättigten Säuren errechnen sich unter alleiniger Anwendung der Rhodanzahl aus folgender Näherungsgleichung:

   $$G = 100 - 1{,}108 \text{ Rh.-Z.}$$

   An Stelle der Ölsäure können andere einfach ungesättigte Säuren treten, deren Jodzahl gleich ihrer Rhodanzahl ist (Elaidinsäure, Erucasäure, Rizinolsäure, Petroselinsäure, bestimmte isomere Ölsäuren in Hartfetten[41]).
2. Die Bestandteile von Gemischen gemäß 1. berechnen sich aus Jodzahl und Rhodanzahl nach folgenden Gleichungen:

   $$O = 1{,}112 \text{ (2 Rh.-Z.} - \text{J.-Z.)}$$
   $$L = 1{,}104 \text{ (J.-Z.} - \text{Rh.-Z.)}$$
   $$G = 100 - 1{,}120 \text{ Rh.-Z.} + 0{,}008 \text{ J.-Z.}$$
3. Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure berechnen sich im Gemisch mit den auf präparativem Wege für sich bestimmten gesättigten Anteilen mit Hilfe der Jodzahl und Rhodanzahl nach den Gleichungen:

   $$O = (100-G) - 1{,}104 \text{ (J.-Z.} - \text{Rh.-Z.)}$$
   $$L = (100-G) - 1{,}104 \text{ (2 Rh.-Z.} - \text{J.-Z.)}$$
   $$Le = -(100-G) + 1{,}104 \text{ Rh.-Z.}$$

[A. 195.]

[40]) Nach Versuchen von Cand. chem. Walther am hiesigen Institut. [41]) 6. Mitt.

Bemerkungen zu den Arbeiten von H. Staudinger.

Von Kurt H. Meyer, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 1. Dezember 1928.)

Zu den beiden vorstehenden Arbeiten habe ich folgendes zu bemerken: Mark und ich stimmen mit Herrn Staudinger darin überein, daß wir keine kleinen Einheiten[1]) (durch Hauptvalenzen zusammengehaltene Gruppen von wenig Atomen) als Bausteine der hochpolymeren Naturprodukte annehmen. Wir gehen hierin nicht nur mit Staudinger, sondern mit der ganzen früheren in der organischen Chemie herrschenden und von E. Fischer besonders vertretenen Richtung einig[2]). Staudinger kommt zu seiner Ansicht über Cellulose, Kautschuk und andere hochpolymere Substanzen im wesentlichen aus Analogieschlüssen von synthetisch gewonnenen organischen Verbindungen, wie sie in überzeugender Weise schon E. Fischer beim Vergleich der synthetischen Polypeptide mit den Eiweißkörpern gezogen hat. Dagegen stützen wir uns auf Untersuchungen an den betreffenden Objekten selbst. Wir haben in unserer ersten Arbeit über die Cellulose dementsprechend neben einer Anzahl anderer Arbeiten auch die Untersuchungen von Staudinger zitiert und über sie gesagt[3]): „Endlich hat Staudinger, von seinen schönen Untersuchungen über Polyoxymethylene auf die Cellulose rückschließend, von langen Ketten gesprochen, ohne über die Art der Verknüpfung und über ihre Dimensionen genauere Aussagen zu machen, und diese Fäden mit dem „Molekül der Cellulose" identifiziert."

Hingegen stimmen wir mit Staudinger nicht überein in der Auffassung über den Bau des in Lösung osmotisch wirksamen Teilchens. Während Staudinger annimmt, daß es mit den langen Molekülen (also mit den Hauptvalenzketten) unter allen Umständen übereinstimmt („Eukolloide"),

[1]) Nach Weißenberg „Mikrobausteine".

[2]) Wir haben daher auch in unseren Arbeiten nicht so sehr die qualitative Beweisführung für Ketten als ihre quantitative Beschreibung: Länge, gegenseitiger Abstand, gegenseitige Lage usw., besonders betont.

[3]) An dieser Stelle sind die wichtigsten Arbeiten Staudingers hierüber auch zitiert. Ebenso wurde in zwei weiteren Veröffentlichungen über den Kautschuk auf die Poly-oxy-methylen-Arbeiten von Staudinger sowohl im Text als auch in Fußnoten ausführlich hingewiesen; von einem Verschweigen seiner Arbeiten kann daher gar keine Rede sein (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61 1942 [1928]; Kolloid-Ztschr. 46, 17 [1928]; Naturwiss. 16, 898 [1928]). In der referierenden Abhandlung in dieser Zeitschrift war es nicht angängig, die ganze Literatur über den Bau der Cellulose, des Eiweiß, des Kautschuks, geschweige denn die über synthetische Hochpolymere wieder aufzuzählen.

sind wir der Meinung, daß in den Dispersionen der hochmolekularen Substanzen Gruppen oder Bündel von solchen Ketten vorhanden sind. Man hat viele Anzeichen dafür, daß diese Gruppen keine einheitliche Größe besitzen, sondern daß meist ein Aggregationsgleichgewicht vorliegt, so daß Micelle von verschiedener Größe bis herab zu den isolierten Hauptvalenzketten auftreten können. Was man durch osmotische Messungen bestimmen kann, ist aber nicht ohne weiteres als freie Hauptvalenzkette, sondern als ein mehr oder weniger kompliziertes Gemisch aggregierter Fäden anzusprechen. Durch diese Anschauung ist gleichzeitig einer der wichtigsten Punkte in der Beweisfuhrung Staudingers über die Struktur seiner synthetischen, hochmolekularen Verbindungen in Frage gestellt: seine an polymeren Produkten ermittelten „Molekulargewichte" sind möglicherweise um ein Mehrfaches zu hoch.

Staudinger nimmt an, daß Assoziation zu Molekülgruppen oder Micellen nur bei Seifen bekannt sei, die durch ihren Salzcharakter eine Sonderstellung einnehmen. Wir möchten darauf hinweisen, daß sie bei allen höhermolekularen Verbindungen (Tannin in Wasser, substantiven Farbstoffen, höheren Kohlenwasserstoffen und Fettsäuren in Phenol, mittleren Fettsäuren in Wasser) nachzuweisen ist. Das Vorliegen von Micellen in Cellulose und anderen organisierten Körpern ist durch verschiedene Methoden — Stäbchendoppelbrechung, Acimuteffekt, Röntgenanalyse — sichergestellt; daß sie in den Dispersionen weitgehend erhalten bleiben können, zeigen Diffusionsmessungen. Wenn Staudinger seinen Eukolloiden, z. B. Kautschuk, die Micellnatur abspricht und bei ihnen das osmotisch wirksame Teilchen dem „Molekül" (Hauptvalenzkette) gleichsetzt, so räumt er diesen Substanzen eine durch nichts begründete Sonderstellung ein und zerreißt nicht nur den Zusammenhang mit der Kolloidchemie, sondern auch den Zusammenhang mit den niedriger molekularen Verbindungen.

Wir bemerken noch, daß Polanyi[4]) und Herzog[5]) bereits lange vor Staudinger klar ausgesprochen haben, daß ein kleiner Elementarkörper mit langen durch chemische Valenzen gebundenen Ketten vereinbar ist, und daß ebenfalls bereits vorher K. Weißenberg in ausführlichen systematischen Arbeiten die Möglichkeiten solcher Fälle ganz erschöpfend abgehandelt hat. Die auf Veranlassung von Staudinger durchgeführten Röntgenuntersuchungen haben für diese Fälle wohl außerordentlich interessantes, experimentelles Material erbracht, ihre prinzipielle Möglichkeit war aber schon vorher erkannt und in völliger Klarheit ausgesprochen worden.

Wir möchten diese Gelegenheit benutzen, um festzustellen, daß R. O. Herzog[6]) seine von mir zitierte Äußerung über die kleinen Struktureinheiten später selbst als zu scharf empfunden hat. Er hat bald darauf seine Meinung dahin präzisiert, daß eine Entscheidung, ob die Hauptvalenzen in diesen Fällen über den Elementarkörper tatsächlich hinausgreifen oder nicht, auf Basis des damals vorliegenden Materials noch nicht möglich sei. In dieser Beurteilung der Sachlage stimmen wir mit Herrn Herzog völlig überein.

Schlußwort.

Von H. Staudinger.

Die Bemerkungen von K. H. Meyer zeigen, daß eine Reihe Mißverständnisse bestehen, die hiermit aufgeklärt werden sollen.

1. Es wurde von mir nicht behauptet, daß K. H. Meyer meine Arbeiten verschweigt, wie aus der Fußnote 3 seiner Entgegnung hervorgehen könnte, sondern ich habe im Gegenteil angenommen, daß er sie als bekannt voraussetzt, und habe meiner Freude darüber Ausdruck gegeben, daß er sich so weitgehend den von mir in Düsseldorf vorgetragenen und in vielen Arbeiten niedergelegten Ansichten anschließt.

2. Durch die Untersuchungen an synthetischem Material, bei den Poly-oxymethylenen und den Poly-styrolen, wurde nämlich zum ersten Male der Bau hochpolymerer Verbindungen widerspruchsfrei aufgeklärt, und zwar dadurch, daß es hier gelang, Reihen von polymer-homologen Verbindungen aufzufinden und so den Übergang von den niedermolekularen zu den hochmolekularen zu verfolgen und auf diese Art das Bauprinzip letzterer festzustellen. Darauf beruht die Bedeutung dieser Untersuchungen an synthetischem Material.

3. Dadurch wurden zum ersten Male die Anschauungen der älteren organischen Chemie experimentell sichergestellt; ich habe in meinen Arbeiten immer betont, daß ich mich diesen Anschauungen anschließe. Nur war die Konstitutionsaufklärung bei den Naturprodukten bisher nicht einwandfrei durchzuführen. Deshalb konnten auch die schwerwiegenden Einwände von Karrer, Heß, Bergmann und Pummerer gegen die alten Anschauungen solch weitgehende Zustimmung finden.

4. Von einem widerspruchsfreien Beweis für den hochmolekularen Bau der Cellulose und anderer Polysaccharide kann erst die Rede sein, wenn die Beobachtungen von Heß[1]) und vor allem die auffallenden Ergebnisse Bergmanns widerspruchsfrei erklärt sind. Dieser Nachweis ist bis jetzt noch nicht geführt, und darum ist gerade hier der Analogieschluß zu den Poly-oxymethylenen von besonderer Bedeutung.

5. Röntgenometrische Untersuchungen allein können keinen endgültigen Entscheid geben. Die Möglichkeiten eines hochmolekularen Baues der kristallisierten Naturprodukte sind außer von Herzog und Weißenberg auch von J. Katz erörtert worden, ohne daß Klarheit darüber gewonnen wurde.

Durch die Untersuchungen bei den Poly-oxymethylenen wurde zum ersten Male bewiesen, daß große Moleküle ein Kristallgitter aufbauen können. Diese Erfahrungen sind von K. H. Meyer und H. Mark auf den Bau der Cellulose übertragen worden.

6. Assoziationserscheinungen bei Makromolekülen habe ich nicht etwa geleugnet. Ich führe z. B. folgende Stelle an: „Bei den Makromolekülen, wie wir sie beim Kautschuk annehmen müssen, treten wohl die Assoziationserscheinungen besonders stark hervor, und es ist zu prüfen, wie weit auch diese die physikalischen Eigenschaften und die Kolloidnatur (der Hochpolymeren) bedingen[2])." Dagegen habe ich darauf hingewiesen, daß die Micellen von Seifen ein anderes Bauprinzip haben, da sie aus heteropolaren Substanzen aufgebaut werden, während die Kautschukmoleküle homöopolar sind.

7. Die zwischenmolekularen Kräfte und damit die Neigung zu Assoziationen nehmen mit wachsender Molekülgröße zu, wie das Studium der Eigenschaften polymer-homologer Verbindungen zeigte. Nur nehme ich zum Unterschied von K. H. Meyer an, daß Einzelmoleküle die primären Kolloidteilchen der eukolloiden Substanzen darstellen.

8. Das Durchschnittsmolekulargewicht ist nach meinen Arbeiten bei den Kautschukmolekülen viel größer, als es K. H. Meyer annimmt. In den Hauptvalenzketten sind nicht 50—100 Isoprene gebunden, sondern in der Größenordnung etwa 1000. Denn Substanzen, die ein Durchschnittsmolekulargewicht von 5000—10 000 haben, zeigen hemikolloiden Charakter, während Kautschuk ein Eukolloid ist.

In der Größe der Hauptvalenzketten, die ich als Moleküle bezeichne, bestehen also bemerkenswerte Differenzen, auf die in einer an anderer Stelle erscheinenden Arbeit eingegangen wird.

Zu „Die chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen[3])".

Von Dr. St. Reiner, Duisburg.

Die Arbeit von P. Günther über die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf chemische Systeme möchte ich an Hand meiner vor Jahren durchgeführten Versuche[4]) mit nachstehendem Beitrag ergänzen. Gelegentlich meiner Arbeiten über den Basenaustausch von kristallisierten Zeolithen gegen neutrale Salzlösungen habe ich untersucht, ob Röntgenlicht einen Einfluß auf den Ablauf der Austauschreaktion der Zeolithe hat.

[4]) Naturwiss. 9, 288 [1921].

[5]) Ztschr. angew. Chem. 34, 385 [1921].

[6]) Ich verdanke Herrn R. O. Herzog den freundlichen Hinweis auf die letzte Anmerkung in der Arbeit in der Kolloid-Ztschr. 37, 24, Anmerkung 13 [1924].

[1]) Speziell dessen Molekulargewichtsbestimmungen von Cellulosederivaten.

[2]) Kautschuk 1927, 64.

[3]) Ztschr. angew. Chem. 41, 1357 [1928].

[4]) Zement 13, 525—527 u. 539—543 [1924].

diese mit steigender Kettenlänge zunehmen, wird die Löslichkeit und die Flüchtigkeit verringert. Infolge dieser Gitterkräfte können große Moleküle in kristallisiertem Zustand existieren, während sie im gelösten Zustand sehr unstabil sind, wie es bei den Polyoxymethylenen der Fall ist.

Bei genügender Kettenlänge werden die Gitterkräfte so groß, daß sie durch das Lösungsmittel nicht mehr überwunden werden können. Bei manchen Verbindungen, wie z. B. bei Cellulosederivaten, kann das Lösungsmittel zwischen die Moleküle eindringen und so Quellungen verursachen[17]).

Bei amorphen Substanzen sind die langen Moleküle ungeordnet; sie können durch starken Zug parallel gelagert werden, so daß mehr oder weniger vollständige Kristallisation eintritt. Da man amorphe Substanzen als eine Flüssigkeit von sehr hoher Viscosität ansehen kann, so wird man hier die zwischenmolekularen Kräfte, die den Zusammenhang der Moleküle bewirken, als van der Waalsche Kräfte bezeichnen; sie sind bei langen Molekülen besonders stark und sind für die Eigenschaften der Harze wichtig, denn mit zunehmender Molekullänge werden diese zäher und unlöslicher. Auch bei diesen amorphen Substanzen tritt Quellung statt normaler Lösung ein, wenn die zwischenmolekularen Kräfte so groß sind, daß sie durch das Lösungsmittel nicht mehr überwunden werden.

Ob aus einer Lösung, die große Moleküle enthält, sich Kristallite bilden oder eine amorphe Substanz, hängt von der Größe der Kristallgitterkräfte und dem Bau der Moleküle ab[18]).

Ein Gemisch hochmolekularer Paraffine ist, wie J. Hengstenberg zeigte[19]), auch nach dem Umlösen aus Lösungsmitteln kristallisiert. Hier erfolgt der Aufbau eines Gitters infolge der symmetrischen Anordnung der Atome im Molekül leicht. Polystyrol und Hydrokautschuk, die unsymmetrischer als die Paraffine gebaut sind, scheiden sich dagegen aus der Lösung amorph aus.

VI. Kristallite, Micellen, Micellarkräfte.

Nägeli hat bekanntlich schon vor 50 Jahren in der Erkenntnis des kristallisierten Aufbaues der Cellulose den Namen Micellen eingeführt und damit die Kristallite bezeichnet, die eine Faser aufbauen. Er meinte dabei, daß die Micellen untereinander einen weniger festen Zusammenhang haben als die Moleküle in der Micelle; so sei es begreiflich, daß die Lösungsursachen schon mächtig genug sein könnten, um eine Micelle von einem Körper loszutrennen, während sie viel zu schwach sind, um die Micelle in Moleküle zu zerlegen und eine molekulare Lösung herzustellen. Er nimmt also mit andern Worten zwei Arten von Kräften an: die zwischenmolekularen Kräfte, die die Moleküle in der Micelle, dem Kristallit, zusammenhalten, und endlich weitere Kräfte, die aus der Micelle den strukturierten (organisierten) Stoff aufbauen. Für letztere hätte ein besonderer Ausdruck, Micellarkräfte, eine Berechtigung.

In der Kolloidchemie entsteht aber eine große Verwirrung dadurch, daß später die Bezeichnung Micelle für Kolloidteilchen gebraucht wird[20]), die, wie die Seifen, durch Assoziation von Molekülen entstehen. Elektrische Ladungen sind für sie charakteristisch und für den Zusammenhalt der Micelle wichtig. Da hier nicht nur van der Waalsche Kräfte bei der Bildung von Kolloidteilchen tätig sind, sondern auch vor allem die starken Kräfte elektrisch geladener Ionen, so hätte auch hier wieder der besondere Ausdruck Micellarkräfte Berechtigung, denn damit würde die Summe dieser Kräfte umfaßt; — er hätte aber eine ganz andere Bedeutung als der frühere.

Heute werden von K. H. Meyer die Kolloidteilchen von organischen homöopolaren Verbindungen — die Kautschukteilchen, die Celluloseacetatteilchen — mit den Micellen Nägelis identifiziert. Solche Micellen sollen die Teilchen sein, die in Lösung auftreten und den kolloiden Charakter bedingen. Viscositätsänderungen müssen demnach auf Desaggregierung solcher Micellen zurückgeführt werden, also auf eine Zerlegung größerer Micellen in kleinere. Nach K. H. Meyer sollen die Micellen dadurch entstehen, daß Hauptvalenzketten durch Micellarkräfte zusammengehalten werden. Er sieht darin das Wesen der hochmolekularen Stoffe. Man könnte daran denken, die ungesättigten Endvalenzen solcher Hauptvalenzketten für das Auftreten besonderer Kräfte — der Micellarkräfte in dritter Bedeutung — verantwortlich zu machen. Da K. H. Meyer sich nicht darüber ausspricht, da weiter das Auftreten solcher ungesättigter Endvalenzen nach meinen früheren Arbeiten unwahrscheinlich ist, so ist in der ausgesprochenen Form der Begriff Micelle und die Annahme besonderer Micellarkräfte für Kolloidteilchen homöopolarer hochmolekularer Substanzen in Lösung unklar.

Sollte K. H. Meyer lediglich die zwischenmolekularen Kräfte unter den Micellarkräften verstehen, so stellt er sich völlig auf meinen Standpunkt. Aber zwischenmolekulare Kräfte sind nur zwischen Molekülen möglich. Er müßte dann den Molekülbegriff akzeptieren.

Betrachtet man nach meiner Auffassung die hochpolymeren Substanzen als aus großen Molekülen zusammengesetzt, so ist der Lösungsvorgang hier ähnlich wie der von niedermolekularen Stoffen, nur daß mit wachsender Kettenlänge stärkere zwischenmolekulare Kräfte überwunden werden müssen. Löst man also eine homöopolare hochmolekulare Substanz, so können, wenn überhaupt Lösung eintritt, Einzelmoleküle herausgelöst werden. Die Kristallite, die Micellen Nägelis, existieren also in Lösung als selbständiges Partikel nicht. Viscositätsveränderungen beim Erhitzen beruhen dann, wie gesagt, auf dem Verkracken langer Moleküle und nicht auf einer Zerlegung von Micellen, denn dann müßte der Vorgang, wie bei den Seifen, reversibel sein.

Für diese Auffassung sprechen die Beobachtungen von Katz bei der Quellung[21]). Gerade die neuesten Arbeiten dieses Forschers geben eine weitere wichtige Bestätigung, wonach die dünnste Schicht von hochmolekularen Stoffen auf der Oberfläche einer Flüssigkeit mono- resp. dimolekular ist. Katz folgerte daraus, daß die Micelle draht- oder bandförmig ist[22]). Ich nehme ersteres an. Es befinden sich also hier Fadenmoleküle an der Flüssigkeitsoberfläche.

VII. Modelle.

Um meine Anschauungen über den Aufbau hochpolymerer Stoffe aus großen Molekülen zu erläutern, wurden diese durch lange Stäbe dargestellt und solche

[17]) Vgl. J. R. Katz, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Jahrgang 1926 und 1927.

[18]) Weiter auch von der Häufungsgeschwindigkeit und der Ordnungsgeschwindigkeit, vgl. F. Haber, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1717 [1922].

[19]) J. Hengstenberg, Ztschr. Krystallogr. Mineral. Bd. 67, S. 583.

[20]) Vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Auflage, S. 170.

[21]) Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 3 u. 4. Kolloidchem. Beih. 9, 1.

[22]) Naturwiss. 1928, 592.

Bücherzettel

An die Buchhandlung

Künstliche organische Pigmentfarben und ihre Anwendungsgebiete. Von Dr. C. A. Curtis. VII, 226 Seiten. 1929.
RM 22.50; gebunden RM 24.—

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung. **I. Die Herstellung von Pigmentfarben.** A. Die Herstellung von organischen Pigmentfarben. 1. Substrate. 2. Farblackbildner. 3. Farbstoffe. a) Lösliche Farbstoffe. b) Unlösliche oder schwer lösliche Farbstoffe. c) Durch Kuppeln erzeugte Pigmentfarben. d) Farbstoffe zur Herstellung von Mischfarblacken. B. Anorganische Pigmentfarben. **II. Die Anwendungsgebiete der Pigmentfarben.** A. Trockenfarben. Kalkfarben. — Wasserglas als Bindemittel. — Leim- und Wasserfarben. — Kaseinfarben. — Temperafarben. — Öl- und Lackfarben. — Normalfarben. B. Teigfarben. 1. Buntpapierfabrikation. 2. Tapetenfabrikation. C. Öl- und Lackfarben. 1. Terpentin- und Benzinlacke. 2. Spritlacke. 3. Esterlacke. 4. Wasserlacke. 5. Firnisse. 6. Kunstharze. 7. Graphische Farben. 8. Linoleum. 9. Linkrusta. 10. Siegellacke. 11. Künstlerfarben. **III. Die neuere Patentliteratur über organische Pigmentfarben. IV. Theoretische Betrachtungen.** 1. Farbton und Konstitution. 2. Die Lichtechtheit. 3. Die Wasserechtheit. 4. Die Öl- und Spritechtheit. 5. Die Kalkechtheit. 6. Die Hitzebeständigkeit. 7. Deckkraft und Transparenz. **V. Analytisches. VI. Tabelle der in der Pigmentfarbenindustrie verwendeten Teerfarbstoffe.** Schlußwort. — Patentverzeichnis. — Sachverzeichnis.

Die Mercerisierungsverfahren. Von Oberregierungsrat Dr. Erwin Sedlaczek. VII, 269 Seiten. 1928. Gebunden RM 18.—

Ein ausführlicher Prospekt steht auf Wunsch zur Verfügung.

Die Herstellung und Verarbeitung der Viskose unter besonderer Berücksichtigung der Kunstseidenfabrikation. Von Ing.-Chemiker Johann Eggert. Mit 13 Textabbildungen. V, 92 Seiten. 1926. RM 6.60

Kenntnis der Wasch-, Bleich- und Appreturmittel. Ein Lehr- und Hilfsbuch für technische Lehranstalten und die Praxis von Ing.-Chemiker Heinrich Walland, Professor an der Technisch-Gewerblichen Bundeslehranstalt, Wien I. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 59 Textabbildungen. X, 337 Seiten. 1925. Gebunden RM 16.50

Die Naphthensäuren. Von Dr. J. Budowski. Mit 5 Abbildungen. VI, 116 Seiten. 1922. RM 4.—

Analyse der Fette und Wachse sowie der Erzeugnisse der Fettindustrie. Von Dr. Adolf Grün, Grenzach.

Erster Band: Methoden. Mit 77 Abbildungen. XII, 575 Seiten. 1925. Gebunden RM 36.—

Zweiter Band: Beschreibung der einzelnen Fett- und Wachsarten. In Vorbereitung

---

Die Schmiermittel, ihre Art, Prüfung und Verwendung. Ein Leitfaden für den Betriebsmann. Von Dr. Richard Ascher. Mit 17 Textabbildungen. VIII, 247 Seiten. 1922. Gebunden RM 8.-

956. 12. 28. 300.

Modelle bei Vorträgen benutzt[23]). Ein einzelner dünner Stab ist, wie ein langes Molekül, sehr zerbrechlich. Bei Zusammenfassung vieler Stäbe in Bündel werden dieselben widerstandsfähiger. Im gelösten Zustand werden die Moleküle durch einen Haufen ungeordneter Stäbe dargestellt (Abb. 1). Wie letztere, sind auch die Moleküle hier leicht zerbrechlich, sie werden bei Temperaturerhöhung zersetzt, verkrackt. Ein Bündel von Stäben entspricht den Molekülen im Kristall bzw. Kristallit — letzteres, wenn die Stäbe ungleich lang sind (Abb. 2). Hier sind die langen Moleküle infolge der molekularen Gitterkräfte zwischen ihnen beständig.

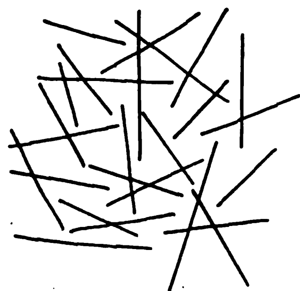


Abb. 1. Makromoleküle in Lösung[23a]).

Ein kristallisiertes Polyoxymethylendiacetat, das aus einheitlichen Molekülen besteht, wird dabei durch Abb. 3 und 4 wiedergegeben:

Aus der Darstellung in Abb. 3 und 4 ist ersichtlich, daß solche Stoffe in Blättchen kristallisieren.

J. Hengstenberg[24a]) ist der Ansicht, daß ein Gemisch von Polyoxymethylendiacetaten derart kristallisiert, daß nur gleich lange Moleküle sich zu einem Kristall zusammen lagern können, daß also im Gemisch Kristalle verschiedener Länge vorliegen. Dieses ist für Gemische von niedermolekularen Polyoxymethylendiacetaten wahrscheinlich. Bei hochmolekularen Polyoxymethylendiacetaten kann unserer Anschauung nach eine Kristallisation lediglich durch Parallellagerung der Moleküle erfolgen, und es bilden sich Bündel von Makromolekülen und nicht Kristalle aus Molekülen gleicher Länge (vgl. Abb. 2).

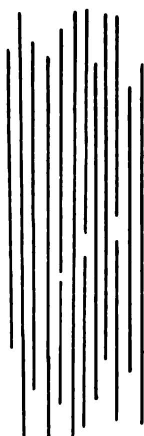


Abb. 2. Makromoleküle im Kristall[23a]). (Makromolekülgitter)

Auf Grund dieser Vorstellung über den Aufbau von Kristallen bzw. Kristalliten aus großen Molekülen wurde dann mit R. Signer gelegentlich der Untersuchung über die Polyoxymethylenfaser ein Modell für die Cellulosefaser entworfen[24]):

Hier läßt sich nicht beweisen, ob Kristalle oder Kristallite die Faser aufbauen, also ob die Moleküle gleiche Kettenlänge haben oder nicht. Weiter läßt sich auch darüber nichts aussagen, ob besondere Kräfte ihren Zusammenhalt in der Faser bewirken, oder ob eine amorphe Cellulosesubstanz, die einen Teil der Faser ausmacht, als Kittsubstanz dabei eine Rolle spielt[25]).

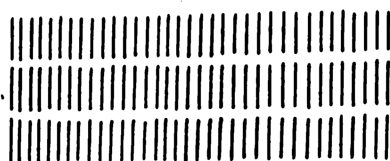


Abb. 3. Teil eines Kristalls des 8 Oxymethylendiacetates[23a]). (Molekülgitter)

An diesem Modell läßt sich der Unterschied zwischen der Auffassung von K. H. Meyer und der unsrigen demonstrieren; ersterer nimmt an, daß die Kristallite als Micellen gelöst werden. Danach muß beim Lösen eine Kittsubstanz zwischen den Micellen entfernt werden[26]). Dagegen nehmen wir an, daß beim Lösen die zwischenmolekularen Kräfte überwunden werden müssen, und so Makromoleküle und nicht Micellen gelöst werden.

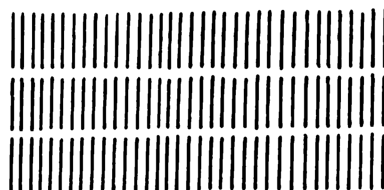


Abb. 4. Teil eines Kristalls des 10 Oxymethylendiacetates[23a]). (Molekülgitter)

Bei Synthesen gelingt es nur unter besonderen Bedingungen, ein Wachstum von Kristalliten resp. Kristallen parallel zur Faserachse zu erreichen. In der Regel werden die Kristallite resp. Kristalle unregelmäßig gelagert, und ein solcher Stoff zeigt nur ein Debye-Scherrer-Diagramm. Dieselben Verhältnisse treffen wir bei der Ausbildung von einfachen Kristallen. Nur unter besonderen Bedingungen entsteht ein einheitlicher großer Kristall. In der Regel erfolgt bei schwer löslichen Stoffen die Bildung eines Kristallpulvers (vgl. z. B. die Kristallisation des SiO_2).

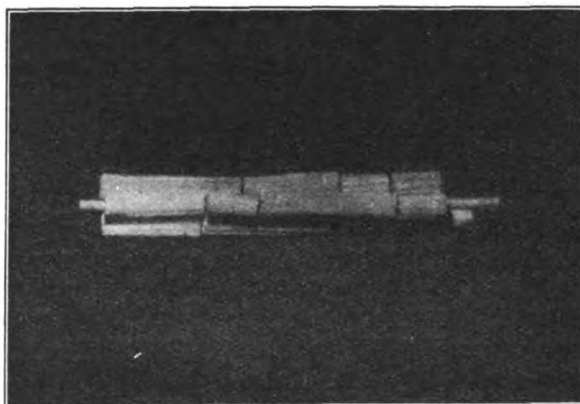


Abb. 5.

VIII. Reaktionen hochmolekularer Stoffe.

Bei hochmolekularen Stoffen finden Umsetzungen in festem Zustand statt, wenn die Gitterkräfte zwischen Molekülen so erheblich sind, daß keine Lösung eintritt. Solche Umsetzungen sind speziell von V. Kohlschütter an anorganischem Material untersucht und von ihm als topochemische Reaktionen bezeichnet worden. Sie sind auch für die Cellulose charakteristisch, dort von Herzog[27]) aufgefunden worden und werden in der Arbeit von K. H. Meyer und Mark eingehend behandelt[28]). Zu ihrer Forschung ist die röntgenometrische Methode der sicherste Weg. Rein chemische Methoden sind hier nicht ausreichend.

[23]) Z. B. in den Elberfelder Farbwerken im Dezember 1927.

[23a]) Die Stäbe in Abb. 1 und 2 müßten im Verhältnis zu denen in Abb. 3 und 4 die 5- bis 10fache Länge haben.

[24]) Dasselbe habe ich im Februar d. J. an H. Mark gelegentlich seines Vortrages in der Freiburger Chemischen Gesellschaft, „Über den Bau der Cellulose", übergeben.

[24a]) J. Hengstenberg, Ann. Physik Chem. 84, 245 [1927].

[25]) R. O. Herzog, Naturwiss. 1924, 955.

[26]) Ein weiterer Vorschlag über den Bau der Faser wird an anderer Stelle publiziert; hier geben wir die Anschauung wieder, wie wir sie in früheren Vorträgen dargelegt haben.

[27]) Ztschr. physikal. Chem. 130, 616 [1927].

[28]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 593 [1928].

Weiter erfolgen auch Reaktionen in gelöstem Zustand, und hier treten die Umsetzungen am einzelnen Molekül, nicht an den Kristalliten auf. Bei diesen Reaktionen ist auffallend, daß mit zunehmender Molekülgröße sehr viele Umsetzungen nicht mehr in der normalen Weise verlaufen, sondern stark verlangsamt werden oder ausbleiben.

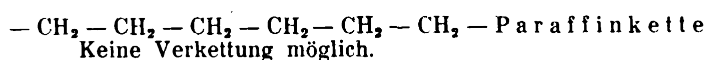
An einem langen Molekül mit vielen reaktionsfähigen Stellen kann es weiter vorkommen, daß Umsetzungen nicht an allen Gruppen erfolgen, sondern nur an einzelnen. Eine Trennung der verschiedenen Reaktionsprodukte ist hier nicht durchführbar, und deshalb ist die Darstellung reiner Substanzen d. h. solcher Substanzen, bei denen eine Umsetzung in einer Richtung verlaufen ist, erschwert[29]).

IX. 1-2-3-dimensionale Makromoleküle.

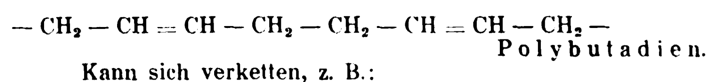
Bei langen Molekülen mit reaktionsfähigen Stellen können Verkettungsreaktionen zwischen den einzelnen Molekülen erfolgen. Dadurch sollten 2-dimensionale Makromoleküle entstehen, wenn die Reaktion nur nach einer Richtung verläuft. Tatsächlich bilden sich aber auf diese Weise wohl immer 3-dimensionale Makromoleküle, da die Verkettung nach verschiedenen Richtungen verlaufen kann. Auf solche Reaktionen ist vielfach das Unlöslichwerden von löslichen hochmolekularen Substanzen bei chemischen Prozessen zurückzuführen[30]). Beim Polyvinylalkohol kann z. B. eine Ätherbildung zwischen den Molekülen erfolgen[30a]); ebenso kennt man unlösliche Cyclokautschuke, und in gleicher Weise sind die unlöslichen Vulkanisate auf eine Anlagerung von Schwefelchlorür an zwei verschiedene Fadenmoleküle zurückzuführen[31]).

Auf der Ausbildung solcher 3-dimensionaler Makromoleküle beruhen die Eigenschaften vieler unlöslicher Kunstharze, z. B. der Bakelite. —

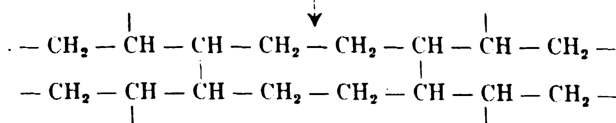
Die Tendenz zur Bildung solcher Verkettungen nimmt bei Kohlenwasserstoffen mit der Zahl der Doppelbindungen zu. Ein hochmolekulares Paraffin ist der Typus eines 1-dimensionalen Moleküls, das mit benachbarten nicht in Reaktion treten kann. Beim Kautschuk ist durch die Doppelbindungen eine Verknüpfung der Makromoleküle möglich. Ein Polyacetylen, wie es bei der Polymerisation des Acetylens entstehen sollte, ist nicht bekannt, sondern geht in das beständige Cupren über vom Typus eines 3-dimensionalen Moleküls. Kohlenstoffketten mit Acetylen- oder Allenbindung sind endlich nicht herstellbar, da sie in das 2-dimensionale Makromolekül, den Graphit, oder in das 3-dimensionale, den amorphen Kohlenstoff, übergehen.

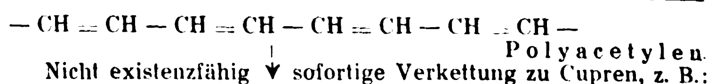


Keine Verkettung möglich.

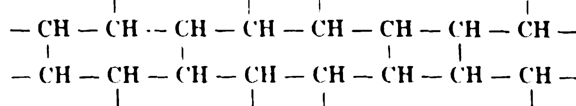


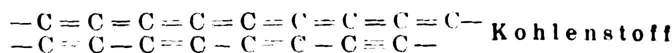
Kann sich verketten, z. B.:





Nicht existenzfähig ↓ sofortige Verkettung zu Cupren, z. B.:





nur als zwei- oder dreidimensionales Makromolekül existenzfähig.

Die Kristallisation wird immer mehr erschwert, wenn bei der Synthese 2- oder 3-dimensionale Moleküle auftreten. Die Siloxene Kautzkys[32]) sind ein Beispiel für ein kristallisiertes 2-dimensionales anorganisches Makromolekül. Diamant ist ein 3-dimensionales Makromolekül[33]).

Bei diesen 2- und 3-dimensionalen Makromolekülen verliert der Molekülbegriff an Bedeutung, da man zur Bestimmung der Größe des Moleküls und seiner Endvalenzen um so weniger Möglichkeiten hat, je komplizierter es gebaut ist. Mit zunehmender Größe treten die Endvalenzen in ihrer Bedeutung gegen die Gesamtausdehnung des Moleküls zurück; sie stellen schließlich Oberflächenwirkungen dar. Bei solchen 2- und 3-dimensionalen Makromolekülen wird man deshalb auch andere Ausdrucksweisen wählen können. — Die Bezeichnung des Diamanten und des Quarzes als eines Kristalls mit normalem Covalenzgitter ist eine treffende Bezeichnung, um denselben von Kristallen mit Molekülgittern und Ionengittern zu unterscheiden. Als 3-dimensionale Makromoleküle wird man diese Stoffe bezeichnen, wenn wir auch hier im Molekül die Summe der durch normale Valenzen gebundenen Atome umfassen wollen.

Zusammenfassung.

Bei der Überprüfung des Aufsatzes K. H. Meyers ergibt sich also, daß er sich in den wesentlichen Punkten den von mir experimentell bewiesenen Anschauungen über die Konstitution der Hochpolymeren anschließt und darin eine erfreuliche Übereinstimmung herrscht. Diese wesentlichen Punkte, die bisher strittig waren, sind folgende:

1. Die Hochpolymeren sind nicht aus kleinen Molekülen mit starken Gitterkräften aufgebaut, sondern die kleinen Moleküle sind mit normalen Covalenzen (Hauptvalenzen) in langen Ketten gebunden.

2. Die charakteristischen Eigenschaften der Hochpolymeren sind durch die Kettenlänge bedingt.

3. In kristallisierten Hochpolymeren sind diese Ketten durch molekulare Gitterkräfte in einem Gitter zusammengehalten.

4. Die röntgenographischen Untersuchungen geben keinen Aufschluß über die Molekülgröße der Hochpolymeren, da sich hier ein Molekül durch mehrere Elementarzellen hindurchzieht.

K. H. Meyer führt diese Ergebnisse nicht als Resultate meiner früheren Arbeiten an. Nachdem ich sie in zahlreichen Publikationen und Vorträgen seit Jahren mitgeteilt und vertreten habe, nehme ich an, daß er dies als bekannt voraussetzt. Trotzdem lasse ich im vorstehenden seiner Zusammenstellung eine zusammenfassende Publikation meiner Arbeiten folgen, denn es ergeben sich in weiteren Konsequenzen eine Reihe wichtiger Differenzpunkte: K. H. Meyer spricht von Micellen und Micellarkräften und sucht damit

[29]) Vgl. H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1782 [1927].

[30]) Auch Alterungserscheinungen dürften wohl damit vielfach im Zusammenhang stehen.

[30a]) Vgl. Diss. W. Starck, Freiburg 1928, S. 19.

[31]) Über die Anlagerung von Schwefelchlorür an Kautschuk vgl. Staudinger u. Fritschi, Helv. chim. Acta 5, 793 [1922]. Ferner K. H. Meyer u. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1939 [1928].

[32]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 147, 81.

[33]) Vgl. H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3028 [1926].

einen Zusammenhang mit den üblichen Vorstellungen der Kolloidchemie herzustellen, der, wie ich im Vorstehenden zeigte, unzutreffend ist; er zerreißt aber dadurch den Zusammenhang mit den einfachen organischen Verbindungen. Ich spreche von großen Molekülen und zwischenmolekularen Kräften und nehme damit an, daß die Hochmolekularen das gleiche Bauprinzip wie die niedermolekularen Stoffe haben. [A. 203.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Die rhodanometrische Bestimmung linolensäurenhaltiger Fette, Analyse des Leinöls.

(Studien auf dem Fettgebiet, 10. Mitteilung.)

Von Professor Dr. H. P. KAUFMANN und Dr. M. KELLER.
Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 20. Oktober 1928.) (Fortsetzung aus Nr. 1, Seite 23.)

Anlagerung des Rhodans an Leinöl und Leinölfettsäuren.

Es war zunächst festzustellen, ob bei Leinöl und dem Gemisch der Leinölfettsäuren die Anlagerung des Rhodans zu einem scharf fixierten Endpunkt der partiellen Addition führt. Dies ist, wie aus den nachstehenden Tabellen 1—3 hervorgeht, in der Tat der Fall.

Die Ausführung der Rhodanzahlbestimmung wurde in der früher beschriebenen Weise durchgeführt. Das Untersuchungsmaterial löste man direkt in der Eisessig-Rhodan-Lösung auf, ließ mit wechselndem Überschuß verschiedene Zeiten stehen und titrierte nach rascher Zugabe von Kaliumjodidlösung (die zweckmäßig in reichlichem Überschuß und etwa 10%ig genommen wird) zurück. Bei Benutzung der vor kurzem beschriebenen neueren Art der Darstellung der Rhodanlösung (Bleirhodanid und Eisessig mit Essigsäureanhydrid entwässert) ergaben sich gegenüber der früher gebrauchten Rhodanlösung (Verwendung von P_2O_5 als Trockenmittel) keine Unterschiede in den gefundenen Rhodanzahlen.

Tabelle 1.
Rhodananlagerung an Leinöl. (Straubinger Saat, J.-Z. 174,0.)

Versuchsdauer	Überschuß an $n/_{10}$-Rhodanlösung		
Std.	100%	200%	300%
8	98,0	105,0	113,2
12	107,0	112,0	114,0
20	113,4	114,2	113,9
24	113,8	114,5	113,6
30	114,0	113,7	114,2

Tabelle 2.
Rhodananlagerung an Leinöl und Leinölfettsäuren.
(Kalkutta, J.-Z. 179,0.)

% Überschuß an	Leinöl		Gesamtfettsäuren	
$^n/_{10}$-Rhodanlösung	18 Std.	24 Std.	18 Std.	24 Std.
100%	109,9	113,3	117,8	119,4
200%	—	113,5	118,4	118,8
300%	113,3	114,5	118,3	118,7

Die Untersuchung von Leinölen verschiedener Herkunft ergab folgendes Bild:

Tabelle 3.
Rhodanzahlen verschiedener Leinöle.

Herkunft	J.-Z.	Rh.-Z.
Leinöl der Harburger Ölwerke, kalt gepreßt .	181,2	117,7
„ „ „ „ warm gepreßt	180,4	115,7
„ „ „ „ extrahiert . .	179,8	118,1
„ La Plata	180,1	116,7
„ Kalkutta, kalt gepreßt	178,7	116,6
„ „ warm gepreßt	177,1	115,7
„ Petersburg	180,2	118,1
„ Straubinger Saat	174,0	114,0
„ La Plata (Saat selbst extrahiert) . .	182,4	111,9
„ Kalkutta	179,0	118,5

Aus obigen Werten ist zu ersehen, daß tatsächlich eine partielle und durch einen scharfen Haltepunkt ausgezeichnete Anlagerung des Rhodans stattfindet. Bei der Prüfung, welche Menge Rhodan auf Kosten der Linolensäure zu verbuchen ist, verfuhren wir zunächst derart, daß wir rechnerisch die verschiedenen Möglichkeiten — Addition des Rhodans an eine, zwei oder drei Doppelbindungen der Linolensäure — zugrunde legten, um dann in späteren Versuchen eine Möglichkeit des experimentellen Beweises anzustreben.

Rechnerische Auswertung der Ergebnisse der Jodzahl- und Rhodanzahlbestimmung.

Leinsaat (La Plata) wurde mit Quarzsand zerrieben und mit Äther extrahiert. Das erhaltene Öl hatte (im Mittel mehrerer Versuche) die Jodzahl 182,4 und die Rhodanzahl 111,9. Es wurde in der üblichen Weise im indifferenten Gasstrom verseift, das Unverseifbare abgetrennt und das Gemisch der erhaltenen Gesamtfettsäure untersucht: J.-Z. 191,2; Rh.-Z. 115,7. Nun trennte man nach der Bleisalz-Alkohol-Methode in der von Twitchell angegebenen Form die festen Säuren ab und stellte die innere Jodzahl der erhaltenen flüssigen Säuren fest: 210,0. Aus der Jodzahl der Gesamtfettsäuren und der inneren Jodzahl berechnet sich die Menge der gesättigten Fettsäuren G nach der Gleichung

$$(100-G): 100 = 191{,}2 : 210{,}0.$$
$$G = 8{,}95.$$

Nun wurde unter der Annahme, daß Linolensäure 1, 2 oder 3 Mol. Rhodan addiert — die Rhodanzahl also 91,23, 182,46 oder 273,70 ist —, die prozentische Zusammensetzung berechnet; bekannt ist, daß Ölsäure und Linolsäure 1 Mol. Rhodan verbrauchen.

Wir bezeichnen, da derartige Berechnungen in der Fettanalyse auf Grund der Rhodanometrie jetzt häufiger in Anwendung gebracht werden, zur übersichtlichen Abkürzung den Prozentgehalt an gesättigten Säuren mit G, den Prozentgehalt an Ölsäure mit O, den an Linolsäure mit L und den Prozentgehalt an Linolensäure mit Le (diese Abkürzung ist im Gebrauch praktischer als die Verwendung von x, y, z).

Tabelle 4.
Berechnung des Prozentgehaltes an Ölsäure (O), Linolsäure (L) und Linolensäure (Le) im Gemisch der Fettsäuren des Leinöls.

a) Angenommen, Linolensäure addiert 1 Mol Rhodan:

$$\text{I. } O + L + Le = 100 - G = 91$$
$$\text{II. } O + 2L + 3Le = \frac{100}{91}\text{ J.-Z.} = 210{,}3$$
$$\text{III. } O + L + Le = \frac{100}{91}\text{ Rh.-Z.} = 127{,}3$$

b) Angenommen, Linolensäure addiert 2 Mol Rhodan:

$$\text{I. } O + L + Le = 91$$
$$\text{II. } O + 2L + 3Le = 210{,}3$$
$$\text{III. } O + L + 2Le = 127{,}3$$
$$O = 8{,}0\,\% \quad L = 46{,}7\,\% \quad Le = 36{,}3\,\%$$

c) Angenommen, Linolensäure addiert 3 Mol Rhodan:

$$\text{I. } O + L + Le = 91$$
$$\text{II. } O + 2L + 3Le = 210{,}3$$
$$\text{III. } O + L + 3Le = 127{,}3$$
$$O = -10{,}2\,\% \quad L = 83{,}0\,\% \quad Le = 18{,}2\,\%.$$

Im Fall a zeigen die Gleichungen I und III für die Summe O + L + Le verschiedene Werte. Die Voraussetzungen können also nicht richtig sein. Auch könnte die Rhodanzahl des Gemisches von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure den Wert 90 nicht übersteigen, wenn letztere nur 1 Mol. Rhodan bindet. Fall c läßt 83% Linolsäure errechnen. Er ist schon deshalb unmöglich, weil die gleichzeitig bestimmte Hexabromidzahl einen Gehalt von 19% α-Linolensäure sicherstellt. Überdies errechnet sich für den Gehalt an Ölsäure in allen Fällen ein negativer Wert, in denen

$$\frac{100}{90}\left(\text{J.-Z.} - \frac{\text{Rh.-Z.}}{2}\right) > 3/2\,(100-G)$$

ist. Bleibt der Fall b übrig.

Wir haben weiterhin rechnerisch untersucht, wie sich eine verschiedene Additionsfähigkeit des Rhodans an α-Linolensäure und Isolinolensäure (i-Le)[33]) auswirkt. Die Menge der α-Linolensäure, die ein festes Hexabromid liefert, ist gegeben durch die Hexabromidzahl, die Menge der Isolinolensäure, die ein flüssiges Hexabromid gibt, ist unbekannt. Es sind folgende neun Kombinationen möglich, von denen 1, 5, 9 schon behandelt sind. Es addieren:

Lfd. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
α-Le.	1	1	1	2	2	2	3	3	3	Mol. Rhodan
i-Le.	1	2	3	1	2	3	1	2	3	„ „

Wir übergehen die Wiedergabe der rechnerischen Durchführung dieser Möglichkeiten und fassen die Ergebnisse wie folgt zusammen: Die schon behandelten Fälle (1 und 9), Anlagerung des Rhodans an eine bzw. drei Doppelbindungen der Linolensäure, scheiden aus. Desgleichen 6 und 8, die für Ölsäure negative Werte geben. Zur Diskussion stehen des weiteren Fall 2 und 4: Anlagerung des Rhodans an eine bzw. zwei Doppelbindungen der beiden Isomeren, und endlich Fall 3 und 7: Anlagerung des Rhodans an eine und drei Doppelbindungen der Isomeren. Nach dem rein rechnerischen Verfahren müssen diese vier Fälle am obigen Beispiel unentschieden bleiben. Überrechnet man jedoch mit der gleichen Annahme die weiter unten beschriebenen Ergebnisse der Jodzahl- und Rhodanzahlbestimmung eines Gemisches von Linolensäure mit Linolsäure, so scheiden auch diese Annahmen aus. Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß die beiden Isomeren gegenüber Rhodan sich gleich verhalten und zwei Mol. Rhodan addieren. (Im folgenden kurz mit 2/3-Addition bezeichnet.)

Um die Mengenverhältnisse zu verschieben, haben wir weiterhin ein anderes Leinöl (J.-Z. 179,0; Rh.-Z. 113,5) mit Methylalkohol und Schwefelsäure (bzw. methylalkoholischer Salzsäure) umgeestert und die Methylester einer fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Es ergab sich bei der Destillation unter 1 mm Druck folgendes Bild:

Tabelle 5.

Kp. 1 mm	n_D^{20}	J.-Z.	Rh.-Z.
158—160° . . .	1,4624	163,7	101,0
160—161° . . .	1,4640	178,5	110,3
166—176° . . .	1,4650	186,4	113,0
181—182° . . .	1,4655	191,0	116,7

Die letzte Fraktion (181—182°) enthielt noch 1,8% gesättigte Säuren (Stearinsäure, in der niedrigsten Fraktion befand sich Palmitinsäure). Die Hexabromidzahl dieser Fraktion betrug 39, Jodzahl und Rhodanzahl der freien Säuren 201 bzw. 122,5. Errechnet man daraus in analoger Weise den Prozentgehalt an Linolensäure unter der Annahme einer verschiedenen Additionsfähigkeit der beiden Isomeren, so ergeben sich wiederum nur für den Fall der 2/3-Addition beider Säuren eindeutig brauchbare Werte.

[33]) Wir bezeichnen das natürliche Isomere der Linolensäure mit Hazura, Fahrion, Coffey u. a. als Isolinolensäure. Der Name β-Linolensäure ist von Erdmann für ein künstliches, durch Entbromen hergestelltes Produkt geprägt worden, das mit dem natürlichen Produkt nicht identisch ist. Wir halten eine klare Unterscheidung der Iso- und β-Linolensäure für richtig. (Siehe Ubbelohde, Handbuch der Fette und Öle, Bd. 2, S. Hirzel-Verlag, Leipzig.)

Versuche zur experimentellen Bestäti- der 2/3-Addition der Linolensäure.

Erdmann hat durch Entbromen des festen Hexabromids ein Gemisch von α- und β-Linolensäure hergestellt; letztere soll nur mit 2 Mol. Brom glatt addieren. Bei nochmaliger Entbromung wird das Eintreten von Zersetzungen angenommen, so daß schließlich überhaupt kein Hexabromid mehr gebildet wird. Die Analyse der flüssigen Bromprodukte zeigte annähernd einen Gehalt von 4 Atomen Brom. Obwohl wir der Überzeugung waren, daß das nach Erdmann dargestellte Säuregemisch in seinem Verhalten gegenüber Rhodan mit den natürlichen im Leinöl vorkommenden Säuren nicht identifiziert werden darf, versuchten wir, die Erdmannschen Linolensäuren vergleichsweise heranzuziehen.

Das aus den Gesamtfettsäuren eines Kalkuttaleinöles gefällte Hexabromid wurde sechsmal aus Eisessig und Xylol umkristallisiert. Es zeigte, in Übereinstimmung mit S. Coffey, den Schmp. 185°; der in der Literatur vielfach angegebene Schmp. 180—181° wird bei langsamem Erhitzen gefunden. Das so gereinigte Hexabromid entbromte man auf verschiedenste Weise (mit frisch hergestelltem Zinkschwamm in Eisessig-Äther-Gemisch, mit Zink in alkoholischer Lösung, mit Zinkgranalien und reinem Eisessig, mit Zinkamalgam in Eisessig-Äther usw.). Die erhaltene Säure erwies sich jedoch bei Bestimmung der Jodzahl als nicht rein. Es wurde maximal eine Jodzahl von 263 gefunden (Theorie 273). Wenn sich auch die Bildung eines Tetrabromids bei der Jodzahlbestimmung nicht beobachten läßt, so weist doch die Differenz von 10 Einheiten darauf hin, daß reine Linolensäure nicht vorliegt. Es wurde weiterhin nach Angabe von Rollet[34]) die Entbromung unter gleichzeitiger Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure und Zink vorgenommen und der Methylester bei 1 mm fraktioniert. Bei Bestimmung der Jodzahlen der aus den verschiedenen Fraktionen gewonnenen Fettsäuren wurde im Höchstfalle 268 erhalten. Dies entspricht einem Gehalt von 94% Linolensäure, wenn z. B. der Rest als Linolsäure angesprochen wird. Wir nehmen an, daß das von Erdmann durch Entbromung des Hexabromids erhaltene Gemisch von α- und β-Linolensäure infolge anderweitiger Veränderungen (Reduktion?) nicht rein ist. Darauf deutet schon die Tatsache hin, daß nach Erdmann das aus diesem erhaltene feste Hexabromid bei nochmaliger Entbromung zersetzt wird. Ein geringer Gehalt an Linolsäure beispielsweise würde sich weder durch die Elementaranalyse noch durch den Siedepunkt, der für die beiden Säuren nur um wenige Grade differiert, zu erkennen geben; dagegen mußte die Jodzahl ein eindeutiges Kriterium sein.

Erdmann hat weiter angegeben, daß man durch Behandlung der Zinksalze der Leinölfettsäuren mit Alkohol linolensaures Zink herstellen kann, um aus diesem eine α-Linolensäure zu gewinnen, die nahezu quantitativ in das kristallisierte Hexabromid übergeht. Wir haben die sehr bestimmt gehaltenen Versuchsvorschriften unter wechselnden Bedingungen (Alkohol verschiedenen Wassergehaltes, schnelles und allmähliches Ausziehen der Zinksalze mit Alkohol verschiedener Temperatur) wiederholt, konnten aber niemals eine Säure isolieren, die eine höhere Jodzahl als 220 bis 224 hatte. Wohl läßt sich eine Anreicherung der Linolensäure in den ersten Auszügen feststellen, aber die erhaltenen Säuren sind weder frei von Ölsäure noch scheinen die Löslichkeiten der in Frage kommenden Zinksalze in Alkohol eine Reindarstellung der α-Linolensäure auf diesem Wege zu ermöglichen. Warum Erdmanns Angaben nicht reproduzierbar sind, können wir nicht erkennen, weisen jedoch darauf hin, daß auch S. Coffey und G. Agde[35]) zu den gleichen Ergebnissen gekommen sind.

[34]) Ztschr. physiol. Chem. 62, 422 [1909].

[35]) Journ. prakt. Chem. [2] 112, 37 [1926]; Chem. Ztrbl. 1926, II, 952.

Der Gedanke liegt nahe, die Rhodanierungsprodukte der Leinölfettsäuren zu isolieren und vielleicht durch fraktionierte Kristallisation ein Tetrarhodanid der Linolensäure neben den Dirhodaniden der Ölsäure und Linolsäure zu identifizieren. Aber weder durch Anwendung von Rhodanlösung in Äther (analog der Hexabromidzahlbestimmung) noch durch Rhodanierung nach H. P. Kaufmann und W. Öhring[36]) war bisher ein Erfolg zu verzeichnen.

Wir nahmen ein durch fraktionierte Kristallisation der Lithiumsalze aus 50%igem Alkohol erhaltenes Gemisch der Jodzahl 199 und der Rhodanzahl 125. 10 g Fettsäuren wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit einem Überschuß von Rhodan (ca. 10%) bei —10° rhodaniert. Durch Zugabe von viel Äther wurde die Hauptmenge der anorganischen Reaktionsprodukte abgeschieden, der Äther abdestilliert, von den letzten Resten Lösungsmittel im Vakuum befreit und mit wenig Chloroform aufgenommen, wobei die letzten Reste anorganischer Salze ungelöst zurückblieben. Das sonst übliche Eingießen des Rhodanierungsproduktes in Wasser wurde zur Vermeidung einer Rhodanwasserstoff-Abspaltung aus den Dirhodaniden unterlassen. Nach Beseitigung des Lösungsmittels im Vakuum erhielten wir ein hellgelbes Öl, aus dem in keiner Weise feste Fraktionen abzutrennen waren. Die Bromaufnahme des Gemisches der rhodanierten Fettsäuren ließ eine Jodzahl errechnen, die mit derjenigen übereinstimmt, die auf Grund der ursprünglichen Rhodanzahl zu erwarten war. Es sind also in dem Gemisch der Rhodanprodukte die nicht abgesättigten Doppelbindungen der Linol- und Linolensäure erhalten geblieben. Die Bromierungsprodukte (nach Art der Hexabromidbestimmung bromiert) lieferten keine eindeutig zu charakterisierenden Stoffe. Es entstanden schmierige weiße bis schwach gelbe Niederschläge, die nicht umzukristallisieren waren. Alkali erzeugte in der methylalkoholischen Lösung intensiv riechende Mercaptane, deren Umwandlung in Disulfide möglicherweise erfolgversprechend ist.

Schließlich beschränkten wir uns darauf, ein Gemisch von Linolsäure und Linolensäure, hergestellt aus den Fettsäuren des Leinöls, auf sein Verhalten gegenüber Rhodan zu prüfen. Hier muß sich aus der Rhodanzahl unter Annahme der Anlagerung des Rhodans an zwei Doppelbindungen der Linolensäure ein Prozentgehalt an Linolensäure ergeben, der übereinstimmt mit dem Werte, den man aus der Jodzahl allein errechnet. Es kam uns bei diesen Versuchen nicht darauf an, nur die Ölsäure quantitativ zu entfernen, vielmehr konnten die Bedingungen so gewählt werden, daß auch ein Teil der Linolsäure verlorenging. Geeignet erwies sich die Abtrennung der Ölsäure auf dem Wege über die Lithiumsalze[37]) in 50%igem Alkohol.

Die Gesamtfettsäuren eines Kalkuttaleinöls wurden in der gleichen Menge Pentan gelöst und bei —18° von den gesättigten Anteilen weitgehend befreit. Die nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels erhaltenen flüssigen Säuren (J.-Z. 203,5; Rh.-Z. 128,2) wurden in der 2½fachen Menge absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Lithiumhydroxyd, gelöst in so viel Wasser, daß die Lösung am Schluß in bezug auf Alkohol 50%ig ist, neutralisiert. Nach 12stündigem Stehen im gut verschlossenen Kolben bei 0° nutschte man von den ausgeschiedenen Lithiumsalzen ab und schied aus der Mutterlauge die freien Säuren ab. Die so gewonnenen Säuren (J.-Z. 226,5; Rh.-Z. 138,0), die bereits weitgehend von Ölsäure frei sind, wurden erneut in die Lithiumsalze übergeführt und diesmal durch jeweils 6—12stündiges Stehen bei + 10°, + 5° und —10° der fraktionierten Kristallisation unterworfen. Die bei — 10° noch ausgeschiedenen Lithiumsalze wurden unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln in die freien Säuren zurückverwandelt.

Das so gewonnene Gemisch von Linolsäure und Linolensäure, dem nur noch sehr wenig Ölsäure beigemischt sein konnte, zeigte die Jodzahl 235 und die Rhodanzahl 146.

Aus d. J.-Z. berechn. sich 58,2% Linolensäure u. 41,8% Linolsäure
„ „ Rh.-Z. „ „ 60,3% „ „ 39,7% „

Wenn auch noch ein Unterschied von etwa 2%, der auf einen kleinen Gehalt an Ölsäure oder auf geringfügige Veränderung der Säuren bei den Manipulationen der allerdings so weit als möglich im Wasserstoffstrom ausgeführten Lithiumsalztrennung zurückzuführen ist, vorhanden ist, so glauben wir doch damit die Tatsache, daß das Rhodan an zwei der drei Doppelbindungen der Linolensäure sich anlagert, gestützt zu haben. Wir werden versuchen, auf anderen Wegen reine Linolensäure bzw. ihre Ester zu erhalten, um noch mit diesen den Beweis führen zu können.

Auf Grund dieser Ergebnisse legen wir bei Leinölanalysen der Linolensäure eine Rhodanzahl von 182,46 zugrunde. Dies dürfte auch in anderer Beziehung von einiger Bedeutung sein. So wird man in Zukunft in Fällen, in denen die Rhodanzahl eines Gemisches der freien flüssigen Säuren über 90 hinausgeht, Linolensäure annehmen dürfen, da Ölsäure und Linolsäure maximal die Rhodanzahl 90 ergeben. Die weitere Untersuchung der Rhodanometrie der Linolensäuren, beispielsweise unter Heranziehung der von Heiduschka[38]) im Samen von Oenothera biennis beobachteten γ-Linolensäure, ist für die allgemeine Anwendung der Rhodanometrie der linolensäurehaltigen Fette erwünscht.

Ermittlung der Zusammensetzung von Leinölen.

Wir schlagen auf Grund der geschilderten Untersuchungen folgende Art der Analyse von Leinölen vor:

Das zu prüfende Öl wird unter Ausschluß von Sauerstoff verseift. Nach Entfernung des Unverseifbaren werden die Fettsäuren in Freiheit gesetzt und ihre Lösung wird gut getrocknet. Wir nehmen in jüngster Zeit gern Pentan als Lösungsmittel, da es leicht zu entfernen ist, und trocknen vorher mit frisch geglühtem Natriumsulfat. Nun wird die Jodzahl der Gesamtfettsäuren bestimmt, und zwar nach der im hiesigen Laboratorium in vielen hundert Fällen bewährten bromometrischen Methode, wobei wir einen reichlichen Überschuß von Bromlösung (100 bis 200%), eine Probe 2 Std., eine zweite 24 Std. stehen lassen. Wenn eine Beschleunigung der Versuche gewünscht wird, kann man das Reaktionsgefäß etwa 20 Min. in Wasser von 40 bis 50° einstellen. Daneben bestimmen wir die Rhodanzahl, und zwar unter Verzicht auf ein Lösungsmittel, indem wir die abgewogene Menge der Fettsäuren (0,1 bis 0,2 g) mit einem starken Überschuß der Eisessig-Rhodan-Lösung versetzen. Bei linolensäurehaltigen Fetten empfehlen wir einen kräftigen Überschuß (etwa 200%) oder die Benutzung einer Rhodanlösung, die etwas stärker als $^{n}/_{10}$ ist (etwa $^{n}/_{7,5}$). Nach 24 Stunden wird in der üblichen Weise zurücktitriert.

Nun folgt die Bestimmung des Prozentgehaltes der gesättigten Säuren, und zwar am besten nach der Bertramschen Methode. Will man die Bleisalz-Alkohol-Methode benutzen (die wir für weniger genau halten), so ist es nicht nötig, die festen Säuren zu isolieren, sondern man errechnet aus der inneren Jodzahl den

[36]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 187 [1926].

[37]) Moore, Journ. Soc. chem. Ind. 38, 320 [1919].

[38]) Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 257, 33 [1919]; siehe auch Eibner, Widenmayer u. Schild, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 312 [1927].

[39]) 1. Mitt.

Prozentgehalt der gesättigten Anteile. Nachdem, sei es nach Bertram, sei es in der letztgenannten Weise der Prozentgehalt der gesättigten Bestandteile bestimmt ist, errechnet man unter Benutzung der oben erhaltenen Jodzahl und Rhodanzahl der Gesamtfettsäuren die Prozentgehalte der Bestandteile nach folgender Gleichung:

$$G + O + L + Le = 100$$
$$O + 2L + 3Le = \frac{100}{90{,}6} \text{ J.-Z.}$$
$$O + L + 2Le = \frac{100}{90{,}6} \text{ Rh.-Z.}$$
$$O = (100-G) - 1{,}104\,(\text{J.-Z.}-\text{Rh.-Z.})$$
$$L = (100-G) - 1{,}104\,(2\,\text{Rh.-Z.}-\text{J.-Z.})$$
$$Le = -(100-G) + 1{,}104\,\text{Rh.-Z.}$$

Bei dieser Berechnung sind abgerundete Zahlen für die Jodzahlen zugrunde gelegt; unter Benutzung der exakten Werte ergeben sich folgende Gleichungen für die einzelnen Säuren:

$$G + O + L + Le = 100$$
$$89{,}93\,O + 181{,}14\,L + 273{,}70\,Le = 100\,\text{J.-Z.}$$
$$89{,}93\,O + 90{,}57\,L + 182{,}46\,Le = 100\,\text{Rh.-Z.}$$
$$O = \frac{1}{8322}\left\{-9317\,\text{J.-Z.} + 9122\,\text{Rh.-Z.} + 8321\,(100-G)\right\}$$
$$L = \frac{1}{8322}\left\{+9253\,\text{J.-Z.} - 129\,\text{Rh.-Z.} - 91{,}24\,(100-G)\right\}$$
$$Le = \frac{1}{8322}\left\{-64\,\text{J.-Z.} + 8993\,\text{Rh.-Z.} - 90{,}57\,(100-G)\right\}$$

Auf die Benutzung der exakten Gleichungen kann verzichtet werden, da der bei Anwendung der vorherstehenden Näherungsgleichungen auftretende Fehler nicht größer ist als der mittlere Fehler der Jodzahl- und Rhodanzahlbestimmung.

In der Regel wird für praktische Zwecke, nachdem man das Unverseifbare bestimmt hat, das so gewonnene Bild über die Menge der Fettsäuren des Leinöls genügen. Es läßt sich aber unter Berücksichtigung des Glycerinrestes und des Unverseifbaren die Zusammensetzung des ursprünglichen Leinöls unschwer errechnen. Für die Trockenfähigkeit eines Leinöls spielt natürlich auch die Art der Anordnung der ungesättigten Säuren innerhalb des Glyceridmoleküls, wie Eibner mit Recht betont, eine wichtige Rolle.

Wir geben zum Schluß eine Übersicht unserer auf diesem Wege erhaltenen Analysen und stellen die neueren Ergebnisse anderer Forscher daneben.

Tabelle 6.

Art des Leinöls	S. Coffey	Eibner u. Mitarbeiter		Rhodanometrisch ermittelte Werte	
	—	Holland	Kalkutta	La Plata[40])	Kalkutta
	%	%	%	%	%
Gesättigte Säuren + Unvers.	8,1	9,3	9,3	8,6	10,8
Ölsäure	5,0	4,5	17,6	7,6	11,9
Linolsäure	48,5	58,8	21,7	44,6	22,6
Linolensäure	34,1	22,8	46,5	31,7	40,2
Glycerinrest	4,3	4,1	4,2	4,5	4,5

Nachdem so in verhältnismäßig einfacher Weise die Zusammensetzung des Leinöles zu bestimmen ist, wird es von Interesse sein, auch die Veränderungen desselben unter verschiedenen Einflüssen (z. B. bei der Firnisbereitung oder bei der Härtung) zu studieren.

Anhang.

Wir fassen nachstehend die bei Auswertung der Rhodanzahl gebrauchten Gleichungen unter Hinzufügung früherer Ergebnisse zusammen. Diese Zusammenstellung dürfte in der praktischen Fettanalyse willkommen sein.

1. Die gesättigten Anteile eines Gemisches von Ölsäure, Linolsäure und gesättigten Säuren errechnen sich unter alleiniger Anwendung der Rhodanzahl aus folgender Näherungsgleichung:
$$G = 100 - 1{,}108\,\text{Rh.-Z.}$$
An Stelle der Ölsäure können andere einfach ungesättigte Säuren treten, deren Jodzahl gleich ihrer Rhodanzahl ist (Elaidinsäure, Erucasäure, Rizinolsäure, Petroselinsäure, bestimmte isomere Ölsäuren in Hartfetten[41]).
2. Die Bestandteile von Gemischen gemäß 1. berechnen sich aus Jodzahl und Rhodanzahl nach folgenden Gleichungen:
$$O = 1{,}112\,(2\,\text{Rh.-Z.}-\text{J.-Z.})$$
$$L = 1{,}104\,(\text{J.-Z.}-\text{Rh.-Z.})$$
$$G = 100 - 1{,}120\,\text{Rh.-Z.} + 0{,}008\,\text{J.-Z.}$$
3. Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure berechnen sich im Gemisch mit den auf präparativem Wege für sich bestimmten gesättigten Anteilen mit Hilfe der Jodzahl und Rhodanzahl nach den Gleichungen:
$$O = (100-G) - 1{,}104\,(\text{J.-Z.}-\text{Rh.-Z.})$$
$$L = (100-G) - 1{,}104\,(2\,\text{Rh.-Z.}-\text{J.-Z.})$$
$$Le = -(100-G) + 1{,}104\,\text{Rh.-Z.}$$

[A. 195.]

[40]) Nach Versuchen von Cand. chem. Walther am hiesigen Institut. [41]) 6. Mitt.

Bemerkungen zu den Arbeiten von H. Staudinger.

Von Kurt H. Meyer, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 1. Dezember 1928.)

Zu den beiden vorstehenden Arbeiten habe ich folgendes zu bemerken: Mark und ich stimmen mit Herrn Staudinger darin überein, daß wir keine kleinen Einheiten[1]) (durch Hauptvalenzen zusammengehaltene Gruppen von wenig Atomen) als Bausteine der hochpolymeren Naturprodukte annehmen. Wir gehen hierin nicht nur mit Staudinger, sondern mit der ganzen früheren in der organischen Chemie herrschenden und von E. Fischer besonders vertretenen Richtung einig[2]). Staudinger kommt zu seiner Ansicht über Cellulose, Kautschuk und andere hochpolymere Substanzen im wesentlichen aus Analogieschlüssen von synthetisch gewonnenen organischen Verbindungen, wie sie in überzeugender Weise schon E. Fischer beim Vergleich der synthetischen Polypeptide mit den Eiweißkörpern gezogen hat. Dagegen stützen wir uns auf Untersuchungen an den betreffenden Objekten selbst. Wir haben in unserer ersten Arbeit über die Cellulose dementsprechend neben einer Anzahl anderer Arbeiten auch die Untersuchungen von Staudinger zitiert und über sie gesagt[3]): „Endlich hat Staudinger, von seinen schönen Untersuchungen über Polyoxymethylene auf die Cellulose rückschließend, von langen Ketten gesprochen, ohne über die Art der Verknüpfung und über ihre Dimensionen genauere Aussagen zu machen, und diese Fäden mit dem „Molekül der Cellulose" identifiziert."

Hingegen stimmen wir mit Staudinger nicht überein in der Auffassung über den Bau des in Lösung osmotisch wirksamen Teilchens. Während Staudinger annimmt, daß es mit den langen Molekülen (also mit den Hauptvalenzketten) unter allen Umständen übereinstimmt („Eukolloide"),

[1]) Nach Weißenberg „Mikrobausteine".

[2]) Wir haben daher auch in unseren Arbeiten nicht so sehr die qualitative Beweisführung für Ketten als ihre quantitative Beschreibung: Länge, gegenseitiger Abstand, gegenseitige Lage usw., besonders betont.

[3]) An dieser Stelle sind die wichtigsten Arbeiten Staudingers hierüber auch zitiert. Ebenso wurde in zwei weiteren Veröffentlichungen über den Kautschuk auf die Poly-oxy-methylen-Arbeiten von Staudinger sowohl im Text als auch in Fußnoten ausführlich hingewiesen; von einem Verschweigen seiner Arbeiten kann daher gar keine Rede sein (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1942 [1928]; Kolloid-Ztschr. 46, 17 [1928]; Naturwiss. 16, 808 [1928]). In der referierenden Abhandlung in dieser Zeitschrift war es nicht angängig, die ganze Literatur über den Bau der Cellulose, des Eiweiß, des Kautschuks, geschweige denn die über synthetische Hochpolymere wieder aufzuzählen.

sind wir der Meinung, daß in den Dispersionen der hochmolekularen Substanzen Gruppen oder Bündel von solchen Ketten vorhanden sind. Man hat viele Anzeichen dafür, daß diese Gruppen keine einheitliche Größe besitzen, sondern daß meist ein Aggregationsgleichgewicht vorliegt, so daß Micelle von verschiedener Größe bis herab zu den isolierten Hauptvalenzketten auftreten können. Was man durch osmotische Messungen bestimmen kann, ist aber nicht ohne weiteres als freie Hauptvalenzkette, sondern als ein mehr oder weniger kompliziertes Gemisch aggregierter Fäden anzusprechen. Durch diese Anschauung ist gleichzeitig einer der wichtigsten Punkte in der Beweisführung Staudingers über die Struktur seiner synthetischen, hochmolekularen Verbindungen in Frage gestellt: seine an polymeren Produkten ermittelten „Molekulargewichte" sind möglicherweise um ein Mehrfaches zu hoch.

Staudinger nimmt an, daß Assoziation zu Molekülgruppen oder Micellen nur bei Seifen bekannt sei, die durch ihren Salzcharakter eine Sonderstellung einnehmen. Wir möchten darauf hinweisen, daß sie bei allen höhermolekularen Verbindungen (Tannin in Wasser, substantiven Farbstoffen, höheren Kohlenwasserstoffen und Fettsäuren in Phenol, mittleren Fettsäuren in Wasser) nachzuweisen ist. Das Vorliegen von Micellen in Cellulose und anderen organisierten Körpern ist durch verschiedene Methoden — Stäbchendoppelbrechung, Acimuteffekt, Röntgenanalyse — sichergestellt; daß sie in den Dispersionen weitgehend erhalten bleiben können, zeigen Diffusionsmessungen. Wenn Staudinger seinen Eukolloiden, z. B. Kautschuk, die Micellnatur abspricht und bei ihnen das osmotisch wirksame Teilchen dem „Molekül" (Hauptvalenzkette) gleichsetzt, so räumt er diesen Substanzen eine durch nichts begründete Sonderstellung ein und zerreißt nicht nur den Zusammenhang mit der Kolloidchemie, sondern auch den Zusammenhang mit den niedriger molekularen Verbindungen.

Wir bemerken noch, daß Polanyi[4]) und Herzog[5]) bereits lange vor Staudinger klar ausgesprochen haben, daß ein kleiner Elementarkörper mit langen durch chemische Valenzen gebundenen Ketten vereinbar ist, und daß ebenfalls bereits vorher K. Weißenberg in ausführlichen systematischen Arbeiten die Möglichkeiten solcher Fälle ganz erschöpfend abgehandelt hat. Die auf Veranlassung von Staudinger durchgeführten Röntgenuntersuchungen haben für diese Fälle wohl außerordentlich interessantes, experimentelles Material erbracht, ihre prinzipielle Möglichkeit war aber schon vorher erkannt und in völliger Klarheit ausgesprochen worden.

Wir möchten diese Gelegenheit benutzen, um festzustellen, daß R. O. Herzog[6]) seine von mir zitierte Äußerung über die kleinen Struktureinheiten später selbst als zu scharf empfunden hat. Er hat bald darauf seine Meinung dahin präzisiert, daß eine Entscheidung, ob die Hauptvalenzen in diesen Fällen über den Elementarkörper tatsächlich hinausgreifen oder nicht, auf Basis des damals vorliegenden Materials noch nicht möglich sei. In dieser Beurteilung der Sachlage stimmen wir mit Herrn Herzog völlig überein.

Schlußwort.

Von H. Staudinger.

Die Bemerkungen von K. H. Meyer zeigen, daß eine Reihe Mißverständnisse bestehen, die hiermit aufgeklärt werden sollen.

1. Es wurde von mir nicht behauptet, daß K. H. Meyer meine Arbeiten verschweigt, wie aus der Fußnote 3 seiner Entgegnung hervorgehen könnte, sondern ich habe im Gegenteil angenommen, daß er sie als bekannt voraussetzt, und habe meiner Freude darüber Ausdruck gegeben, daß er sich so weitgehend den von mir in Düsseldorf vorgetragenen und in vielen Arbeiten niedergelegten Ansichten anschließt.

2. Durch die Untersuchungen an synthetischem Material, bei den Poly-oxymethylenen und den Poly-styrolen, wurde nämlich zum ersten Male der Bau hochpolymerer Verbindungen widerspruchsfrei aufgeklärt, und zwar dadurch, daß es hier gelang, Reihen von polymer-homologen Verbindungen aufzufinden und so den Übergang von den niedermolekularen zu den hochmolekularen zu verfolgen und auf diese Art das Bauprinzip letzterer festzustellen. Darauf beruht die Bedeutung dieser Untersuchungen an synthetischem Material.

3. Dadurch wurden zum ersten Male die Anschauungen der älteren organischen Chemie experimentell sichergestellt; ich habe in meinen Arbeiten immer betont, daß ich mich diesen Anschauungen anschließe. Nur war die Konstitutionsaufklärung bei den Naturprodukten bisher nicht einwandfrei durchzuführen. Deshalb konnten auch die schwerwiegenden Einwände von Karrer, Heß, Bergmann und Pummerer gegen die alten Anschauungen solch weitgehende Zustimmung finden.

4. Von einem widerspruchsfreien Beweis für den hochmolekularen Bau der Cellulose und anderer Polysaccharide kann erst die Rede sein, wenn die Beobachtungen von Heß[1]) und vor allem die auffallenden Ergebnisse Bergmanns widerspruchsfrei erklärt sind. Dieser Nachweis ist bis jetzt noch nicht geführt, und darum ist gerade hier der Analogieschluß zu den Poly-oxymethylenen von besonderer Bedeutung.

5. Röntgenometrische Untersuchungen allein können keinen endgültigen Entscheid geben. Die Möglichkeiten eines hochmolekularen Baues der kristallisierten Naturprodukte sind außer von Herzog und Weißenberg auch von J. Katz erörtert worden, ohne daß Klarheit darüber gewonnen wurde.

Durch die Untersuchungen bei den Poly-oxymethylenen wurde zum ersten Male bewiesen, daß große Moleküle ein Kristallgitter aufbauen können. Diese Erfahrungen sind von K. H. Meyer und H. Mark auf den Bau der Cellulose übertragen worden.

6. Assoziationserscheinungen bei Makromolekülen habe ich nicht etwa geleugnet. Ich führe z. B. folgende Stelle an: „Bei den Makromolekülen, wie wir sie beim Kautschuk annehmen müssen, treten wohl die Assoziationserscheinungen besonders stark hervor, und es ist zu prüfen, wie weit auch diese die physikalischen Eigenschaften und die Kolloidnatur (der Hochpolymeren) bedingen[2])." Dagegen habe ich darauf hingewiesen, daß die Micellen von Seifen ein anderes Bauprinzip haben, da sie aus heteropolaren Substanzen aufgebaut werden, während die Kautschukmoleküle homöopolar sind.

7. Die zwischenmolekularen Kräfte und damit die Neigung zu Assoziationen nehmen mit wachsender Molekülgröße zu, wie das Studium der Eigenschaften polymer-homologer Verbindungen zeigte. Nur nehme ich zum Unterschied von K. H. Meyer an, daß Einzelmoleküle die primären Kolloidteilchen der eukolloiden Substanzen darstellen.

8. Das Durchschnittsmolekulargewicht ist nach meinen Arbeiten bei den Kautschukmolekülen viel größer, als es K. H. Meyer annimmt. In den Hauptvalenzketten sind nicht 50—100 Isoprene gebunden, sondern in der Größenordnung etwa 1000. Denn Substanzen, die ein Durchschnittsmolekulargewicht von 5000—10 000 haben, zeigen hemikolloiden Charakter, während Kautschuk ein Eukolloid ist.

In der Größe der Hauptvalenzketten, die ich als Moleküle bezeichne, bestehen also bemerkenswerte Differenzen, auf die in einer an anderer Stelle erscheinenden Arbeit eingegangen wird.

Zu „Die chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen[3])".

Von Dr. St. Reiner, Duisburg.

Die Arbeit von P. Günther über die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf chemische Systeme möchte ich an Hand meiner vor Jahren durchgeführten Versuche[4]) mit nachstehendem Beitrag ergänzen. Gelegentlich meiner Arbeiten über den Basenaustausch von kristallisierten Zeolithen gegen neutrale Salzlösungen habe ich untersucht, ob Röntgenlicht einen Einfluß auf den Ablauf der Austauschreaktion der Zeolithe hat.

[4]) Naturwiss. 9, 288 [1921].

[5]) Ztschr. angew. Chem. 34, 385 [1921].

[6]) Ich verdanke Herrn R. O. Herzog den freundlichen Hinweis auf die letzte Anmerkung in der Arbeit in der Kolloid-Ztschr. 37, 24, Anmerkung 13 [1924].

[1]) Speziell dessen Molekulargewichtsbestimmungen von Cellulosederivaten.

[2]) Kautschuk 1927, 64.

[3]) Ztschr. angew. Chem. 41, 1357 [1928].

[4]) Zement 13, 525—527 u. 539—543 [1924].

Hierzu werden 2 g feingepulverter Desmin von Berufjord von nachstehender Zusammensetzung:

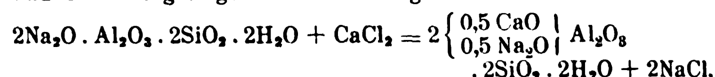
SiO_2	58,41%
Al_2O_3	14,81%
CaO	8,28%
Na_2O	0,10%
K_2O	1,27%
H_2O	17,28%
	100,15%

mit 50 ccm der $n/_{10}$-Lösung verschiedener Salze versetzt und der Bestrahlung durch Röntgenlicht eine Stunde lang ausgesetzt. Das Reaktionsgemisch befand sich in einem offenen Becherglas, das auf einer Bleiplatte aufgestellt war. Der Abstand zwischen Antikathode und Flüssigkeitsspiegel betrug etwa 25 cm. Die Lösung wurde abfiltriert und das Calcium gravimetrisch bestimmt. Das Ergebnis war überraschend: Es gelang nämlich, auf diese Art Metalle in den Desmin einzuführen, mit deren Salzlösungen sonst keine Austauschreaktion[5]) stattfindet. Ein Blindversuch, bei dem Desmin im Wasser der Bestrahlung ausgesetzt wurde, ergab keine Veränderung des Minerals.

[5]) loc. cit.

Zur Kontrolle über den Verlauf der Reaktion wurden einige Bodenkörper analysiert, die den erfolgten Basenaustausch bestätigt haben. Auch der Einfluß der Bestrahlungszeit wurde untersucht, aber eine nennenswerte Zunahme an CaO konnte trotz Erhöhung der Bestrahlungszeit nicht festgestellt werden; es scheint also, daß die Reaktion ganz plötzlich vor sich geht und nach erfolgter Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Salzlösung und Desmin eintritt. Man hat hier zweifelsohne ebenfalls mit einer zerstörenden Wirksamkeit bewegter Elektronen auf komplizierte Moleküle zu tun.

Während ein gewöhnlicher Basenaustausch zwischen Zeolith und Salzlösung folgendermaßen dargestellt werden kann:



$$2Na_2O\,.\,Al_2O_3\,.\,2SiO_2\,.\,2H_2O + CaCl_2 = 2\left\{\begin{matrix}0{,}5\,CaO\\0{,}5\,Na_2O\end{matrix}\right\}Al_2O_3\,.\,2SiO_2\,.\,2H_2O + 2NaCl,$$

wodurch ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, so wird der Basenaustausch durch Einwirkung von Röntgenstrahlen wahrscheinlich durch Bombardement bewirkt, zumal in das Zeolithskelett Metalle hineinwandern, die sonst von ihm nicht aufgenommen werden. Das Gesetz der Massenwirkung kommt dabei wahrscheinlich nicht in Betracht. Vielleicht wird es P. Günther möglich sein, gelegentlich solche Basenaustauschversuche aufzunehmen, da ich mich heute mit Problemen ganz anderer Natur beschäftige.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemische Gesellschaft Erlangen.

Sitzung am 21. Mai 1928,

gemeinsam mit dem Nordbayerischen Bezirksverein im Verein deutscher Chemiker.

Vorsitz: R. Pummerer.

L. Kalb, München: *„Über den gegenwärtigen Stand der Ligninforschung.“* (Referat fehlt.)

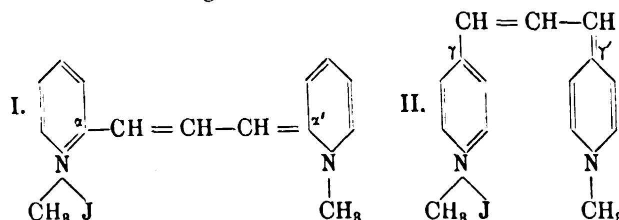
Sitzung am 22. Juni 1928.

Vorsitz: R. Pummerer.

E. Rosenhauer (mit F. Barlet): *„Über Carbocyanine der Pyridinreihe.“*

Vortr. berichtet über die Synthese der bis jetzt noch unbekannten Carbopyridincyanine. Es wurde im Prinzip nach dem Höchster Patent (D. R. P. 172 118, Kl. 22e; Friedl. VIII, 533) für die Gewinnung von Carbochinocyaninen verfahren, nach dem 2 Mol. α-(γ-)Methylchinolinjodalkylat in alkoholischer Lösung mit Formaldehyd (Chloroform, Bromoform, Jodoform) bei Gegenwart von 1 Mol. alkoholischer Kalilauge einige Stunden zum Sieden erhitzt werden. Bei der Darstellung der Carbopyridincyanine muß diese Vorschrift abgeändert werden. Man arbeitet in konzentrierter alkoholischer Lösung mit einem großen Überschuß an alkoholischem Kali und Chloroform und führt die stürmische Reaktion durch starkes Erhitzen auf dem Drahtnetz während einiger Minuten zu Ende. (Das in neuerer Zeit von W. König angegebene Verfahren zur Darstellung von Carbocyaninen[1]) aus α-(γ-)Methylcyclammoniumjodiden und Orthoameisenester, das sonst sehr gute Ausbeuten liefert, führte auch hier zum Ziel, doch sind die Ausbeuten sehr schlecht.)

Man erhält so aus α-Picolinjodmethylat das in schönen stahlblauen Nadeln kristallisierende N,N'-Dimethyl-α,α'-carbopyridincyaninjodid (I), das mit fuchsinroter Farbe in Lösung geht und alle charakteristischen Cyaninreaktionen zeigt.



[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3293; **57**, 684; Journ. prakt. Chem. **109**, 326.

Aus γ-Picolinjodmethylat läßt sich ebenso glatt das N,N'-Dimethyl-γ,γ'-carbopyridincyaninjodid (II) gewinnen, das in prächtigen grünblauen Prismen kristallisiert; die Lösungsfarbe ist blau. Auch diese Verbindung hat die typischen Cyanineigenschaften.

Die Darstellung von α,γ-Carbopyridincyaninen wurde ebenfalls versucht. Symmetrisches Collidinjodmethylat lieferte ein Farbstoffgemenge, aus dem zwei kristallisierte Cyanine (Lösungsfarbe rotviolett bzw. violett) isoliert werden konnten. Die nähere Untersuchung und Konstitutionsaufklärung dieser Collidincyanine ist im Gange. —

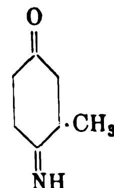
G. Scheibe: *„Übergänge zwischen verschiedenen Bindungsarten auf Grund der Lichtabsorption im gelösten und kondensierten Zustand.“* (Referat s. Ztschr. angew. Chem. 1928, Seite 884.)

Sitzung am 23. November 1928.

Vorsitz: R. Pummerer.

F. Henrich: *„Über Chinonmonimine.“*

Vortr. demonstrierte an der Hand einer Reihe von Versuchen Darstellung und Eigenschaften von Chinonmoniminen. Er zeigt, daß das einfachste Chinonmonimin in einer Lösung von gut getrocknetem Äther einige Tage lang beständig ist. Bei Versuchen aber, es in festem Zustand darzustellen, zersetzt es sich sehr bald. Eines seiner Homologen ist dagegen auch in



festem Zustand so beständig, daß es umkristallisiert mehrere Tage lang unverändert aufbewahrt werden kann. Eine ähnliche, z. T. noch größere Beständigkeit zeigen Chinonmonimine aus Monaminen des Orcinmonomethyläthers, die zudem eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit besitzen. —

A. Rieche: *„Methyläthylperoxyd und refraktometrische Untersuchungen an Alkylperoxyden.“* (Versuche mit F. Hitz.)

Methyläthylperoxyd $CH_3 \cdot OO \cdot C_2H_5$ wird durch Methylieren von Monoäthylhydroperoxyd mit Dimethylsulfat als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 40° und spez. Gewicht 0,8337 bei 17° erhalten. Es explodiert im flüssigen wie im dampfförmigen Zustand auf Stoß und beim Erhitzen. Wie die anderen Alkylperoxyde, zeigt es auffallend geringe Oxydationswirkungen. Mit allen seinen Eigenschaften steht es zwischen Dimethylperoxyd[2]) und Diäthylperoxyd[3]).

[2]) Rieche, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 951.

[3]) Bayer u. Villiger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3387.

Die refraktometrische Untersuchung der drei Alkylperoxyde ergab hohe Exaltationen der Molekularrefraktion und -dispersion, die höher liegen als die beim Hydroperoxyd von Brühl gefundenen.

	Refr. O_2Na_D	Disp. $O_2A_2-H_γ$
Dimethylperoxyd . . .	3,965	0,092
Methyläthylperoxyd . .	4,035	0,095
Diäthylperoxyd.	4,045	0,096
Hydroperoxyd	3,717	0,055
O_2-Molekül flüss. . . .	3,964	0,069

Die Molekularrefraktion der Peroxydbrücke ist fast gleich der des molekularen Sauerstoffs. Vortr. glaubt, daß die Formulierung R—O═O—R die Bindungsverhältnisse besser zum Ausdruck bringt als die bisher meistens gebrauchte R—O—O—R. Die Verhältnisse sollen noch besonders an Monoalkylperoxyden studiert werden. —

Sitzung am 10. Dezember 1928,
gemeinsam mit dem Nordbayerischen Bezirksverein im Verein deutscher Chemiker.

Vorsitz: R. Pummerer.

K. Noack, Botan. Institut, Erlangen: „*Untersuchungen zur Frage der Rauchgasschäden*“[4]).

Sitzung am 20. Dezember 1928.

Vorsitz: R. Pummerer und G. Scheibe.

G. Scheibe: „*Über die Berechnung des Abscheidungspotentials der Halogenionen in wässeriger Lösung aus ihrem Absorptionsspektrum im Ultraviolett.*“

Wie in einem Vortrag auf der Bunsentagung München 1928[5]) gezeigt wurde, kann man die Absorptionsspektren der Halogenionen in wässeriger Lösung als Elektronenaffinitätsspektren deuten[6]). Die Zerlegung in Atom und Elektron durch das Licht kann in Parallele gesetzt werden zu der Zerlegung, die Halogenionen bei der Elektrolyse erleiden. Unter Berücksichtigung der Lösungswärme des Atoms und des Moleküls der Halogene, ferner der Dissoziationsarbeit ihrer Moleküle berechnet sich für die Differenz der Abscheidungsspannungen von Cl, Br bzw. Br, J 0,26 bzw. 0,54 Volt, während das Experiment 0,28 bzw. 0,54 Volt ergibt. Auch der Temperaturkoeffizient des Potentials steht in Einklang mit dem der Absorption. —

R. Pummerer (gemeinsam mit Frzj. Mann): „*Maßanalytische Untersuchungen an Sol- und Gel-Kautschuk aus verschiedenen Kautschuksorten.*“

Nach dem vom Verfasser bereits beschriebenen Fraktionierverfahren wurden vier verschiedene Kautschuksorten, nämlich Smoked sheet, Crêpe, Totalkautschuk aus Alkali gereinigtem, mit Ammoniak konserviertem Latex und aus alkaligereinigtem Revertex S in Sol- und Gel-Kautschuk zerlegt. Vom Solkautschuk wurde jeweils die Fraktion 2 mit dem betreffenden umgefällten Gelkautschuk der gleichen Herkunft maßanalytisch verglichen. Es wurde die Jodzahl nach der Wijsschen Methode und auch die Sauerstoffzahl nach Prileshajew bestimmt. Die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen der Jodzahl vom Mittelwert betragen nicht mehr als ±0,3%, wenn man in Chloroform mit $^1/_5$ n-Chlorjodlösung arbeitet und vor der Titration mit festem, gepulvertem Jodkalium 5—10 Minuten stehen läßt.

Die vier zusammengehörigen Paare von Sol- und Gelkautschuk zeigen in jedem Fall, daß der Titer des Solkautschuks niedriger liegt als der des Gelkautschuks. Am geringsten sind die Unterschiede bei Smoked-sheet, einer Kautschuksorte, die durch den Räucherprozeß offenbar stärker homogenisiert ist als die anderen. Die Übereinstimmung des Titers bei den anderen drei Kautschuken ist eine weitgehende. Unter 100% versteht Vortr. denjenigen Titer, der sich ergibt, wenn auf eine C_5H_8-Gruppe ein Molekül Jod, bzw. ein Atom Sauerstoff aufgenommen werden. Die erhaltenen Mittelwerte für Smoked, Crêpe, Latex und Revertex S sind die folgenden: 1. Jodzahlen. Gelkautschuke: 102,5; 110,3; 108,6; 110,3. Die Solkautschuke liegen bei den ersten beiden um 98%, bei den Latexpräparaten bei 100. 2. Benzopersäurezahlen. Gelkautschuke: 95; 98; 100,5; 98,5. Die Solkautschukwerte liegen mehrere (3—7) Prozente tiefer. Wenn man die nach der Thiosulfat-Titration aufgetretene Säure bestimmt und in solcher Weise mit der Jodzahl kombiniert, daß auf zwei Moleküle Säure ein Molekül Jod von der gefundenen Jodzahl abgezogen wird, dann erhält man in allen acht Fällen ziemlich genau dieselben Prozente an Jodzahl wie für Benzopersäure. Die möglichen Erklärungen für dieses merkwürdige Zusammentreffen werden diskutiert, ebenso die Bedeutung der maßanalytischen Befunde für die Konstitutionsfrage des Kautschuks. Die Solkautschuke enthalten zweifellos etwas mehr cyclisierte Anteile als die Gelkautschuke. Bei der Alkalireinigung verschwinden keine Doppelbindungen.

Zum Schluß nimmt Vortr. Stellung gegen eine Kritik, die Staudinger im Dezember-Heft der Berichte gegen die Methode der Molekulargewichtsbestimmung des Kautschuks in Campher sowie in Menthol gerichtet hat. Die Angaben von Staudinger und seinen Mitarbeitern, wonach der aus Kautschuk-Campher-Schmelzen im Hochvakuum absublimierte Campher durch Zerfallsprodukte verunreinigt sein soll, konnten nicht bestätigt werden. Wenn man nach Angabe des Vortragenden Schmelzen von reinem Kautschuk in reinem Campher (Schimmel & Co.) herstellt, sublimiert daraus auch bei 0,01 mm völlig reiner Campher ab. Die Mentholversuche von Staudinger und Bondy leiden wohl etwas unter der Verwendung des für Präzisionsversuche nicht besonders geeigneten Totalkautschuks und sollen nachgeprüft werden. So große Kristallisationsverzögerungen wie diese Autoren haben Pummerer und Gündel nie beobachtet. Aus den Messungen von Staudinger und Bondy am Kautschuk selbst geht nicht hervor, daß die Verzögerung der Kristallisation einen entscheidenden Einfluß im Staudingerschen Sinn ausübt. Die 3,5%ige Lösung (Verzögerung 25 Minuten, Molgewicht 980) sollte nach ihm viel höhere Molgewichts-Werte geben als die 3,9%ige (Verzögerung eine Stunde, Molgew. 1110).

F. Henrich: „*Über Chinonmonimine.*“

In Gemeinschaft mit O. Fleischmann hat Vortr. die Mononitroderivate des Kresorcin-monomethyläthers dargestellt und deren Reduktionsprodukte nach den Angaben von Willstätter in Chinonmonimine verwandelt. So wurde auch ein o-Chinon-monimid erhalten, das sich wieder als so beständig erwies, daß man es isolieren und untersuchen konnte. Die Arbeiten über Chinonmonimine werden fortgesetzt. —

Deutsche Glastechnische Gesellschaft.

Zehnte Glastechnische Tagung, Berlin, 15. bis 17. November 1928.

Vorsitzender: Dr. von Vopelius.

Dr.-Ing. H. Maurach, Frankfurt a. M.: *Geschäftsbericht.*

Während auf der einen Seite eine Verbesserung der Glastechnik vor sich geht, hat auf der anderen Seite mit Hilfe der Glasindustrie eine stetige Neuorientierung unserer Ingenieurtechnik zu erfolgen. Die Tätigkeit der glastechnischen Gesellschaft bewegt sich dabei im Verkehr mit den Glashütten in zwei Richtungen:

Einmal unterstützte die DGG. veraltete Unternehmungen, die dem Tempo des technischen Fortschritts nicht gewachsen sind. Dann aber widmet sie ihre Sorgfalt jenen Betrieben, die den Physiker, Chemiker und Ingenieur stets als treibende Kraft gewertet haben.

Der technische Fortschritt eines Industriezweiges wird durch die auf diesem Gebiet erteilten Patente widergespiegelt. Für die Glastechnik kommen die Klassen 32a und 32b in Frage, und hier hielt sich die Zahl der eingereichten und erteilten Patente im Verhältnis zu den anderen Klassen vor dem Kriege in mäßigen Grenzen. Nach dem Kriege zeigt sich hier ein starkes Ansteigen. Vor dem Kriege und auch teilweise kurz nach dem Kriege waren es wenige und große Erfindungen, die zum Beispiel mit den Namen Owens, Danner, Colburn, Fourcault, Westlake u. a. m. verknüpft sind. Nach dem Kriege treten aber in auffallender Weise viele und kleine Erfindungen auf. Bedauerlich für die deutsche Glasindustrie ist das Vorherrschen der ausländischen Patentinhaber, die

[4]) Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.
[5]) Ztschr. Elektrochem. 39, 501.
[6]) Näheres s. J. Franck u. G. Scheibe, Ztschr. physikal. Chem. 139, 22 [1928].

durchschnittlich mit 50% der überhaupt erteilten Patente erscheinen. Der Grund für diese merkwürdige Tatsache ist vor allen Dingen in der stürmischen Entwicklung der Glasindustrie des Auslandes zu suchen. Daß unter den ausländischen Patentinhabern die Amerikaner in der Mehrzahl sind, hängt mit dem hohen Stande der amerikanischen Glasindustrie zusammen. Die deutsche Glasindustrie ist dadurch in Gefahr, technisch vom Auslande abhängig zu werden. Die systematische Anwendung der Wissenschaft in den industriellen Unternehmungen dürfte wohl der beste Schutz gegen fremden Einfluß sein. Die Deutsche Glastechnische Gesellschaft hat wissenschaftliche und persönliche Beziehungen zu den gleichartigen Vereinigungen des Auslandes gepflegt und hielt so im Mai 1928 in Aachen ihre glastechnische Tagung gemeinsam mit der englischen Schwestergesellschaft ab.

Die Bereitstellung ausreichender Mittel für Forschungsarbeiten und die Ausgestaltung des Unterrichts an technischen Hoch- und Fachschulen ist eine der wichtigsten Voraussetzungen, um die Glasindustrie vor geistiger und seelischer Ermattung zu bewahren. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß sich neuerdings Vereinigungen gefunden haben, welche auf diesem bisher vernachlässigten Gebiete eine beachtenswerte Tätigkeit entfalten. Besonders sind die Hochschulgemeinschaften sowie Vereinigungen von Freunden und Gönnern der Hoch- und Fachschulen zu erwähnen. So haben sich an der Technischen Hochschule in Karlsruhe die „Hochschulgemeinschaft der Glasindustrie" und an der Fachschule in Zwiesel die „Fachschulvereinigung Zwiesel" gebildet.

Über die Tätigkeit des der Glastechnischen Gesellschaft nahestehenden Silicatforschungs-Institutes in Dahlem ist folgendes zu sagen: Mit Freude ist festzustellen, daß das Vertrauen der Glashütten zu den Arbeiten des SFI. im stetigen Wachsen begriffen ist. Wiederholt nahmen die Hütten Gelegenheit, in wichtigen Fabrikationsfragen den Rat des SFI. einzuholen. Aus solchen Anforderungen entspringt dieser Forschungsstätte ein Gewinn an Erfahrungen, welcher sie im zunehmenden Maße wieder befähigt, dort hilfreich einzugreifen, wo Not besteht. Die beiden analytischen Abteilungen befaßten sich mit Untersuchungen verschiedener Hohl- und Flachgläser, ferner von Kieselglas und neuen Typen, welche teils im SFI., teils außerhalb desselben ausgearbeitet wurden. Ein Mitglied der DGG. erzielte schöne Erfolge mit Gläsern aus seltenen Erden, die der Anregung des SFI. entsprangen. Das Mullitproblem wurde thermochemisch weiterhin bearbeitet, ebenso die Entwässerungsvorgänge der Tone. Systematische Synthesen von Gläsern mit seltenen Oxyden sind im Gang. Der Mangel einer genügend großen Schmelzanlage bei den beengten örtlichen Verhältnissen tritt gerade hierbei zutage. Das Entgegenkommen einer auswärtigen Firma wird das SFI. hoffentlich bald in die Lage versetzen, wenigstens an Stelle der allerkleinsten Laboratoriumsschmelzen im beschränkten Umfange Betriebsschmelzen ausführen zu können. Im Zusammenhang mit röntgenographischen Untersuchungen ist einem Mitarbeiter des Instituts die merkwürdige Entdeckung gelungen, bei komplexen Carbonaten die Bildung echter Gläser zu beobachten, welche in durchaus ähnlicher Weise wie die Silicatgläser sich verhalten und dadurch ein interessantes Streiflicht auf die Konstitution der Gläser ganz allgemein werfen. —

Der Mitgliederbestand, der im November 1927 612 betrug, ist im November 1928 auf 716 gestiegen. —

Dr. H. Jebsen-Marwedel, Gelsenkirchen: *„Bewertung der Homogenität des Gemenges."*

Nicht die örtliche Homogenität ein und derselben Gemengemischung allein ist für die Schmelze von Bedeutung, sondern auch die zeitliche mehrerer Mischungen hintereinander, die in der Schmelze doch nebeneinander zu liegen kommen. Sie müssen dadurch konstant bleiben, daß die Zusammensetzung der Rohstoffe unter Kontrolle gehalten wird. Namentlich aber müssen die wechselnden Mengen Wassers ausgeglichen werden. Die örtliche Homogenität wird nicht, wie man vermuten könnte, bei Verwendung von Körnern gleicher Masse am besten erzielt. Nach Versuchen von Parkin und Turner muß die Soda bedeutend feiner vorliegen, während ein mittleres Kalkkorn sich am günstigsten verhielt. — Dadurch, daß dann auf ein Sandkorn eine Mehrzahl der Flußmittelstäubchen entfällt, werden zugleich die Reaktionen des Schmelzprozesses begünstigt. Die Verteilung der Substanzen im Gemenge hat also schon rein qualitativ zu einer Struktur von bestimmten Eigenschaften zu erfolgen und darf nicht von den später einsetzenden Reaktionen losgelöst betrachtet werden. Daß die Homogenisierung von Glasgemengen mit 2—4% Feuchtigkeit am besten fortschreitet, führte man allein auf die Verhinderung von Entmischungen durch gesteigerte Adhäsion zurück. Man kann aber leicht nachweisen, daß feuchter Sand einen Teil der hinzugegebenen Soda aufsaugte. Die gleichmäßige Verteilung geringer Zugaben zum Gemenge kann am besten durch Vormischen mit demjenigen Bestandteil erfolgen, für den sie bestimmt sind, so z. B. Koks mit Sulfat. Die Dispersion von Entfärbungsmitteln wird durch Vormischen mit Sand gefördert.

Die Erhaltung einmal erreichter Homogenität wird durch das entmischende Rieseln in Bunkern usw. bedroht. Es treten analytisch erhebliche Abweichungen auf. Wiederum vermag die Feuchtigkeit eine Schutzwirkung auszuüben. — Der Verstaubung des Gemenges innerhalb des Ofens fallen nach indirekten Berechnungen aus den Ablagerungen in den Gaskammern hauptsächlich Soda, dann aber auch Sand zum Opfer, während Kalk nur wenig davon betroffen wird. An Prüfungsmethoden zur Kontrolle der Homogenität dienen als eingehendste die Ermittlung des Wasser- (Alkali), Säure- (Basen) -Löslichen und des Unlöslichen (Sand). Doch genügt für laufende Beobachtungen eine Glühverlustbestimmung. An ihrer Stelle hat sich für Sodagemenge eine gasvolumetrische Bestimmung bewährt, die mit dem Scheiblerschen Calcimeter viel rascher und ebenso genau vonstatten geht. —

Dr. E. Klever, Berlin: *„Neuere Untersuchungen über Entwässerung von Kaolin im Zusammenhang mit der Mullitfrage."*

In einer früheren Arbeit aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatforschung wurde darauf hingewiesen, daß zur Lösung des Mullit-Sillimanit-Problems eine Mitberücksichtigung des thermischen Charakters der einzelnen Verbindungen von Al_2O_3 mit SiO_2 notwendig sei. Bei der Entwässerung von Kaolin erhält man in einem bestimmten Temperaturgebiet den Kaolin-Anhydrid von der Zusammensetzung $2SiO_2 \cdot Al_2O_3$. Von den bei fortschreitender Entwässerung von Kaolin erhaltenen Produkten wurden in einem Flußsäurecalorimeter die Lösungswärmen gemessen. Der auf diese Weise verfolgte Verlauf der Entwässerung von Kaolin ergab, daß im Temperaturgebiet von etwa 600° bis 900°, also zwischen dem Ende der endothermen Wasserabgabe und der exothermen Reaktion, tatsächlich eine Verbindung vorliegt, deren Bildungswärme aus den freien Oxyden zu —15 Kal/Mol berechnet wurde. Bei der exothermen Reaktion (bei etwa 950°) beginnt der Kaolin-Anhydrid auch auf Grund dieser Untersuchung höchstwahrscheinlich in die freien Komponenten zu zerfallen. Von der Verbindung $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (Sillimanit) wurde die Bildungswärme aus den Lösungswärmen von wasserfreiem Al_2O_3 und SiO_2 (Quarz) zu + 46 Kal/Mol bestimmt. Hierdurch lassen sich die in oben angeführter Arbeit enthaltenen Betrachtungen über den Zerfall des Sillimanits bei hohen Temperaturen, denen eine in der Literatur irrtümlicherweise geführte Angabe über die negative Bildungswärme von Sillimanit zugrunde lag, nicht aufrechterhalten. Daraus folgt, daß bei den bisherigen Bemühungen zur Lösung des Sillimanit-Mullitproblems wichtige Tatsachen unberücksichtigt geblieben waren. —

Prof. Dr. G. Keppler, Hannover: *„Möglichkeiten der Gemengeverdichtung."*

Es gibt allgemein betrachtet drei Möglichkeiten, die in grundsätzlich verschiedener Weise die Verdichtung des Gemenges durchzuführen gestatten. Am nächsten liegt die einfache mechanische Verdichtung durch hohen Druck, die „Brikettierung ohne Bindemittel". Hierdurch wird nicht nur eine plastische Formveränderung der einzelnen Teilchen erreicht, sondern auch die zwischen ihnen befindliche Luft verdrängt, so daß nun die Teilchen durch den äußeren Luftdruck aneinander gepreßt werden. Die einzelnen Bestandteile des Gemenges verhalten sich beim Pressen in ganz verschiedener Weise. Der Einfluß des Wassergehaltes der Rohstoffe, die Wasser chemisch zu binden vermögen, tritt stark hervor

Infolgedessen zeigen verschiedenartig zusammengesetzte Gemenge sehr verschiedenes Verhalten beim Pressen und ebenso die fertigen Briketts beim Lagern. Würde man Quarz allein zu brikettieren haben, der ja nur aus harten Teilchen besteht, dann würde es schwer möglich werden, den Druck nach innen fortzusetzen. Wenn man aber den Quarz mit Massen umhüllen könnte, die brikettierbar sind, dann ist die Aufgabe leichter zu lösen. An der Hand einer Tabelle zeigt Vortr., wie die Ritzhärte und die Brikettierbarkeit der verschiedenen Stoffe parallel gehen.

Die zweite Art der Gemengeverdichtung, das „Brikettieren mit Hilfe von Bindemitteln", bedarf geringerer Drucke. Die Möglichkeit für diese Arbeitsweise ist aber beschränkt.

Bei den genannten Verdichtungsmöglichkeiten steht die Entmischungsgefahr für das Gemenge selbst im Vordergrund. Vortr. glaubt, daß die Verzögerung der Homogenisierung der Schmelzen noch durch Entmischungen während des Schmelzens stark aufgehalten wird, und versuchte, bei seinen Arbeiten besonders auch dieser Gefahr entgegenzuwirken. Er prüfte die Möglichkeit, die neuerdings auch von anderer Seite beachtete Reaktion im festen Zustande zur Verdichtung der Glasgemenge heranzuziehen. Relativ lose zusammengestampfte Gemenge zeigen, wenn die Massen in langsamem Temperaturanstieg erhitzt werden, schon frühzeitig weitgehende Umsetzungen. Zusammen mit Dr. Hoffmeister konnte Vortr. feststellen, daß unterhalb des Schmelzpunktes der Einzelbestandteile der Gemenge die Kohlensäure der Carbonate zwischen 700° und 800° praktisch vollkommen entweicht. Die Massen zeigen Veränderungen, wie man sie beim Brennen keramischer Erzeugnisse findet. Vortr. nennt deshalb diesen Vorgang „Vorsintern". Die Produkte sind dicht und klingen hart. Weitere Erhitzung führt sie glatt ohne jede Gefahr der Entmischung in Glas über. Dieses Vorsintern gestattet also einerseits, schwach gepreßte Briketts weiter zu dichten und zu festigen, und andererseits die Homogenisierung der Schmelzen weitgehend vorzubereiten. Vortr. glaubt, vielleicht einige Ansätze gezeigt zu haben für die Umgestaltung eines Verfahrens, das durch Jahrtausende gleichgeblieben ist. —

Medizinalrat Dr. Gerbis, Berlin: *„Gesundheitsverhältnisse und Gesundheitsschutz in der Glasindustrie."*

Die Gefährdungsquellen in der Glasindustrie sind in erster Linie Staub, Hitze, bei bestimmten Verrichtungen Gase und gesundheitsschädliche Stoffe, die dem Glassatze beigemengt werden. Die Staubgefahr ist für die Lungen gegeben durch Sand-, Soda-, Pottasche- und Glasstaub. Glasstaub und Sandstaub, in gleicher Weise der Staub von Quarz und Flußspat wirken um so schädlicher, je höher ihr Gehalt an freier Kieselsäure ist. Bei allen Arbeitsverrichtungen, so beim Mahlen und Mischen des Gemenges, beim Eintragen des Gemenges, beim Schleifen und Polieren von Glaswaren, beim Zerkleinern von Glasscherben und beim Bearbeiten mit dem Sandstrahlgebläse ist für tunlichste Staubverhütung Sorge zu tragen. Besonders sorgfältiger Staubschutz ist erforderlich, wo Bleiverbindungen, Manganverbindungen (Braunstein), Arsenik oder selenigsaures Natrium Verwendung finden. Neu ist hier ein Prinzip des Atemschutzes, bei dem zwischen Staubquelle und dem Arbeiter durch Preßluft ein dünner Lufschleier gelegt wird, der Staubteilchen entfernt. Wichtig ist auch die Feststellung der Tatsache, daß Sodastaub für die Nase besonders schädlich ist. Ein natürliches Schutzmittel gegen solche Schädigungen stellt der sogenannte Nasenbart, das sind die im Innern der Nase befindlichen Haare, dar. Es empfiehlt sich gegen solche Schädigungen die Anwendung eines leichten, in die Nase zu steckenden Wattepfropfens.

Schädlich sind die Dämpfe der Flußsäure. Gegen die strahlende Hitze des Schmelzofens dient gute Lüftung, die neuerdings in zunehmendem Umfange durch Zuführung von Frischluft mittels Ringleitungen erzielt wird. Die Ausstoßöffnungen dieser Leitungen müssen derart angebracht sein, daß die Arbeiter nicht durch Zugluft belästigt werden. Gesichtskörbe aus feinmaschigem Draht schützen gegen strahlende Hitze. Gleichzeitigen Schutz gegen schädliche Lichtstrahlen gewähren Glasplatten in einem Holzrahmen, der mittels eines Zahnkeils zwischen den Zähnen gehalten werden kann und ein geeignetes Glas zum Schutze gegen ultraviolette Strahlen enthält. Die ultravioletten Strahlen sind jetzt wohl zweifellos als Ursache für das Auftreten des Glasmacherstars festgestellt worden.

D. O. Gehrig, Berlin: *„Mosaik und Glasmalerei."*

Vortr. gibt einen geschichtlichen Ueberblick über die Entwicklung und Wiedererneuerung dieses Gebietes und meint, daß die Vorurteile gegen die Anwendung von Mosaik und Glasmalerei, die heute vielfach bestehen, überwunden werden müssen.

Im Zusammenhang mit der Tagung stand eine Schau „Wägen und Mischen", die in den Nebenräumen untergebracht war. Die Firma Karl Schenck, Darmstadt, zeigte Waagen für die Gemengeherstellung, die Firma Dinse-Maschinenbau Aktiengesellschaft, Berlin, Schaltergewichtsgemengewaagen und normale Schaltwaagen, ebenso das Losenhausenwerk A.-G., Düsseldorf, und die Westdeutsche Toledo G. m. b. H., Köln; die Maschinenfabrik Gustav Eirich G. m. b. H., Hardheim, einen Gegenstrom-Schnellmischer, die Draiswerke G. m. b. H., Mannheim-Waldhof, den Drais-Smith-Glasgemengemischer, Röhrig & Schneider, Düsseldorf, zeigten Sandtrockner und die Deutsche Gasglühlicht-Auergesellschaft m. b. H., Berlin, Atem-Schutzgeräte.

Gemeinschaftliche Festsitzung des elektrotechnischen Vereins und der Heinrich Hertz-Gesellschaft zur Förderung des Funkwesens.

Berlin, 27. November 1928.

Vorsitzender: Präsident, Prof. Dr. K. W. Wagner.

Es sind im November 40 Jahre, seit Heinrich Hertz seine Arbeiten über seine Entdeckung der elektromagnetischen Wellen durch den Beweis der Reflexion und Beugung krönte. Die Einheit für die Schwingungsfrequenz wird als „Hertz" bezeichnet. Da sich nun binnen kurzem auch der Todestag von Heinrich Hertz zum 35. Male jährt, hat der Vorstand beschlossen, der Familie eine besondere Ausführung der goldenen Medaille als Erinnerung zu verleihen. Frau Prof. Elisabeth Hertz hat die Widmung angenommen, in ihrer Vertretung nimmt die Tochter, Fräulein Dr. Mathilde Hertz, Medaille und Diplom aus der Hand des Vorsitzenden entgegen. Die alljährlich zu verleihende goldene Heinrich-Hertz-Medaille wurde Prof. Dr. H. Barkhausen, Dresden, für seine Arbeiten über die Erregung von Schwingungen und die Theorie der Verstärkerröhren verliehen. Bereits in seiner Dissertation hat Barkhausen, so führte der Vorsitzende aus, die Bedingungen, unter denen in elektrischen Stromkreisen Schwingungen entstehen, untersucht und gleichzeitig das Prinzip der Rückkoppelung festgestellt. Ihm und seinem Schüler Kurtz verdanken wir die nach ihm benannten schnellsten elektrischen Schwingungen. Zu erwähnen sind ferner seine Arbeiten über die Aufnahmefähigkeit des Ohres für nichtsinusförmige Töne und ein sehr einfaches Gerät für praktische Schallmessungen. —

Prof. Dr. E. Schrödinger, Festvortrag über: *„Neue Wege in der Physik."*

In den letzten zwei Jahrzehnten mehrten sich die Beweise, daß das Licht die einander scheinbar widersprechenden Eigenschaften einer Wellenstrahlung und einer Korpuskularstrahlung besitzt. Aber noch vor fünf Jahren hätte man jemandem, der auch die Kathodenstrahlen als Wellen bezeichnet hätte, unter Hinweis auf die Versuche von C. T. R. Wilson, ferner von Rutherford und Geiger, entgegengehalten, daß alle Zweifel an der korpuskularen Natur dieser Strahlen geschwunden seien. Seit 1925 liegt die Sache auch hier anders, seit de Broglie die Vermutung aussprach, daß ein fliegendes Elektron von einer Wellenstrahlung begleitet sei. Man stützte sich auf diese Vermutung, um auch, der Dynamik des Atoms entsprechend, der Rutherford-Bohrschen Vorstellung zu Hilfe zu kommen, denn diese war auf einem toten Punkt angelangt. Man fühlte, diese Elektronenbahnen sind nur Symbole. So wurde denn (bekanntlich vom Vortr. selbst, d. R.) der Versuch gemacht, die punktförmigen Elektronen ganz fortzulassen und sich nur einen de Broglieschen Wellenvorgang in der Umgebung des Atomkerns vorzustellen, und es gelang, über

die Schwierigkeiten der Bohrschen Theorie hinwegzukommen. Insbesondere hatte die Bohrsche Theorie annehmen müssen, daß das Atom nur bestimmter Energieniveaus fähig sei und daß deren Differenzen die Frequenzen der Spektrallinien bestimmen, die das Atom ausstrahlt. Doch fehlte für diese beiden Forderungen jede Begründung. Nunmehr aber erwiesen sich die Energieniveaus der Atome als Eigenfrequenzen jenes Wellenvorganges und die Spektrallinien sozusagen als „Differenztöne" dieser Eigenschwingungen. Durch diese Erfolge ermutigt, gelang es Davisson und Germer in New York und dem jungen G. P. Thomson mit Hilfe von Versuchsanordnungen, für die sie noch vor einigen Jahren auf ihren Geisteszustand beobachtet worden wären, zu zeigen, daß auch bei Kathodenstrahlen Interferenz- und Beugungserscheinungen genau wie beim Licht vorhanden sind, und sie bewiesen, daß die „Frontbreite eines Elektrons" mindestens mehrere hundert Atomdurchmesser betragen müsse, was für ein Elektron, dessen Ort und Bahn innerhalb eines Atoms man früher glaubte genau beschreiben zu können, immerhin sehr groß ist. Man könnte so zu der radikalen Vorstellung kommen, daß die Materie, die wir uns früher aus Korpuskeln aufgebaut dachten, überhaupt nur aus Wellensystemen zusammengesetzt sei. Wirklich tritt eine Vereinheitlichung unseres Weltbildes ein, muß aber mit etwas erkauft werden, das im ersten Augenblick schlimmer wirkt als die Annahme der Existenz von Wellen und Korpuskeln nebeneinander. Die Wellennatur der Elektronen ist zwar ebenso bündig, aber auch nicht bündiger erwiesen als die Wellennatur des Lichtes. Dieselbe Doppelnatur wie beim Licht tritt uns auch bei den Elektronen entgegen. Die Vereinheitlichung des Weltbildes, die wir erzielen, ist vergleichsweise etwa die, daß früher eine Straße mit Menschen und Pferden bevölkert war, jetzt nur noch mit Zentauren. Die Widersprüche dieser Zentaurennatur erscheinen zunächst hoffnungslos. Als einzige Erklärung drängt sich auf, daß ja unser Bild von der Natur stets viel mehr enthält, als wir wirklich beobachten. Denn dieses Bild strebt doch an, zutreffende Aussagen über alle überhaupt möglichen Beobachtungen, sagen wir über alle virtuellen Beobachtungen, zu enthalten. Wenn es nun mißlingt, ein widerspruchsloses Naturbild abzuleiten, so liegt der Verdacht nahe, daß dies an einem Widerspruch zwischen wirklichen und virtuellen Beobachtungen liege. Aus Vorurteil oder Neigung nehmen wir bei der Aufstellung unseres Bildes auch auf gewisse Beobachtungen Rücksicht, die grundsätzlich unmöglich sind. Solange diese „imaginären" Beobachtungen nur Ballast sind, sind sie angängig, wenn aber der Ballast die Entstehung des Bildes verhindert, dann muß er abgeworfen werden. Der Ballast dürfte nun darin zu suchen sein, daß wir an jedes Bild von der Natur die Forderung stellen, daß es unser raumzeitliches Anschauungsschema lückenlos und eindeutig ausfüllte. Eine solche Forderung aber wäre dann nicht nur unbedenklich, sondern auch geboten, wenn die entsprechenden virtuellen Detailbeobachtungen prinzipiell ausführbar wären. Wenn aber die Quantentheorie zutrifft, dann sind beliebig feine Beobachtungen unmöglich und brauchen von unserem Naturbild nicht bedeckt zu werden, ja sie dürfen es vielleicht nicht, wenn die Decke dadurch an einer anderen Stelle zu kurz würde. Diese Erkenntnis verdanken wir Heisenberg. Sie rührt an das Kausalprinzip, weil es möglich ist, daß auch die denkbar vollständigste Beobachtung des Gesamtzustandes der Welt in einem bestimmten Augenblick die künftige Entwicklung nicht eindeutig vorauszusagen gestattet. Wellen und Korpuskeln werden freilich beide erst im Sinne der Heisenbergschen Anschauung eine Metamorphose durchmachen müssen, bevor die Widersprüche wirklich beseitigt werden können. Nach dem neuen erkenntnistheoretischen Prinzip von Heisenberg sind das räumlich-zeitlich im einzelnen Lokalisierbare und das Beobachtbare nicht, wie man früher dachte, ein und dasselbe. Wellen und Korpuskeln sind die Symbole dieser beiden Gegensätze. Die Wellen sind nicht direkt beobachtbar, die Korpuskeln nicht lokalisierbar. Im Widerspruch Wellen und Korpuskeln zeigt sich dieses wichtige, grundlegende neue Prinzip, die Nichtidentität des räumlich-zeitlich detailliert Lokalisierbaren einerseits und des Beobachtbaren andererseits.

Jahresversammlung des Reichsausschusses für Metallschutz.

Berlin, 22. bis 24. November 1928.

Vorsitzender: Oberregierungsrat Prof. Dr. E. Maaß, Berlin.

Die Sitzung, an der zahlreiche Vertreter der Behörden, Wissenschaft und Verbände teilnahmen und bei der auch der Verein deutscher Chemiker durch Prof. Dr. Klages vertreten war, war besonders durch die Teilnahme österreichischer Behörden gekennzeichnet. Der Vorsitzende teilte zunächst mit, daß im November in Wien die Gründung des österreichischen Ausschusses für Metallschutz unter besonderer Teilnahme des österreichischen Handelsministers Dr. Schürf vollzogen war. Dieser österreichische Ausschuß wird mit dem deutschen Reichsausschuß gemeinsam die Korrosionsfrage und den Metallschutz bearbeiten. Prof. Maaß gibt dann eine Übersicht über die wichtigsten Arbeiten des Reichsausschusses für Metallschutz während des vergangenen Jahres. Gemeinsam mit Dr. Wiederholt wurde eine Arbeit durchgeführt: *„Über die Einwirkung von Salzlaugen auf die verschiedensten Metalle, wie sie die Kaliindustrie verwendet."*

Die zweite Arbeit betrifft: *„Untersuchungen über den Einfluß des Umschmelzens sowie des Walz- und Glühprozesses auf Aluminium."* Es ergab sich, daß eine geringe Überhitzung beim Umschmelzen keine wesentliche Veränderung der Eigenschaften bedingt und daß die Vermengung mit bis zu zwei Drittel Abfällen gleichfalls keinen wesentlichen Einfluß auf die technisch-chemischen Eigenschaften ausübt.

Die dritte Arbeit behandelte die Frage: *„Worauf beruht die rostschützende Eigenschaft der Mennige?"* Die Untersuchung, die Dr. Liebreich durchführt, ist noch nicht abgeschlossen und soll die Frage klären, ob man zweckmäßigerweise in der Mennige den Gehalt an Bleisuperoxyd oder Bleioxyd hochhalten soll. Prof. Maaß hebt dann noch hervor, daß es wohl noch zu überlegen wäre, ob man nicht der Rostschutzfrage zweckmäßig auch von der anderen Seite her beikommen solle, nämlich die Erzeugung von schwer rostendem Material, wie Nickel- und Chromstählen, dadurch zu verbilligen, daß man das Nickel und das Chrom aus Erzen gewinnt, die keinen sehr hohen Gehalt daran aufweisen und die bisher zu verhütten nicht lohnte. Auch diese Frage ist von Dr. Liebreich in der Anstalt aufgegriffen worden. Der Bericht des Prof. Maaß schließt mit einem Dank an den Direktor der Anstalt, Prof. Lenze, und an seine Mitarbeiter. — Die nächste Jahresversammlung soll in Wien abgehalten werden. —

Fr. Besig, Berlin-Frohnau: *„Aus der Praxis der Bekämpfung der Rohrkorrosion."*

Vortr. behandelt die verschiedenen von den Kommissionen getroffenen Schutzmaßnahmen, die von ihnen herausgegebenen Leitsätze und Vorschriften sowie die geeigneten Meßmethoden. Vortr. zeigt ferner, daß sich Holzrohre durchaus bewährt haben und daß auch bereits Rohre aus nichtrostendem Stahl hergestellt werden. Als Schutzmittel hat sich der gewöhnliche Asphaltüberzug nur unvollkommen bewährt, während ein Verfahren, das es gestattet, den Asphalt kalt aufzubringen, wesentlich bessere Ergebnisse zeigt. Bei Wasserrohren hat sich Paragummi als Dichtung gut bewährt, für Gasrohre ist eine gleich geeignete Dichtung noch nicht gefunden. —

Dr.-Ing. F. Tödt, Charlottenburg: *„Der Einfluß der Depolarisation auf die Korrosionsgeschwindigkeiten und ihre praktische Nutzanwendung."*

Die Korrosion von Metallen ist fast ausschließlich durch elektrochemische Ursachen bedingt. Vornehmlich durch Evans wurde gezeigt, daß die bei der Korrosion beobachteten Tatsachen und Einzelvorgänge durch Sauerstofflokalströme erklärbar sind. Für ein weiteres Eindringen in den Mechanismus dieser auch für die Passivität von Metallen wichtigen Erscheinung sind die Befunde von Haber und Goldschmidt von Bedeutung. — Durch eigene Messungen wird der Beweis geführt, daß die Korrosion von Eisen durch den Sauerstoffreststrom direkt gemessen werden kann. Zu diesem Zweck wird Eisen mit einem edleren Metall, z. B. Kupfer oder Platin, zu einem galvanischen Element verbunden. Die hierbei beobachtete Stromstärke ist ein Maß für die Korrosion des Eisens. Diese Tatsache ergibt sich daraus, daß die an einer bestimmten Oberfläche eines edleren Metalles festgestellte Stromstärke die an

einer gleich großen Eisenfläche korrodierende Eisenmenge zahlenmäßig angibt. Der Vorteil gegenüber den bisherigen Methoden der Korrosionsbestimmung besteht, abgesehen von der Schnelligkeit und Einfachheit, darin, daß eine zeitliche Verfolgung der Korrosion sowie der die Korrosion verhindernden und bedingenden Vorgänge ermöglicht ist, wie z. B. die Entstehung und das Verschwinden von schützenden Deckschichten. Damit ergibt sich gleichzeitig eine scharfe Kennzeichnung der Passivität von Metallen. —

Dr.-Ing. Wilhelm van Wüllen-Scholten, Dresden: *„Die Vorbehandlung von Eisenelektroden bei Korrosionsversuchen."*

Die Potentiale zweier Eisenelektroden, die ein kleines galvanisches Element bildeten, lagen bald dicht beieinander, bald weit auseinander, einmal war die rauhe Elektrode die edlere, dann wieder die glatte. Die Reinigung der Elektroden, das Schmirgeln und das Abspülen der Elektroden mit Alkohol wurden in verschiedener Weise variiert, und es zeigte sich, daß die genannten Faktoren an der Ausbildung des Potentials einen großen Anteil haben. Auch die sogenannte Luftbehandlung ist von Einfluß. Die Beobachtung der Elektroden mit dem Mikroskop in bezug auf die Reinigung oder die sich bildenden Korrosionsprodukte hat sich ebenfalls als wertvoll herausgestellt. Es wurde herausgefunden, woran die wechselnde Polarität der Elektroden lag, und auch die Methode festgestellt, nach der die Elektroden zu reinigen waren, damit zu Beginn der Versuche immer die glatte Elektrode die unedlere, also die Lösungselektrode war, weil der Verlauf der Korrosion auf dieser besser zu verfolgen ist als auf der zerklüfteten, rauhen. —

Dr. C. Bärenfänger, Kiel: *„Versuche über Schutzanstriche im Seewasser."*

Das städtische Laboratorium in Kiel wurde vom Reichskanalamt gebeten, Untersuchungen über Farbanstriche anzustellen, die für die Hochbrücken auf dem Kaiser-Wilhelm-Kanal und für die Schleusentore bestimmt waren. Bei den Farben für die Schleusentore kommen außer der Einwirkung der Atmosphärilien auch noch die Wirkungen des Seewassers und die der Lebenstätigkeit von Seepocken und Muscheln in Frage. Die Seepocken bohren sich in die Farbschicht ein, heben sie und leisten so der Verrostung Vorschub. In die Untersuchungen wurden Leinölfarben, Teerfarben, Bitumenanstriche und Celluloseanstriche einbezogen. Zum Vergleich wurden auch metallisierte Platten und einige Speziallegierungen mitgeprüft. Um das Anwachsen von Seemuscheln zu verhindern oder zu schwächen, wurden auch zu einer Anzahl Farben Giftproben zugesetzt. Als Schlußfolgerung läßt sich sagen, daß es Farbenanstriche für die Dauer von 6 Jahren, wie sie für die Schleusentore gewünscht wurden, nicht gibt, und daß sich Bitumenanstriche am besten bewährt haben. —

Regierungsrat Dr. A. Junk, Berlin: *„Beitrag zur Kenntnis der Mennige."*

Die Fähigkeit, nicht zu erhärten, ist eine chemische, die Feinkörnigkeit eine physikalische Eigenschaft der Mennige, die nicht notwendig miteinander vereinigt zu sein brauchen. Es ist nicht richtig, wenn man das Nichterhärten einer Mennige lediglich auf das feine Korn zurückführt, und wenn man von diesen feinkörnigen Mennigesorten behauptet, daß sie nicht absetzen. Die als „disperse" und „hochdisperse" in den Handel gebrachten feinkörnigen Sorten haben eine Korngröße von im Mittel 2,1—2,5 μ, die älteren Sorten eine solche von über 5 μ. Je feiner das Korn, um so größer das Schütt- und Absitzvolumen. Je feiner das Korn, um so größer auch der Ölbedarf. Er beträgt bei den als „hochdispers" bezeichneten Sorten 28%, bei den älteren Sorten 15%; die übrigen liegen in der Mitte. Entsprechend dem Ölbedarf wächst auch die Ausgiebigkeit. Sie beträgt bei Versuchen im kleinen rund das Doppelte der Sorten alter Art; diese große Ausgiebigkeit der „hochdispersen" Sorten hat indessen den Nachteil, daß die Farbschicht auf rauhen Eisenflächen nicht so gut abdichtet wie ein Anstrich mit alter Mennige von 15% Ölgehalt, was durch Versuche nachgewiesen werden konnte. Versuche über den Verdickungsvorgang der streichfertig angerührten Sorten ergaben, daß die Sorten nicht oder am wenigsten zur Verdickung neigten, die in ihrer Zusammensetzung der theoretischen Formel der Mennige, Pb_3O_4, möglichst nahe kommen. Die Feinheit des Kornes spielt dabei nicht die Rolle, die man bisher angenommen hat. Die feinkörnigen Sorten setzen stärker ab als die älteren mit grobem Korn. Bei den Sorten ersterer Art kommt der Absitzvorgang aber erst nach viel längerer Zeit zum Stillstand. —

Dr. M. Haas, Aachen: *„Beitrag zur Korrosion des Messings."*

Die Untersuchung beschäftigte sich mit Korrosionsfällen, die an Messingblechen aus dem α- und $\alpha + \beta$-Grenzgebiet auftraten. Es wurde festgestellt, daß bei diesen Blechen die stärksten Korrosionserscheinungen bei grobem, ungleichmäßigem Korn auftreten. Die Korrosion beginnt primär in den Korngrenzen. Homogene feinkörnige Bleche waren korrosionsbeständiger. —

Prof. Dr. W. Schwinning, Dresden: *„Versuche über Korrosion von Aluminium und vergütbaren Aluminiumlegierungen."*

Die Versuche wurden ausgeführt, um vergleichbare Angaben über den Korrosionsgrad von vergütbaren Aluminiumlegierungen durch Schnellversuche zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurden die beiden von Mylius angegebenen Verfahren, die thermische Salzsäureprobe und die oxydische Kochsalzprobe, gewählt. In die Untersuchungen wurden die vergütbaren Aluminiumlegierungen Lautal, Duralumin, Constructal, Skleron und zwei Reinaluminiumarten einbezogen. Die widersprechenden Ergebnisse zeigen, daß die Schnellverfahren nur in sehr beschränktem Maße geeignet sind, einen Vergleich über den Korrosionswiderstand verschiedener Leichtmetallegierungen zu ermöglichen. —

Prof. Denzo Uno, Kioto (Japan), z. Z. Technische Hochschule, Aachen: *„Über die künstliche Korrosion von japanischen Speziallegierungen."*

Unter „Schakudo" versteht man im allgemeinen die Kupfer-Goldlegierungen, die 1—5% Gold enthalten und korrodiert dunkelblau- oder dunkelviolettfarbig werden. Unter „Schibuichi" versteht man im allgemeinen die Kupfer-Silberlegierungen, die 20—25% Silber enthalten und korrodiert grünbraunfarbig werden. Diese beiden Legierungsarten sind seit etwa 1000 Jahren in Japan gebraucht worden. Ihre Eigenschaft, selbst bei örtlicher Abnutzung ihre Ursprungsfärbung wiederzugewinnen, macht sie als Schmucklegierung besonders beliebt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die künstliche Korrosion eine Sammelfunktion von der Korngröße, der Art der Legierungsbestandteile sowie den hierdurch bedingten elektrochemischen Beziehungen ist. —

Dr.-Ing. A. Keller, Halle a. d. S.: *„Das Beizen von Metallen."*

Im Anschluß an den vorjährigen Vortrag Creutzfelds, der sich vorwiegend mit den Einflüssen von Sparzusätzen beim Beizen von Flußeisen und Stahlsorten beschäftigte, werden praktische Fragen der Eisenbeizung behandelt. In der Behandlung der theoretischen Fragen wird auf das Verhalten der wichtigsten Beizsäuren in ihren Beziehungen zu Beizgeschwindigkeit, Konzentration, Temperatur und den Einfluß von Salzen, Sauerstoff und Beizkorbmetall eingegangen. —

Dr. R. Grün, Düsseldorf, Forschungsinstitut der Hüttenzement-Industrie: *„Flüssigkeiten als Betonzerstörer und Möglichkeiten des Betonschutzes."*

Am gefährlichsten für alle Betone sind die freien Säuren, die in der Natur selten, häufig dagegen in chemischen Fabriken vorkommen. Auch saure Salze können für Beton gefährlich werden. Sulfate können von Nachteil sein, besonders dann, wenn sie unter Druck auf Beton einwirken und wenn dieser undicht ist. Von den Ölen sind nur die fetten Öle betonschädlich, da sie entweder einen Gehalt an freier Ölsäure haben können oder da sie durch den Kalk des Betons in ihre Bestandteile, Glycerin und Ölsäure, aufgespalten werden. Im letzteren Fall entsteht Kalkseife, und der Beton wird schmierig und zerfällt. Der Schutz des Betons kann in verschiedener Weise durchgeführt werden. Die wichtigste Anforderung ist ein zweckmäßiger innerer Aufbau des Betons durch genügenden Zementzusatz und Heranziehung von Zuschlägen, die ein möglichst dichtes Gefüge ergeben. Auch die zweckmäßige Gestaltung des Betons: Vermeidung von Stauungen und Überdruck, Vermeidung von toten Winkeln und Kanten, Anbringung von Tropfnasen, Schutzplatten und dergleichen, ist von großer Bedeutung. Durch geeignete Ummantelung kann der Beton

geschützt werden. Zweckmäßig sind Dichtungen aus Bitumenpappe. Auch Schutzanstriche sind von guter Wirksamkeit, wenn sie aus richtig abgestuftem Bitumen hergestellt werden. Vortr. hat Normen für die Prüfung derartiger Schutzanstriche aufgestellt. —

Dr. Pulfrich, Berlin, Tonindustrielaboratorium: *„Angriffswirkungen auf feuerfeste Baustoffe.“*

Außer der eigentlichen Wärmebeanspruchung haben die feuerfesten Baustoffe vor allem mechanische und chemisch-physikalische Beanspruchungen auszuhalten, die durch feste, flüssige und gasförmige Stoffe verursacht werden. Erst auf Grund genauer Kenntnisse der feuerfesten Baustoffe und der Vorgänge während der Beanspruchungen ist es möglich, der Industrie Abwehrmaßnahmen und Schutzmaßnahmen an die Hand zu geben, die es gestatten, die Lebensdauer der sachgemäß ausgewählten Baustoffe zu erhöhen, bzw. nicht zu beeinträchtigen. Diese Schutzmaßnahmen können wiederum sehr verschiedenartig sein. Einmal sind sie konstruktiver Natur, sodann können sie in der Auswahl geeigneter Brennstoffe, Vermeidung von Spitzentemperaturen und in der Anbringung von Schutzmassen bestehen. —

Kundgebung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Dresden, 2. Dezember 1928.

Vorsitzender: Exzellenz Schmidt-Ott, Berlin.

Geheimrat Prof. Dr. Max Planck, Berlin: *„Aus der neuen Physik.“*

Die Krisis, in der sich die physikalische Weltanschauung heute befindet, übertrifft ohne Zweifel an Tiefe und an Schroffheit alle vorangegangenen, und das um so mehr, weil sie gerade in einem Augenblick eingesetzt hat, wo die physikalische Wissenschaft dem höchsten Grad ihrer Vollendung ganz nahe zu sein schien. Bis vor kurzem noch war man vollauf zu der Annahme berechtigt, daß die Physik sich auf dem geraden Wege zu ihrem idealen Endziele befinde, nämlich der befriedigenden Erklärung des gesetzlichen Ablaufs aller physikalischen Erscheinungen auf Grundlage der Mechanik und der Elektrodynamik. Die Erfolge der bisherigen Theorien wurden noch erhöht durch den Befund, daß sich im Mikrokosmos die nämlichen Gesetze gültig zeigten, mit denen man in den großen Dimensionen des Himmelsraumes seit Jahrhunderten zu rechnen gewohnt war. Wie die Planeten um die Sonne, so sollten die negativen Elektronen um den positiven Atomkern kreisen. Was in dem einen Fall die Gravitation, das leistete in dem anderen Fall die Anziehung der entgegengesetzten elektrischen Ladungen. Einige übrigbleibende grundlegende Unterschiede hoffte man später einmal auf irgendeine Weise klären zu können.

Aber diese Hoffnung ging nicht in Erfüllung. Man kam bei der weiteren Entwicklung der Theorie in der eingeschlagenen Richtung nicht um einen Schritt weiter vorwärts. Weder von der gegenseitigen Einwirkung der Elektronen, noch von der Periode ihres Umlaufes um den Atomkern, noch von dem Ort, an dem sie sich jeweils befinden, war das geringste zu bemerken. Keine dieser Größen ließ sich direkt oder indirekt durch Messungen nachweisen. Im Gegenteil, was sich durch Beobachtungen feststellen ließ, waren Dinge, die auf eine gänzlich neuartige Auffassung von der Natur der Elektronen hindeuteten. So z. B. verhält sich ein mit bestimmter Geschwindigkeit sich bewegendes freies Elektron gar nicht wie ein einzelnes fliegendes Projektil, sondern viel eher wie eine über den ganzen unendlichen Raum gleichmäßig ausgebreitete Welle von bestimmter Periode. Das zeigt sich am direktesten bei der Reflexion eines Schwarmes von zahlreichen Elektronen an einem Metallkristall, z. B. Nickel, welche nach ganz ähnlichen Gesetzen erfolgt wie die Reflexion eines Röntgenstrahles, indem auch hier die nämlichen Interferenzerscheinungen beobachtet werden. Dabei interferieren aber nicht etwa die verschiedenen Elektronen miteinander, sondern jedes Elektron interferiert gewissermaßen mit sich selbst.

Aber wenn nun, so muß man fragen, ein einzelnes Elektron durch eine nach allen Richtungen des Raumes ausgebreitete Welle dargestellt werden soll, wo bleibt dann der physikalische Sinn des speziellen Ortes, an dem sich das Elektron befindet? — Die Antwort auf diese Frage ist, so paradox sie klingt, charakteristisch für die neue Theorie. Sie lautet ganz einfach: ein Elektron, das eine bestimmte Geschwindigkeit besitzt, nimmt überhaupt keinen bestimmten Ort ein. Das kann man sich entweder so denken, daß die Ladung des Elektrons gewissermaßen verwischt und über seine ganze Bahn hin ausgebreitet ist, oder noch radikaler, aber einstweilen wohl zweckmäßiger so, daß das Elektron zwar punktförmig ist, daß es aber prinzipiell kein Mittel gibt, seine Lage zu bestimmen. Allgemeiner gesprochen: die Messung der Lage eines Elektrons unterliegt stets einer Unsicherheit, die um so größer ist, je schärfer die Geschwindigkeit des Elektrons bestimmt wird. Umgekehrt fällt die Messung der Geschwindigkeit um so unsicherer aus, je genauer die Lage gemessen wird. Dieser eigentümliche Sachverhalt wird nur durch die Überlegung verständlich, daß eine jede Messung mit einem Eingriff in den Zustand des zu messenden Objektes verbunden ist, und daß infolgedessen ihr Ergebnis stets auch etwas von der Art ihrer Ausführung abhängt.

Es ist keine Frage, daß durch derartige Gedankengänge in manche bisher vollkommen klare Begriffsbestimmung der physikalischen Wissenschaft eine unheimliche Verwirrung gebracht wird, ja, daß damit auf den ersten Anblick der Aufbau der ganzen theoretischen Physik in seinen Fundamenten erschüttert erscheint. Wir haben hier wieder ein eindrucksvolles Beispiel für den tiefen Sinn der besonders von Ernst Mach betonten Lehre, daß man sich stets hüten soll, physikalische Begriffe auf etwas anderes zu gründen als auf ausführbare Messungen, d. h. auf konkrete sinnliche Erlebnisse. Indessen darf man andererseits auch nicht über das Ziel hinausschießen, indem man sich nun ganz auf den positivistischen Standpunkt zurückzieht und die Annahme einer hinter der Sinnenwelt stehenden und von ihr unabhängigen realen Wirklichkeit fallen läßt. Im Gegenteil, diese Wirklichkeit, in der wir Menschenwesen mitsamt unserer Sinnenwelt nur ein verschwindendes Nichts bedeuten, hat sich uns jetzt von einer neuen, für unser Fassungsvermögen zunächst allerdings etwas unbequemen Seite bemerklich gemacht und nötigt uns damit, das Bild, welches wir uns bisher von ihr entworfen haben, in angemessener Weise umzuformen. Dabei handelt es sich übrigens nicht etwa um die Vernichtung des bisherigen und die Anfertigung eines ganz neuen, sondern vielmehr um eine feinere Ausführung und teilweise Verbesserung des bisher allseitig bewährten Bildes. Unverändert bestehen bleiben auch in dem neuen physikalischen Weltbild die großen Prinzipien der Erhaltung der Energie und des Impulses, die sich auch den neueren, sehr delikaten Prüfungen gegenüber wiederum bewährt haben, unverändert bleiben die Hauptsätze der Thermodynamik, insbesondere die Zurückführung des zweiten Hauptsatzes auf die Gesetze der Statistik, unverändert bleibt das Prinzip der Relativität und die damit verbundene großartige Vereinheitlichung der physikalischen Begriffsbildung, unverändert bleiben schließlich die greifbarsten Zeichen für die Existenz einer realen Welt: die universellen Naturkonstanten, deren Zahl sogar noch um eine vermehrt erscheint, das elementare Wirkungsquantum, welches der oben geschilderten Grenze der Messungsgenauigkeit den Stempel der Realität aufdrückt und darüber hinaus eine Reihe von neuen Zusammenhängen offenbart, um die zurzeit noch ein gewisser Schleier gebreitet ist. —

Prof. Dr. Hübner, Berlin: *„Ein Atlas der deutschen Volkskunde.“* — Prof. Dr. Schmauß, München: *„Über Weltall und Wetter.“*

Elfte Hauptversammlung der Brennkrafttechnischen Gesellschaft.

Berlin, 4. Dezember 1928.

Vorsitzender: Dr. Laudahn, Berlin.

Der Vorsitzende begrüßte unter den Gästen und Mitgliedern insbesondere die Vertreter der Behörden, darunter Admiral Dr. Reeder. Der Hauptausschuß hat beschlossen, Geheimrat Prof. Dr. Nernst und Prof. Dr. Junkers zu Ehrenmitgliedern zu ernennen. In den Vorstand wurde Direktor Goos von der Hamburg-Amerika-Linie neu gewählt, in den Hauptausschuß: Direktor Junge (S.S.W.), Direktor Baßler (A.E.G.), Prof. Dr. Wilke (I. G. Farbenindustrie), Direktor Bovery, Ob.-Ing. Sütterlin (Blohm & Voß), Dr. H. Kappers, Oberstleutnant Kersten (Ostelbisches Braun-

kohlen-Synd.), Ob.-Ing. Graafen (Sächs. Steinkohle-Synd.), Freiherr von Wangenheim, Prof. Dr. Hayduck, Direktor Schultz (Motorenfabrik Deutz), Dr.-Ing. Leist (Muskau, O.-L.), Direktor Zikesch (Büttnerwerke, Uerdingen). —

Geh. Reg.-Rat Dr. Zetzsche, Berlin: *„Die Entwicklung der internationalen Mineralölwirtschaft und ihre Auswirkung für Deutschland."*

Zunächst behandelt Vortr. die Beilegung des Erdölstreits zwischen Amerika und Rußland auf der einen Seite und den englischen Ölkonzernen auf der anderen Seite. Rußland weigerte sich, als schon ein Abkommen fast zustande gekommen war, 5% Ölprovision zu bewilligen, die zur Entschädigung der früheren Eigentümer russischer Naphthakonzessionen dienen sollten. Es weigerte sich auch dann, als ohne besondere Betonung dieses Zweckes derselbe Prozentsatz als Kassenskonto verlangt wurde, weil dadurch eine prinzipielle Änderung seiner Einstellung zum Privateigentum herbeigeführt worden wäre. Schließlich hat Rußland der Shellgruppe mitgeteilt, daß es bereit sei, ohne weiteres Naphtha zu liefern, und so wurde der Kampf ohne besonderen Friedensschluß abgestellt. Da überdies die Shellgruppe von der Standardgruppe die Zusicherung erhalten hatte, daß bei künftigen Mineralöllieferungsverträgen mit dem russischen Naphthasyndikat eine Entschädigung zugunsten der Vorkriegsbesitzer russischer Erdölfelder vorgesehen werden solle, ist im allseitigen Einverständnis der Preiskampf insbesondere auf dem britisch-indischen Ölmarkte abgeblasen worden, zu welcher Maßnahme auf russischer Seite wohl auch der günstige Stand der russischen Reichskasse und das damit im Zusammenhang stehende Bedürfnis auf Erschließung des englischen Anleihemarktes mit beigetragen hat. Kurze Zeit nach Beendigung des Ölkrieges ist zwischen der Shellgruppe und der Anglo Persian Oil Co. in London eine neue Gesellschaft, die Consolidated Petroleum Co., mit dem Sitz in London gegründet worden, die die Verkaufs- und Verteilungsgeschäfte der Gründergesellschaften in einer großen Anzahl von Ländern Kleinasiens und insbesondere auf Ceylon übernehmen sollte. In ihrer Tendenz ist die Gründung der neuen Gesellschaft als eine gegen Rußland gerichtete Transaktion aufzufassen, mit dem Zweck, dem Vordringen des russischen Naphthasyndikates insbesondere in Kleinasien Einhalt zu gebieten. Eine weitere Maßnahme der englischen Ölkonzerne auf dem Gebiet der Bekämpfung der russischen Erdölprodukte bedeutet das Zusammengehen der Burmah Oil Co. mit der Aglo Persian- und der Shellgruppe. Beide Gruppen — die Burmah Oil Co. ist die Muttergesellschaft der Anglo Persian Oil Co., deren Aktienbesitz sich im wesentlichen in den Händen der englischen Regierung befindet, — haben durch Übernahme von Aktien eine engere Interessengemeinschaft gegründet und damit auch den englischen Einfluß der Shellgruppe, der bisher nur zwei Fünftel betrug, während der niederländische Einfluß auf drei Fünftel zu veranschlagen war, insofern erheblich verstärkt, als jetzt die Niederlande nicht mehr die Majorität der Aktien besitzen. Aus dieser Umstellung des Kräfteverhältnisses können sich für die Zukunft recht erhebliche Folgeerscheinungen auf dem Ölmarkte ergeben. Auf dem deutschen Ölmarkt sind neuerdings russische Er 'öllieferungen ein sehr wesentlicher Preisregulator gewesen, und weiter werden auch die in Deutschland aus Teeröl gewonnenen Produkte, insbesondere Benzol (Jahresproduktion etwa 320 000 t), synthetisches Benzin (Jahresproduktion etwa 70 000 t) und Motorsprit (Jahresproduktion etwa 15 000 t) eine ausgleichende Tendenz herbeiführen.

Die im Herbst dieses Jahres in London abgehaltene internationale Brennstoffkonferenz ist für den deutschen Mineralölmarkt von Bedeutung gewesen. Insbesondere hat man dort die deutschen Anträge angenommen, die sich auf die Normung bestimmter Kraftstofftypen beziehen. An dieser Normung werden sich auch die deutschen Mineralölkreise beteiligen, so daß man auch hieraus für das deutsche Mineralölgeschäft Vorteile erhoffen darf. Ob eine Normung von Mineralölen ohne Normung der Motoren möglich sein wird, muß sich erst zeigen. Jedenfalls wird 1930 bei der Weltkraftkonferenz in Berlin Deutschland würdig an die Seite der anderen Länder treten können. Ob indessen das deutsche Mineralölgeschäft in Zukunft große finanzielle Erfolge bringen kann, hängt im wesentlichen von der Neuregelung der Dawesverpflichtungen ab.

Deutscher Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums.

Berlin, 6. Dezember 1928.

Vorsitzender: Patentanwalt Dr. Mintz, Berlin.

Prof. Dr. M. Wassermann, Hamburg: *„Zeichen, die sich im Verkehr durchgesetzt haben."*

Schon vor dem Inkrafttreten des Washingtoner Übereinkommens im Jahre 1913 sind auch in Deutschland Buchstabenzeichen eingetragen worden. Man hat sich dabei vielfach geholfen, indem man die Buchstaben als aussprechbares Wort bezeichnete, z. B. „MAN". Ganz neuerdings ist auch „I. G." eingetragen worden, und zwar nach Erkundigungen des Vortr. ohne Bezug auf Artikel 6, II, des Washingtoner Abkommens. Der Prüfer hat diese Buchstaben wohl als aussprechbares Wort angesehen. Dagegen wurde die Eintragung von „AEG" abgelehnt. Ebenso ist eine ganze Reihe von Herkunftsbezeichnungen, wie „Elberfelder", „Deutz", „Waldorf", und letzthin auch „Ruhrkohle", eingetragen worden. In letzterem Falle wurde der Beweis der Durchsetzung verlangt und erbracht. Sehr eingehend wird der Kampf um „Uralt" durchgesprochen, und so ergibt sich aus den Darlegungen, daß seit dem Entstehen des Warenzeichengesetzes die Rechtsprechung aus ihm genau das Gegenteil gemacht hat. Der Schutz der Zeichen, die sich im Verkehr durchgesetzt haben, wird vom Patentamt zwar gewährleistet, durch die Gerichte aber wieder so gefährdet, daß dadurch die Rechtssicherheit fraglich wird. — In der Aussprache betonte Dr. Landsberger, daß irgendwo eine Grenze gesetzt werden müsse für Bezeichnungen, die sich im Verkehr überhaupt nicht durchsetzen. Dr. Levy meint, die Grenze müsse da gezogen werden, wo dieses Zeichen eine gewisse Originalität der Erfindung zeigt, wie z. B. bei „Uralt" oder „Sonnengold", wo die Bezeichnung über den nüchternen Geschäftsverkehr hinausgehe. Die sogenannte Durchsetzung im Verkehr soll nur feststellen, wie das Publikum diese Eigenart beurteile, bietet aber an und für sich keine Möglichkeit einer Grenzziehung. Dr. Seligsohn zeigte, wie die Frage der Durchsetzung im Verkehr nur eine Geldfrage sei und wie gerade bei ihrer Feststellung immer wieder dieselben Fehlerquellen anzutreffen sind, denn das Publikum selbst ist nicht organisiert und nicht zu erfassen. Justizrat Magnus zeigt, daß gegenüber der Rechtssicherheit alle anderen Bedenken gering werden, denn gerade die Rechtssicherheit ist es, die die Industrie braucht. Auf dem Warenzeichengebiet müsse es heißen: „in dubio contra", als Strafe dafür, daß man es versäumt habe, von den vorhandenen Rechtsmitteln den richtigen Gebrauch zu machen.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Generaldirektor A. Brosang von der Wunstorfer Portland-Cementwerke A.-G., Wunstorf, feierte am 13. Januar seinen 75. Geburtstag.

H. Herosé, Seniorchef der Bleicherei und Färberei F. Herosé & Co., Oeflingen, Baden, feierte vor kurzem sein 50jähriges Geschäftsjubiläum.

Dipl.-Ing., Dr. phil., Dr. techn. J. Reitstötter, Berlin, wurde in die Liste der Patentanwälte beim Reichspatentamt eingetragen.

Gestorben sind: W. Buchler, Seniorchef der Chininfabrik Braunschweig, Buchler & Co., am 12. Januar. — Chemiker Dr. phil G. Elsinghorst, Münster i. Westf., am 11. Januar im Alter von 70 Jahren. — O. Gruson von der Eisengießerei Otto Gruson & Co., Magdeburg-Buckau, am 3. Januar im Alter von 65 Jahren. — Obering. A. Rotth, Redakteur von Dinglers Polytechnischem Journal und Leiter des Archivs des Siemens-Konzerns, im Alter von 74 Jahren Anfang Januar.

Ausland. Prof. Dr. R. Kraus, Direktor des Serotherapeutischen Instituts, Wien, wurde von der chilenischen Regierung als Direktor des neuen Nationalen Bakteriologischen Instituts in Santiago de Chile berufen.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Allgemeine und Physikalische Chemie. Von Hugo Kauffmann. 1. Teil. 4. Aufl. Sammlung Göschen. W. de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig. Geb. 1,50 RM.

Diese kleine Einführung habe ich bereits hier besprochen. Die neue Auflage ist, bis auf geringfügige Sachen, nicht geändert worden. Da das Buch nur Grundlagen geben will, ist das weiter nicht erstaunlich; indessen — und ich sage das, gerade, weil ich es schätze —, es wäre zu erwägen, ob in Zukunft nicht doch ein drei- oder mehrbändiges Opus an die Stelle zu treten habe. Die Anforderungen, die auf diesem Gebiete auch an den technischen Chemiker treten, haben sich letzthin so erhöht, daß man solchen Studierenden diese kleine Schrift nicht mehr wie früher als im Umfange ausreichend empfehlen kann. Und das ist bedauerlich, weil die Art der Darstellung ungemein geschickt dem theoretisch wenig Geschulten angepaßt ist. So kann es nur dem Nichtchemiker oder vielleicht dem Organiker ein hinreichendes Wissen vermitteln. Aber für jeden, der einen klaren Überblick gewinnen oder Erlerntes in Kürze überschlagen will, ist diese Darstellung aufs angelegentlichste zu empfehlen. *Bennewitz.* [BB. 21.]

Materiewellen und Quantenmechanik. Von Arthur Haas. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1928. Brosch. 6,50 RM., geb. 7,50 RM.

Die Entwicklung der Erkenntnisse auf dem Gebiete der Materie und des Äthers hat ein so stürmisches Tempo angenommen, daß selbst der Näherstehende kaum zu folgen vermag, insbesondere deshalb, weil heute jede große Theorie ihre eigene Mathematik mitbringt. Es wäre unmöglich, einen Überblick über diese Dinge zu gewinnen, wenn nicht erfreulicherweise Autoren existierten, die die seltene Gabe haben, es „ihrem Kinde zu sagen". Wenn man das vorliegende Bändchen durchliest — was in wenigen Stunden möglich ist —, ist man erstaunt, daß ein an sich so schwieriger Inhalt mit so einfachen Mitteln dargestellt werden kann. Und wenn die Theorien de Broglies, Schrödingers und Heisenbergs heute schon fast populär geworden sind, so ist daran diese kleine Schrift, trotzdem sie erst ein halbes Jahr alt ist, zu einem ganz erheblichen Teil schuld. Natürlich muß hin und wieder ein Zauberstab walten, der über schwere Details hinüberhext; aber das Grundlegende wird als etwas so Selbstverständliches dargestellt, daß man gar nicht ins Zweifeln kommt. Wenn auch neuerdings das Greifbare dieser Dinge wieder mehr zu verflattern scheint, wenn sich etwa die so verständlichen Elektronenbahnen Bohrs als statistische Dinge entpuppen usw., so nimmt der Leser aus diesem Buch eine gewisse Gegenständlichkeit mit, die ihm — auch bei neuen Erschütterungen unserer Fundamente — einen gewissen Halt gibt. Der Inhalt ist durch die obigen drei Namen scharf genug umrissen. *Bennewitz.* [BB. 120.]

Die elektrolytische Wasserüberführung und ihre Bedeutung für die Theorie der wässerigen Lösungen. Von Heinrich Remy. Band 19, Heft 2 der „Fortschritte der Chemie, Physik und physikal. Chemie". Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin 1927. 5,60 RM.

Dies Sonderheft trägt auf 72 Seiten die Versuche zusammen, die angestellt sind zur Entscheidung der Frage, ob die Ionen in wässeriger Lösung stöchiometrisch definierte Hydrate bilden oder nur nichtvalenzmäßige Kräfte auf das umgebende Wasser ausüben. Die Theorie der Elektrolyte, geknüpft an die Namen Arrhenius, Bjerrum und Debye-Hückel, ist durch die Erfolge der letzteren Autoren wieder aktuell geworden. Trotz mancher Klärung ist aber das Problem der Hydratation noch nicht eindeutig gelöst; und gerade hier ließe sich zugunsten der neuen oder alten Theorie entscheiden.

Bei der Lektüre der Arbeit erkennt man die mancherlei experimentellen Schwierigkeiten dieses Gebietes, besonders aber die Schwierigkeiten, die sich für die Analyse dieser reichlich komplexen Erscheinungen ergeben. So gewinnt man trotz der klaren Darstellung des Autors, der selber viel experimentelles Material beigetragen hat und sich überwiegend für die Hydrattheorie ausspricht, nicht die Überzeugung, daß das letzte Wort über die Angelegenheit schon gesprochen ist. Für alle weiteren Bemühungen gibt das Heft aber eine gute Grundlage. Für die Praxis ist das Hineinspielen elektroendosmotischer Vorgänge von Bedeutung. *Bennewitz.* [BB. 173.]

Anleitung zum Studium der Chemischen Reaktionen und der qualitativen Analyse. Von Dr. Fr. Fichter, o. Professor an der Universität Basel. Vierte, ergänzte Auflage mit vier Textabbildungen, XII und 126 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart. 1928. Geh. 5,20 RM., geb. 6,70 RM.

Die neue Auflage hat gegenüber den früheren[1]) keine tiefer greifenden Änderungen erfahren. — Die neue Nomenklatur (nach Stock) ist neben der alten eingeführt worden, und es sind zwei weitere genetische Tafeln, durch welche der Leser einen guten Überblick über die Beziehungen unter den verschiedenen Verbindungen eines Elements erhalten kann, aufgenommen worden. So wertvoll diese Anordnungen für Fortgeschrittenere sein mögen, es erscheint dem Ref. doch recht fraglich, ob sie in einem Buche, das sich an ganz junge Semester wendet, am richtigen Platze sind. Ferner erscheint es dem Ref. wünschenswert, wenn bei den wichtigeren Reaktionen etwas mehr Betonung auf die Hervorhebung der Umstände gelegt würde, die für das Gelingen maßgebend sind. Es erscheint dies vielleicht ungerechtfertigt, weil der Verf. im Vorworte sagt, daß die Ausbildung in der Analyse an der Hand eines ausführlicheren Buches zu ergänzen sei. Doch liegt bei der Ausführlichkeit der Tabellen die Versuchung ziemlich nahe, daß es bei der Durcharbeitung dieses Buches sein Bewenden hat, und dann würde allerdings diese Seite etwas zu kurz kommen. Der ziemlich hohe Preis hängt vielleicht damit zusammen, daß recht gutes Papier zur Verwendung gekommen und daß das Buch durchschossen ist. *W. Böttger.* [BB. 146.]

Anorganisch-chemisches Praktikum. Qualitative Analyse und anorganische Präparate. Von Dr. E. H. Riesenfeld, a. o. Professor an der Universität Berlin. Siebente Auflage. Neu bearbeitet vom Verfasser unter Mitwirkung von Dr. R. Klement, Assistent am chem. Institut der Universität Frankfurt a. M. Mit 27 Abb. im Text, XVI und 371 S. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1927. Preis geb. 8,— M.

Der Verfasser hat sich auch bei dieser Auflage unter Mitarbeit von Dr. R. Klement bemüht, „die vielen Änderungen und Ergänzungen, die durch den schnellen Fortschritt der Wissenschaft nötig wurden, einzufügen, ohne den Umfang des Buches zu vermehren". Es ist dies durch Fortlassen von entbehrlichen Textstellen erreicht worden, obwohl die Anzahl der Präparate eine Vergrößerung erfahren hat und kleinere Versuche, durch welche die Eigenschaften der Stoffe und wichtige technische Prozesse demonstriert werden, eingefügt worden sind. Was in dieser Hinsicht in dem Buche geboten wird, verdient uneingeschränkte Anerkennung. Es taucht in dem Zusammenhange allerdings die Frage auf, ob der Leser, der in die Sache tiefer eindringen, sich Rechenschaft geben will, ob das auf engem Raum Gebotene zu Recht besteht, nicht zu kurz kommt. In der Fülle des Inhalts liegt eine Versuchung, daß es der Leser in dieser Beziehung nicht so genau nimmt, wie es zu wünschen ist, was bei der Art der Vorbildung der zum Studium Kommenden zu einer ernst zu nehmenden Gefahr werden kann, zumal auch die von Prof. Stock bei Besprechung der vierten Auflage geltend gemachten Bedenken (vgl. 33, II, S. 277 [1920]) volle Beachtung verdienen. *W. Böttger.* [BB. 290.]

Einführung in die höhere Mathematik für Naturforscher und Ärzte. Von J. Salpeter. 3. Auflage, 387 Seiten. Verlag Gustav Fischer, Jena 1926. Geh. 16,—, geb. 18,— RM.

Diese Einführung unterscheidet sich von vielen anderen ihres Titels dadurch, daß sie nicht nur die Beherrschung der Rechenoperationen lehren will, sondern tiefer in die Dinge hineinleuchtet, die das eigentliche Wesen der Infinitesimalrechnung ausmachen. Überall zeigt sich die Sorge des Autors, die Begriffe des Grenzwertes, des Unendlichkleinen und der Stetigkeit so scharf wie möglich zu umreißen, ohne dabei die zwar mathematisch exakten, aber den Anfänger reichlich ermüdenden ε-Definitionen und -beweise zu benutzen. Trotz dieses Verzichtes scheint mir eine genügende logische Geschlossenheit erreicht zu sein. Die Lektüre des Buches er-

[1]) Die 2. Auflage ist in Ztschr. angew. Chem. 28, 93 [1915] vom Ref. besprochen worden.

fordert immerhin einen ziemlichen Grad der Konzentration, die vielleicht manchen zurückschrecken wird; sie gewährleistet dem Ausdauernden aber eine tiefere Einsicht in Dinge, die leichtere Einführungen nicht zu geben vermögen; z. B. in das Gebiet der Grenzprobleme, die in der Naturwissenschaft ja so häufig sind. Der Inhalt ist durch das Wort „Infinitesimalrechnung" genügend gekennzeichnet, die obere Grenze bilden einige einfache Differentialgleichungen 2. Ordnung. Eingestreut sind zahlreiche Beispiele aus der Physik und angehängt ein Kapitel über den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Selbstredend fehlen auch die unendlichen Reihen nicht. Die Zahl der Aufgaben ist groß; die Lösungen sind ziemlich ausführlich gegeben; bei diesen, aber auch sonst bisweilen ist durchschießender Druck verwandt, was die Übersicht etwas erschwert. Alles in allem ein empfehlenswertes Buch. — Eine Frage: Hat die Tangente wirklich bloß e i n e n Punkt mit der Kurve gemeinsam? (S. 11) *Bennewitz.* [BB. 332.]

Einführung in die Mathematik für Biologen und Chemiker. Von Leonor M i c h a e l i s. 3. Auflage. Verlag J. Springer, Berlin 1927. 16,50 M., geb. 18,— M.

Die Berechtigung dieses Lehrbuches neben den mancherlei schon vorhandenen dieser Art begründet der Verfasser damit, daß für Beispiele sonst überwiegend die theoretische Physik herangezogen wird, die dem Biologen fernliegt, und daß meistens zu viel Kenntnisse der elementaren Mathematik vorausgesetzt werden. Beides wird hier vermieden. Aber der Wert des Buches liegt wohl in etwas anderem: es ist nicht trocken geschrieben, wie so häufig, sondern reizt durch die Betonung des Wesentlichen und Unterdrückung des Schematismus zum Weiterlesen. Ein Beispiel: Bei den kubischen Gleichungen wird statt der Theorie der Tschirnhaustransformation einfach das Resultat selber gegeben, das sich in den großen Lehrbüchern meistens nicht findet, für die Praxis aber das allein Wichtige ist.

Nach den Elementarien werden die Funktionen und die Infinitesimalrechnung, dann Differentialgleichungen und zuletzt — vielleicht das Beste — die Fehlerrechnung gebracht. Trotzdem die Darstellung nicht eigentlich streng im höheren Sinne ist, erscheint sie durchaus zwingend und führt mühelos in die Gebiete des Komplexen, der Fourierreihen und anderer Dinge des Anstoßes. So wird sich dieses Buch manchen Freund erwerben, auch im Kreise der „nun einmal nicht mathematisch Eingestellten". Nicht vergessen soll werden, daß der Verfasser eigentlich Arzt, Biologe und physikalischer Chemiker ist; hier hat er erneut unter Beweis gestellt, daß seine Vielseitigkeit echt ist. *Bennewitz.* [BB. 2.]

Colloid Chemistry. By T h e S v e d b e r g, 2. edition, revised and enlarged in collaboration with A r n e T i s e l i u s. 302 Seiten mit 167 Abbildungen. The Chemical Catalog Company, New York 1928. Geb. 5,50 Dollar.

Gegenüber der deutschen Ausgabe dieses Buches vom Jahre 1925, die in dieser Zeitschrift (39, 921 [1926]) schon ausführlich besprochen wurde, sind Ergänzungen hauptsächlich in den Abschnitten über die Ultrazentrifuge und die Röntgenstrahlanalyse festzustellen. Am Charakter des Buches, das, unter überwiegender Berücksichtigung der Arbeiten des S v e d b e r g schen Laboratoriums, nur auf g e w i s s e T e i l e d e r K o l l o i d c h e m i e näher eingeht, wird dadurch nichts geändert. Natürlich wird auch bei dieser Beschränkung des Stoffes die geistvolle und stets der äußersten Exaktheit zustrebende Darstellung des bekannten Forschers nach wie vor viel Interesse erregen. *H. Ulich.* [BB. 261.]

Zehn Jahre Institut für Kolloidforschung zu Frankfurt a. M. Bericht erstattet von dem Direktor des Instituts Prof. Dr. H. B e c h o l d, Frankfurt a. M. 1927.

62 Publikationen beachtlichen Inhaltes zeigen die bemerkenswerte Arbeit, die während zehn Jahren von dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M., geleistet worden ist.

Auf dem Gebiet der reinen Kolloidchemie wurden besonders die Methoden der Ultrafiltration, Elektro-Ultrafiltration sowie der Trübungsmessung weiter ausgebaut, als auch Studien über die elektro-osmotische Entaschung und Imprägnierung von Holz angestellt. Weiterhin wurden auch Untersuchungen kolloidchemischer Art, angewandt auf Biologie und Medizin, durchgeführt. So wurde das Gebiet der Kolloid- und Adsorptionstherapie durch wirksame Präparate bereichert. Vor allem ist zu erwähnen, daß es B e c h o l d geglückt ist, die bisher amikronischen Micellen vieler Biokolloide durch ein geeignetes Verfahren auf indirekte Weise sichtbar zu machen. Es gelingt, durch Behandlung dieser Sole sowie auch von Bakterienaufschwämmungen mit Goldsalzlösungen und kolloidem Gold und Veraschen des ultrafiltrierten Adsorbates das übrigbleibende Metallskelett ultramikroskopisch aufzulösen. Schließlich soll noch auf interessante Arbeiten über den Bau der Erythrocyten und das Wesen der Hämolyse, die aus dem Institut hervorgegangen sind, hingewiesen werden. *W. Beck.* [BB. 344.]

Fortschritte in der Ausfaulung von Abwasserschlamm. Von Dr.-Ing. M. P r ü ß, Emscher Genossenschaft. Lex. 8°, 35 S., 20 Abb. 15 Tab. Verlag R. Oldenbourg, München 1928. Brosch. 6,— RM.

Die Arbeit gibt auf Grund langjähriger Erfahrungen zahlenmäßige Angaben über die Verwertung des Faulschlammes. Gaserzeugung macht die Kläranlage produktiv. Dies Gasmenge ist abhängig von dem Gehalt des Frischschlammes an organischer Trockensubstanz und der Faulzeit. Die Faulzeit hängt ab von dem Grad der angestrebten Ausfaulung und der Faulgeschwindigkeit. Letztere ändert sich mit dem Wechseln der Faulraumtemperatur sowie mit der Durchmischung von altem und jüngerem, später eingebrachten Schlamm. Die aus der Faulraumeinheit bei gleichbleibender Temperatur zu erwartende Gasmenge schwankt nur wenig. Steht zu der Heizung des Faulraumes auf 25° Abwärme zur Verfügung, so sollte der Schlammraum stets künstlich geheizt werden. Wenn das Faulgas gut verkauft werden kann und Abwärme nicht zur Verfügung steht, so sind statt des Faulgases feste Brennstoffe, wie Gaskoks, zu verwenden.

Die Arbeit gibt eine Anleitung mit Kurven zur Berechnung der Leistungsfähigkeit der Faulbehälter bei Verwertung der Faulgase. Eine allgemeingültige Festlegung der Ausgangszahlen ist noch notwendig.

Die Abhandlung hat nicht nur für Betriebsleiter sondern auch für Chemiker einen großen praktischen Wert. *W. Olszewski.* [BB. 267.]

Kali-Kalender 1929. Taschenbuch für Kalibergbau und Kaliindustrie. Geb. 5,20 RM.

Der vierte Jahrgang dieses von Dr. C. H e r m a n n unter Mitwirkung namhafter Fachmänner der Kaliindustrie herausgegebenen Taschenbuches bringt verschiedene Ergänzungen, welche geeignet sind, den Wert desselben noch wesentlich zu erhöhen. Wir nennen hierunter besonders eine Umrechnungstabelle von % KCl und % K_2SO_4 auf % K_2O, welche auch den Landwirt und Händler interessiert, sowie die Fortsetzung der Tabellen von Dr. F r i e d r i c h über Umrechnung der verschiedenen Mineralien und die von Dipl.-Ing. E. R i t t e r vorgenommene vollständige Neubearbeitung des Abschnittes über „Die Energiewirtschaft in der Kaliindustrie", welche für den Fabrikchemiker von Wert sind. Diese Vervollkommnungen werden sicher dazu beitragen, daß die Zahl der Freunde dieses Kalenders sich erhöht. *Jacob.* [BB. 1.]

Im Verlag der Akademischen Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928, erscheinen zur Zeit 10 Monographien über das Glas, die von Prof. Dr. G e h l h o f f und Prof. Dr. Q u a s e b a r t herausgegeben werden. — Der erste Band umfaßt **„Die Geschichte der Glaserzeugung"** von Dr. Hans S c h u l z. 32 Textfiguren und 130 Seiten. 7,50, kart. 8,— RM.

Die altehrwürdige Glasindustrie ist oft geschichtlich gewürdigt worden, aber meist wurde nur die kunstgeschichtliche Seite dabei betont. An interessanten Darstellungen der Geschichte der Erzeugung und der Wissenschaft des Werkstoffes Glas fehlt es zwar nicht vollständig. Doch ist die vorliegende Geschichte der Glaserzeugung sehr zu begrüßen, weil sie in einer klar übersichtlichen Form das Wissenswerteste über Gestaltung und Wissenschaft des Glases auf knappem Raum vereinigt. Abbildungen bemerkenswert schöner Exemplare und geschichtlich bedeutsamer Kunstwerke, z. B. römischer Kunst, Kunckels Gold-Rubingläser, ferner die Glasöfen des Mittelalters und manche Einzelheiten aus dem Werdegang der Verarbeitung machen den Text anschaulich. Die für die Entwicklung wichtigen Persönlichkeiten und die von ihnen angewendeten neuartigen Glassätze werden eingeführt. Ein zehn Seiten langes Quellenverzeichnis zur Geschichte der Glastechnik bildet eine willkommene Ergänzung des Werkchens. *Salmang.* [BB. 218.]

Rostfreie Stähle. Berechtigte deutsche Bearbeitung der Schrift „stainless iron and steel" von J. H. G. Monypenny in Sheffield. Von Dr.-Ing. Rudolf Schäfer. VIII und 342 Seiten mit 122 Textabbildungen. Verlag von Julius Springer, Berlin 1928. Geb. 27,— RM.

Wenn man hört, welch ungeheure Werte täglich durch Zerstörung von Werkstoffen infolge Korrosion der Wirtschaft verlorengehen, so versteht man, daß in der jetzigen Zeit allgemeinen Sparzwanges ein starkes Bestreben vorliegen muß, korrosionsbeständigere Materialien herzustellen und zu verwenden. Daß es gelungen ist, auf diesem Gebiet in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte zu machen, ist bei der heutigen durch wissenschaftliche Durchdringung hochentwickelten Metalltechnik nicht zu verwundern. Namentlich auf dem Stahl-Eisen-Gebiet besitzen wir heut Werkstoffe, die in jeder Beziehung den höchsten Anforderungen genügen.

Man wird es daher begrüßen, daß durch die Schäfersche Bearbeitung des bekannten englischen Werks von Monypenny auch der deutschen Literatur ein Buch erstand, das alle zum Gebiet der rostfreien Stähle gehörigen Fragen vollständig und übersichtlich zusammenstellt. Nicht nur über den Widerstand dieser Stähle gegen die verschiedensten Angriffsmittel werden wir unterrichtet; auch über Herstellung, Bearbeitung, Behandlung, mechanische und physikalische Eigenschaften und über die Verwendungsgebiete ist viel und Interessantes in dem Buche zu finden. Der Bearbeiter hat die englischen, sich vor allem mit den reinen Chromstählen beschäftigenden Darlegungen auch auf die von deutschen Werken hergestellten komplexeren Stähle auszudehnen gewußt.

Die Behandlung hätte an vielen Stellen knapper sein können, wenn man allgemeine Kenntnisse der modernen Metallkunde vorausgesetzt hätte — wozu man bei dem in Betracht kommenden Leserkreis berechtigt gewesen wäre —, und das Buch würde sich leichter lesen, wenn die Übersetzung etwas flüssiger wäre und nicht so stark die Eigentümlichkeit des englischen Textes beibehalten hätte. Das soll und wird aber niemanden hindern, sich erwünschte und zuverlässige Belehrung aus dem Buche zu verschaffen. *W. Fraenkel.* [BB. 88.]

Jahrbuch der angewandten Naturwissenschaften. 34. Jahrgang. Unter Mitwirkung von Fachmännern herausgegeben von Dr. August Schlatterer. 400 S., 262 Abb., 1 Farbtafel. Herder & Co. G. m. b. H., Freiburg i. Br. 12,— M.

Die schon früher (vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 982 [1927]) betonten Vorzüge dieses wissenschaftlich-technischen Jahrbuches kommen im 34. Jahrgang wiederum zur Geltung. Auch dieser Band bietet einen guten Überblick über die Fortschritte der angewandten Naturwissenschaften und wird dazu beitragen, das Jahrbuch zu einem rechten Volksbuch zu machen. Aus dem Gebiet der angewandten Chemie werden u. a. folgende Beiträge gebracht: Das Rosten des Eisens, von K. Scheid; Moderne Papierherstellung, von H. Schwalbe; Die technische Gewinnung von Stickstoffdüngesalzen aus dem Stickstoff der Luft, von W. Voigtlaender-Tetzner; Die Kunstseide, von K. Scheid; Die Kälte und ihre Technik, von A. Wuest; Die Verwertung von Abfällen, von K. Knoll. Diese Probleme werden — von wenigen kleinen Ungenauigkeiten abgesehen — im allgemeinen mit guter Sachkenntnis zur Darstellung gebracht. *G. Bugge.* [BB. 266.]

Beiträge zur Teerstraßenbauforschung, insonderheit Studien über die Mischung von Teer und Asphalt. Von Dr. Hans Lüer. Allgemeiner Industrie-Verlag G. m. b. H., Berlin. Geh. 2,50 RM.

Ein Schwall von Aufsätzen und Büchern über den modernen Straßenbau ist in den letzten Jahren erschienen; viel Wertvolles, aber auch viel Spreu! Die vorliegende, von dem bekannten Teerstraßenbau-Fachmann verfaßte kleine Druckschrift gehört zu den wertvollen Büchern, zu denen, die in der Erkenntnis vorwärtsbringen und zu weiterem Ausbau von Chemie und Technik des Teerstraßenbaues Anregung geben.

An Hand von guten Abbildungen werden zunächst die wichtigsten, im Merkblatt für Oberflächenteerungen festgelegten Untersuchungsmethoden für Straßenteere beschrieben. Nach einer kurzen Betrachtung über die historische Entwicklung der Straßenteernormen und einer kritischen Auseinandersetzung mit den seinerzeitigen Bredtschneiderschen Anschauungen und Versuchen kommt Verfasser dann zu einer reich durch Tabellen veranschaulichten Versuchsreihe über Herstellung und Eigenschaften von Teer-Asphalt-Gemischen, und zwar sowohl mit Mexiko-Bitumen als auch mit Trinidad-Asphalt. Bemerkenswert sind seine Schlußfolgerungen; es sei einerseits fraglich, ob sich Teer-Asphalt-Mischungen viel besser bewährten als ein wirklich geeigneter Teer allein, und andererseits stehe er auf dem Standpunkt, daß Teere, Asphalte und Teer-Asphalt-Gemische, in reinem Zustande heiß aufgebracht, sich bisher immer noch wirtschaftlicher und besser bewährten als Emulsionen.

Mit einem Hinweis auf einige an anderen Stellen in Gang befindliche Forschungsarbeiten schließt das interessante Büchlein. *Mallison.* [BB. 289.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Mittel- und Niederschlesien. Sitzung am 16. November im Chemischen Institut der Universität Breslau. Vorsitzender Prof. Dr. Julius Meyer. Anwesend 116 Teilnehmer.

Vortrag von Dr. F. Egger, Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau: „*Chemische Fragen bei der Reinigung städtischer Abwässer.*"

An Hand zahlreicher Lichtbilder gab Vortr. einen Überblick über den derzeitigen Stand der Abwasserreinigung und ihre Beziehungen zur Chemie. Er schilderte eingehend die modernen Kläranlagen, welche wie die Emscherbrunnen, Neustädter Becken, Kremerbrunnen, Kläranlagen von Oms und von Dykerhoff & Widmann als Frischwasserkläranlagen arbeiten, und besprach die Verwendung der gebildeten Produkte: Klärschlamm, Faulgas und der Abwässer. Diese Verfahren, besonders die Abwasserreinigung durch belebten Schlamm haben dem Chemiker neue Aufgaben gestellt. Erst seine Zusammenarbeit mit dem Bauingenieur kann über Größe und Bauart einer zu errichtenden Anlage entscheiden, und ohne fortlaufende chemische Überwachung der Kläranlagen ist ihr einwandfreies Arbeiten nicht denkbar.

Wenn auch rein chemische Verfahren, z. B. Fällmittelbehandlung, Abwasserchlorung usw. nur in seltenen Fällen in Frage kommen, und die Verfahren der Elektrochemie in der Regel infolge hoher Kosten für die Behandlung städtischer Abwässer ausscheiden, so bietet sich trotzdem dem Chemiker ein weites Feld der Tätigkeit, auf dem neben umfassenden chemischen Kenntnissen gründliche Erfahrungen in der biologischen Beurteilung von Wasser und Abwasser notwendig sind.

Anschließend Nachsitzung mit 15 Teilnehmern im „Echten Bierhaus". N.

Bezirksverein Leipzig. Vorsitzender: Dr. Lampe, Naumburg. Hauptversammlung am Dienstag, den 15. Januar, im großen Hörsaal des Laboratoriums für Angewandte Chemie, Brüderstr. 34. 7.30 Uhr: Geschäftliche Sitzung, Jahresbericht, Kassenbericht, Entlastung, Neuwahl der nach zweijähriger Tätigkeit ausscheidenden Mitglieder des Vorstandes. — 8 Uhr: Vortrag von Prof. Dr. Rassow über: „*Neue Arbeiten auf dem Gebiet der Sulfitzellstoff-Fabrikation.*" — Nachsitzung im Löwenbräu.

Am Sonnabend, den 10. November, fand eine Besichtigung der Braunkohlenwerke zu Rositz statt, von der alle Teilnehmer hochbefriedigt zurückkehrten.

Am Dienstag, den 18. Dezember, hielt Herr Prof. Drucker einen Vortrag „*Über die Anomalien starker Elektrolyte.*" Vortr. zog einen Vergleich zwischen der „modernen" Theorie der starken Elektrolyte und der sog. „klassischen". In dieser wurden sie in hoher Verdünnung thermodynamisch wie Nichtelektrolyte behandelt, und die elektrostatischen Effekte der Ionenladungen treten nur für höhere Konzentrationen als Korrekturgrößen ein. Die „moderne" Theorie dagegen stellt diese elektrostatischen Wirkungen als primär wesentlich hin und läßt etwaige Dissoziationsgleichgewichte erst in zweiter Näherung bei den höheren Konzentrationen zu. Das Zahlenmaterial osmotischer, elektrischer, optischer und thermischer Messungen entscheidet im wesentlichen für die neue Auffassung. Kurz diskutiert wurde das Gesamtbild als Beispiel der in Zukunft zu erwartenden Entwicklung zur elektrischen Erklärung der chemischen Verwandtschaft. Die interessanten Ausführungen fanden in der Diskussion noch einige wertvolle Ergänzungen durch Prof. Debye. An der Versammlung beteiligten sich etwa 55 Mitglieder und Gäste. Nachsitzung im Löwenbräu.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 89—120 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 26. Januar 1929, Nr. 4

Multiplikative Eigenschaften.

Von Professor Dr. M. TRAUTZ, Heidelberg.
Mitteilungen aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg, Nr. 4.[1])

(Vortrag vor der Chem. Gesellschaft Heidelberg, Juli 1928.)

(Eingeg. 27. November 1928.)

Inhalt: Die additive Mischungsregel; ihre molekulartheoretischen Gültigkeitsgrenzen. — Das multiplikative Massenwirkungsgesetz. — Im Rahmen dieser Gegenüberstellung Bericht über einige eigene Arbeiten! — Daltons Teildruckgesetz; Abweichungen davon. — Elektrische Differentialmethode zur C_v-Messung an Gasen. — Mischungsgesetz von Gasreibung und -wärmeleitung. — Übersicht über die additiven Flug- und multiplikativen Stoßeigenschaften von Gasen.

A. 1. Der Chemiker gewinnt seine Stoffe durch Mischung. Der Physiker lehrt die Eigenschaften der Gemische messen und die ihrer Bestandteile. Der Physikochemiker sucht die meßbaren Eigenschaften der fertigen Mischungen mit denen der Bestandteile gesetzmäßig zu verknüpfen. Diese höchst allgemeine und wissenschaftlich wie technisch wichtige Aufgabe ist erst für bestimmte Klassen von Fällen gelöst. Der Anorganiker ist darauf angewiesen, wenn er seine Komplexsalze in Lösungen nachweisen und quantitativ bestimmen will; wer die Kunst der organischen Synthese freien Radikalen zuwendet, bedient sich der Zusammenhänge zwischen Konzentration und optischer Absorption. Ein Anderer bedarf der Kenntnis, wie weit natürliche Rotation sich in Mischungen additiv verhält. Dieser leitet Enzymgehalte aus den Eigenschaften von Mischungen ab; jenem nützen Additivitäten im Röntgenverhalten von Kristallen. Die quantitative Spektralanalyse zieht die quantitativen Schlüsse auf die Menge der Bestandteile aus dem Verhalten der Mischung: Die Mischungsgesetze der Eigenschaften sind der Mittelpunkt aller der Analyse, die auf Trennung der Stoffe verzichtet.

2. Wie das Verhalten einer Mischung, wie ihre Eigenschaftsgrößen von der Menge der Bestandteile abhängen, das spricht sich in der Form des Gesetzes aus, das beide verbindet. Wohl die wichtigsten Gegenpole solcher Formen sind die Mischungsregel auf der einen Seite, das Massenwirkungsgesetz auf der anderen. Additiv die eine, multiplikativ das andere.

Additiv nennen wir bekanntlich eine Eigenschaftsgröße, wenn wir sie für jeden Bestandteil einer Mischung mit seinem Anteil am ganzen Gemisch multiplizieren müssen, und die Summe dieser Produkte die Eigenschaftsgröße der Mischung angibt:

$$E_m = \Sigma E_a$$

Zweifellos besteht eine alte Tradition aus methodischen Gründen, die Geltung der Mischungsregel allenthalben zu vermuten, am stärksten in der Chemie, wo man, von der additiven Analysenberechnung ausgehend, jede andere Gesetzmäßigkeit tunlichst an Additives anzugleichen sucht. Dort, wo das nicht gelingt, blieb die praktische Befahrenheit in der Benützung der betreffenden Gesetze auffallend lange im Rückstand. Das haben wir alle noch am Massenwirkungsgesetz, einer typisch multiplikativen Beziehung, in vergangenen Jahren oft im Praktikum erlebt. Multiplikativ ist dies Gesetz insofern, als darin die Anteile der Stoffe, ihre Konzentrationen, zum gegenseitigen Produkt verbunden sind. Zudem sind sie noch mit der Geschwindigkeitskonstante, einer gegenseitigen Eigenschaftsgröße der reagierenden Stoffe, multipliziert. Wo überhaupt verschiedene Stoffe im homogenen System gegenseitige Eigenschaften ausüben, da multiplizieren sich diese miteinander.

Einseitige und gegenseitige, man könnte auch sagen individuale und soziale, und demgemäß additive und multiplikative Eigenschaften, bei Molekularbetrachtung Flug- oder Stoßeigenschaften, dieser Unterschied zieht sich durch die ganze Naturwissenschaft, soweit darin von Einzelkörpern die Rede ist, mögen diese Einzelkörper Organismen oder Molekeln, Stoffe oder Phasen sein.

3. Manche physikalische Eigenschaften sind in allen diesen vier Gruppen vorhanden, und da stets additiv. Die Masse z. B., oder wie der Chemiker sagt, das Gewicht, hängt von der Vergesellschaftung der Molekeln nicht ab. Es ist wohl die Eigenschaft, deren Additivität am bekanntesten ist. Von dieser Additivität der Gewichtsmengen macht die Naturwissenschaft, im besonderen die Chemie, tausendfach Gebrauch.

Das Gewicht steht als Faktor in einer Eigenschaftsgröße, wenn sie eine Kapazitätsgröße ist wie z. B. die Wärmekapazität. Für nebeneinandergestellte Körper braucht man z. B. nur ihre Wärmekapazitäten, ihre Wasserwerte zu addieren, so ist ihre Summe die Gesamtwärmekapazität. Die Eigenschaftsgröße des Systems ist dann die Summe der Eigenschaftsgrößen der Bestandteile.

Durchdringen sich die Körper aber molekular, so kann die Additivität z. B. der Wärmekapazität versagen. Bei Gasen freilich ist sie noch immer additiv, sofern nichts Chemisches in ihnen geschieht. Das gibt sich kund in der bekannten thermodynamisch wichtigen Unabhängigkeit ihrer spezifischen Wärme von der Verdünnung.

4. Daran läßt sich die übliche Erweiterung des Additivitätsbegriffs besonders einfach fassen: Meist interessiert ja nicht die Menge, sondern die Qualität der Stoffe. Deshalb betrachtet der Physiker an Stelle der Wärmekapazität gern den Quotienten $\frac{\text{Wärmekapazität}}{\text{Masse in Gramm}}$ = spezifische Wärme; der Chemiker wählt als Masseneinheit das Mol und definiert: $\frac{\text{Wärmekapazität}}{\text{Molzahl}}$ = Molwärme. Damit sind an Stelle der absoluten die spezifischen bzw. molaren Größen getreten, ein Vorgehen, das man bekanntlich auch anderweit übt. Die spezifische Wärme ist dann also die Wärmemenge in Cal., deren Zuführung die Temperatur eines Gramms Gas um 1°

[1]) 1. Mitt. Journ. prakt. Chem. 116, 205/228 [1927]. Die 2. und 3. Mitteilung s. Ann. d. Physik (4) 83, 457/497 [1927]; 86, 1/65 [1928].

steigert. Bei 1 Mol. statt 1 g haben wir die Molwärme. Am einfachsten als C_v ist sie definiert, wenn bei der Erwärmung das Gasvolumen konstant gehalten wird. Man erhält jetzt die mittlere Molwärme C_m aus der Wärmekapazität einer Mischung:

$$W_m = W_1 + W_2 + \ldots\ldots, \qquad (1)$$

worin rechts die Summe der Kapazitäten der Bestandteile steht, wenn man alles durch die Gesamtmolzahl $m_1 + m_2 + \ldots$ dividiert:

$$C_m = \frac{W_1 + W_2 + \ldots}{m_1 + m_2 + \ldots} \qquad (2)$$

Da die Molwärmen der Bestandteile $C_1, C_2, \ldots$ durch $\frac{W_1}{m_1}, \frac{W_2}{m_2}, \ldots$ gegeben sind, so brauchen wir nur jeden Summanden auf der rechten Seite von (2) mit dem zugehörigen $\frac{m_1}{m_1}$ bzw. $\frac{m_2}{m_2}$ usf. zu erweitern, und die Abkürzungen C einzuführen, so erscheint die Mischungsregel, angewandt auf die Molwärme von Gasmischungen: Die Molwärme der Mischung ist die Summe der mit den Anteilfaktoren multiplizierten Molwärmen der Bestandteile. Und die Mischungsregel lautet allgemein: Die molare (bzw. die spezifische) Eigenschaftsgröße einer Mischung ist die Summe der molaren (bzw. spezifischen) Eigenschaftsgrößen der Bestandteile, deren jede mit dem relativen Gehalt der Mischung an ihm zu multiplizieren ist:

$$R_m = \frac{R_a \cdot a + R_b b + \ldots\ldots}{a + b \ldots\ldots} \qquad (3)$$

Nach dieser Mischungsregel, also einfach verallgemeinerter arithmetischer Mittelung gibt die Eigenschaftsgröße R_m im binären Mischungsdiagramm eine gerade Linie und im ternären eine Ebene.

5. Statt auf Mischungen kann man die Regel[2]) ebenso auf Verbindungen beziehen. Dann sind R_m die molekulare Größe, R_a die atomaren Größen, die a, b, usf. die von der chemischen Formel angegebenen Atomzahlen in einem Mol., und im Nenner steht der Betrag 1, (entsprechend 1 Molgewicht). In dieser Form, als Verbindungsregel, ist die Mischungsregel dem Chemiker ebenfalls vertraut, der sie hundertfach bei Messung der Molrefraktion benützt.

6. Der Geltungsbereich der additiven Beziehung, des Summengesetzes bzw. der Mischungsregel ist leicht molekular zu begreifen: Additive Eigenschaften können nur solche sein, die man entweder durch die Kraftfelder anliegender anderer Atome und Molekeln gar nicht beeinflussen kann, und die man sich deshalb tief im Innern des Atoms oder der Molekel lokalisiert denkt: Kerneigenschaften und solche der innersten Schalen. Das sind z. B. Masseneigenschaften, radioaktive und ein großer Teil der Röntgeneigenschaften.

Wenn aber die Eigenschaft mindestens teilweise in den Außenbezirken von Atom oder Molekül lokalisiert ist, so kann sie bloß noch für ideal verdünnten Gaszustand, also hinreichend großen Abstand der Molekeln additiv sein: Eigenschaften freiliegender Gasmolekeln, Flugeigenschaften von Gasmolekeln. Damit ist der Geltungsbereich der so häufig überschätzten und dann oft mißbrauchten Mischungsregel gegeben.

B. Wir wollen jetzt einen kurzen Bericht über manche Arbeiten, die uns in den letzten Jahren beschäftigt haben und auch für die nächste Zukunft noch beschäftigen werden, in den Rahmen einer Gegenüberstellung der additiven und der multiplikativen Eigenschaften fassen. Denn die additiven sind gut bekannt und jedermann vertraut und spielen auch für uns die Rolle wichtiger Hilfsgrößen, z. B. die Molwärme C_v. Die multiplikativen sind methodisch durch die beiden Grundgedanken unseres Vorgehens, die Benützung der Begriffe Aktivierungsenergie und Stoßzahl als ein wohlabgeschlossenes Gebiet, man könnte sagen, als das Reich der chemischen Erscheinungen zu erkennen; anders gesagt, als das der Nahewirkungen im Gegensatz zu dem der fehlenden Wechselwirkung. Bei Gasen, wo ein gut zugängliches Übergangsgebiet existiert, hat das Versagen der Additivität ein Hinzunehmen multiplikativer Beziehungen im Gefolge, wodurch man wieder mit der Erfahrung in Einklang kommen kann. Statt der einfachen Summenreihe, mathematisch gesprochen, erscheint ein quadratisches Schema aller Zweierkombinationen, eine Matrix. Ein Beispiel dafür sind die Messungen über das Versagen des Daltonschen Teildruckgesetzes. Wir haben hier bekanntlich ein Summengesetz: Gesamtdruck gleich Summe der Teildrucke. Es versagt, wie alle Gasgesetze, wenn die Verdünnung nicht unendlich ist. Wie diese Abweichungen von Druck, Temperatur und Mischungsverhältnis abhängen, haben wir gemessen[3]) und mit rechnerischen Ansätzen van Laars[4]) verglichen. In erster, für die Praxis meist ausreichender Näherung kommt man mit seinen Formeln aus, doch stellen sie den Sachverhalt nicht innerhalb unserer Fehlergrenzen dar. Die Ausdrücke für die Abweichungen vom Daltonschen Gesetz, einem typisch additiven, gewinnt man durch multiplikative Ansätze. Übrigens sind diese Dalton-Abweichungen von derselben Größenordnung wie die sonstigen Gasunvollkommenheiten und können etwa bei Analysen von Schwefeldioxyd-Wasserstoff-Mischungen gegen 1% Fehler bedingen, also ganz merklich sein, wenn man sie etwa vernachlässigen wollte.

Die Mischungsgesetze der Eigenschaften haben nicht bloß praktisches Interesse, sondern aus ihrer Form leiten sich Schlüsse ab auf das Wirken der Molekularkräfte, etwa auf die Lebensdauer von Zweierstoßpaaren usf. In der Tat haben wir solche auf diesem Wege aus den Abweichungen vom Daltongesetz ermittelt[5]).

Greifen wir bei diesem Anlaß nochmals auf die Begründung der Geltungsgrenzen der Mischungsregel (MR.) bei Eigenschaften idealer Gase zurück und sehen wir zu, wo sie bei den von uns untersuchten Eigenschaften besteht, wo sie versagt, und was dann an ihre Stelle tritt.

1. Für die Molwärmen idealer Gase gilt die MR. ganz genau.

2. Für die Reibung und Wärmeleitung idealer Gase versagt sie ganz und gar.

3. Geltung bei Reaktionsgeschwindigkeit oder Gleichgewicht von Gasen anzunehmen, diskutiert man gar nicht.

C. Anläßlich Punkt 1 sei kurz über unsere Messung von C_v mit der elektrischen Differentialmethode berichtet[6]). Mehr als zwei Jahrzehnte liegt der Beginn der Arbeiten zurück, die das Ziel hatten, die spezifische Wärme der verschiedensten Gase, bei konstantem Vo-

---

[2]) M. Trautz, Lehrbuch d. Chemie II, S. 230 [1922].

[3]) O. Emert, Inaug.-Diss. Heidelberg 1926. M. Trautz und O. Emert, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **150**, 277—303 [1926].

[4]) Die Zustandsgleichung, von J. J. van Laar. (Voß 1924.)

[5]) M. Gürsching, Inaug.-Diss. Heidelberg 1929.

[6]) Ausführlich s. M. Trautz, Ann. d. Physik **83**, 457 ff. [1927]. M. und O. Trautz, ebenda 86, 1 ff. [1928].

lumen, also eine Eigenschaftsgröße genau zu bestimmen, die bisher zu den schwerst zugänglichen gehört hat. Dabei bedürfte ihrer Kenntnis der Praktiker, der Gaschemiker wie der Wärmeingenieur in der Industrie nicht minder dringend wie der Atomphysiker und der Spektraltheoretiker. Wollen wir nämlich Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten weiter erforschen, so müssen wir auch ihre Berechenbarkeit im Rahmen der Thermodynamik fördern. Da spielt die spezifische bzw. die Molwärme eine höchst wichtige und sehr unbequeme Rolle:

„Die Geschwindigkeit und das Gleichgewicht chemischer Vorgänge mit Gasen sind nur dort und dann hinreichend berechenbar, wenn man über die spezifischen Wärmen der Gase theoretisch und experimentell weiterreichende Kenntnisse hat, als das heute bei den meisten Gasen der Fall ist.

Bei fast jedem Fortschritt in der Thermodynamik und Kinetik der Gase, soweit er empirischer Natur ist, bedarf man genauer Kenntnis der spezifischen Wärmen. Diese Notwendigkeit reicht bis in die Aufgaben der heutigen Atomdynamik hinein. Die Quantentheorie hat hier zuverlässige Tatsachen nötig.

Alle wärmetechnischen Berechnungen für chemische Vorgänge mit Gasen sind an die Kenntnis der spezifischen Wärmen auch in solchen Temperaturgebieten und an solchen Gasen gebunden, wo man die spezifischen Wärmen nicht messen kann, sondern nur theoretisch zu ermitteln vermag. Damit eine solche Theorie ausreichend sicher arbeitet, muß sie im meßbaren Gebiet ausreichend scharf prüfbar sein und sich auch auf solche Molekeln genähert anwenden lassen, von denen man nur die chemischen Formeln anschreiben kann. Beides ist nur möglich, wenn die Messungen im Meßbarkeitsbereich sicher und sehr genau sind[7]."

2. Daß man hier aber in der Tat bisher erst recht Unbefriedigendes weiß, zeigt ein Blick in die großen Tabellenwerke und Handbücher. Nur auf Promille unsichere Zahlen stehen da bloß für ganz wenige permanente Gase, sowie für hochgedrückte Dämpfe. Die Arbeiten der P. T. R., die von Knoblauch, Jakob, Mollier, Eucken u. a. sind hier mit Bewunderung zu nennen. Bei vielen anderen Zahlen hat man mit Prozenten, oft mit 5—10% an Unsicherheit zu rechnen. Nicht ohne Nachdenklichkeit betrachtet man gar die Angaben über den Diäthyläther, die zwischen den Zahlen 23 und 83 schwanken. Keine C_v-Meßmethode findet man, die gerade die hochmolekularen Dämpfe umspannt und die gewünschte Beziehung zwischen chemischer Formel und Zahlwert der spezifischen Wärme erkennen läßt.

3. Schlagen wir den theoretischen Abschnitt aus Schrödingers Meisterhand im Handbuch der Physik nach, so bringt er uns zuerst klar durch alle Pfade des theoretischen Labyrinths, führt aber zuletzt selbst für den einfachsten Fall, den des Wasserstoffs, drei angepaßte Gewichte ein und illustriert damit, daß auch die schärfste Theorie hier noch nicht genug und auch nur der Größenordnung nach voraussagen konnte; es sei hinzugefügt, es ist im allgemeinen viel zu wenig und unsicher, um Messungen entbehrlich machen zu können. Und daran ist der Mangel an guten und zahlreichen Beobachtungsdaten schuld.

4. a) Woran liegt die Schwierigkeit der C_v-Messung? Nun, es gibt keine Wärmeisolatoren!. Elektrizität isoliert man mit den bekannten Mitteln. Aber die allgegenwärtige Wärme wandert frei als Strahlungs-, Leitungs- oder Strömungswärme. Also kann, weil die zugeführte Wärmemenge immer auf die Dauer wegfließt, C_v-Messung nur mit Benützung kurzer Versuchsdauer möglich sein.

b) Zweitens muß man die Gase in Gefäße mit festen oder flüssigen Wänden einschließen. Werden diese aber bei der Wärmezufuhr mit erwärmt, so nehmen sie das Hundert- oder Mehrhundertfache an Wärme auf als das Gas darin, denn seine und ihre spezifische Wärme ist etwa gleich, das Gefäßgewicht aber im genannten Verhältnis größer als das des Gasinhalts. Damit wird es unmöglich, die Wärmemenge, die zur gemessenen Temperatursteigerung gehört, hinreichend genau zu bestimmen.

c) Eine dritte Erschwerung hängt ebenfalls mit der geringen Dichte der Gase zusammen. Sie käme auch bei kleiner Wärmekapazität des Gefäßes zustande und bedingt, daß trotz der schlechten Wärmeleitung der Gase doch eine vorzügliche Temperaturleitung besteht: Temperaturleitung ist bekanntlich als $\frac{\text{Wärmeleitung}}{\text{spez. Volumenwärme}}$ definiert, d. h. schon eine kleine, aus dem Gas abwandernde Wärmemenge läßt seine Temperatur bereits auf die der wärmeempfangenden Umgebung absinken.

5. Wie kann man trotz dieser ungünstigen und unumgänglichen Bedingungen, die uns die Wärmeeigenschaften der Gase auferlegt haben, die Gasmolwärme für gewöhnliche Temperaturen sicherer und genauer messen als auf jedem anderen Weg?

Führen wir einer bestimmten bekannten Menge eines Gases oder Gasgemisches eine bekannte Wärmemenge z. B. elektrisch zu und messen die Temperatursteigerung; dann liefert der Quotient

$$\frac{\text{Wärmemenge}}{\text{Gasmasse in Mol} \times \text{Temperatursteigerung}}$$

die Molwärme. Sehen wir zu, wie das in praxi vor sich geht.

Von der Wärmemenge verlangt man sonst, daß sie das ganze Gas gleichförmig erwärmt. Tut sie das wirklich, so gibt man aber mehr Wärme an das Gefäß als an das Gas; und gleiches gilt vom Thermometerkörper, denn das Gas hat eine zu kleine Masse im Verhältnis zu den festen Körpern. Die Temperatursteigerung, die doch gerade gemessen werden soll, wird durch Wärmeabfluß nach allen Seiten gestört, und verteilt sich deshalb im Gas ungleich.

Den Gaszustand des Meßgutes, der bisher allen Methoden im Wege stand, wandten wir zu unserem Vorteil, indem wir 1. das Gas zu seinem eigenen Isolator machen; seine vorher störende schlechte Wärmeleitung tritt damit in unseren Dienst. Wir heizen das Gas nur im Zentrum. 2. machen wir das Gas zu seinem eigenen manometrischen Thermometer, denn Rechnung zeigt, daß die Drucksteigerung in ungleichförmig beheiztem Gas dieselbe ist, wie sie gleiche Heizwärme bei gleichförmiger Verteilung erzeugt. Wir messen Drucke. 3. Wir verwenden das Gas nur zu Relativmessungen im Vergleich mit der bekannten Molarwärme anderer Gase, nämlich der von Edelgasen, für die C_v gleich $3R/2$ ist. Das geschieht mit einem Differentialverfahren. Wir messen also jetzt Druckdifferenzen bzw. bringen die auftretenden Druckdifferenzen durch Verkleinerung der zu schwach erwärmten, d. h. zu großen Gasmenge auf der einen Seite des Differentialmanometers auf Null herab.

6. Man vereinigt je zwei Differentialversuche zu einem Doppelversuch in folgender Weise:

a) In einer Flasche sind bestimmte Luftvolumina über Öl absperrbar. Sie heiße die Ölflasche und bezieht

[7]) M. Trautz, Ann. d. Physik l. c.

bei jedem Versuch eine genau reproduzierbare Heizwärme aus einem kleinen Lamellenheizkörper. An ihm steigt dabei ein Gaswölkchen hoch. Der Gasraum steht durch ein Differentialmanometer, eine Drucklibelle, mit dem Gasraum der zweiten, der Meßflasche konstanten Volumens, in Verbindung. Auch diese erhält eine genau reproduzierbare Heizwärme bei jedem Versuch.

b) Beim ersten Versuch enthält sie Luft. Man stuft die Ölmenge in der gegenüberliegenden Ölflasche dabei so lange, bis bei gleichzeitiger Beheizung beider Flaschen, die $^1/_7$ Sekunde dauert, das Differentialmanometer in Ruhe bleibt. Das ist der Normierversuch. Hier stehen die Luftmengen in beiden Flaschen im Verhältnis der Heizwärmen.

c) Beim zweiten Versuch enthält die Meßflasche ein Meßgas von anderer Wärmekapazität, als sie die Luft, das Normiergas, gehabt hatte. Daher ändert man jetzt die Ölfüllung der Ölflasche, d. h. die Luftmenge in ihr so lange ab, bis bei gleichzeitiger Beheizung mit den vorhin benutzten Wärmemengen das Manometer in Ruhe bleibt. Das ist der Meßversuch. Hier stehen die Wärmekapazitäten von Luft (in der Ölflasche) und Meßgas (in der Meßflasche) im Verhältnis der Heizwärme.

d) Beide Versuche zusammen heißen der Doppelversuch. Da gleiche Volumina verschiedener Gase (in der Meßflasche) gleiche Molzahlen sind, so stehen im Doppelversuch die Luftvolumina in der Ölflasche im Verhältnis der Molarwärmen C_v der beiden Gase in der Meßflasche:

$$\frac{C_v}{C_{v_0}} = \frac{V}{V_0} \qquad (4).$$

Die Indices o beziehen sich auf Normiergas C_{v_0} und Normiervolumen V_0.

Das war das Prinzip der Messungen.

7. a) Weil auch die Luft in der Ölflasche je verschiedenen Zustand z. B. Temperatur haben kann und wird, so tritt zu $\frac{V}{V_0}$ der Faktor $\frac{C}{C_0}$, fast gleich 1, das Verhältnis der Molwärmen der Luft in der Ölflasche in beiden Teilen des Doppelversuchs.

b) Weil die Gase unvollkommen, so tritt das Verhältnis der wahren Dichten $\frac{D}{D_0}$

c) und das der wahren Druckkoeffizienten $\frac{\gamma_0}{\gamma}$ hinzu, von Meß- und Normalgas, unter den Bedingungen, worunter sie abgeschlossen wurden. Auch diese Faktoren, nahe gleich 1, sind aus Zustandsgleichungen berechenbar.

d) Weil in manchen Fällen auch die Volumina von Meß- und Normiergas nicht gleich genommen werden können, so tritt dafür $\frac{V_0}{V}$, ebenfalls nahe 1, hinzu, und man hat:

$$\frac{C_v}{C_{v_0}} = \frac{V}{V_0} \cdot \left[\frac{C}{C_0} \cdot \frac{D}{D_0} \cdot \frac{V_0}{V} \cdot \frac{\gamma_0}{\gamma}\right] \qquad (5).$$

Soweit ist alles äußerst einfach.

8. a) Die Tatsache räumlich-zeitlich ungleichförmiger Beheizung ist aber jetzt zu berücksichtigen. Sie hat den Zweck und die Wirkung, den größten Teil des Gases, den Gasmantel, als Isoliermittel für einen kleinen, unmittelbar geheizten Teil, das Wölkchen, anzustellen und dabei auch die Druck übertragende Gassäule im Verbindungsrohr zum Manometer möglichst wenig an der Erwärmung teilnehmen zu lassen. An Hand des Gasgesetzes $pv = nTR$ ist leicht abzuleiten, daß ungleichförmige Beheizung ebenso wirkt wie gleichförmige, was Druckzuwuchs anlangt. Bei unvollkommenen Gasen gehen nur die Differenzen von der Unvollkommenheitsverschiedenheit von Mantel und Wölkchen zwischen Meß- und Normiergas ins Ergebnis ein und fallen daher in die Fehler.

b) Weiter zeigt sich, daß die Bezugstemperatur der gemessenen C_v die des Gasmantels ist, die sich ja genau messen läßt; nicht die des Wölkchens, dessen Temperaturzuwuchs in die Größenordnung einiger Grade fällt.

c) Die Reproduzierbarkeit beträgt 0,4‰.

d) Daß die chemische Definiertheit der benutzten Gase und also ihre Analyse ebenfalls der 0,4‰ C_v-Meßgenauigkeit entsprechen muß, versteht sich und hat zur Ausbildung besonders genauer Analysenverfahren geführt, die das leisten[8]).

9. a) Wenn man auch die Genauigkeit einer Methode auf 0,4‰ treiben und sie also so stark beanspruchen will, und das ist wegen der außerordentlichen Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen wünschenswert, dann muß man die Kritik der Fehlermöglichkeiten ins Extrem treiben. Damit kommen wir jetzt zu den Abweichungen von jenen Prinzipien, die als erfüllt der Berechnung der C_v-Messungen zugrunde lagen, und die wir in den letzten Jahren sorgfältig durchgeprüft haben.

b) Zunächst die Reproduzierbarkeit der zugeführten Heizwärme zwischen Normier- und Meßversuch in jeder Flasche. Sie stammt vom Öffnungsstromstoß eines Transformators, der nach $1-1^1/_2/_{50}$ Sekunde sein Maximum hat und nach $^1/_7$ Sekunde zu Ende ist. Er speist Öl- und Meßflasche gleichzeitig. Alle Strombelastungsverschiedenheiten zwischen beiden, ob sie vom Heizkörper oder seiner Gashülle kommen, wirken bei Parallelschaltung umgekehrt wie bei Serienschaltung und lassen sich daher durch Cv-Messungen bei beiden Schaltungen ausscheiden. Wäre der Temperaturkoeffizient des Heizkörperwiderstandes Null, so bliebe die Kühlwirkungsverschiedenheit der stets verschiedenen Gase — Normier- und Meßgas — an ihm ohne Einfluß auf die ihn durchfließenden elektrischen Ströme und also auch auf ihre Energiebelastung. Deshalb haben wir die anfangs benutzten Pt-Bändchen zuerst durch Pt-Ag- und heute durch Pd-Ag-Bändchen ersetzt. Weil ihr Widerstand fast nicht mehr von der Temperatur abhängt, so erübrigt sich jetzt auch Parallel- und Serienmessung. Verschiedene Kühlwirkung ändert jetzt offenbar Merkliches überhaupt nicht mehr am Energiezufluß.

c) Die Reproduzierbarkeit der dem Gas zugute kommenden Heizwärme ist damit aber noch nicht gesichert.

Denn die ihm zugeflossene Heizwärme kann:

1. im Heizkörper hinterbleiben: Wärmerest;
2. in seine Zuleitungen abfließen: Fußverlust;
3. an die Wände strahlen: Strahlungsverlust;
4. aus dem Gasmantel in die Druck übertragenden Rohrwände abfließen: Rohrverlust;
5. in die Flaschenwände: Wandverlust.

α) Mißt man während Stromstoß und Abkühlung der Heizfolien ihre Länge durch Photographie auf rotierende Trommel[9]), so läßt sich daraus ihr Zeit-Temperatur-Verlauf ableiten, für verschiedene Stromstärken und in verschiedenen Gasen.

β) In etwa $^1/_{50}$ Sekunde steigt die Heizkörpertemperatur um rund 80° bei den höchsten benutzten Stromstärken und fällt dann recht nahe nach Newtons Abkühlungsformel in 2 bis 4 Sekunden auf unmerkbar kleine Beträge. So berechnet sich mit vollkommener Zuverlässigkeit, daß der Wärmerest zur Ablesezeit des Manometers längst Null ist. Diese Ablesezeit liegt bei wasserstoffähnlichen Gasen früher, bei schweren Gasen später nach dem Stromstoß und ist auch bereits am Ausschlagstypus des DM leicht zu beurteilen.

γ) Aus den Kurven läßt sich weiter die Wärmeableitung in den Heizkörperfuß berechnen. Bei nur zwei Füßen und hinreichend langer Folie aus Pt-Ag bleibt auch dieser Fuß-

[8]) S. Inaug.-Diss. Heidelberg von E. Leonhardt, 1926. H. Scheuermann, 1927. K. Kipphan, 1929.

[9]) Inaug.-Diss. von A. Zürn, Heidelberg 1929.

verlust unter 0,4 ‰; zieht man größere Zahl der Zuleitungen vor, so ist er auf 0,4 ‰ genau ermittelbar. Für Pd-Ag müssen wir die nötigen Zahlen noch bestimmen; sie liegen noch günstiger als bei Pt-Ag.

δ) Endlich liefern die Kurven auch den Strahlungsverlust, wenn man, was hier zulässig ist, den Heizkörper als grauen Strahler und das T^5-Gesetz von Lummer als für ihn gültig ansieht. Man findet, daß im ungünstigen Fall einige Promille Fehler entstehen können, wie viele, das hängt nicht nur von der Verschiedenheit der Emission in Normier- und Meßgas ab, sondern auch noch von der der Absorption im Gasmantel, die den Strahlungsfehler herauskompensieren kann. Man könnte sie z. B. mit dem alten Leslieschen Heißwasserwürfel untersuchen. Aber man hat das nicht nötig, weil der Strahlungsfehler von den 5. Potenzen der Temperaturen, diese aber von den 2. Potenzen der Stromstärken abhängen. Deshalb fällt der Strahlungsfehler mit sinkender Strombelastung der Heizkörper steil ab. Extrapoliert man also die C_v-Werte, die man bei immer kleineren Stromstärken fand, auf Stromstärke Null, was graphisch und wegen der wenigen Promille auch immer hinreichend genau zu machen ist, so ist der ganze Strahlungsfehler, Emission und Absorption ausgeschieden. Dazu aber müssen die C_v-Werte bereits mit allen anderen Korrektionen versehen sein, und das sind allgemein nur die folgenden zwei: Rohrverlust und Wandverlust.

ε) Bei Entstehung des Wölkchens nämlich wird sein Gasmantel fast adiabatisch komprimiert. Er nimmt dabei den Bruchteil $\frac{R}{C_p}$ der gesamten Heizenergie auf und erwärmt sich also ein wenig. Die Wärme, die er erhält, bei Luft $^2/_7$ der ganzen, bei schwereren Gasen entsprechend weniger, verteilt sich auf die sehr große Gasmenge und erwärmt sie im Laufe von rund 2 bis 3 Sekunden in maximo um einige Tausendstel Grade. In den Röhren zum Manometer fließt diese Kompressionswärme, wie Berechnung der Wärmeleitung zeigt, jeweils bis zur Zeit der Manometerablesung ab. In den Röhren geht die Kompression somit praktisch isotherm. Ihr Volumen ist aber im Verhältnis zum ganzen Mantelvolumen so klein, daß äußerstenfalls die Fehlergrenze eben überschritten wird, was also eine kleine, völlig ausreichend genaue Korrektion auf Rohrverlust bedingt.

ζ) Interessanter, größer und fruchtbarer ist die einzige überhaupt wesentliche Korrektion, die auf Wandverlust. Sie läßt sich experimentell dadurch sehr sicher und genau ermitteln, daß man die adiabatische Kompression ohne Wölkchen, einfach durch Einblasen bestimmter Gasmengen, vornimmt. Dann ist wieder R/C_p von der gesamten Drucksteigerung der Bruchteil, der von der Kompressionswärme herrührt und deshalb verlorengehen muß. Man kann, indem man Normier- und Meßgas gleichzeitig so behandelt und ein Differentialmanometer dazwischenlegt, die Verschiedenheit des Temperaturrückgangs in beiden Flaschen am Manometer zeitlich verfolgen und mit den Voraussagen der Wärmeleitungsberechnung vergleichen. Solche Versuche, gewissermaßen Zeitmessungen an dem alten Clément-Desormes-Versuch, sind für so winzige Kompressionen (10 ccm auf 80 l) offenbar noch nie gemacht worden. Sie erwiesen sich als erstaunlich genau reproduzierbar — 1 cmm Änderung an einem eingestoßenen Volumen von 200 cmm auf 80 l gab noch genau reproduzierbare Wirkung! — und trugen damit eine erwünschte, kaum erhoffte Frucht: man bestimmt nämlich damit die Temperaturleitfähigkeit der Gase, und zwar sogar die wahre für bestimmte Temperaturpunkte, nicht die mittlere für große Intervalle. Diese Größe hat man sonst immer nur indirekt aus der Wärmeleitung berechnet, und vom Temperaturkoeffizienten dieser Größe, der uns hier zufällt, hat man bis heute sehr wenig Zuverlässiges gewußt.

So liefert die skizzierte Methode gleichzeitig die Korrektion für den Wandverlust bei den C_v-Messungen, dessen wir zu ihrer ganz genauen Auswertung praktisch bedürfen, wie auch zugleich die wahre Temperaturleitfähigkeit der betreffenden Gase und ihren Temperaturkoeffizienten.

Damit sind wir hier am Ziel. Die rücksichtslose Durchprüfung unserer C_v-Methode hat erwiesen, daß ihrer Reproduzierbarkeit auf 0,4‰ eine Genauigkeit von 0,4‰ zur Seite gestellt werden kann.

10. Das ist für thermische Größen so ungewohnt, daß man nach Nutzen und Verwendbarkeit so genauer Zahlen gefragt hat, obschon man entsprechende Fragen gegenüber etwa den optischen Präzisionsmessungen nicht erwarten möchte. Und dennoch liegt selbst ein praktischer Nutzen heute schon auf der Hand. Braucht man doch — wegen der Additivität von C_v — nur ein Gas bekannter Molwärme, etwa N_2, mit einem hochmolekularen Dampf in bekannter Menge, sagen wir 1%, zu versetzen, um jetzt auf mindestens 4% genau das C_v dieses Dampfes zu erfahren. Das war früher ganz unmöglich. Heute sind dagegen Tausende von Stoffen solcher Messung zugänglich geworden. Das Ergebnis wird um so genauer, als C_v für hochmolekulare Stoffe zum Vorteil dieses Mischgasverfahrens sehr groß wird und dadurch den Fehlereinfluß fast im selben Verhältnis verringert. Eine weitere Verringerung, die von der Ähnlichkeit solcher Mischungen mit Luft herrührt, ist auch merklich, fällt aber weniger ins Gewicht.

Da hat also die Mischungsregel, das Additivitätsgesetz, ein weites, praktisch und theoretisch wichtiges Anwendungsfeld gefunden.

D. 1. Und dennoch dies vollkommene Versagen der Additivität für Reibung und Wärmeleitung von idealen Gasen?

Es ist bekannt, daß die wissenschaftliche Erforschung des Gaszustandes hier schon vor 30 Jahren ins Stocken gekommen war und seither noch keinen abschließenden Fortschritt erzielte. Der Energieaustausch zwischen Molekeln und Elektronen trat in den Vordergrund des Interesses. Dabei harrt die Praxis, die des Wärmeingenieurs nicht minder wie die des Gaskatalytikers, dringend auf Erweiterung unserer Kenntnisse über Reibungs-, Wärmeleitungs- und Diffusionseigenschaften von Gasen. Und man hat sie auch ebenso nötig zum Verständnis der Grundvorgänge bei den Gasreaktionen.

2. Strömt nicht allzu verdünntes Gas langsam durch ein enges Rohr, so verhält es sich so, als schöben sich zylindrische Schichten aneinander vorbei, der zentrale Faden am raschesten, die folgenden langsamer. Die an der Wand liegende Schicht ruht. Das Gas reibt nur in sich: Innere Reibung. Aus der Durchströmungsgeschwindigkeit bei stationären Verhältnissen, die dem bekannten Poiseuilleschen Gesetz gehorcht, leitet man die Reibungskonstante η ab, die nicht vom Gasdruck, wohl aber von Stoff und Temperatur abhängt.

3. Was die Deutung anlangt[10]), so ist folgendes sicher: die Molekeln der zentralen Schicht übertragen Bewegungsgröße mv auf die peripheren durch Stöße. Praktisch kommen fast nur Stöße zu zweien vor, und wir beschränken uns auf ihre Betrachtung. Die Gastheorie gibt unter den allgemeinsten Voraussetzungen für ein reines Gas:

$$\eta = \frac{\varphi}{q \cdot 2 \cdot A} \cdot \sqrt{3 \cdot R \cdot T \cdot M} \qquad (6)$$

wo A die Loschmidtsche Zahl, q der Querschnitt der harten, kugelförmigen Molekel, M das Molgewicht ist.

4. a) Mißt man die Reibung von Gasgemischen[11]), so hat man an Stelle der geraden Linie im Mischungsdiagramm, die der Mischungsregel entspräche, Kurven, bald konkav, bald konvex. Zu ihrer

[10]) M. Trautz, Ann. d. Physik (4) 82, 227—239 [1927].

[11]) Inaug.-Diss. Heidelberg von W. Weizel, 1925; A. Narath, 1926; F. W. Stauf, 1927; P. B. Baumann, 1928; K. Kipphan u. H. Binkele, 1929. Ebenda auch die weitere Literatur.

Deutung wurde für binäres Gasgemisch folgende einfache Überlegung angestellt:

b) Einheitliches Gas überträgt „gerichtete Bewegung“, d. h. eben „reibt“ durch gleichteilige Stöße von Molekeln der Art 1 gegen solche der Art 1. Mischt man ihm Gas 2 bei, so stößt jetzt nicht nur außerdem auch 2 gegen 2, sondern auch (entsprechend den *Mendelschen* Vererbungsregeln) in doppeltem Maß 1 gegen 2, weil auch die Stöße 2 gegen 1 mitzuzählen sind. Diese drei Arten von Stoßprozessen spielen sich aber gleichzeitig im Gas ab, und zwar wegen der Verdünntheit des Gases so, daß sie sich nicht beeinflussen, hier ein Paar 1-1, dort ein Paar 2-2, wieder anderswo ein Paar 1-2 bzw. 2-1. *Insofern* also müssen auch die durch diese Stöße bedingten Eigenschaften sich *addieren*. Es sind gewissermaßen drei Nebenreaktionen. Weil jede durch Zweierstoß zustande kommt, so sind sie alle drei bimolekular und müssen daher das Produkt zweier Konzentrationen enthalten. Und in dieser Hinsicht sind sie typisch multiplikativ. Das äußert sich auch darin, wie die Molekelquerschnitte eingehen. Man kann die Stöße nämlich einfach abzählen, wenn man eine Schicht ins Auge faßt, die sich senkrecht zum Geschwindigkeitsgefälle erstreckt und von solcher Dicke, wie sie einer mittleren Weglänge der beteiligten Molekeln entspricht.

c) Die Molekelquerschnitte nennen wir q und mitteln sie einfach nach $q = q_1 x + q_2(1-x)$. Es bedeutet darin x den Molenbruch der einen Komponente. Da an jedem Teilreibungsprozeß je zwei Molekeln beteiligt sind, und jede mit ihrer Treff-Fläche, also mit q sich beteiligt, so geht die zweite Potenz von dem betreffenden q in jeden Summanden ein. Deshalb also beteiligt sich die erste Teilreibungsreaktion, die der Reibungskonstante η_{11} entspricht, zu dem Bruchteil $\left(\frac{q_{11}}{q}\right)^2$, die letzte entsprechend mit $\left(\frac{q_{22}}{q}\right)^2$ und die ungleichteilige Teilreibung η_{12} mit $\left(\frac{q_{12}}{q}\right)^2$, worin q_{12} einen mittleren Querschnitt einer Molekel 1 und einer Molekel 2 bedeutet. Diese Mittelung kann man je nach der anzunehmenden Molekelgestalt verschieden machen.

Damit hat man die Endformel, das *Mischungs- oder Massenwirkungsgesetz der inneren Reibung und der Wärmeleitung der Gase*[12]) in der Hand:

$$\eta_m = \eta_{11}\cdot\left(\frac{q_{11}}{q_m}\right)^2\cdot x^2 + 2\eta_{12}\cdot\left(\frac{q_1}{q_m}\right)^2\cdot x\cdot(1-x) + \eta_{22}\left(\frac{q_{22}}{q_m}\right)^2\cdot(1-x)^2 \quad (7)$$

d) Jeder Zweierstoßprozeß ist eine bimolekulare Reaktion und deshalb dem Produkt der beteiligten Molekelkonzentrationen proportional. Daher die Faktoren x^2, $x(1-x)$, $(1-x)^2$. Die Faktoren $(q_{11})^2$ usf. rühren von den Produkten der am Stoß beteiligten Molekelquerschnitte her. Wäre einer davon gleich Null, so kämen diese Stöße nicht vor. Unter η_{11} und η_{22} sind die an den reinen Komponenten gemessenen Reibungskonstanten, unter η_{12} die der „ungleichteiligen“ Teilreibung zu verstehen. Diese kann man nie für sich allein beobachten, weil natürlich in einer Mischung zweier verschiedener Gase die gleichteiligen Stöße nie verhindert werden können. Man kann $\eta_{12}\left(\frac{q_{12}}{q}\right)^2$ empirisch aus einem Punkt der gemessenen Kurve bestimmen. Die vielen Hunderte von Messungen, die wir heute haben, bestätigen die quadratische Mischungsgleichung recht genau.

[12]) M. *Trautz*, l. c.

e) Wäre sie übrigens etwas anders geschrieben, sie sähe formal nicht so unbekannt aus. Gleicht sie doch in ihrer Abhängigkeit von den Konzentrationen ganz dem kinetischen Massenwirkungsgesetz für Zweier-Reaktionen. Sie ist multiplikativ wie dieses, denn sie enthält die Produkte je zweier Konzentrationen in jedem Glied.

E. Deshalb nennen wir auch die Gasreibung, die nichts anderes ist als eine primitive Gasreaktion, mit Recht eine multiplikative Eigenschaft, denn ihr molekulares Wesen liegt im gegenseitigen Stoß zweier Teilchen und hängt deshalb von ihren Gegenseitigkeitseigenschaften ab. Für Wärmeleitung und Diffusion, für Dampfdrucke und für alle ganz chemischen Vorgänge gilt Analoges.

a) Allgemein nennen wir also eine Eigenschaft eines homogenen Systems multiplikativ, wenn ihre Zahlwerte für zwei oder mehrere Komponenten, seien sie gemischt oder chemisch verbunden, miteinander multipliziert werden müssen, um die Eigenschaft des *Gemisches*, der *Verbindung* oder des *Stoßpaares* wie hier anzugeben.

Bei allen diesen Prozessen, bei allen multiplikativen, man könnte auch sagen chemischen Verwandtschaftseigenschaften, ist die Ermöglichung des einzelnen Molekularprozesses an die Aufwendung einer Aktivierungswärme, einer Anregungsenergie gebunden.

Damit zerfallen alle die Gaseigenschaften, die wir mit der Zusammensetzung von Mischungen oder Verbindungen verknüpfen wollen, in die beiden extremen Gruppen:

Flugeigenschaften	*Stoßeigenschaften*
1. Potenz der Molzahl	*Stoßzahl* (Produkt aus zwei oder mehr Molzahlen)
Mischungsregel	Massenwirkungsgesetz
Additives Gesetz	*Multiplikatives Gesetz*
Einer-Eigenschaften	Zweier- und Mehrer-Eigenschaften

Als Beispiele davon haben wir untersucht — teils Meßmethoden entwickelt und kritisiert, teils auch die Form der Mischungs- oder Temperaturgesetze aufgeklärt —:

C_v-Methode (*Mischgas-Verfahren*)

Misch.-Gesetz:
- Daltongesetzabweichungen (T, p-Gesetz)
- Gas-Reibung. Methoden-Kritik T-Gesetz
- Gaswärmeleitung. Methoden-Kritik T-Gesetz

Erweiterung der Methoden. T-Gesetz
Deutung der Mehrer-Reaktionen
Aktivierung:
Gas-Reaktionsgeschwindigkeit

b) Wir zogen Gase vor, weil die Lebensgeschichte eines Gasmoleküls sich hinreichend scharf scheidet in Abschnitte, wo es fliegt, und solche, wo es stößt, weil man hier überhaupt mit *Individuen* rechnen kann, ohne den Tatsachen Gewalt anzutun, weil man weniger Annahmen und Ungenauigkeiten in Kauf nehmen muß als anderswo.

Für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeiten schulden wir mannigfachen Dank:

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg, dem V. D. I., der I. G. Farbenindustrie A.-G., der Zellstoff-Fabrik Mannheim-Waldhof, der Firma Grünzweig & Hartmann, Ludwigshafen, der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G. und anderen Freunden und Gönnern, die uns die wirtschaftlichen Schwierigkeiten überwinden halfen und nicht genannt sein wollen. Besonderen Dank meinen treuen Mitarbeitern für unermüdliches Wirken und hilfreiche Tat. [A. 228.]

Aus dem IX. Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission.

(M. BODENSTEIN, O. HAHN, O. HÖNIGSCHMID [Vors.], R. J. MEYER.)

(In der Zeit vom Dezember 1927 bis Ende November 1928 veröffentlichte Abhandlungen.)

1929. Praktische Atomgewichte.

Ag	Silber	107,880	Mn	Mangan	54,93
Al	Aluminium	26,97	Mo	Molybdän	96,0
Ar	Argon	39,94	N	Stickstoff	14,008
As	Arsen	74,96	Na	Natrium	22,997
Au	Gold	197,2	Nb	Niobium	93,5
B	Bor	10 82	Nd	Neodym	144,27
Ba	Barium	137,36	Ne	Neon	20,18
Be	Beryllium	9,02	Ni	Nickel	58,69
Bi	Wismut	209,00	O	**Sauerstoff**	**16,000**
Br	Brom	79,916	Os	Osmium	190,9
C	Kohlenstoff	12,000	P	Phosphor	31,02
Ca	Calcium	40,07	Pb	Blei	207,21
Cd	Cadmium	112,41	Pd	Palladium	106,7
Ce	Cerium	140,13	Pr	Praseodym	140,92
Cl	Chlor	35,457	Pt	Platin	195,23
Co	Kobalt	58,94	Ra	Radium	225,97
Cp	Cassiopeium	175,0	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,01	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,06
Dy	Dysprosium	162,46	Sb	Antimon	121,76
Em	Emanation	222	Sc	Scandium	45,10
Er	Erbium	167,64	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152,0	Si	Silicium	28,06
F	Fluor	19,00	Sm	Samarium	150,43
Fe	Eisen	55,84	Sn	Zinn	118,70
Ga	Gallium	69,72	Sr	Strontium	87,63
Gd	Gadolinium	157,3	Ta	Tantal	181,5
Ge	Germanium	72,60	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,0078	Te	Tellur	127,5
He	Helium	4,002	Th	Thorium	232,12
Hf	Hafnium	178,6	Ti	Titan	47,90
Hg	Quecksilber	200,61	Tl	Thallium	204,39
Ho	Holmium	163,5	Tu	Thulium	169,4
In	Indium	114,8	U	Uran	238,14
Ir	Iridium	193,1	V	Vanadium	50,95
J	Jod	126,93	W	Wolfram	184,0
K	Kalium	39,104	X	Xenon	130,2
Kr	Krypton	82,9	Y	Yttrium	88,93
La	Lanthan	138,90	Yb	Ytterbium	173,5
Li	Lithium	6,940	Zn	Zink	65,38
Mg	Magnesium	24,32	Zr	Zirkonium	91,22

Die Kommission hatte sich 1921, als sie ihre Tätigkeit begann, auf den Standpunkt gestellt, daß angesichts der Unsicherheit von 1 : 10 000, die dem Atomgewicht des Silbers anhaftete, „alle Atomgewichte, die mehr oder weniger indirekt von der sekundären Silber-Basis abhängen, eine noch größere Unsicherheit aufweisen, die bis zu 1 : 2500 betragen kann, so daß sie in der Tabelle nicht mit größerer Genauigkeit angegeben werden sollten, als ihnen tatsächlich zukommt. Man muß deshalb in den angegebenen Fällen auf die zweite Dezimale verzichten, auch wenn die angewandte Bestimmungsmethode bei kritischer Prüfung ihrer Ausführung und die nahe Übereinstimmung der Einzelergebnisse an sich eine größere Genauigkeit gewährleistet, als in den mit einer Dezimale notierten Werten zum Ausdruck kommt[1]).“

An diesem Prinzip hat die Kommission bisher festgehalten. Nachdem sie aber nunmehr, wie in dem folgenden Bericht näher dargelegt wird, zu der Überzeugung gelangt ist, daß durch die im Laufe der letzten Jahre ausgeführten Neubestimmungen des Verhältnisses Silber : Sauerstoff genügend vertrauenswürdiges Material zur Entscheidung der Frage nach dem wahren Atomgewicht des Silbers beigebracht worden ist, hat sie diese Entscheidung zugunsten des Wertes Ag = 107,880 getroffen. Die Unsicherheit dieser Zahl dürfte wohl nicht mehr als ± 0,001 betragen.

Wenn damit die sekundäre Silber-Basis als sichergestellt angesehen wird, so besteht kein Grund mehr für die bisher geübte Zurückhaltung. Die Kommission hat deshalb die auf Silber bezogenen Atomgewichte, soweit sie mit allen Feinheiten der vervollkommneten Technik der Halogen-Bestimmung ermittelt wurden, auf Grund der vertrauenswürdigsten Bestimmungsreihen mit dem jetzt gültigen Silber-Atomgewicht umgerechnet und gibt sie nun mit so viel Dezimalen an, daß die letzte jedenfalls bis auf wenige Einheiten als richtig angesehen werden darf.

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, A 182 [1921]; 55, A III [1922].

Isotopen-Tabelle der gewöhnlichen chemischen Elemente, soweit bisher bekannt.

Ordnungszahl	Symbol	Element	Praktisches At.-Gew.	Anz. der Atomarten	Einzel-Atomgew.[2])
1	H	Wasserstoff	1,0078	1	1,0078
2	He	Helium	4,002	1	4
3	Li	Lithium	6,940	2	6b, 7a
4	Be	Beryllium	9,02	1	9
5	B	Bor	10,82	2	10b, 11a
6	C	Kohlenstoff	12,000	1	12
7	N	Stickstoff	14,008	1	14
8	O	Sauerstoff	16,000	1	16
9	F	Fluor	19,00	1	19
10	Ne	Neon	20,18	3	20a, 21c, 22b
11	Na	Natrium	22,997	1	23
12	Mg	Magnesium	24,32	3	24a, 25b, 26c
13	Al	Aluminium	26,97	1	27
14	Si	Silicium	28,06	3	28a, 29b, 30c
15	P	Phosphor	31,02	1	31
16	S	Schwefel	32,06	3	32a, 33c, 34b
17	Cl	Chlor	35,457	2	35a, 37b
18	Ar	Argon	39,94	2	36b, 40a
19	K	Kalium	39,104	2	39a, *41b*[3])
20	Ca	Calcium	40,07	2	40a, 44b
21	Sc	Scandium	45,10	1	45
22	Ti	Titan	47,90	1(2)	48 (50)
23	V	Vanadium	50,95	1	51
24	Cr	Chrom	52,01	1	52
25	Mn	Mangan	54,93	1	55
26	Fe	Eisen	55,84	2	54b, 56a
27	Co	Kobalt	58,94	1	59
28	Ni	Nickel	58,69	2	58a, 60b
29	Cu	Kupfer	63,57	2	63a, 65b
30	Zn	Zink	65,38	7	64a, 65e, 66b, 67d, 68c, 69g, 70f
31	Ga	Gallium	69,72	2	69a, 71b,
32	Ge	Germanium	72,60	8	70c, 71g, 72b, 73d, 74a, 75e, 76f, 77h
33	As	Arsen	74,96	1	75
34	Se	Selen	79,2	6	74f, 76c, 77e, 78b, 80a, 82d
35	Br	Brom	79,916	2	79a, 81b
36	Kr	Krypton	82,9	6	78f, 80e, 82c, 83d, 84a, 86b
37	Rb	Rubidium	85,45	2	85a, *87b*[3])
38	Sr	Strontium	87,63	2	86b, 88a
39	Y	Yttrium	88,93	1	89
40	Zr	Zirkonium	91,22	3(4)	90a, 92c, 94b, (96)
47	Ag	Silber	107,880	2	107a, 109b
48	Cd	Cadmium	112,41	6	110c, 111e, 112b, 113d, 114a, 116f
49	In	Indium	114,8	1	115
50	Sn	Zinn	118,70	11	112, 114, 115, 116c, 117f, 118b, 119e, 120a, 121h, 122g, [124d
51	Sb	Antimon	121,76	2	121a, 123b
52	Te	Tellur	127,5	3	126b, 128a, 130a
53	J	Jod	126,93	1	127
54	X	Xenon	130,2	9	124, 126, 128, 129a 130, 131c, 132b 134d, 136e
55	Cs	Caesium	132,81	1	133
56	Ba	Barium	137,36	1(2)	(136), 138
57	La	Lanthan	138,90	1	139
58	Ce	Cerium	140,13	2	140a, 142b
59	Pr	Praseodym	140,92	1	141
60	Nd	Neodym	144,27	3(4)	142, 144, (145), 146
80	Hg	Quecksilber	200,61	7	196g, 198d, 199c, 200b, 201e, 202a, 204f
82	Pb	Blei	207,21	3(4)	206b, 207c, 208a (209)
83	Bi	Wismut	209,00	1	209

[A. 3.]

[2]) Die Buchstaben-Indices geben nach Aston die relative Beteiligung der betreffenden Atomart in dem Mischelement an (a = stärkste, b = schwächere Komponente usw.). Die eingeklammerten Zahlen sind zweifelhafte Werte, die nur der Vollständigkeit halber mit angeführt sind

[3]) Die kursiv gedruckten Atomgewichte sind dem radioaktiven Bestandteil des betr. Elements zuzuordnen. (Für das Rubidium 87 ist dieser Schluß noch hypothetisch.)

Analytisch-technische Untersuchungen.

Bestimmung kleinster Bleimengen durch Elektrolyse.

Von Privatdozent Dr. A. Seiser, A. Necke und Dr. H. Müller.

Aus dem Hygienischen Institut der Universität Halle, Direktor Prof. Dr. P. Schmidt.

(Eingeg. 6. November 1928.)

Die ersten erfolgreichen Versuche mit Mikroanalysen auf elektrischem Wege liegen kaum zwei Jahrzehnte zurück. Die langsame Entwicklung dieser Methoden erklärt sich aus den besonderen Schwierigkeiten, die günstigsten Versuchsbedingungen zu ermitteln und über Reagenzien mit dem erforderlichen Reinheitsgrade zu verfügen. Auch kommen nach Classen[1]) für die Mikroelektrolyse nur Schnellmethoden in Frage. Heinze[2]), der Quecksilber und Blei kathodisch abschied, wurde als erster diesen Anforderungen gerecht; der von ihm mitgeteilte untere Grenzwert von 0,1 mg Pb liegt allerdings für biologische Untersuchungen noch zu hoch. In der Folge wurde sein Verfahren, das Blei kathodisch niederzuschlagen, mehr und mehr durch die Vorzüge der anodischen Abscheidung verdrängt. Nach Fairhall[3]) wird dadurch vor allem die Schwierigkeit umgangen, das Metall unter Vermeidung von Oxydbildung zu trocknen. Für unsere Zwecke kam die kathodische Bleigewinnung schon deshalb nicht in Frage, weil wir an die anodische Abscheidung unmittelbar die kolorimetrische Bestimmung des Bleis als Dioxyd anschließen konnten.

Über die Methode der anodischen Bleiabscheidung liegen bereits Arbeiten verschiedener Autoren vor. Auf eine Kritik dieser Verfahren wollen wir nur insoweit eingehen, als solche Feststellungen im Zusammenhang mit unserer eigenen Arbeit stehen und von prinzipieller Bedeutung sind.

Im Jahre 1919 hatten Denis und Minot[4]) eine Methode zur Bestimmung kleiner Bleimengen in Urin, Kot und Geweben angegeben. Minot[5]) hat jedoch später in einer Bleistudie die Unzulänglichkeit dieser Methode selbst nachgewiesen. Die scheinbare Brauchbarkeit der Ergebnisse wurde dadurch vorgetäuscht, daß Bleiverluste durch gleichzeitige MnO_2-Abscheidung ausgeglichen wurden. Die Manganfrage war übrigens schon vor Minot Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen. Nach Neumann[6]) und Moltke-Hansen[7]) machten sich Manganmengen bis zu 15% des Bleigehalts der Lösung nicht störend bemerkbar, wenn die Stromdichte etwa 2 Amp/100 qcm Anodenoberfläche betrug und der Säuregehalt des Elektrolyten auf 20% gehalten wurde. Wie später gezeigt wird, ließen sich jedoch die für uns in Betracht kommenden kleinen Bleimengen bei einer solchen Säurekonzentration überhaupt nicht zur Ausscheidung bringen.

F. Schütz und H. Bernhardt[8]) bestimmten bei einem Teil ihrer Analysen, wie bereits vor ihnen Denis und Minot, die aus organischen Substanzen gewonnenen Bleimengen durch Titration des anodisch abgeschiedenen PbO_2 mit Thiosulfat. Wir vermissen bei dieser Methode, daß der Frage der MnO_2-Abscheidung nicht auf experimentellem Wege nachgegangen wurde. Nach Classen liefert die Bestimmung von Blei bei Gegenwart von Mn nur dann brauchbare Resultate, wenn der Mangangehalt höchstens Bruchteile eines Prozentes beträgt und ein Überschuß von Säure (etwa 30 ccm) bei Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen vorhanden ist.

Die untere Genauigkeitsgrenze der Methode Schütz-Bernhardt liegt, soweit sich das aus den mitgeteilten Versuchsprotokollen ersehen läßt, bei etwa 0,1 mg Pb, einmal ist der Wert von 0,06 mg Pb angegeben. Die Richtigkeit der Resultate vorausgesetzt, besitzt diese Methode demnach nicht die für unsere Zwecke erforderliche Genauigkeit. Nach unseren Erfahrungen bewegen sich die in 100 ccm Blut zirkulierenden Bleimengen in der Regel zwischen 0,01 und 0,1 mg Pb, und nur in vereinzelten Fällen von Bleierkrankung werden höhere Werte bis zu etwa 0,3 mg gefunden.

Unsere Bestrebungen gingen nun dahin, mit einer einfachen Apparatur Pb-Mengen von 0,01 bis etwa 0,2 mg Pb quantitativ elektrolytisch-kolorimetrisch zu bestimmen. Vorversuche, die wir dank dem Entgegenkommen von Herrn Professor Dr. Böttger im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig anstellen konnten, wiesen uns bald auf die richtige Spur. Umfangreiche Versuche im eigenen Institut lieferten dann den Beweis, daß die elektrolytische Abscheidung des Pb als PbO_2 der umständlicheren und weniger sicheren Oxydation durch Hypochlorit vorzuziehen ist.

Unsere, diesen Versuchen parallel gehenden Bemühungen, die nasse Zerstörung des bleihaltigen Blutes durch Veraschung im Muffelofen zu ersetzen, haben gleichfalls zum Ziele geführt[9]). Entgegen den Angaben von Fairhall[10]) und seiner Mitarbeiter fanden wir, daß eine Veraschung des Blutes im Muffelofen nur dann ohne Bleiverlust vonstatten ging, wenn das flüssige Blut mit 5 Vol.-% konzentrierter Schwefelsäure innig vermischt worden war. Das so gebildete Bleisulfat geht bei einer Temperatur von 550° noch nicht flüchtig. Wir hielten bei unseren Verbrennungen eine Temperatur von 500 bis 530° inne und blieben demnach mit Sicherheit unterhalb der Grenze, die mit Verlustgefahr verbunden gewesen wäre. Die Veraschung erfolgte in dickwandigen von der Firma Schott und Genossen in Jena gelieferten Schalen aus Supremaxglas. Unsere Versuche mit Duranglas sind noch nicht abgeschlossen; die Supremaxschalen mit einem Fassungsvermögen von etwa 120 ccm haben sich bewährt.

Das veraschte, häufig noch Kohleteilchen enthaltende Material, wird mit Schwefel- und Salpetersäure heiß aufgenommen und im Kjeldahlkolben nachzerstört (unter Zutropfen von Salpetersäure). Nach Verdünnen mit etwa 100 ccm Wasser wird aufgekocht bis zur völligen Klärung und dann mit Ammoniak neutralisiert. Kleine Mengen unverbrannter Kohle beeinflussen das Ergebnis nicht. An die Neutralisation schließt sich der weitere Analysengang (Fällung usw.) unverändert in der von uns früher beschriebenen Weise an[11]). Der Filterrückstand wird mit heißer 20%iger Salpetersäure aufgenommen und im Glasschälchen auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Dann wird der Schälcheninhalt mit 1 bis 1½ ccm stickoxydfreier Salpetersäure und wenig Wasser heiß gelöst und in das Elektrolysiergefäß übergespült. Wir verweisen bezüglich gewisser zu beobachtender Einzelheiten (wie Reinigung und Prüfung der Reagenzien usw.) auf unsere Veröffentlichung im Archiv für Hygiene[11]). In der vorliegenden Arbeit wird nur die letzte, neue Phase der Methode abgehandelt, die an Stelle der Oxydation mit Hypochlorit getreten ist.

Bevor wir unsere Versuchsergebnisse im einzelnen besprechen, wollen wir kurz Apparatur und Methodik der Elektrolyse beschreiben. Wir benutzen zur Elektrolyse eine von der Firma Hugershoff, Leipzig, gelieferte Apparatur. Das Rührstativ trägt ein Elektrolysiergefäß mit Hahnablauf von etwa 100 ccm Nutzinhalt bei einem Durchmesser von 4,5 cm. Als Elektroden dienen die bekannten Winklerschen Platindrahtnetz-Elektroden. Das Gewicht der Anode beträgt bei einer Netzhöhe von 50 mm 14,5 g, das der Kathode bei 40 mm Netzhöhe 9,5 g. Die äußere Elektrode (Anode) legt sich an die Gefäßwand an, die innere rotiert in einem Abstande von 10 mm mit einer Umdrehungszahl von etwa 200/min. Als Stromquelle dienen fünfzellige Bleiakkumulatoren. Die Badspannung beträgt etwa 3,3 Volt, entsprechend einer Stromstärke von 2 Amp.

Zur salpetersauren Lösung im Elektrolysiergefäß werden 5 ccm einer 1%igen reinsten Kupfersulfatlösung gegeben und mit Wasser bis zur Bedeckung der Elektroden aufgefüllt. Nach gründlicher Durchmischung wird 45 Min. elektrolysiert. Das Auswaschen erfolgt unter Stromdurchgang bis zum Absinken der Stromstärke auf wenige Milli-Amp., die der Leitfähigkeit des verwendeten Wassers entsprechen. Die Anode wird nun durch kräftige Schleuderbewegung vom anhaftenden Wasser befreit und in eine Lösung von Tetramethyl-diaminodiphenylmethan in Eisessig getaucht. Das niedergeschlagene Bleisuperoxyd erzeugt die bekannte Blaufärbung. Auf gleiche Weise werden die colorimetrischen Vergleichsproben gewonnen. Das Bleisuperoxyd wird in diesem Falle aus reinster Bleinitratlösung von bekanntem Gehalt elektrolytisch abgeschieden.

Es lag nahe, das zerstörte und neutralisierte Material unmittelbar der Elektrolyse zu unterwerfen. Dahingehende Versuche führten jedoch nicht zum Ziele. Es wurden fünf Proben von je 100 ccm Hammelblut — drei davon enthielten je 0,09 mg Pb — im Muffelofen verascht, aufgenommen, neutralisiert und mit 1,5 ccm Salpetersäure unter Zusatz von 25 mg Kupfer elektrolysiert. Alle fünf Proben ergaben den gleichen Wert von 0,015 mg Pb. Auch der nachträgliche Zusatz von 0,09 mg Pb unmittelbar vor der Elektrolyse änderte an dem Ergebnis nichts. Dagegen fanden sich in drei Blutproben, die nach der Neutralisation mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtriert und ausgewaschen wurden, die zugesetzten Mengen von 0,09 mg Pb. Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß in den veraschten Proben der elektrolytischen Pb-Abscheidung hinderliche Beimengungen vorhanden sind, die sich durch die Fällung mit Schwefelwasserstoff, die Filtration und das darauffolgende Auswaschen mit schwefelsaurem Alkohol und Cyankali entfernen lassen. Die nach der Zerstörung mit Ammoniak neutralisierten Lösungen enthalten neben etwa vorhandenem Pb mehr oder weniger große Mengen von Ca, Mn, Cu, Fe, NH_4, Na und K als schwefelsaure und zum Teil als phosphorsaure Salze. Dieses Salzgemisch erschwert schon die genaue Neutralisation und damit die Innehaltung der zur Elektrolyse günstigsten Säurekonzentration. Unter den angeführten Bestandteilen konnte jedoch nur der schwefelsaure Kalk als Störenfried im Sinne einer Verhinderung der Bleiabscheidung ermittelt werden. Aus einer Versuchsreihe ging hervor, daß $CaSO_4$ in Mengen von mehr als 0,2% (Löslichkeit des Gipses!) der Elektrolysierflüssigkeit auf die Bleiabscheidung hindernd wirkt. Nachdem ein Weg gefunden war, solche Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir dieser nur mehr theoretisch interessierenden Frage keine weiteren eingehenderen Untersuchungen gewidmet. Es sei nur noch mitgeteilt, daß aus einer Lösung, die neben phosphorsauren und Eisensalzen 9—10% $(NH_4)_2SO_4$ enthielt, die zugesetzten Bleimengen erhalten wurden. Reine Eisensalze in Mengen bis zu 25 mg hatten gleichfalls keine störende Wirkung, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt.

(in Milligramm)

Cu	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Fe	10	10	10	25	25	25
Pb	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0
Gefunden Pb	0,08	0,08	0,01	0,1	0,1	0,01

Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Verhalten des Mangans geschenkt. Anwesenheit von Mn-Salzen muß ja zu Fehlresultaten führen, sobald sich an der Anode MnO_2 abscheidet, das mit der Farbblase ebenfalls eine Blaufärbung ergibt.

Um Störungen durch Mangan von vornherein auszuschließen — jedes eisenhaltige organische Material enthält auch Mangan —, verfahren wir nach der in unserer letzten Arbeit[11]) angegebenen Weise: Die Sulfidniederschläge werden nach der Filtration mit schwefelsaurem Alkohol und Kaliumcyanid behandelt. Hierdurch werden Eisen und Mangan einerseits und Kupfer andererseits herausgelöst. Die Entfernung des Kupfers war früher notwendig. Sie würde sich bei Ersatz der Oxydation mit Chlor durch das neue elektrolytische Verfahren erübrigen. Wir behielten das Auswaschen mit Kaliumcyanid jedoch bei, weil erst durch die wechselweise Wirkung der beiden Agenzien gegenseitige Einschlüsse in Lösung gehen. Wenngleich bei dieser Methode keine Gefahr besteht, daß nennenswerte Manganmengen auf dem Filter bleiben, so war es doch immerhin von praktischem Interesse, die Grenzen der Fehlermöglichkeit festzustellen. Wir fanden, daß bei Manganmengen von 0,5 mg an aufwärts unter den gegebenen Versuchsbedingungen sich MnO_2 auf der Anode niederschlägt. 5, 2, 1 und ½ mg Mn als Mangansulfat wurden mit und ohne Zusatz von 25 ccm gesättigter Ammonsulfatlösung unter gleichen Bedingungen der Elektrolyse unterworfen. Das Ergebnis ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

(in Milligramm)

Cu	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Mn	5	5	2	2	1	1	½	½
$(NH_4)_2SO_4$ ±	—	+	—	+	—	+	—	+
Entspr. Pb	2—3	0,3	0,07	0,01	0,02—0,03	0,01	0,01	0,01

Demnach werden Mn-Mengen unter 0,5 mg bei unserer Arbeitsweise nicht anodisch abgeschieden. Der angegebene Zusatz von Ammonsulfat vermochte bei den höheren Mangankonzentrationen die Abscheidung dieses Metalls ganz erheblich herabzusetzen.

Neben kleinen Mn-Mengen wurden, wie die folgende Tabelle zeigt, die Pb-Werte richtig gefunden: die Mn-Kontrollen unter 1 mg ergaben eine Blaufärbung, die niemals über dem Nullwert lag.

(in Milligramm)

Cu	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
Mn	0,09	0.09	0,06	0.06	0,03	0.03
Pb	0	0,09	0	0,06	0	0.03
Gefunden Pb	0,01	0,09	0,01	0,06	0,01	0,03

Diese Ergebnisse wurden auch durch folgende Versuche bestätigt: Bei 2 mg Mangangehalt der Ammonsulfatlösung konnte Mn mittels der Ammoniumpersulfatreaktion auf der Anode nachgewiesen werden; bei einem Mn-Gehalt von 1 mg war diese Reaktion, deren Empfindlichkeit bei 0,01 mg Mn liegt, negativ; dagegen fanden sich in der eingedampften Elektrolysierflüssigkeit die entsprechenden Mn-Mengen wieder.

Auch Wismutsalze, die sich gelegentlich in geringen Mengen in klinischem Material finden können, sind nach unseren Versuchen mit einer Wismutnitratlösung in Mengen bis zu 0,2 mg auf der Anode nicht nachweisbar.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Bestimmung kleinster Bleimengen durch Elektrolyse.

Von Privatdozent Dr. A. Seiser, A. Necke und Dr. H. Müller.
Aus dem Hygienischen Institut der Universität Halle, Direktor Prof. Dr. P. Schmidt.

(Eingeg. 6. November 1928.)

Die ersten erfolgreichen Versuche mit Mikroanalysen auf elektrischem Wege liegen kaum zwei Jahrzehnte zurück. Die langsame Entwicklung dieser Methoden erklärt sich aus den besonderen Schwierigkeiten, die günstigsten Versuchsbedingungen zu ermitteln und über Reagenzien mit dem erforderlichen Reinheitsgrade zu verfügen. Auch kommen nach Classen[1]) für die Mikroelektrolyse nur Schnellmethoden in Frage. Heinze[2]), der Quecksilber und Blei kathodisch abschied, wurde als erster diesen Anforderungen gerecht; der von ihm mitgeteilte untere Grenzwert von 0,1 mg Pb liegt allerdings für biologische Untersuchungen noch zu hoch. In der Folge wurde sein Verfahren, das Blei kathodisch niederzuschlagen, mehr und mehr durch die Vorzüge der anodischen Abscheidung verdrängt. Nach Fairhall[3]) wird dadurch vor allem die Schwierigkeit umgangen, das Metall unter Vermeidung von Oxydbildung zu trocknen. Für unsere Zwecke kam die kathodische Bleigewinnung schon deshalb nicht in Frage, weil wir an die anodische Abscheidung unmittelbar die kolorimetrische Bestimmung des Bleis als Dioxyd anschließen konnten.

Über die Methode der anodischen Bleiabscheidung liegen bereits Arbeiten verschiedener Autoren vor. Auf eine Kritik dieser Verfahren wollen wir nur insoweit eingehen, als solche Feststellungen im Zusammenhang mit unserer eigenen Arbeit stehen und von prinzipieller Bedeutung sind.

Im Jahre 1919 hatten Denis und Minot[4]) eine Methode zur Bestimmung kleiner Bleimengen in Urin, Kot und Geweben angegeben. Minot[5]) hat jedoch später in einer Bleistudie die Unzulänglichkeit dieser Methode selbst nachgewiesen. Die scheinbare Brauchbarkeit der Ergebnisse wurde dadurch vorgetäuscht, daß Bleiverluste durch gleichzeitige MnO_2-Abscheidung ausgeglichen wurden. Die Manganfrage war übrigens schon vor Minot Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen. Nach Neumann[6]) und Moltke-Hansen[7]) machten sich Manganmengen bis zu 15% des Bleigehalts der Lösung nicht störend bemerkbar, wenn die Stromdichte etwa 2 Amp/100 qcm Anodenoberfläche betrug und der Säuregehalt des Elektrolyten auf 20% gehalten wurde. Wie später gezeigt wird, ließen sich jedoch die für uns in Betracht kommenden kleinen Bleimengen bei einer solchen Säurekonzentration überhaupt nicht zur Ausscheidung bringen.

F. Schütz und H. Bernhardt[8]) bestimmten bei einem Teil ihrer Analysen, wie bereits vor ihnen Denis und Minot, die aus organischen Substanzen gewonnenen Bleimengen durch Titration des anodisch abgeschiedenen PbO_2 mit Thiosulfat. Wir vermissen bei dieser Methode, daß der Frage der MnO_2-Abscheidung nicht auf experimentellem Wege nachgegangen wurde. Nach Classen liefert die Bestimmung von Blei bei Gegenwart von Mn nur dann brauchbare Resultate, wenn der Mangangehalt höchstens Bruchteile eines Prozentes beträgt und ein Überschuß von Säure (etwa 30 ccm) bei Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen vorhanden ist.

Die untere Genauigkeitsgrenze der Methode Schütz-Bernhardt liegt, soweit sich das aus den mitgeteilten Versuchsprotokollen ersehen läßt, bei etwa 0,1 mg Pb, einmal ist der Wert von 0,06 mg Pb angegeben. Die Richtigkeit der Resultate vorausgesetzt, besitzt diese Methode demnach nicht die für unsere Zwecke erforderliche Genauigkeit. Nach unseren Erfahrungen bewegen sich die in 100 ccm Blut zirkulierenden Bleimengen in der Regel zwischen 0,01 und 0,1 mg Pb, und nur in vereinzelten Fällen von Bleierkrankung werden höhere Werte bis zu etwa 0,3 mg gefunden.

Unsere Bestrebungen gingen nun dahin, mit einer einfachen Apparatur Pb-Mengen von 0,01 bis etwa 0,2 mg Pb quantitativ elektrolytisch-kolorimetrisch zu bestimmen. Vorversuche, die wir dank dem Entgegenkommen von Herrn Professor Dr. Böttger im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig anstellen konnten, wiesen uns bald auf die richtige Spur. Umfangreiche Versuche im eigenen Institut lieferten dann den Beweis, daß die elektrolytische Abscheidung des Pb als PbO_2 der umständlicheren und weniger sicheren Oxydation durch Hypochlorit vorzuziehen ist.

Unsere, diesen Versuchen parallel gehenden Bemühungen, die nasse Zerstörung des bleihaltigen Blutes durch Veraschung im Muffelofen zu ersetzen, haben gleichfalls zum Ziele geführt[9]). Entgegen den Angaben von Fairhall[10]) und seiner Mitarbeiter fanden wir, daß eine Veraschung des Blutes im Muffelofen nur dann ohne Bleiverlust vonstatten ging, wenn das flüssige Blut mit 5 Vol.-% konzentrierter Schwefelsäure innig vermischt worden war. Das so gebildete Bleisulfat geht bei einer Temperatur von 550° noch nicht flüchtig. Wir hielten bei unseren Verbrennungen eine Temperatur von 500 bis 530° inne und blieben demnach mit Sicherheit unterhalb der Grenze, die mit Verlustgefahr verbunden gewesen wäre. Die Veraschung erfolgte in dickwandigen von der Firma Schott und Genossen in Jena gelieferten Schalen aus Supremaxglas. Unsere Versuche mit Duranglas sind noch nicht abgeschlossen; die Supremaxschalen mit einem Fassungsvermögen von etwa 120 ccm haben sich bewährt.

Das veraschte, häufig noch Kohleteilchen enthaltende Material, wird mit Schwefel- und Salpetersäure heiß aufgenommen und im Kjeldahlkolben nachzerstört (unter Zutropfen von Salpetersäure). Nach Verdünnen mit etwa 100 ccm Wasser wird aufgekocht bis zur völligen Klärung und dann mit Ammoniak neutralisiert. Kleine Mengen unverbrannter Kohle beeinflussen das Ergebnis nicht. An die Neutralisation schließt sich der weitere Analysengang (Fällung usw.) unverändert in der von uns früher beschriebenen Weise an[11]). Der Filterrückstand wird mit heißer 20%iger Salpetersäure aufgenommen und im Glasschälchen auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Dann wird der Schälcheninhalt mit 1 bis 1½ ccm stickoxydfreier Salpetersäure und wenig Wasser heiß gelöst und in das Elektrolysiergefäß übergespült. Wir verweisen bezüglich gewisser zu beobachtender Einzelheiten (wie Reinigung und Prüfung der Reagenzien usw.) auf unsere Veröffentlichung im Archiv für Hygiene[11]). In der vorliegenden Arbeit wird nur die letzte, neue Phase der Methode abgehandelt, die an Stelle der Oxydation mit Hypochlorit getreten ist.

Bevor wir unsere Versuchsergebnisse im einzelnen besprechen, wollen wir kurz Apparatur und Methodik der Elektrolyse beschreiben. Wir benutzen zur Elektrolyse eine von der Firma Hugershoff, Leipzig, gelieferte Apparatur. Das Rührstativ trägt ein Elektrolysiergefäß mit Hahnablauf von etwa 100 ccm Nutzinhalt bei einem Durchmesser von 4,5 cm. Als Elektroden dienen die bekannten Winklerschen Platindrahtnetz-Elektroden. Das Gewicht der Anode beträgt bei einer Netzhöhe von 50 mm 14,5 g, das der Kathode bei 40 mm Netzhöhe 9,5 g. Die äußere Elektrode (Anode) legt sich an die Gefäßwand an, die innere rotiert in einem Abstande von 10 mm mit einer Umdrehungszahl von etwa 200/min. Als Stromquelle dienen fünfzellige Bleiakkumulatoren. Die Badspannung beträgt etwa 3,3 Volt, entsprechend einer Stromstärke von 2 Amp.

Zur salpetersauren Lösung im Elektrolysiergefäß werden 5 ccm einer 1%igen reinsten Kupfersulfatlösung gegeben und mit Wasser bis zur Bedeckung der Elektroden aufgefüllt. Nach gründlicher Durchmischung wird 45 Min. elektrolysiert. Das Auswaschen erfolgt unter Stromdurchgang bis zum Absinken der Stromstärke auf wenige Milli-Amp., die der Leitfähigkeit des verwendeten Wassers entsprechen. Die Anode wird nun durch kräftige Schleuderbewegung vom anhaftenden Wasser befreit und in eine Lösung von Tetramethyl-diaminodiphenylmethan in Eisessig getaucht. Das niedergeschlagene Bleisuperoxyd erzeugt die bekannte Blaufärbung. Auf gleiche Weise werden die colorimetrischen Vergleichsproben gewonnen. Das Bleisuperoxyd wird in diesem Falle aus reinster Bleinitratlösung von bekanntem Gehalt elektrolytisch abgeschieden.

Es lag nahe, das zerstörte und neutralisierte Material unmittelbar der Elektrolyse zu unterwerfen. Dahingehende Versuche führten jedoch nicht zum Ziele. Es wurden fünf Proben von je 100 ccm Hammelblut — drei davon enthielten je 0,09 mg Pb — im Muffelofen verascht, aufgenommen, neutralisiert und mit 1,5 ccm Salpetersäure unter Zusatz von 25 mg Kupfer elektrolysiert. Alle fünf Proben ergaben den gleichen Wert von 0,015 mg Pb. Auch der nachträgliche Zusatz von 0,09 mg Pb unmittelbar vor der Elektrolyse änderte an dem Ergebnis nichts. Dagegen fanden sich in drei Blutproben, die nach der Neutralisation mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtriert und ausgewaschen wurden, die zugesetzten Mengen von 0,09 mg Pb. Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß in den veraschten Proben der elektrolytischen Pb-Abscheidung hinderliche Beimengungen vorhanden sind, die sich durch die Fällung mit Schwefelwasserstoff, die Filtration und das darauffolgende Auswaschen mit schwefelsaurem Alkohol und Cyankali entfernen lassen. Die nach der Zerstörung mit Ammoniak neutralisierten Lösungen enthalten neben etwa vorhandenem Pb mehr oder weniger große Mengen von Ca, Mn, Cu, Fe, NH_4, Na und K als schwefelsaure und zum Teil als phosphorsaure Salze. Dieses Salzgemisch erschwert schon die genaue Neutralisation und damit die Innehaltung der zur Elektrolyse günstigsten Säurekonzentration. Unter den angeführten Bestandteilen konnte jedoch nur der schwefelsaure Kalk als Störenfried im Sinne einer Verhinderung der Bleiabscheidung ermittelt werden. Aus einer Versuchsreihe ging hervor, daß $CaSO_4$ in Mengen von mehr als 0,2% (Löslichkeit des Gipses!) der Elektrolysierflüssigkeit auf die Bleiabscheidung hindernd wirkt. Nachdem ein Weg gefunden war, solche Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir dieser nur mehr theoretisch interessierenden Frage keine weiteren eingehenderen Untersuchungen gewidmet. Es sei nur noch mitgeteilt, daß aus einer Lösung, die neben phosphorsauren und Eisensalzen 9—10% $(NH_4)_2SO_4$ enthielt, die zugesetzten Bleimengen erhalten wurden. Reine Eisensalze in Mengen bis zu 25 mg hatten gleichfalls keine störende Wirkung, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt.

(in Milligramm)

Cu	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Fe	10	10	10	25	25	25
Pb	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0
Gefunden Pb . .	0,08	0,08	0,01	0,1	0,1	0,01

Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Verhalten des Mangans geschenkt. Anwesenheit von Mn-Salzen muß ja zu Fehlresultaten führen, sobald sich an der Anode MnO_2 abscheidet, das mit der Farbblase ebenfalls eine Blaufärbung ergibt.

Um Störungen durch Mangan von vornherein auszuschließen — jedes eisenhaltige organische Material enthält auch Mangan —, verfahren wir nach der in unserer letzten Arbeit[11]) angegebenen Weise: Die Sulfidniederschläge werden nach der Filtration mit schwefelsaurem Alkohol und Kaliumcyanid behandelt. Hierdurch werden Eisen und Mangan einerseits und Kupfer andererseits herausgelöst. Die Entfernung des Kupfers war früher notwendig. Sie würde sich bei Ersatz der Oxydation mit Chlor durch das neue elektrolytische Verfahren erübrigen. Wir behielten das Auswaschen mit Kaliumcyanid jedoch bei, weil erst durch die wechselweise Wirkung der beiden Agenzien gegenseitige Einschlüsse in Lösung gehen. Wenngleich bei dieser Methode keine Gefahr besteht, daß nennenswerte Manganmengen auf dem Filter bleiben, so war es doch immerhin von praktischem Interesse, die Grenzen der Fehlermöglichkeit festzustellen. Wir fanden, daß bei Manganmengen von 0,5 mg an aufwärts unter den gegebenen Versuchsbedingungen sich MnO_2 auf der Anode niederschlägt. 5, 2, 1 und ½ mg Mn als Mangansulfat wurden mit und ohne Zusatz von 25 ccm gesättigter Ammonsulfatlösung unter gleichen Bedingungen der Elektrolyse unterworfen. Das Ergebnis ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

(in Milligramm)

Cu	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Mn	5	5	2	2	1	1	½	½
$(NH_4)_2SO_4$ ±	—	+	—	+	—	+	—	+
Entspr. Pb .	2—3	0,3	0,07	0,01	0,02—0,03	0,01	0,01	0,01

Demnach werden Mn-Mengen unter 0.5 mg bei unserer Arbeitsweise nicht anodisch abgeschieden. Der angegebene Zusatz von Ammonsulfat vermochte bei den höheren Mangankonzentrationen die Abscheidung dieses Metalls ganz erheblich herabzusetzen.

Neben kleinen Mn-Mengen wurden, wie die folgende Tabelle zeigt, die Pb-Werte richtig gefunden; die Mn-Kontrollen unter 1 mg ergaben eine Blaufärbung, die niemals über dem Nullwert lag.

(in Milligramm)

Cu	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
Mn	0,09	0.09	0,06	0.06	0,03	0.03
Pb	0	0,09	0	0,06	0	0,03
Gefunden Pb . .	0,01	0,09	0,01	0,06	0,01	0,03

Diese Ergebnisse wurden auch durch folgende Versuche bestätigt: Bei 2 mg Mangangehalt der Ammonsulfatlösung konnte Mn mittels der Ammoniumpersulfatreaktion auf der Anode nachgewiesen werden; bei einem Mn-Gehalt von 1 mg war diese Reaktion, deren Empfindlichkeit bei 0,01 mg Mn liegt, negativ; dagegen fanden sich in der eingedampften Elektrolysierflüssigkeit die entsprechenden Mn-Mengen wieder.

Auch Wismutsalze, die sich gelegentlich in geringen Mengen in klinischem Material finden können, sind nach unseren Versuchen mit einer Wismutnitratlösung in Mengen bis zu 0,2 mg auf der Anode nicht nachweisbar.

Die Notwendigkeit des Cu-Zusatzes bei der Elektrolyse wird schon durch die folgenden Versuche erhärtet.

(in Milligramm)

Cu . . .	25	12,5	2,5	0	0	0
Pb . . .	0	0	0	0	0	0
Gefund. Pb.	0,01	0,01	0,01	0,03—0,04	0,03—0,04	0,03—0,04

Es ergibt sich daraus, daß in bleifreier Lösung bei Abwesenheit von Kupfer keine brauchbaren Nullwerte zu erhalten sind. Bei Gegenwart von Kupfer entsprechen sie einer Blaufärbung von etwa 0,005—0,01 mg Pb. Diese Reaktion ist jedoch nicht durch ein Metalloxyd, sondern höchstwahrscheinlich durch an der Platinoberfläche zurückgehaltenen aktiven Sauerstoff bedingt. Diese Erklärung erhält durch den folgenden Versuch eine wesentliche Stütze. 25 mg Cu wurden unter Zusatz von 1,5 ccm Salpetersäure der Elektrolyse unterworfen. Die Anode wurde dann mit verdünnter Salpetersäure abgespült und die Flüssigkeit im Glasschälchen zur Trockne verdampft. Der Abdampfrückstand, mit 1,5 ccm konzentrierter Salpetersäure und wenig Wasser heiß aufgenommen, wurde nach erneutem Kupferzusatz abermals elektrolysiert. An die viermalige Wiederholung des gleichen Verfahrens schloß sich die Prüfung des Anodenniederschlages mit der Farbbase an. Sie ergab eine der üblichen Blaufärbung des Nullwertes entsprechende, jedenfalls keine stärkere Reaktion. Die Möglichkeit einer Anreicherung oxydierender Substanzen ist nach diesem Versuche also auszuschließen. Damit dürfte zugleich bewiesen sein, daß weder Wasser, Kupfervitriol, Salpetersäure noch das Elektrodenmaterial durch Blei oder ähnlich reagierende Metalle verunreinigt sind.

An Stelle der Platinanode wurde auch das Verhalten einer mit reinstem $KAu(CN)_4$ vergoldeten Platinelektrode geprüft. Nach der Elektrolyse in bleifreier Lösung ergab sich jedoch eine so starke Reaktion mit der Farbbase, daß eine Verwendungsmöglichkeit der vergoldeten Elektrode ausgeschlossen war.

Abgesehen von der Beeinflussung des Nullwertes ist der Kupferzusatz im Interesse einer vollständigen Bleiabscheidung geboten. Die Menge dieses Zusatzes läßt sich jedoch innerhalb gewisser Grenzen beliebig variieren. So wurden bei Gegenwart von 2,5 bis 25 mg Cu die gleichen Resultate erhalten. In kupferfreier Lösung fanden wir dagegen etwas zu niedrige Werte.

(in Milligramm)

Cu	25	12,5	2,5	0	12,5	0
Pb	0,06	0,06	0,06	0,06	0,03	0,03
Gefunden Pb .	0,06	0,06	0,06	0,025	0,035	0,02

(in Milligramm)

Cu	25	0	0	12,5	0	0
Pb	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Gefunden Pb .	0,1	0,09	0,05	0,1	0,09	0,09

Die günstigste Säurekonzentration ermittelten wir empirisch.

(in Milligramm)

Cu	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
% HNO_3 . . .	40	20	10	5	3,5	2,5	2	1
Pb	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
Gefunden Pb .	0,01*)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07	0,09	0,09

*) Kein Cu abgeschieden.

Für die Abscheidung kleiner Bleimengen empfiehlt sich eine Säurekonzentration von etwa 0,7%, die vollständig hinreicht, um auch Pb-Mengen von 0,3 mg abzuscheiden. Die obere Grenze der auf diese Weise abscheidbaren Bleimengen haben wir nicht ermittelt.

Nach Beendigung unserer theoretischen Versuche prüften wir die Zuverlässigkeit unserer Methode in einigen größeren Versuchsserien mit Hammelblut. Von fremder Hand wurden die unbekannten Pb-Mengen zu je 100 ccm Blut beigemischt; statt der nassen Zerstörung erfolgte die Verbrennung im Muffelofen, an Stelle der Oxydation mit Chlor wurde das beschriebene elektrolytische Verfahren angewendet.

Wir arbeiteten gleichzeitig mit drei Elektrolyseapparaten, um die colorimetrische Bestimmung bald nach der Bleiabscheidung vornehmen zu können. Auf diese Weise werden Fehler vermieden, die sich durch ein Abblassen des Farbtones (bei allzu langem Stehen) ergeben würden.

Hammelblutkontrollserie

(in Milligramm)

Geg. Pb	0	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,1	0,2
Gef. Pb	0,01	0,01	0,015	0,025	0,04	0,035	0,05	0,07	0,075	0,08	0,1	0,13
	0,01	0,01	0,01	0,015	0,035	0,04	0,08	0,065		0,08	0,1	
	0,01	0,01	0,03	0,015	0,03	0,035	0,06	0,045		0,06		
	0,01	0,01	0,015	0,02	0,04	0,035	0,045	0,07		0,08		
	0,01	0,01	0,015	0,01	0,06		0,045	0,05		0,1		
	0,01	0,01		0,02	0,05		0,05			0,08		
	0,01	0,01		0,03			0,04			0,07		
	0,03			0,02								

Aus der Tabelle wurden die im folgenden zusammengestellten Mittelwerte und mittleren Fehler errechnet.

(in Milligramm)

Gegeb. Wert . .	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08
Mittelwert . . .	0,017	0,0194	0,0425	0,0362	0,0529	0,06	0,0786
Mittlerer Fehler	0,0097	0,0085	0,016	0,0043	0,0149	0,0105	0,0113

Die Tabellen zeigen, daß die beschriebene modifizierte Methode unter Verwendung von Blut als Versuchsmaterial sehr befriedigende Werte erzielt. Für die Bestimmung der kleinen Bleimengen, die bei biologischen Untersuchungen in Frage kommen, dürfte damit ihre Zuverlässigkeit erwiesen sein. [A. 205.]

Literatur.

1) Alexander Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 7. Aufl., S. 119. Julius Springer, Berlin.

2) R. Heinze, Apparatur für quantitative Mikrobestimmung auf elektrolytischem Wege unter Bewegung der Kathode. Ztschr. angew. Chem. **27**, 237 [1914].

3) T. Lawrence Fairhall, Lead studies I, The estimation of minute amounts of lead in biological material. Journ. ind. Hygiene.

4) W. Denis u. A. S. Minot, A method for determining minute amounts of lead in urine, feces and tissues. Journ. biol. Chemistry **1919**, 449—452, und Journ. ind. Hygiene **192**, **1**, 145.

5) A. S. Minot, Lead studies II, A critical note on the electrolytic determination of lead in biological material. Journ. biol. Chemistry **15**, 1—8 [1923].

6) B. Neumann, Die elektrolytische Bleibestimmung und ihre Beeinflussung durch die Gegenwart von Arsen, Selen, Mangan. Chem.-Ztg. **96**, 381.

7) Ivar. Moltke-Hansen, Über die elektrolytische Trennung des Bleis von Mangan. Chem.-Ztg. **1901**, 393.

8) Franz Schütz u. Hugo Bernhardt, Die Verteilung des Bleis im Körper bei chronischer Bleivergiftung. Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. **104**, 441.

9) P. Schmidt, Zur Bestimmung kleinster Bleimengen. Dtsch. med. Wchschr. **1928**, 13.

10) Joseph C. Aub, T. Lawrence Fairhall, A. S. Minot u. Paul Reznikoff, Lead poisoning. The Williams and Wilkins Company, Baltimore (U. S. A.).

11) A. Seiser, A. Necke u. H. Müller, Mikrobestimmungen von Blei (ein Beitrag zur Diagnose der Bleierkrankung). Arch. Hygiene **99**, 158—164 [1928].

Über eine Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Harnstoff-Nitrat-Gemischen.

Von Dr. R. Lucas und Dr. W. Hirschberger.

Analytisches Laboratorium des Oppauer Werkes der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 26. November 1928.)

In Substanzen, die neben Harnstoff Nitrat enthalten (Harnstoff-Kalksalpeter, Harnstoff-Kali-Phosphor usw.), kann der Stickstoff nicht nach Kjeldahl durch Aufschließen mit Schwefelsäure bestimmt werden. Der Harnstoff wirkt in diesem Falle so lebhaft reduzierend auf das Nitrat ein, daß Stickstoffverluste unvermeidbar sind. Andererseits wird durch eine Nitrat-Reduktionsmethode — etwa nach Devarda — der Harnstoff zwar angegriffen, aber nicht quantitativ gespalten. Die Bestimmung nach Dumas arbeitet zwar wissenschaftlich einwandfrei, hat aber verschiedene Nachteile. Einmal eignet sie sich nicht zu Serienanalysen, das andere Mal gestattet sie nur mit sehr kleinen Einwaagen zu arbeiten. Bei Produkten, wie etwa Harnstoff-Kalksalpeter, die etwas zu Feuchtigkeitsaufnahme neigen, ist es meistens nicht möglich, so fein zu pulverisieren, daß bei einer Einwaage, wie sie die Dumas-Methode fordert (0,3 g), ein einwandfreier Durchschnitt erzielt wird. Wir suchten deshalb die Kjeldáhl-Methode so zu modifizieren, daß zunächst der Nitratstickstoff reduziert und dann nach Kjeldahl aufgeschlossen wird. Zur Reduktion eignet sich am besten die Reduktion in saurer Lösung, weil hierbei Ammoniakverluste beim teilweisen Aufspalten des Harnstoffs nicht möglich sind. Man wendet zweckmäßig die Reduktion mit Eisenpulver nach Ulsch an. Nachstehende Arbeitsweise hat sich als die beste erwiesen.

10,00 g Substanz werden in einem 1-Liter-Meßkolben mit destilliertem Wasser gelöst und der Kolben alsdann zur Marke aufgefüllt. Nach gründlichem Durchschütteln werden 50 ccm der Lösung (= 0,5000 g) in einen Kjeldahl-Kolben gebracht und mit 5 g Eisenpulver (Ferrum hydrogenio reductum pro analysi) versetzt. Alsdann werden 50 ccm einer kalten, verdünnten Schwefelsäure (1 Volumen konzentrierte Schwefelsäure und 3 Volumen Wasser) zugelassen. Um Verluste durch Gasentwicklung der Reaktion zu vermeiden, wird sofort nach Zugabe der Schwefelsäure in den Kolbenhals ein lang ausgezogener Trichter eingehängt. Das Reaktionsgemisch wird alsdann, ohne zu erwärmen, sich selbst so lange überlassen, bis die Wasserstoffentwicklung völlig aufgehört hat. Tritt durch die Reaktion zu starke Erwärmung auf, muß mit Wasser gekühlt werden. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wird die klare Lösung auf freier Flamme eingedampft, bis sich die Schwefelsäure so weit konzentriert hat, daß die Lösung durch Ausscheiden von Eisensulfat sich zu trüben beginnt. Nach dem Abkühlen werden 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, der Kolben wieder auf die Flamme gesetzt und weiter bis zur Zähflüssigkeit der Lösung (Entweichen von weißen Schwefelsäurenebeln) eingedampft. Beim Aufsetzen auf die Flamme tritt zunächst durch das ausgeschiedene Eisensulfat starkes Stoßen ein, und der Kolben ist so lange zu bewegen, bis die Flüssigkeit wieder ruhig siedet[1]).

[1]) Man kann auch direkt nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung die konzentrierte Säure zugeben und den Aufschluß durch Eindampfen auf diese Weise in einem Gange erreichen.

Nach völligem Erkalten wird der Inhalt des Kolbens mit Wasser verdünnt und alsdann quantitativ in einen 1000-ccm-Destillationskolben übergespült. Nach Vorlegen von 40 ccm $^n/_2$-Schwefelsäure und nach Zugabe von 120 ccm starker Natronlauge in den Destillationskolben durch einen Tropftrichter wird auf die gewöhnliche Art und Weise das Ammoniak abdestilliert. Nach etwa einer Stunde ist alles Ammoniak übergetrieben, und die vorgelegte Schwefelsäure wird alsdann mit $^n/_2$-Natronlauge (Indikator Nitrophenol) zurücktitriert.

Wie die angestellten Versuche gezeigt haben, ist für das Gelingen der Bestimmung wesentlich, daß die angewandte Substanzmenge im Verhältnis zum angewandten Reduktionsmittel und der angewandten Säure klein ist. Die angegebene Einwaage von 0,5 g darf bei Produkten wie Harnstoff-Kalksalpeter und Harnstoff-Kali-Phosphor keinesfalls überschritten werden, wie die nachstehenden Versuche mit Standardlösungen zeigen.

Da Kalksalpeter wegen seiner Hygroskopizität sich als Standardsalz nicht eignet, es bei der Stickstoffbestimmung aber nur auf das Verhältnis von Nitratstickstoff zu Amidstickstoff ankommt, wurden zunächst Lösungen von chemisch reinem Harnstoff und chemisch reinem Kalisalpeter hergestellt, bei denen die Stickstoffverhältnisse die gleichen sind wie bei den in Frage kommenden Mischungen Harnstoff-Kalksalpeter. Es wurden 10 Lösungen hergestellt, von denen jeweils 50 ccm einer Einwaage von 1,0 g, 0,8 g, 0,6 g, 0,5 g und 0,4 g Harnstoff-Kalksalpeter mit 34,7% bzw. 34,3% Gesamtstickstoff entsprechen. Diese wurden analysiert und aus dem bekannten Stickstoffgehalt und dem Säureverbrauch der Faktor berechnet.

Die dabei erhaltenen Daten sind aus der nachstehenden Tabelle I ersichtlich:

Tabelle I.
Lösungen von reinem Harnstoff und reinem Kalisalpeter.

Zusammensetzung Amid-N %	Nitrat-N %	Gesamt-N %	Einwaage g	vorhanden N g	Verbr. $^n/_2$-H_2SO_4 ccm	Faktor
28,2	6,5	34,7	1,0	0,3470	49,09	0,707
28,2	6,5	34,7	0,8	0,2776	39,36	0,705
28,2	6,5	34,7	0,6	0,2082	29,87	0,701
28,2	6,5	34,7	0,5	0,1735	24,75	0,701
28,2	6,5	34,7	0,4	0,1388	19,83	0,701
27,7	6,6	34,3	1,0	0,3430	48,31	0,710
27,7	6,6	34,3	0,8	0,2744	38,75	0,708
27,7	6,6	34,3	0,6	0,2058	29,29	0,703
27,7	6,6	34,3	0,5	0,1715	24,46	0,701
27,7	6,6	34,3	0,4	0,1372	19,58	0,701

Wie man sieht, nähert sich der Wert des einzusetzenden Faktors mit abnehmender Einwaage dem theoretischen und bleibt bei Einwaagen von etwa 0,6 bis 0,4 g konstant, und zwar mit so geringer Abweichung vom theoretischen Wert, daß die Differenzen in die Fehlergrenzen hineinfallen.

In analoger Weise wurden nun Harnstoff-Kalksalpeter-Mischungen hergestellt und untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigt Tabelle II:

Tabelle II.

Lösungen von reinem Harnstoff und Kalksalpeter mit bekanntem Stickstoffgehalt.

Zusammensetzung Amid-N %	Nitrat-N %	Gesamt-N %	Einwaage g	vorhanden N g	Verbrauch $n/_2$-H_2SO_4 ccm	Faktor
28,685	6,015	34,700	1,0	0,3470	49,200 ± 0,025	0,7053
28,671	6,019	34,690	0,8	0,2775	39,525 ± 0,025	0,7021
28,700	6,000	34,700	0,6	0,2082	29,725 ± 0,025	0,7004
28,700	6,010	34,710	0,5	0,1735	24,812 ± 0,025	0,6994

Wie ersichtlich, verläuft auch hier die Reaktion bei größeren Einwaagen nicht quantitativ. Von etwa 0,6 g Einwaage an gibt aber der theoretische Faktor 0,7 richtige Werte. Noch niedrigere Einwaagen als 0,5 g anzuwenden, ist nicht empfehlenswert, da bei zu kleinen Mengen die unvermeidlichen Analysenfehler sich prozentual zu stark bemerkbar machen.

Es wurden nun eine Anzahl Mischungen aus Kalksalpeter mit Harnstoff und Natronsalpeter mit Harnstoff, deren Stickstoffgehalte bekannt waren, bei einer Einwaage von 0,5 g nach der beschriebenen Methode untersucht. Die Mischungen wurden zum Liter gelöst und jeweils 50 ccm angewandt. Die Versuche sind nachstehend angegeben:

Mischung 1:

4,36 g Kalksalpeter, 15,61%ig = 0,681 g N
5,64 g Harnstoff, 46,67%ig = 2,632 g N

10,00 g Mischung mit 33,13% N

Gefunden % N: 33,18, 33,25, 33,25, 33,32, 33,32.
Durchschnitt: 33,26% Gesamt-N ± 0,07%.

Mischung 2:

5,64 g Kalksalpeter, 15,61%ig = 0,880 g N
4,36 g Harnstoff, 46,67%ig = 2,035 g N

10,00 g Mischung mit 29,15% Ges.-N

Gefunden % N: 29,05, 29,12, 29,12, 29,19, 29,19.
Durchschnitt: 29,13% Gesamt-N ± 0,07%.

Mischung 3:

5,00 g Kalksalpeter, 15,61%ig = 0,780 g N
5,00 g Harnstoff, 46,67%ig = 2,333 g N

10,00 g Mischung mit 31,13% Ges.-N

Gefunden % N: 31,08, 31,15, 31,15, 31,22.
Durchschnitt: 31,15% Gesamt-N ± 0,07%.

Mischung 4:

2,46 g Natronsalpeter, 16,29%ig = 0,401 g N
7,54 g Harnstoff, 46,67%ig = 3,519 g N

10,00 g Mischung mit 39,20% Ges.-N

Gefunden % N: 39,13, 39,13, 39,13, 39,20.
Durchschnitt: 39,15% Gesamt-N ± 0,03%.

Mischung 5:

3,94 g Natronsalpeter, 16,29%ig = 0,642 g N
6,06 g Harnstoff, 46,67%ig = 2,828 g N

10,00 g Mischung mit 34,70% Ges.-N

Gefunden % N: 34,58, 34,58, 34,65 34,72.
Durchschnitt: 34,63% Gesamt-N ± 0,07%.

Mischung 6:

3,98 g Natronsalpeter, 16,29%ig = 0,648 g N
6,02 g Harnstoff, 46,67%ig = 2,810 g N

10,00 g Mischung mit 34,58% Ges.-N

Gefunden % N: 34,47, 34,51, 34,55, 34,55.
Durchschnitt: 34,52% Gesamt-N ± 0,04%.

Eine Mischung, die dem im Handel befindlichen Harnstoff-Kali-Phosphor entspricht, wurde ebenfalls aus reinen Salzen hergestellt und in der gleichen Weise untersucht.

Mischung 7:

0,50 g Natronsalpeter, 16,29%ig = 0,081 g N
3,05 g Kalisalpeter, 13,86%ig = 0,423 g N
3,80 g Harnstoff, 46,67%ig = 1,773 g N
2,65 g Diammonphos, 21,00%ig = 0,556 g N

10,00 g Mischung mit 28,33% Ges.-N

Gefunden % N: 28,35, 28,35, 28,35, 28,35, 28,42.
Durchschnitt: 28,36% Gesamt-N ± 0,03%.

Wie die Analyse zeigt, gibt auch für dieses Produkt die Methode richtige Werte. [A. 216.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Brennstofftagung der Weltkraftkonferenz.

London, 24. September bis 6. Oktober 1928.

Die 1924 zum erstenmal zusammengetretene Weltkraftkonferenz hat bisher noch wieder keine Vollkonferenz abgehalten, sondern sich nur in Teilkonferenzen mit besonderen Gebieten der Weltkraftprobleme beschäftigt. Während die vorjährige Tagung in Basel der Erörterung der Wasserkraftfragen gewidmet war, beschäftigte sich die diesjährige Teilkonferenz mit den Brennstofffragen.

Das rege Interesse an der Tagung, die im Imperial Institut in London unter dem Vorsitz von Marquess of Reading stattfand, zeigte sich in der großen Beteiligung aus allen Teilen der Welt. Es waren 48 Länder offiziell vertreten. Deutschland trat nicht nur durch die große Zahl der Teilnehmer hervor, sondern war auch im großen Ausmaß an den Arbeiten beteiligt; von den rund 160 Vorträgen entfiel etwa der achte Teil auf deutsche Arbeiten.

Den Eröffnungsvortrag hielt Sir Robert Horne: *„Über die Bedeutung der Brennstoffe für die Industrie.“*

Vortr. wies darauf hin, daß aus 20 Ländern Arbeiten vorgelegt wurden und daß Industrien, die sonst verschiedene Interessen vertreten, sich zusammengefunden haben, um ihre Erfahrungen auszutauschen, so die chemische Industrie, die Elektrizitäts-, Gas- und Ölindustrie. Für die meisten Länder, so auch für England, ist Kohle die Hauptquelle der Kraft, und so beschäftigen sich auch zwei Drittel der rund 160 Vorträge mit der Kohle. Vielfach hört man die Ansicht, daß die englische Kohlenwirtschaft ihren Höhepunkt überschritten hat und nicht wieder erreichen wird. Vortr. ist anderer Ansicht. Allerdings ist es notwendig, wirtschaftlichere und bessere Methoden der Kohleverwertung anzunehmen. Die Verbrennung der Rohkohle für Industrie und Hausbrand muß verlassen werden. Große Hoffnungen setzt Vortr. auf die Entwicklung der Tieftemperaturverkokung, für die allein in England rund 400 Verfahren ausgearbeitet wurden. Vortr. verweist auf die Erfolge, die in Deutschland mit der Tieftemperaturverkokung von Braunkohle und der Verwendung des erzielten festen Brennstoffs in den großen Kraftstationen erzielt wurden, auf die dadurch erreichte Versorgung Mitteldeutschlands und des Ruhrgebietes mit Elektrizität und die Verwendung der Überschußgase in der chemischen Industrie. Sicherlich kann Braunkohle leichter der Tieftemperaturbehandlung unterworfen werden als die englische Steinkohle, aber daß auch da diese Verfahren gut anwendbar sind, zeigen die Erfolge eines Elektrizitätswerks, welches durch Tieftemperaturverkokung einer verhältnismäßig minderwertigen Kohle und Verwertung des erzielten festen Brennstoffs unter den Dampfkesseln wirtschaftlicher arbeitet und Elektrizität zu einem sehr niedrigen Preis abgeben kann. Zur besseren Wirtschaftlichkeit trägt auch die Ausnutzung der Abwärme aus Koksöfen, Hochöfen und Stahlwerken bei. In dieser Richtung sind insbesondere in Deutschland und Frankreich große Fortschritte erzielt worden.

Im Namen der Länder des kontinentalen Europas sprach Direktor Dr. E. C. Köttgen den Dank für die freundliche Aufnahme in England und für die Initiative zu den Weltkraftkonferenzen aus. Es sprachen dann noch die Vertreter der Vereinigten Staaten von Nordamerika und Südamerika sowie der Dominions und der asiatischen Länder.

Die Arbeiten des Kongresses wurden in 22 Abteilungssitzungen erledigt.

Abteilung A: Kohlenindustrie, wirtschaftliche und allgemeine Fragen.

Vorsitzender: Lord Aberconway.

Generalberichterstatter: J. Roberts.

John Roberts: *„Übersicht über die vorgelegten Arbeiten."*

Die meisten der für diese Abteilung vorgelegten Arbeiten beschäftigen sich mit der Klassifizierung der Kohle und den Verfahren zur Verwertung minderwertiger Kohlen, wobei auf die Tieftemperaturverkokung der Braunkohle, die Hochtemperaturverkokung, die Vergasung und Brikettierung hingewiesen wird.

Von dem australischen Nationalkomitee wurden in einer Arbeit die Fortschritte in der Entwicklung der Verwertung der Braunkohlen behandelt. In Australien finden sich große Lignitlager. Das Latrobe-Tal umfaßt eines der reichsten Kohlenvorkommen der Welt. Dieses Gebiet wird gegenwärtig von der State Electricity Commission von Viktoria ausgebeutet. Die Electricity Commission hat die Erfahrung gemacht, daß Braunkohle mit 45 bis 50% Feuchtigkeit auf Wanderrosten mit unterteilter Luftzuführung mit guten Resulaten verfeuert werden kann, falls gleichzeitig ein durch Unterwindventilatoren erzeugter Luftdruck unter dem Rost besteht. Man kann stündlich 407,7 kg Morwell-Kohle pro Quadratmeter Rost verfeuern. Umfassende Versuche sind durchgeführt worden, um die Leistung der Roste mit unterteilter Luftzuführung bei der Verbrennung von Yallourn-Kohle mit einer Feuchtigkeit von 64% zu erhöhen. Die anfänglichen Entwicklungen hatten zum Ziel, die Kohle vor Eintritt in die Feuerung durch die Kesselabgase zu trocknen, aber aus verschiedenen Gründen ist diese Form von Vortrocknung durch Treppenroste ersetzt worden, welche die Kohle nach ihrem Eintritt in die Feuerung, aber vor ihrer Verteilung auf dem Rost mit unterteilter Luftzuführung vorwärmen und teilweise trocknen. Aus einer Anzahl auf Erfahrungen mit einer Versuchseinheit gestützter Gründe wurde beschlossen, in der Yallourner Kesselhauserweiterung mechanische Vorschubtreppenroste mit vorgebauten Trockenschächten einzubauen. Diese projektierte Kesselhauserweiterung liefert den Dampf für drei 25 000 kW-Turbinen, wodurch die installierte Leistung des Kraftwerks Yallourn auf 150 000 kW erhöht werden wird. —

Dr. A. Stöttner (Österreich): *„Die Kohlenwirtschaft Österreichs."*

Vortr. gibt eine Übersicht über die Kohlenversorgung und den Kohlenkonsum Österreichs, erörtert die Organisation des österreichischen Kohlenbergbaus und das Verhältnis zwischen Inlands- und Auslandskohle. Die Lage des österreichischen Kohlenbergbaus wird durch das Fehlen eines Syndikats erschwert. Die Gesellschaft für Wärmewirtschaft in Österreich hat Vorschläge zur brennstofftechnischen Nützung der Kohlen unterbreitet. Es ist die Aufstellung eines Kohlenkatasters beabsichtigt. Zu diesem Zwecke wurden für die Kohlen des österreichischen Marktes Orientierungsdaten gesammelt, die sich zunächst auf die wichtigsten Kohlenvorkommen in Österreich beziehen. —

Dr. Edgar Stansfield (Canada): *„Untersuchung der jüngeren Kohlen."*

Man nimmt meist an, daß die jüngeren Kohlen in der Hauptsache aus Ligniten bestehen. In Canada bestehen etwa 78% dieser Kohlen aus Ligniten, 22% sind Steinkohlen. Die jüngeren Kohlen weisen einen höheren Wassergehalt auf, was bei der Analyse berücksichtigt werden muß. Die Analysen müssen, da die Kohle sich rasch oxydiert und hierbei der Feuchtigkeitsgehalt erhöht wird, möglichst sofort nach dem Pulvern durchgeführt werden. Die Feuchtigkeitsbestimmung soll in einem neutralen Gasstrom durchgeführt werden, um Oxydation durch die Luft zu vermeiden. —

J. Formanek (Tschechoslowakei): *„Die Aufbereitung und Verwertung der tschechoslowakischen Lignite."*

Die Tschechoslowakei steht an zweiter Stelle in der Weltförderung der Braunkohle (fast 20 Millionen t jährlich). Die in Nordwestböhmen gewonnene Braunkohle gehört zum harten Typus, zum Unterschied von der deutschen weichen Erdbraunkohle. Die Qualität der böhmischen Braunkohle ist recht ungleichmäßig, indem ihr unterer Heizwert ungefähr zwischen 3500 und 6000 W.-E. schwankt. Durchschnittlich ist die böhmische Braunkohle den deutschen Braunkohlenbriketts gleichwertig. Die böhmische Braunkohle wird fast ausschließlich in rohem Zustande als Brennstoff verbraucht. Ihre größten Konsumenten sind die nordböhmische Industrie, der Hausbrand und der Export, vorwiegend nach Deutschland. Die Veredlung der Braunkohle bildet zwar gegenwärtig keine wirtschaftlich besonders wichtige Grundlage der böhmischen Braunkohlenindustrie, im Gegensatze zu Deutschland und Nordamerika, trotzdem sind die Brikettierung und die Verkokung der Braunkohle in der Tschechoslowakei besonders beachtenswert, weil hier eine Braunkohle verwertet wurde, welche in ihrer Zusammensetzung und Struktur den nordamerikanischen Braunkohlen viel näher steht als die deutsche Braunkohle. Den Anlaß zur Veredlung gibt in der Tschechoslowakei nur die Abfallbraunkohle. Es sind dies die Braunkohlenlösche und die aschenreichen Braunkohlenarten. Die Braunkohlenlösche, welche vor dem Weltkriege meist unverkäuflich war, hat man als billigen Rohstoff für die Brikettierung, Verkokung und Schwelung zu verwerten versucht. Jetzt findet die Braunkohlenlösche als Heizstoff in der Industrie guten Absatz, so daß der frühere Impuls für ihre Veredelung zum großen Teil wieder verlorenging. Die Brikettierung ohne Bindemittel hat sich für die harte und bitumenreiche Braunkohle von Habersbirk gut bewährt. Hingegen gelang es nicht, aus der normalen, harten und bitumenreichen böhmischen Braunkohle ohne Bindemittel Briketts von der gewünschten Qualität zu erzeugen. Die Brikettierung der Braunkohle mit Pech hat sich als unwirtschaftlich erwiesen. Die aschenreichen Braunkohlenarten können natürlich als Rohmaterial zur Erzeugung eines veredelten festen Brennstoffes nicht dienen. Man kann jedoch ihre Vergasung wegen der Gewinnung des Teeres bzw. des Ammoniumsulfats als einen sehr zweckmäßigen Veredelungsprozeß bezeichnen. Unter den für die Vergasung der böhmischen Braunkohle verwendeten Gasgeneratoren sind die von Mond und Koller die wichtigsten. Die Verwertung der aschenreichen Abfallbraunkohle zur Kesselheizung hat in der letzten Zeit wesentliche Fortschritte gemacht. —

A. D. Kissel (Tschechoslowakei): *„Über die Verwertung der organischen Bestandteile der Kohle als Düngemittel."*

Verf. erörtert die Bedeutung der Huminstoffe für die Pflanzen und die Wirkung der Huminstoffe und ihrer Zersetzungsprodukte infolge ihres Gehalts an Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen. Humusarme Böden können durch Zufuhr von Kohlenstaub oder durch Zufuhr künstlicher Humusstoffe, die aus Kohlen gewonnen werden können, zu größerer Fruchtbarkeit angeregt werden. —

Dr. J. L. Coninck Westenberg (Java): *„Verfahren der Verwertung holländisch-ostindischer Kohlen."*

Die aus dem Aeozen stammenden Kohlen weisen hochflüchtige Bestandteile auf, sie sind sehr spröde und verlangen besondere Behandlung. Als befriedigendstes System der mechanischen Feuerung hat sich die Unterschubfeuerung erwiesen. Die Kohlen lassen sich unter Verwendung von Pech als Bindemittel verarbeiten, am besten eignen sie sich aber in der Form von Kohlenstaub zur Verfeuerung. Es werden dann die Ergebnisse von Versuchen an den verschiedensten Kesseltypen wiedergegeben, welche zeigten, daß die niederländisch-ostindische Kohle einen idealen Brennstoff darstellt, wenn sie unter besonders konstruierten Kesseln als Kohlenstaub verfeuert wird. —

Prof. M. Kamo (Japan): *„Über die koreanische Kohle und ihre Verwertung."*

Die Kohlen Koreas sind zum größten Teil Lignite. Über die koreanischen Anthracite lagen bisher wenig Erfahrungen vor, so daß im Brennstoff-Forschungsinstitut der koreanischen Regierung in letzter Zeit eine Reihe von Versuchen über die zweckmäßigste Verfeuerung der aus koreanischem Anthracit gewonnenen Staubkohle durchgeführt wurden. Die Verwertung der koreanischen Anthracite für die Staubkohlenfeuerung ist gut möglich, wenn die Kohle auf unter 1% Feuchtigkeit herabgedrückt wird. Es wird dann die Tieftemperaturverkokung der Braunkohle in einem „Asorbus"-Apparat näher beschrieben. Die Versuche zeigen, daß die Tieftemperaturverkokung der Braunkohle und die Staubkohlenfeuerung für die Verwertung der koreanischen Kohle am geeignetsten ist, und es wird die

Anlage von Kraftstationen in der Nähe der Braunkohlengruben Koreas geplant. —

J. Bujoiu (Rumänien): *„Bemerkungen zur wirtschaftlichen Verwertung der rumänischen Lignite.“*

Rumänien verfügt über verschiedene Braunkohlenlager, aber infolge des großen Öl- und Holzreichtums entstehen der Braunkohle mächtige Wettbewerber. Die wirtschaftliche Verwertung der Braunkohle ist daher für die Kohlenindustrie von großer Bedeutung, und im Institut für technische Chemie in Bukarest sind Versuche durchgeführt worden, um die rumänischen Lignite möglichst vorteilhaft zu verwenden. Die Tieftemperaturdestillation eignet sich für diese Kohlen besonders. —

Prof. L. K. Ramzin, Moskau: *„Über die Verwertung minderwertiger Brennstoffe in Rußland.“*

In Anbetracht des Verbrauches bedeutender Mengen minderwertiger Brennstoffe in Rußland hat das Studium ihrer Verbrennung bedeutende Fortschritte gemacht. Die Aufgabe der Holzverbrennung, sogar bei recht bedeutendem Feuchtigkeitsgehalt, ist gegenwärtig für kleinere Anlagen durch Anwendung einer modifizierten Bauart der Planroste und Schachtfeuerungen gelöst. Bei größeren Anlagen kommt ein neues Verfahren mit künstlich in kleine Stücke zerschlagenem Holz auf Wanderrosten zur Anwendung. Dieses Verfahren löst in jeder Hinsicht die Aufgabe der Verwendung von Holz in den größten Anlagen. Die Anwendung von Wanderrosten bei feinen, feuchten und nichtbackenden Brennstoffen, wie z. B. bei Braunkohle des Moskauer und Tscheljabinker Bezirkes und bei kleinen Anthracitsorten, ist als eine durchaus wirtschaftliche Lösung der Aufgabe der rationellen Verbrennung dieser Brennstoffe anzusehen. Zur rationellen Verbrennung feuchter und verunreinigter Braunkohle ist die Anwendung heißen Unterwindes bis 200° von großer Bedeutung. Wichtig ist auch eine richtige Mauerung der Wanderroste mit langen hinteren Gewölben und guter Vermischung der Abgase. Zur wirtschaftlichen Verbrennung minderwertiger, feiner, nichtbackender Brennstoffe muß man Wanderroste verwenden, die ein Hindurchfallen des Brennstoffes durch die Rostspalten auf ein Minimum beschränken, und die einen Zonenunterwind mit untereinander abgedichteten Sektionen besitzen. Am wesentlichsten zur Erreichung einer hohen Wirtschaftlichkeit der Feuerung ist die richtige Wahl der Wärmebeanspruchung des Rostes. Das Wärmetechnische Institut in Moskau hat die Aufgabe der Verbrennung paraffinhaltigen Masuts sowohl hinsichtlich seiner Ausladung aus den Eisenzisternen und seiner Beförderung durch Rohrleitungen als auch seiner wirtschaftlichen Verbrennung als Kesselfeuerung gelöst. Dadurch wurde es jetzt möglich, paraffinhaltige Masute unabhängig von der Jahreszeit in ganz Rußland zu verwenden. —

Prof. L. K. Ramzin, Moskau: *„Über die Eigenschaften und die Klassifizierung der russischen Brennstoffe.“*

Die Hauptmerkmale für sämtliche Arten russischer Brennstoffe werden in einer Tabelle gezeigt. Das Fehlen objektiver und rationeller Methoden zur Messung des Zusammenbackungsgrades, hauptsächlich vom Standpunkt der Heiztechnik, macht die vom Wärmetechnischen Institut in Moskau in dieser Richtung bereits begonnene Arbeit unerläßlich. Zwecks Erleichterung und Erhöhung der gegenseitigen wissenschaftlichen Mitarbeit der einzelnen Nationen sollte eine internationale Vereinheitlichung der umfangreichen Laboratoriumsuntersuchungsmethoden bei den verschiedenen Brennstoffen wie auch eine einheitliche Terminologie angestrebt werden. —

R. V. Wheeler (England): *„Die Konstitution der Kohle.“*

Es wird dargelegt, daß zur Charakterisierung der Zusammensetzung und Qualität einer Kohle man das Verhältnis der Kohlenwasserstoffe, Harze, Ulminverbindungen und noch vorhandenen Pflanzenrückstand angeben muß, und daß der Grad der Verkohlung der Ulminstoffe angegeben werden soll. Rationelle Analysen der Kohlen nach diesen Gesichtspunkten würden zu einer wissenschaftlichen Klassifizierung der Kohlen führen. —

F. C. Wirtz (Holland): *„Die Brennstoffverwertung in den Niederlanden.“*

Holland kann sich sehr leicht mit deutschen und englischen Kohlen versorgen. Ein großer Teil des Brennstoffbedarfs wird durch die im eigenen Land gelegenen Kohlengruben von Limburg gedeckt, deren Förderung in den letzten Jahren beträchtlich gestiegen ist. Der Brennstoffverbrauch Hollands ist gleichfalls im stetigen Steigen. —

A. C. Fieldner (Amerika): *„Die Klassifizierung der Kohlen.“*

Das amerikanische Engineering Standards Committee in Verbindung mit dem amerikanischen Verband für die Materialprüfungen der Technik ist mit der Aufstellung einer wissenschaftlichen Klassifizierung der Kohlen beschäftigt. Der technische Ausschuß umfaßt eine Reihe von Unterausschüssen, die die Eigenschaften der Kohle für die verschiedensten Zwecke feststellen, so für Gaserzeugung, Kokserzeugung, Kohle für Zementindustrie, Metallindustrie, für Eisenbahnlokomotivkessel, für standfeste Dampfkessel, für Hausbrand usw. —

Abteilung B: **Probeentnahme und Untersuchung fester Brennstoffe.**

Vorsitzender: Prof. J. W. Cobb.

Generalberichterstatter: Dr. A. Parker.

Dr. A. Parker: *„Zusammenfassender Bericht über die der Abteilung vorgelegten Arbeiten.“*

Vortr. gibt eine Übersicht über die Arbeiten, die sich mit der Probeentnahme und Untersuchung der Kohlen beschäftigen, und hebt hervor, daß sowohl für technische wie für Handelszwecke die Einführung von einheitlichen Untersuchungsmethoden sehr vorteilhaft wäre, besonders, wenn diese internationale Gültigkeit hätten. Es handelt sich um die Probeentnahme und um die Untersuchung, bei der die allgemeine Analyse in Frage kommt, ferner um die Bestimmung des oberen und unteren Heizwerts und um nicht immer geforderte Untersuchungen, wie z. B. Bestimmung des spezifischen Gewichts, der Backfähigkeit und Entzündungstemperatur, Schmelzpunkt der Asche, Zusammensetzung der Asche usw. Weiter kommen noch besondere Untersuchungen für bestimmte Zwecke in Frage, so z. B. Verkokungsversuche der Kohle einschließlich Untersuchung der entstehenden Produkte. —

Die Arbeit der Gesellschaft für Wärmewirtschaft, Wien: *„Probeentnahme und Untersuchung von Kohle.“*

Für chemische Untersuchungen soll die für den Versand bestimmte Probemenge mindestens 3 kg betragen, bei technisch-industriellen Proben (Verschwelung) sind je nach dem anzuwendenden Verfahren größere Mengen bis zu 100 kg notwendig. Die bei der Versuchsanstalt für Brennstoffe an der Technischen Hochschule in Wien ausgeführten Untersuchungsmethoden umfassen die Immediatanalyse, d. h. Bestimmung von Feuchtigkeit, Asche, Reinkoks und flüchtiger Substanz. Die bisher übliche Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts der Kohle durch Erwärmen während einer Stunde auf 106 bis 110° ist besonders bei leicht oxydablen Brennstoffen nicht genau. Man ist deshalb in der Versuchsanstalt zur Bestimmung des Wassergehalts mit Hilfe von Xylol übergegangen. An die im Tiegel ausgeführte Feuchtigkeitsbestimmung kann gleich die Verkokungsprobe angeschlossen werden, die nach Strache und Mika für Steinkohle im Platintiegel bei 900° sieben Minuten lang durchgeführt wird, bei Braunkohlen im Rosetiegel im Leuchtgasstrom. Der Blähungsgrad des Kokses wird entweder nach Lant oder nach Dolch bestimmt, der Ascheschmelzpunkt je nach dem Verwendungszweck der Kohle in oxydierender oder reduzierender Atmosphäre ermittelt. Die Heizwertbestimmung erfolgt nach der Methode von Berthelot-Mahler in einer Bombe aus nichtrostendem Stahl. Für die Bestimmung von Gasen und leicht flüchtigen Flüssigkeiten, z. B. Benzinen, wird zweckmäßig das Junkersche Kalorimeter verwendet. Kohlenstoff und Wasserstoff werden gemeinsam durch Verbrennung im beiderseits offenen, mit Kupferoxyd gefüllten Quarzrohr im Sauerstoffstrom bestimmt. Die Stickstoffbestimmung wird nach Dumas und Lambris durchgeführt, da die Kjeldahlmethode nur einen Teil des in der Kohle enthaltenen Stickstoffs zu ermitteln gestattet. Der Schwefel wird in zwei Bestimmungen ermittelt, einmal der verbrennliche Schwefel im Sauerstoffstrom nach Lant, dann der Aschenschwefel durch vorhergehendes Veraschen von 2 bis 3 g Kohle durch zehn Minuten langes Auskochen der feingepulverten Asche mit 10%iger Sodalösung, der noch etwas Brom zugesetzt wird. Die

so wichtige Bestimmung der Reaktionsfähigkeit des Kokses ist heute noch wenig einheitlich festgelegt. Vom Standpunkt der Gaserzeugung in Generatoren bei Verwendung von Koks als Ausgangsmaterial empfiehlt sich die von Korevaar abgeänderte Koppersche Methode. Die Aufarbeitung des Teers wird entweder nach der Destillationsmethode oder auf chemischem Wege unter Ausnutzung des Verhaltens der einzelnen Komponenten gegen Petroläther, Säure und Lauge vorkommen. —

Stanislaw Felz (Polen): *„Ein Vergleichsmaßstab für den Heizwert der Kohle."*

Da die für Lokomotivheizung verwendeten Kohlen in ihrem Heizwert sehr schwanken, wird von den polnischen Eisenbahnen vorgeschlagen, eine hypothetische Standardkohle von bestimmtem Heizwert anzunehmen und auf diese die übrigen Kohlen zu beziehen. Vorgeschlagen wird eine Kohle vom Heizwert 6320 Calorien, die dem Durchschnitt der verwendeten Kohlen entspricht. —

R. Vondracek (Tschechoslowakei): *„Über die Bestimmung der bei niedrigen Temperaturen flüchtigen Bestandteile der Kohle."*

Für die Verkokungsuntersuchungen bei tiefer Temperatur wird die Verwendung eines Bades von siedendem Schwefel vorgeschlagen. Die Untersuchungen werden in einer der Lessingschen Retorte ähnlichen Retorte durchgeführt. Neben dem Gewicht des Halbkokses wird die Menge des gesamten gebildeten Gases sowie die Menge der Kohlensäure bestimmt. In vielen Fällen kann man aus den Untersuchungen der bei tiefer Temperatur durchgeführten Verkokung die annähernde chemische Zusammensetzung und den Heizwert ermitteln. —

R. Vondracek (Tschechoslowakei): *„Über die Hygroskopizität der Kohlen."*

In der Regel begnügt man sich damit, die hygroskopische Feuchtigkeit in der Weise anzugeben, daß gepulverte Kohle nach Trocknung an der Luft bei 20° den relativen Feuchtigkeitsgehalt von 50% besitzt. Die Trocknung der Kohle ist kein streng reversibler Vorgang, und die Feuchtigkeitsanziehung der trockenen Kohle in der Luft ist bei allmählich steigendem Dampfdruck von einer verhältnismäßig großen Hysteresis begleitet. Es besteht leider noch keine befriedigende Methode zur Bestimmung der Hygroskopizität der Kohle, obwohl diese Eigenschaft von großer Bedeutung für die Lagerung und den Transport ist. —

Abteilung C: **Kohleaufbereitung, Reinigung, Trocknung und Brikettierung.**

Vorsitzender: Prof. R. V. Wheeler.

Generalberichterstatter: Dr. W. R. Chapman.

Dr. W. R. Chapman: *„Übersicht über die der Abteilung vorgelegten Arbeiten."*

Die vorgelegten Arbeiten beschäftigen sich mit der Beschreibung der Kohlereinigungsverfahren, den Prinzipien der pneumatischen Trennung, den neuen Typen von pneumatischen Separatoren, weiter mit dem Vergleich der verschiedenen Kohlereinigungsverfahren, der Entwässerung und Trocknung von Steinkohle sowie der Trocknung von Braunkohle. —

I. R. Campbell (Amerika): *„Reinigung von Steinkohle."*

Es werden die in Amerika mit den verschiedenen Verfahren gemachten Erfahrungen angegeben und hierbei besonders auf den Schwefelgehalt der Kohle Rücksicht genommen. Der Schwefelgehalt des Kokses ist etwas niedriger als bei der Rohkohle. Bei der Beseitigung der Kohlenverunreinigungen spielt immer die Differenz der spezifischen Gewichte von Kohle und Beimengungen eine wichtige Rolle. In Amerika sind für die Reinigung der Steinkohle die pneumatischen oder Trockenreinigungsverfahren oder das Waschen mit Wasser in Anwendung. In letzter Zeit hat sich auch ein Duosystem eingeführt. Als ein empfehlenswertes Verfahren für die Entwässerung der naß gereinigten Kohle empfiehlt Campbell das in Pittsburg angewandte Verfahren, wonach zuerst die Feinkohle mit über $^5/_8$ Zoll Korngröße durch natürliche Drainage entwässert wird. Die Kohle von geringerer Korngröße wird zentrifugiert, die ganz feine Kohle durch Wärme getrocknet. —

Prof. Dr. H. Fleissner (Österreich): *„Die Trocknung wasserreicher Braunkohle unter Beibehaltung ihrer Stückform."*

Die wirtschaftliche Verwertung der zahlreichen Lignitvorkommen in Österreich ist nur durch Verringerung des Wassergehalts und damit Heizwertsteigerung zu erzielen. Die Trocknung der Braunkohlen unter Beibehaltung der Stückform konnte erst nach Ausarbeitung eines besonderen Verfahrens durchgeführt werden, das darauf beruht, daß die Kohle zunächst auf höhere Temperaturen gebracht wird, ohne daß dabei Wasser verdampfen kann. Die Wasserverdampfung darf erst dann einsetzen, wenn die Kohle bis aufs Innerste auf die entsprechende Temperatur erhitzt wird, so daß das hierauf folgende Trocknen von innen nach außen erfolgt (Österreichische alpine Montangesellschaft in Köflach). Die Kohle wird dabei durchschnittlich auf etwa 14 bis 15% Restwassergehalt getrocknet. Der Aschengehalt der so behandelten Kohle ist geringer als der aus der Analyse der Naßkohle errechnete, weil während der Dämpfungszeit ein Auswaschen und teilweises Auslaugen der Aschenbestandteile stattfindet. Besonders bei manchen böhmischen Braunkohlen war der Unterschied sehr groß. Außerdem findet bereits ein bedeutendes Fortsetzen der Inkohlung statt. Die getrocknete Kohle nimmt nicht wieder Wasser auf, dadurch sowie durch die Beibehaltung ihrer Stückform unterscheidet sie sich wesentlich von der durch Feuergase getrockneten Kohle, die sehr porös ist und viel leichter zur Selbstentzündung beim Lagern neigt. Die so getrocknete Kohle ist vollständig lagerbeständig und kann für verschiedene Zwecke gebraucht werden, die für die Rohkohle nicht in Betracht kommen. In erster Linie findet sie ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Generatorgas in Drehrostgeneratoren und zur Wassergasherstellung. Mit Hilfe dieses Trockenverfahrens kann man aus Ligniten, die sonst beim Trocknen zerspringen, einen hochwertigen stückigen Brennstoff erzielen. Der Wärmeaufwand von insgesamt ungefähr 460 Calorien für 1 kg entfernten Wassers ist geringer als bei den sonst üblichen Trocknungsverfahren. —

R. A. Mott (England): *„Über die Entwässerung und Trocknung von Kohle."*

Die natürliche Drainage und Entwässerung durch Sieben kann den Feuchtigkeitsgehalt der Kohle nicht unter eine bestimmte Grenze bringen, die von der Menge der enthaltenen Feinkohle abhängig ist. Das feinste Material füllt die Zwischenräume aus und hält das Wasser zurück. Durch Anwendung stärkerer Kräfte als natürliche Drainage, durch Zentrifugen z. B., kann man eine weitere Trocknung der Kohlen erzielen. In den feinsten Kohlen wird die Reinigung durch Schwimmverfahren erleichtert. Drainageröhren sind wohl das einfachste Mittel zur Entwässerung, aber Siebe sind billiger und ausreichend wirksam. Für Feinkohle empfehlen sich Zentrifugen. Für die Trocknung der für die Kohlenstauberzeugung bestimmten Kohle sowie für die Herabsetzung des Feuchtigkeitsgehalts sehr feiner Kohlen unterhalb 15% ist nur Trocknung mit Wärme wirklich wirksam. In derartigen Wärmetrocknern sind die Flotationskonzentrate wirtschaftlich auf 6% Feuchtigkeit herabgetrocknet worden. —

Dr. W. R. Chapman (England): *„Die Reinigung von kleinstückigen Kohlen."*

Alle neueren Verfahren der Kohlenreinigung werden erörtert und beschrieben, so die Wäscher nach Baum, Coppée, Lührig, die Rheolaveurwäscher, die Apparate von Draper, die Chancewäscher, die Konzentriertische nach Deister-Overstrom, die Flotationsverfahren, die pneumatischen und Spiralseparatoren und die neuen Verfahren nach Raw, Berrisford, Lockwood, Kirkup. Ein Vergleich der Leistungsfähigkeit und der Kosten dieser Kohlereinigungen zeigt, daß im allgemeinen die Verluste je Prozent Verringerung der Asche um so größer sind, je niedriger der geforderte Aschengehalt ist. Soll der Aschegehalt von 8% auf 6% gebracht werden, so beträgt der Verlust an Kohle etwa 2,6%, bei Verringerung des Aschegehalts von 4% auf 2% jedoch beträgt der Materialverlust schon 12,5%. Dies muß immer berücksichtigt werden bei der Forderung nach sehr reiner Kohle, und die Abnehmer müssen diese Substanzverluste bezahlen, die durch die Vorteile der gereinigten Kohle wieder eingebracht werden. —

E. Edser und P. T. Williams (England): *„Reinigung der Kohle nach dem Schwimmverfahren."*

Es werden die Vorteile dieses Verfahrens erörtert und besonders die Wirtschaftlichkeit desselben für die Stahl- und Eisenindustrie dargelegt. —

G. Raw und F. F. Ridley (England): *„Die Grundlagen der pneumatischen Separatoren."*

Ein neues, von den Verfassern ausgearbeitetes Verfahren der pneumatischen Schichtung beruht auf dem Ausbalancieren des Materialbetts ohne die Einwirkung des auf die Geschwindigkeit der Luft zurückzuführenden Luftwiderstands. Dies kann erreicht werden, wenn man ein aus sehr widerstandsfähigem Material, z. B. unsortierter Kohle, gebildetes Bett einem Luftdruck von bestimmter Größe unterwirft, der nur von der Gesamtdichte der gebrochenen Kohle und der Dicke des Bettes abhängt. Separatoren, die nach diesem Prinzip arbeiten, können Kohle von 1,5 und 2,5 bis 0 Zoll in einer einzigen Operation ohne vorhergehendes Sortieren verarbeiten. Die Anlage ist sehr einfach, der Betrieb leicht und durch ungeschultes Personal zu beaufsichtigen. —

K. E. Appleyard (England): *„Die Trockenreinigung der Kohle."*

Nach einer Übersicht über die Entwicklung der Trockenreinigungsverfahren in England wird die Konstruktion des „Veescheid" eingehend besprochen und die Verarbeitung von Kohlen, die nicht nach Größe sortiert sind. Die Wirksamkeit der Trockenreinigung hängt sowohl bei den Trocken- wie Naßverfahren von der Größe der Kohle ab. In Verbindung mit der Trockenscheidung wird der Staubsammler behandelt und die Verwendung des aufgefangenen Staubes als Staubkohle. Es wird dann auf die Ersparnisse hingewiesen, die in der Brikettindustrie durch die Trockenreinigung erzielt wurden. —

Abteilung D: **Lagerung und Behandlung der Kohle beim Verbraucher.**

Vorsitzender: Prof. R. V. Wheeler.

Generalberichterstatter: Dr. W. R. Chapman.

H. Chenu (Belgien): *„Verfahren der Kontrolle, Behandlung und Lagerung der Kohlen bei den belgischen Eisenbahnen."*

Die belgischen Eisenbahnen verwenden für ihre Lokomotiven in der Hauptsache kleinstückige Kohle, daneben geringe Mengen von Briketts und Feinkohle. Vortr. beschreibt die Verteilung der aus etwa 200 Gruben stammenden Kohle auf die rund 100 Lagerplätze. Um eine möglichst große Einheitlichkeit der Kohlen zu erzielen, werden diese gemischt. Für jedes Prozent Asche, das über 12,5% hinausgeht, sowie für jedes 5% Wasser übersteigende Prozent Wasser werden Abzüge vom Kohlenpreis gemacht. Wenn die Überwachung und Analyse der Kohlen auch kostspielig ist, so zeigte sich doch, daß diese Art der Kontrolle sich bezahlt macht. Das Mischen der Kohlen dürfte auch für andere Industrien von großem Vorteil sein. —

Die Arbeiten von G. J. Wally über: *„Die Lagerung und Behandlung der Lematang-Kohle"* und von D. Allemand über: *„Die Lagerung, Behandlung und den Transport der Kohle in Emmahaven"* beschrieben die in den beiden holländisch-ostindischen Häfen Kertapati und Emmahaven angewandten Verfahren der Kohlenlagerung. —

R. K. Stockwell (England): *„Lagerung und Behandlung der Kohle beim Verbraucher."*

Verf. gibt einen allgemeinen Überblick über die verschiedenen Förder- und Verladeeinrichtungen für feste Brennstoffe, wie sie in England in Anwendung sind. Er erörtert die wichtigsten Verwendungsweisen und die Verwendungsgrenzen der verschiedenen Systeme und bringt wirtschaftliche Vergleiche für das Löschen, Entladen von Eisenbahnwagen, Zubringen, Heben, Fördern und Lagern der Kohle und für die Behandlung der Asche. Das früher vielfach, besonders in den Tropenländern, angewandte Verfahren der Unterwasserlagerung ist in letzter Zeit verlassen worden. Es hat sich herausgestellt, daß die Lagerung der Kohlen an der Luft auch unter tropischen Verhältnissen sicher gestaltet werden kann, um Selbstentzündungen zu vermeiden. —

Abteilung E.: **„Ölindustrie; wirtschaftliche und allgemeine Betrachtungen."**

Vorsitzender: Sir Robert Walley Cohen.

Generalberichterstatter: J. Kewley.

E. H. Davenport (England): *„Die wirtschaftlichen Verhältnisse in der Ölindustrie und der Benzinpreis."*

Das Erzeugnis, das man in den Ölraffinerien zuerst erhält, schwankt sehr in der Qualität, je nach der Zusammensetzung des Rohöls und den angewandten Raffinierverfahren. Die Rohöle von Pennsylvania, Westvirginia, Mittelamerika und den Rocky Mountains sind leicht zu raffinieren, Kalifornien, Mexiko und die Goldküste liefern ein Öl mit hohem Schwefelgehalt, Öle von Arkansas geben Schweröle, die zuerst nur als Heizöl Verwendung fanden, bis man sie auf Benzin zu vercracken begann. Die Rohöle von Texas mit ihrem hohen Schwefelgehalt, Salz- und Wachsgehalt wurden ursprünglich nur als Heizöle verwendet. Die meisten der jüngst entdeckten Ölfelder in Westtexas geben ein hoch schwefelhaltiges Öl mit viel Schwefelwasserstoff. Vortr. glaubt, daß weder die Tieftemperaturverkokung noch die von der Farbenindustrie entwickelten Hydrierverfahren den Benzinpreis in absehbarer Zeit merklich beeinflussen werden. Verschwelung hängt wirtschaftlich ab von der Möglichkeit des Absatzes des Halbkokses. Was die Kohlehydrierungsverfahren anbetrifft, so sind die Herstellungskosten von der I. G. Farbenindustrie noch nie bekanntgegeben worden, so daß man nicht sagen kann, ob diese synthetischen Brennstoffe einen wirtschaftlichen Wettbewerber für das aus Erdöl gewonnene Benzin bilden. Zur Zeit wird synthetischer Benzin in Deutschland aus Braunkohle von der I. G. Farbenindustrie hergestellt und durch eine Gesellschaft vertrieben, an der die Royal Dutch Shell und Standard-Oil-Gruppen beteiligt sind. Vortr. glaubt bei den zur Zeit niedrigen Benzinpreisen nicht, daß die Kohlehydrierung außerhalb Deutschlands, wo die Braunkohlenlager ein billiges und leicht zugängliches Rohmaterial geben, in größerem Maße entwickelt werden kann. —

Keizaburo Hashimoto (Japan): *„Die Ölindustrie Japans."*

Die erste Ölraffinieranlage in Japan wurde vor etwa 55 Jahren errichtet, und das einzige wertvolle Erzeugnis, das aus dem Rohpetroleum gewonnen wurde, war das Kerosin. Mit der gesteigerten Nachfrage für Benzin, Neutralöle und Schmieröle wurden neue Verfahren der Raffinierung des Rohöles entwickelt. Die Destillation des Rohöles wird in der Hauptsache im kontinuierlichen Verfahren durchgeführt. Für die Beheizung der Destillationsanlagen wird Hart- und Weichpech verwendet. Das Hartpech wird langsam geschmolzen, durch Dampf zerstäubt und verbrennt dann fast rauchlos wie die Schweröle. Die erste Crackanlage, die 1912 errichtet wurde, verwendete als Rohstoff Schweröl und Fischtran. Dann wurden in Japan die Crackverfahren nach Dubbs, Cross und Jenkins entwickelt. Das Dubbs-Verfahren ist sowohl für das Vercracken von Schweröl als Gasöl anwendbar; man erhält etwa 35% Crackbenzin von besserer Qualität als das amerikanische Marinebenzin. Das Cross-Verfahren erzeugt Benzin aus Kerosin und Neutralöl durch Cracken und Synthetisieren bei hohem Druck und hoher Temperatur. Das so erzeugte Benzin ist von besserer Eigenschaft als das nach dem Dubbs-Verfahren erzeugte. Das aus Amerika eingeführte Jenkins-Verfahren wird zur Zeit in Japan in großem Maßstab angewandt, als Rohstoff dient Gasöl aus kalifornischem Rohöl. Die Erzeugung Japans reicht nicht aus, um den gesamten Bedarf zu decken. Drei Viertel des Ölbedarfs müssen durch Einfuhr gedeckt werden. —

Abteilung F.: **„Zusammensetzung, Klassifizierung, Aufbereitung und Lagerung flüssiger Brennstoffe.**

Vorsitzender: Sir Thomas Holland.

Generalberichterstatter: A. E. Dunstan.

A. E. Dunstan: *„Bericht über die Arbeiten der Abteilung."*

Die vorgelegten Arbeiten umfassen die neuen Fortschritte in den Crackverfahren, die Kennzeichnung von Motorbenzin, die neueren Arbeiten über die Raffinierung, ferner Arbeiten über die Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften der

russischen Öle und polnischen Naturgase, die technischen Gesichtspunkte bei der Lagerung, Abgabe und den Transport der flüssigen Brennstoffe, ferner Arbeiten über Schieferöle, die neueren Entwicklungen in der Destillation von Petroleum sowie die Anforderungen an flüssige Brennstoffe für ihre Verwendung für Automobile und Luftfahrzeuge.

Die von der österreichischen Gesellschaft für Wärmewirtschaft vorgelegte Arbeit über die Kennzeichnung von Motorenbenzin weist darauf hin, daß die handelsübliche Kennzeichnung nach dem spezifischen Gewicht auszuschalten sei. Eine Reihe von Richtlinien für die Kennzeichnung von Motorenbenzin wurde aufgestellt. Die einfachste Form ist die Angabe des Siedeendpunktes für 95 ccm Destillat (das ist die Temperatur, bei der 95 ccm von 100 ccm überdestilliert sind) und die Angabe des spezifischen Gewichts. Die schärfere Kennzeichnung verlangt die Angabe der bis 100° übergehenden Anteile in Kubikzentimeter, den Siedeendpunkt für 95 ccm Destillat und das spezifische Gewicht. Die schärfste Kennzeichnung umfaßt die Angabe des Siedeverlaufs (Siedelinie) und spezifisches Gewicht. Für die unter besonderen Namen marktgängigen Benzine, die sogenannten Markenbenzine, ist die schärfere Kennzeichnung erforderlich, wobei neben den angegebenen Meßtoleranzen noch eine Warentoleranz zugelassen ist. —

W. A. Ostwald (Deutschland): *„Anforderungen des Kraftfahr- und Flugzeugwesens an die flüssigen Brennstoffe und die Befriedigung der Anforderungen durch die Ölindustrie.“*

Die drei maßgebenden Eigenschaften der flüssigen Kraftstoffe sind Flüchtigkeit, Reinheit und Verbrennungscharakter. Die für den deutschen Verkehr gebrauchten Kraftstoffe sind Benzin, Benzol und Alkohole. Benzin wird in der Hauptmenge von der ausländischen Erdölindustrie geliefert; weitere Benzinlieferanten sind die deutsche chemische Industrie (Synthese) und die deutsche Braunkohlenindustrie (Braunkohlenbenzin). Benzol wird in der Hauptmenge von der deutschen Steinkohlenindustrie, in geringeren Mengen von der ausländischen Steinkohlenindustrie geliefert. Die Alkohole entstammen der Kartoffelbrennerei, der chemischen und Papierindustrie (aus Sulfitablauge, Holz usw.). Weiter ist das synthetische Methanol zu nennen. Im praktischen Gebrauch sind: A) Autobenzin (KZ ca. 120, Kompressionsfestigkeit gering, Hauptmarken Dapolin und Stellin), B) Motorenbenzol (KZ 100, Kompressionsfestigkeit sehr groß, fast ausschließlich B.V.-Typ, genormt), C) Motalin (durch Eisencarbonyl in seiner Kompressionsfestigkeit erhöhtes Benzin), D) synthetisches Benzin (in seinen Eigenschaften von Naturbenzin nicht zu unterscheiden; wird bisher als synthetisch noch nicht gekennzeichnet), E) Braunkohlenbenzin (verhältnismäßig sehr kompressionsfest), F) Monopolin (früher Gemisch aus Benzin, Benzol und 95%igem Spiritus, jetzt zunehmend Gemisch aus absolutem Alkohol und Benzin), G) Rennmotalin und Monopolin R (methanolhaltige Gemische für Rennzwecke), H) Benzin-Benzol-Gemische (meist etwa halb und halb aus Autobenzin und Benzol vom B.V.-Typ, verbreitetstes fertiges Gemisch ist B.V.-Aral). Die Anforderungen an die Kraftstoffe haben sich so klar entwickelt, daß es möglich erscheint, international eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Kraftstofftypen zu vereinbaren und deren wesentliche Eigenschaften zu normen. Als Kraftstofftypen werden vorgeschlagen: a) leichtflüchtige Kraftstoffe (Autokraftstoffe): 1. nicht kompressionsfest; 2. mäßig kompressionsfest, 3. sehr kompressionsfest; b) mittelflüchtiger Sonderkraftstoff für die Luftfahrt; c) schwerflüchtige Kraftstoffe (Dieselöle): 1. relativ niedrig siedend, 2. hochsiedend. Zur Normung werden folgende Eigenschaften vorgeschlagen: a) Flüchtigkeit (Kennziffer, Fraktionierungsziffer), b) Reinheit, c) Kompressionsfestigkeit (Bezugspunkte und Maß noch zu bestimmen), d) Lagerbeständigkeit, e) Korrosionsfreiheit, f) Schwefelgehalt, g) H/C-Verhältnis, h) Geruch, i) Kältefestigkeit. Die Entwicklung in Deutschland geht dahin, qualitativ hochwertige, gut raffinierte und verhältnismäßig niedrigsiedende Kraftstoffe zu verwenden. Die Ersparnis an Betriebskosten, welche durch billigere (z. B. höher siedende oder mangelhaft raffinierte) Kraftstoffe erzielt werden kann, steht außer Verhältnis zu der so erzielten Erschwerung der Bedienung, Vergrößerung der Abnutzung, Verringerung der Betriebssicherheit und Wahrscheinlichkeit teurer Reparaturen. Die in Deutschland an einem Kraftstoff (Motorenbenzol) erstmalig durchgeführte scharfe Normung hat sich in der Automobilpraxis vortrefflich bewährt. Normung aller Kraftstoffe in bezug auf die wichtigsten Eigenschaften wird deshalb angestrebt. Deutschland hat 1927 einen Kraftstoffverbrauch von etwa 820 000 t gehabt. Im gleichen Jahre hat Deutschland 280 000 t Benzol erzeugt und außerdem einen Einfuhrüberschuß an Benzol von 114 000 t gehabt. Der Rest des Bedarfs wurde in der Hauptsache durch ausländisches Benzin und nur zum kleinen Teil durch einheimisches Benzin (künstliches und natürliches), einheimisches Braunkohlenbenzin und einheimischen Alkohol gedeckt. Für 1928 wird ein Bedarf von etwa 1 000 000 t erwartet, von dem wiederum etwa 280 000 t durch einheimisches Benzol und ein noch unbekannter Betrag durch synthetisches Benzin gedeckt werden wird. In Deutschland liegt insbesondere bei Lastkraftwagen das Verdichtungsverhältnis höher als anderwärts, wodurch sich besonders sparsamer Kraftstoffverbrauch ergibt. Deutschland hat durch seinen Benzolreichtum, ferner durch Alkohol und Braunkohlenbenzin sowie endlich durch Eisencarbonyl die Möglichkeit, sein durchschnittliches Verdichtungsverhältnis noch weiter zu steigern. —

K. A. Clark (Canada): *„Die Verwendung der bituminösen Sande von Alberta für die Erzeugung von flüssigen Brennstoffen.“*

Die bituminösen Sande von Alberta können auf flüssige Brennstoffe aufgearbeitet werden. Die Sande werden mit etwa $^1/_5$ ihres Gewichts mit Natrium-Silicatlösung vermengt und dann mit heißem Wasser gewaschen. Das Bitumen schwimmt an der Oberfläche des Wassers. Die beste Methode zur Gewinnung von Ölen aus dem bituminösen Sand dürfte die Vercrackung des abgeschiedenen Bitumens sein. Versuche mit zwei technisch bewährten Crackverfahren, dem Dubbs- und dem Cross-Verfahren, ergaben eine Benzinausbeute von über 35%. Das Crackbenzin zeigte außerordentlich gute Antiklopfeigenschaften. —

Dr. S. E. Birch und Dr. A. E. Dunstan (England): *„Neuere Entwicklungen in der Destillation von Petroleum.“*

Die moderne Destillierblase bietet viele Vorteile. Unter diesen ist wohl der wichtigste die erhöhte Wärmeübergangsgeschwindigkeit, besonders wenn man es mit schwer siedenden Produkten zu tun hat, die zum Cracken neigen, sobald sie etwa auf ihre Siedetemperatur erwärmt werden. Weitere Vorteile sind: Gedrängte Bauart, geringerer Stahlaufwand in der Konstruktion, leichteres Reparieren, geringere Kosten, geringere Feuergefahr. Ein für einen bestimmten Zweck gebautes Aggregat kann durch bloßes Ändern der Betriebsverhältnisse leicht darauf umgestellt werden, ein verschiedenes Erzeugnis zu liefern oder ein anderes Rohmaterial zu verarbeiten. Von Propan befreites Gasolin aus Naturgas kann ohne erhebliche Verluste behandelt werden. Die Destillation und Fraktionierung zwecks Entfernung des Propans werden bei erhöhtem Drucke vorgenommen, wodurch die Gefahr des Einfrierens vermieden wird. Neue Fortschritte im Bau von Anlagen hat die Anwendung von verhältnismäßig hohen Vakua (3—5 mm) beim Destillieren von Schmieröl möglich gemacht. Es wird besonders auf die Verfahren von Steinschneider und von Schulze hingewiesen. Eine interessante Methode der Destillation von Schmieröl bei vermindertem Druck wurde in letzter Zeit von Klemgard angegeben, wobei die Wärme unter leicht erhöhtem Druck durch Quecksilberdämpfe zugeführt wird. —

Dr. S. F. Birch und Dr. W. S. Norris (England): *„Über die chemischen Reaktionen bei der Raffinierung von Petroleum.“*

Die Sodawäsche der leichten Destillate entfernt Schwefelwasserstoff vollständig und die Mercaptane zum Teil. Für die Beseitigung der Mercaptane ist die angewandte Alkalimenge um so wirksamer, in je verdünnterem Zustand sie genommen wird. Der freie Schwefel reagiert mit dem aus dem Schwefelwasserstoff unter Einwirkung der Lauge gebildeten Natriumsulfid unter Bildung von Polysulfiden, die die Mercaptane zu Disulfiden oxydieren, welche wieder in das Öl zurückgehen. An Stelle von Natronlauge kann man auch Kalk verwenden. Natriumcarbonatlösungen verwendet man für die Wäsche von

Destillaten, die vorher eine Säure- oder Schwefeldioxydbehandlung durchgemacht haben. Der Alkaliwäsche folgt in der Regel eine Behandlung mit Natriumplumbit, um das mercaptanhaltige Öl vom Mercaptan zu befreien. Die Mercaptane werden in Bleimercaptide übergeführt, die zum Teil öllöslich sind und die nur unvollständig ausfallen. Die Aufbereitung wird daher durch Zusatz von freiem Schwefel ergänzt, wobei die Bleimercaptide in unlösliche Bleisulfide und öllösliche Disulfide übergehen. Die Entschweflung ist auf die Adsorption der Schwefelverbindung auf dem Bleisulfid zurückzuführen. Bei der Bleisulfidraffination werden die am Bleisulfid adsorbierten organischen Schwefelverbindungen durch einen Luftstrom oxydiert, wodurch die Entschweflung beendet wird. Wäßrige Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihypochloriten oxydieren die organischen Sulfide zu Sulfonen und die Disulfide zu Sulfonsäuren, die Mercaptane zunächst zu Disulfiden und dann zu Sulfonsäuren. Schwefelwasserstoff würde zu freiem Schwefel oxydiert werden, dies wird aber durch die vorhergehende Alkaliwäsche verhindert. Überschuß an Alkali stabilisiert die Hypochloritlösung und verzögert die Oxydation der Schwefelverbindungen. Ist ausreichend Alkali vorhanden, dann kann die Oxydation des Mercaptans beim Disulfid haltmachen. Schwefelsäure wirkt lösend auf die in den Erdöldestillaten enthaltenen Schwefelverbindungen. Die Mercaptane werden zu Disulfiden oxydiert, die in der Säure löslich sind. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden dabei sulfoniert, die basischen Bestandteile als Salze ausgeschieden. Die Schwefelsäure wirkt als Polymerisationsmittel für die reaktionsfähigen Bestandteile des Crackdestillats. Einige der gebildeten Produkte werden in der Lösung entfernt, andere bleiben als Rückstand zurück, wenn das mit Säure behandelte Öl nochmals destilliert wird; einige Verbindungen gehen in das Destillat als beständige schwerflüchtige Polymere über. Die Diolefine bilden säurelösliche Teere, einige Olefine geben Alkohole oder deren Ester. Die aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind in flüssigem Schwefeldioxyd viel löslicher als Paraffine oder Cycloparaffine. Das auf diesen Grundlagen beruhende Edeleanu-Verfahren unter Verwendung von flüssigem Schwefeldioxyd war ursprünglich gedacht zur Beseitigung der ungesättigten oder aromatischen Bestandteile, die die rauchende Flamme beim rumänischen Kerosin bewirken. Aus praktischen Gründen wird die Extraktion des Kerosins bei einer Temperatur durchgeführt, die weit oberhalb derjenigen liegt, die die beste Trennung gibt. Die dadurch bewirkte partielle Trennung gibt einen Extrakt, der eine wertvolle Quelle für nicht detonierende flüssige Brennstoffe ist. Wasserfreie Aluminium- und Zinkchloride wirken als energische Polymerisationsmittel für ungesättigte Kohlenwasserstoffe selbst bei Zimmertemperatur, bei 120° wirken sie als Entschweflungsmittel. Die Schwefelverbindungen werden zersetzt zu solchen, die mit Bleiplumbit weiter behandelt werden können. Bei 400 bis 500° gerösteter Bauxit ist ein Entschweflungs- und Entfärbungsmittel für flüssiges Kerosin. Die Wirkung erfolgt durch Adsorption, aber auch die Oxydation der Schwefelverbindungen spielt hierbei eine Rolle. Bauxit wirkt auch als Polymerisationsmittel für die gummibildenden Bestandteile der Crackdestillate. Die Wirkung von Silicagel bei der Entschweflung und Entfärbung ist wahrscheinlich eine ähnliche wie die des Bauxits. Fullererde und Floridin werden als Filtermaterial bei der Entfärbung der Leichtdestillate verwendet. Sie dienen auch als Polymerisationsmittel bei der Behandlung der Crackdestillate in der Dampfphase. —

Prof. J. Elin (Rußland): „*Die Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften der russischen Öle.*“

Im allgemeinen enthalten die russischen Öle einen höheren Benzingehalt als die amerikanischen Öle. Die wichtigsten russischen Rohöle von Baku und Grozny sind Mischöle mit sehr geringem Schwefelgehalt, aber verhältnismäßig hohem Gehalt an Asphaltbestandteilen. Ihre Gasolinfraktionen sind in den weniger hohen Siedestufen minderwertig, so daß nur ein Teil der bis hinauf zu 200° siedenden Destillate als Gasolin verkauft werden kann. Das Bakugasolin ist infolge seines hohen Naphthengehaltes als Gegenknallmittel wertvoll; das Groznygasolin besitzt ähnliche Eigenschaften infolge der Anwesenheit von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Kerosinfraktionen beider Rohöle haben eine gute Leuchtkraft. Der Schwefelgehalt ist sehr niedrig. Das spezifische Gewicht hat wenig Einfluß auf die Brennbarkeit der Kerosine, hingegen ist die innere Reibung ein wichtigerer Faktor. Der größte Teil der Rückstände von Baku- und Groznyöl findet als Brennöl Verwendung. Der hohe Wachsgehalt der Groznyrückstände gestaltet den Transport schwierig; dies ist nunmehr behoben worden durch den Gebrauch von isolierten und mit Dampfheizung ausgerüsteten Behälterwagen. Bis vor kurzem wurde kein Paraffinwachs in Rußland hergestellt, doch ist jetzt eine Anlage gebaut worden, die eine jährliche Produktion von 6000 t ermöglicht. Die russischen Raffinerieanlagen sind heutzutage veraltet, die neuen, gegenwärtig im Bau befindlichen Raffinerien werden auf das allermodernste ausgerüstet werden. —

Prof. B. Holmberg (Schweden): „*Untersuchung über die Destillationsverfahren der schwedischen Ölschiefer.*“

Schweden ist reich an bitumenhaltigen Schiefern, die seit mehr als 200 Jahren zur Bereitung von Alaun benützt werden. Sie werden auch unmittelbar als Brennstoff gebraucht, besonders zum Brennen von Kalk. In den letzten 50 Jahren haben jedoch die bitumenhaltigen Bestandteile des Alaunschiefers ein gewisses Interesse erweckt für die Herstellung von Öl, und in den letzten 30 Jahren wurde eine Anzahl kleiner Anlagen gebaut zum Zwecke der Gewinnung von Öl aus Alaunschiefern. Die erste chemische Untersuchung der schwedischen Schieferöle deutete auf die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen, die als Zwischenprodukt zwischen den Terpenen und Benzolkohlenwasserstoffen anzusehen sind. Die neueren Untersuchungen zeigten die Anwesenheit geringer Mengen gesättigter aliphatischer und rein aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie beträchtliche Mengen organischer Schwefelverbindungen an. Das verschiedene Verhalten der Ölschieferfraktionen gegenüber schwefliger Säure gibt ein gutes Mittel zur Charakterisierung und zur Ermittlung ihrer chemischen Zusammensetzung und zu der praktischen Raffinierung. Die wichtigsten Bestandteile der leichtesten Destillate des Schieferöles sind Pentane, Hexane und Benzol. —

Dr. A. E. Dunstan und R. Pithkethly (England): „*Neuere Fortschritte in den Crackverfahren.*“

Zweifellos bedeuten die größten Fortschritte, die in den letzten Jahren in der Erdölindustrie gemacht wurden, die modernen Crackverfahren, die fast hauptsächlich in Amerika entwickelt wurden, wo sich zuerst das Bedürfnis für eine größere Produktion von Benzin einstellte. Die zuerst angewandten Verfahren im Dampfzustand wurden sehr bald zugunsten der Verfahren in flüssigem Zustande verlassen, da diese größere Vorteile boten. Heute wird fast die ganze große Menge an Crackbenzin nach den Crackverfahren im flüssigen Zustand hergestellt, und diese Gewinnung von Crackbenzin gestattete erst die rasche Entwicklung des Kraftwagenverkehrs. Durch Verbesserung der Ofenkonstruktion, Vorerwärmung der Luft, Verwendung von Heißölpumpen, Vereinheitlichung der Anlage, automatische Kontrolle und Verbesserung der Apparate sind die Betriebskosten herabgesetzt und die Arbeitsbedingungen verbessert worden. Die Dampfcrackverfahren haben infolge der starken Antiklopfeigenschaften des so erhaltenen Benzins Interesse gefunden. Die Geschwindigkeit des Crackens hängt nicht nur von der Zeit und Temperatur ab, sondern auch von den Eigenschaften des Ausgangsöls. Kerosin erfordert längere Zeitdauer und höhere Temperaturen als Gasöl. Die Dampfcrackverfahren fanden größeres Interesse nach den Arbeiten von Ricardo und Midgley über die Antidetonatoren. Man sucht nach einem Ersatzmittel für das Bleitetra-äthyl und verwendet dafür in der Hauptsache Benzol. Im allgemeinen nimmt man an, daß Crackbenzin in seiner Antiklopfwirkung dem gewöhnlichen Benzin überlegen ist, aber dies hängt von dem Rohöl und den Crackverfahren ab. Die Crackverfahren im flüssigen Zustand geben ein Benzin, das dem nach den anderen Verfahren aus dem gleichen Rohöl gewonnenen Benzin wenig in den Antiklopfwirkungen überlegen ist. Bei dem Dampfcracken wird aber das Rohöl sehr stark geändert und gibt ein Produkt von ganz anderer chemischer Zusammensetzung. Ein in letzter Zeit eingeführtes Verfahren ist das „Flashing“system, bei dem der Rückstand aus dem Reaktionsgefäß in eine Hilfskammer gebracht wird, so daß sich in der Reaktionskammer niemals Rückstand ansammeln und

zu großen Koksabscheidungen führen kann. Das in Deutschland entwickelte Blümnerverfahren unterscheidet sich von den üblichen Verfahren durch die Art der Wärmezufuhr. Das zu vercrackende Öl wird bei einem Druck von etwa 600 Pfund je Quadratzoll in eine Kammer injiziert, in der sich geschmolzenes Blei und Raschigringe befinden. Das einzige, mit sehr hohen Drucken arbeitende, technisch entwickelte Verfahren ist das von Bergius. Von den Dampfcrackverfahren sind am bekanntesten das Gyroverfahren, das sich auf die Patente von Ramage stützt, sowie die Leamon- und Knoxverfahren. —

Dr. Gustav Egloff (U. S. A.): *„Das Cracken, eine Quelle für Kraftstoffe."*

Trotz der gewaltigen Zunahme des Ölverbrauches in den letzten zwei Jahrzehnten konnten die neu aufgefundenen Ölfelder noch immer mit der Nachfrage Schritt halten. Die Ölfelder sind nicht voll ausgenutzt, so daß nach Ansicht des Vortr. ein Ölmangel noch in weiter Zukunft liegt. Die Crackverfahren können jedes flüssige, kohlehaltige Material praktisch in jeden beliebigen Kohlenwasserstoff umwandeln. Das Crackbenzin zeichnet sich durch seine Klopffestigkeit aus. Die Klopffestigkeit der Kohlenwasserstoffe zeigt sich in folgender Reihenfolge: am schlechtesten sind die Paraffinkohlenwasserstoffe, besser die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, es folgen die Naphthenkohlenwasserstoffe, die beste Klopffestigkeit zeigen die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Bei der Raffinierung der Crackkraftstoffe nach den üblichen Verfahren tritt ein merklicher Verlust an den Kohlenwasserstoffen auf, die durch ihre Klopffestigkeit ausgezeichnet sind. Es bestehen heute keine Schwierigkeiten, Crackbenzin so aufzuarbeiten, daß es allen gewünschten Lieferungsbedingungen entsprechen kann. Durch das Cracken von Palmöl, Baumwollsamenöl und Cocosnußöl könnten große Mengen Motorbrennstoff gewonnen werden, ebenso dürfte die Vercrackung von Fischtran von Interesse sein. Die Crackverfahren können so geregelt werden, daß man die größte Ausbeute an jedem gewünschten Kohlenwassersotff erhalten kann. —

Harry H. Hill (Amerika): *„Schiefer und Ölerzeugung aus Schiefer."*

Die Vereinigten Staaten von Nordamerika verfügen über große Ölschieferlager, die insbesondere die Aufmerksamkeit auf sich lenkten, als man von einem drohenden Mangel an Erdöl zu sprechen begann. Im Bureau of Mines sind vor acht Jahren eingehende Untersuchungen über die amerikanischen Schieferöle durchgeführt worden. Es wurden die physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht und Destillationen durchgeführt. Es mußten aber auch Versuche im technischen Maßstab durchgeführt werden, und zu diesem Zwecke ist eine Versuchsanlage errichtet worden. —

Dr. K. Kling und L. Suchowiak (Polen): *„Die chemische Zusammensetzung der polnischen Naturgase."*

In den polnischen Erdölgebieten der Karpathen finden sich Naturgase in großen Mengen, die praktisch nur als Brennstoff bei der Krafterzeugung für die Ölindustrie verwertet werden. Der brennbare Teil des Gases besteht fast nur aus Kohlenwasserstoffen, in zwei Proben wurde auch Kohlenmonoxyd nachgewiesen. Wasserstoff war auch nicht in Spuren vorhanden. Alle Naturgase aus dem Karpathengebiet enthalten Helium nicht über 0,05%. —

Dr. W. Dominik (Polen): *„Die Bestimmung des Heizwerts des Naturgases aus der relativen Dichte."*

Die für die Bestimmung des Heizwertes der Naturgase zur Verfügung stehenden Verfahren, die calorimetrischen und analytischen Methoden sind nicht für Schnellbestimmungen anwendbar. Mit Hilfe des vor Jahren von Biluchowsky und Kling beschriebenen Densoskops ist es jedoch möglich, die relative Dichte der entströmenden Gase zu bestimmen, und da das Naturgas fast vollständig aus Paraffinkohlenwasserstoffen besteht, kann aus der Dichte der Heizwert errechnet werden. —

W. Lesniansky und K. Katz (Polen): *„Bestimmung des Heizwertes des Naturgases durch chemische Analyse."*

Auf Grund einer Formel läßt sich der Heizwert der Paraffine, aus denen praktisch das Naturgas besteht, leicht berechnen. Ein Vergleich der auf diese Weise ermittelten Heizwerte mit den nach anderen Verfahren festgestellten zeigt eine befriedigende Übereinstimmung, doch ist dieses Verfahren im Vergleich zu den calorimetrischen einfacher und erfordert weniger Material für die Bestimmung. —

J. Woycicki (Polen): *„Vergleich der Verfahren zur Bestimmung des Heizwertes von Naturgas."*

Die direkten calorimetrischen Verfahren und die indirekten Verfahren zur Bestimmung des Heizwertes von Naturgas wurden miteinander verglichen. Das Union-Calorimeter gestattete die Bestimmung in der kürzesten Zeitdauer, gibt aber nicht sehr genaue Werte. Die genauesten Ergebnisse erhält man durch die chemische Analyse. —

I. Lubbock (England): *„Die technischen Grundlagen der Lagerung und des Transports flüssiger Brennstoffe beim Verbraucher."*

Es werden die verschiedenen Lagerbehälter für größere und kleinere Mengen eingehend besprochen. Auch die Beförderung und die Weiterleitung der flüssigen Brennstoffe erfordert besondere Maßnahmen. Eingehend werden die verschiedenen Pumpanlagen beschrieben, und die Annäherungsformeln zur Berechnung des pro Tonne gepumpten Öles erforderlichen Dampfes werden angegeben. —

Abteilung G: Die Verkokungsindustrie, allgemeine und wirtschaftliche Betrachtungen.

Vorsitzender: Sir David Milne Watson.

Generalberichterstatter: F. S. Townend.

B. F. Haanel, Ottawa: *„Hoch- und Tieftemperaturverfahren sowie die synthetischen Verfahren in ihrer Bedeutung für die Brennstoffversorgung Canadas."*

Die Tieftemperaturverkokung ist bei dem heutigen Preis des Hochtemperaturkokses und des Rohpetroleums für Canada nicht wirtschaftlich genug. Die Kohleverflüssigung nach Bergius und der I. G. Farbenindustrie oder das synthetische Verfahren nach Franz Fischer sind unter den heutigen wirtschaftlichen Verhältnissen für Canada auch nicht mit Erfolg anwendbar, da der Preis des auf diese Weise hergestellten flüssigen Brennstoffs sich im Vergleich zu dem Roherdölpreis zu hoch stellt. —

K. Rummel (Deutschland): *„Die Wärmeübertragung in den Wänden von Koksöfen."*

Es ist unmöglich, die Güte eines Koksofens nach dem Aufwand je Kilogramm eingesetzter Kohle oder je erzeugten Kilogramms Koks zu beurteilen, wenn man die endotherme oder exotherme Spaltungswärme der betreffenden Kohle nicht kennt. Ebenso hängt die Dauer der Garungszeit von der Höhe dieser Spaltungswärme ab. Mit Hilfe der neuen Methoden der Meßtechnik ist man in der Lage, die Nutzwärme der Verkokung, welche ungefähr der durch die Heizwand gehenden Wärmemenge gleich ist, aus der Bilanz zu errechnen. Dividiert man die Nutzwärme durch die insgesamt aufwandte Wärme, so erhält man den Ofenwirkungsgrad, der als wichtiges Kennzeichen für die Güte des Ofens und des Betriebes anzusprechen ist. Daneben wird die Höhe des Heizgasdurchsatzes je Quadratmeter Heizfläche als wichtige Kennziffer eingeführt. Auch der Wert Heizgasdurchsatz je Kubikmeter Ofeninhalt kann für Vergleichszwecke von Wichtigkeit sein. Von Bedeutung ist schließlich die Gleichmäßigkeit der Abgarung über den ganzen Kammerinhalt, die durch Messung der Temperaturen im Kokskuchen festgestellt werden kann. —

N. F. Nissen (Deutschland): *„Der obere und untere Heizwert als Grundlage für Garantieversuche."*

Es ist die Frage, ob der sogenannte „obere" oder „untere" Heizwert als Wertmaßstab eines Brennstoffes geeigneter ist. In Deutschland führte man im Jahre 1925 in den „Regeln für Abnahmeversuche an Dampfanlagen" an Stelle des bis dahin ausschließlich benutzten unteren Heizwertes den oberen ein, während einer zweijährigen Übergangszeit sollten beide Heizwerte gleichzeitig Verwendung finden. Man kann jetzt sagen, daß sich die Einführung des oberen Heizwertes nicht ganz verwirklichen läßt. Alle beteiligten Kreise sind zu der Ansicht gekommen, daß der untere Heizwert für die praktische und einfache Bewertung einer Anlage in Frage kommt. Die Bezeichnung oberer und unterer Heizwert ist nachteilig, da die Eigenschaftswörter erfahrungsgemäß oft fortgelassen werden. Man hat in Deutschland vorgeschlagen, an Stelle des oberen

Heizwerts „Verbrennungswärme" zu sagen und an Stelle des unteren Heizwerts „Heizwert" schlechthin. Die Angabe des Heizwerts hat eine Reihe von praktischen Vorzügen. Für Garantieversuche hat die Rechnung mit der Verbrennungswärme (dem oberen Heizwert) noch den großen Nachteil, daß sich der mit ihm errechnete Wirkungsgrad ändert, wenn der Wassergehalt der Versuchskohle von dem vorausgesetzten Wassergehalt abweicht. Zwar tritt auch bei Bezug auf den (unteren) Heizwert mit zunehmendem Wassergehalt eine Abnahme des Wirkungsgrades ein, diese Abnahme bewegt sich aber innerhalb des in Frage kommenden Bereiches in solchen Grenzen, daß bisher von den Feuerungs- und Dampfkesselherstellern keine besondere Umrechnung des Ergebnisses auf den zugrunde gelegten Wassergehalt verlangt worden ist. —

H. R. Elvers (Deutschland): *„Gesichtspunkte für den wirtschaftlichen Vergleich der Calorie in Gas- oder fester Form."*

Die Kohle wird immer mehr aus einem Brennstoff zu einem Rohstoff. Unsere Brennstoffwirtschaft entfernt sich immer weiter von der Verfeuerung der Kohle und geht in immer größerem Umfang zur Veredlung der Kohle über. Neuzeitige Stahlwerke mit ihren Koks- und Hochöfen betrachten sich mehr als bisher nicht nur als Eisen- und Stahlerzeuger, sondern auch als Gasversorger. Gute Aussichten bestehen für die neuen Verschwelungsverfahren von Kohlenstaub. Die Entgasungs- und Vergasungsverfahren werden weiterhin übersteigert werden durch die neueste chemische Veredlung der Kohle. Die steigende Energiewirtschaft hat gelehrt, daß die wertvollen Teere und Öle nicht in der erforderlichen Menge durch die bestehenden Entgasungsverfahren gewonnen werden können. Die immer brennender werdende Frage auf dem Ölmarkt zwang dazu, die bestehenden Verfahren der Hydrierung der Kohle und die Ölsynthese aus Kohlengasen und Wasserstoffen zur Vollendung zu bringen. Die Energiewirtschaft steht also vor umwälzenden Ereignissen, den Entgasungs- und Vergasungsmethoden schließen sich in Zukunft in stärkerem Maße die Verschwelungs- und Verölungsverfahren an. Die Veredlungsverfahren der Kohle sind für den wirtschaftlichen Vergleich bei der Bewertung der Calorie in Gas- oder fester Form von hervorragender Bedeutung. Die sieben Gebote des Wärmehaushaltes sind: (1) gute Verbrennungsbedingungen herzustellen, (2) der Eigenart des jeweiligen Brennstoffes entsprechen, (3) keine überflüssige Wärme erzeugen, (4) Unverbranntes wieder verwenden, (5) Feuerung und Ofen, Kessel und Herd pflegen, (6) Wärme gut leiten, (7) möglichst wenig Wärme verlorengehen lassen. In jeder Beziehung werden diese sieben Punkte von der Gastechnik erfüllt. —

C. P. Finn und R. Ray (England): *„Koksofen mit Nebenproduktengewinnung als Energiequelle für industrielle und häusliche Zwecke."*

Die englische Kokerei-Industrie steht vor einer Periode des Wiederaufbaues. Die Industrie braucht billige Kraftquellen, und die Entwicklung der Kokerei-Industrie geht dahin, neue bedeutende Quellen zu erschließen. —

M. Mackenzie (England): *„Wirtschaftliche Fragen der Kokserzeugung in der Verkokungsindustrie."*

Die Ausdehnung der Verkokungsindustrie in England dürfte in nächster Zeit durch den Fortschritt der Hochofentechnik bedingt sein. Die zunehmende Erschöpfung von Kohlen mit guten kokenden Eigenschaften zwang zu Untersuchungen über die Möglichkeit, bisher als nicht kokend angesehene Kohle der Verkokung zuzuführen. Es wird angeregt, die englische Tonne Hochofenkoks als Grundlage zur Berechnung der Kosten und der Ausbeute einzuführen. Zwei wichtige Fragen sind die Vereinheitlichung und die Großversorgung mit Koksofengas. Nach Ansicht des Verf. ist in England eine großzügige Vereinheitlichung nicht mehr durchführbar, immerhin ließe sich noch eine gewisse Konzentration erreichen. —

W. Colquhoun (England): *„Kokstrocken- und -naßlöschung."*

In der Kokserzeugung spielt die Frage der Behandlung des Kokses nach der Entfernung aus der Verkokungskammer eine wichtige Rolle. Man ist heute in der Lage, einen naß gelöschten Koks mit einem konstanten Feuchtigkeitsgehalt von etwa 2% zu erzeugen. Die Trockenlöschung des Kokses bietet den Vorteil der größeren Wirtschaftlichkeit. Man nimmt immer an, daß durch das Naßlöschen der Schwefelgehalt des Kokses erniedrigt wird. Auf den Mathias-Stinnes-Zechen sind hierüber Untersuchungen durchgeführt worden, und Dr. F. Müller stellte bei einem Vergleich des Schwefelgehalts in naß und trocken gelöschtem Koks fest, daß der Unterschied im Schwefelgehalt nur etwa 0,05% beträgt. Wenn man berücksichtigt, daß dieser Schwefelgehalt hauptsächlich in Form von Erdalkalisulfiden in der Schlacke enthalten ist, so erkennt man, daß der etwas höhere Schwefelgehalt des trocken gelöschten Kokses auf den Schwefelgehalt des Eisens ohne Einfluß ist. So werden z. B. in den Stahlwerken in Homécourt die Öfen ausschließlich mit trocken gelöschtem Koks beschickt, die Qualität des Eisens wird dadurch in keiner Weise beeinflußt, während der Koksverbrauch um etwa 4% abnimmt. —

Prof. W. A. Bone, Prof. G. I. Finch und Dr. T. A. Townend (England): *„Die Grundlagen der Verbrennung."*

Nach Dixon kann ein trockenes Gemisch von $2CO + O_2$ durch den gewöhnlichen elektrischen Funken nicht zur Explosion gebracht werden. Die neueren Untersuchungen von W. A. Bone und Mitarbeitern zeigten, daß selbst eine sehr scharf getrocknete Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff bei atmosphärem Druck zur Explosion gebracht werden kann, wenn eine genügend starke Kondensorentladung angewandt wird. Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß beim Verbrennen von ungetrocknetem Kohlenmonoxyd in der Flamme sowohl die direkte Oxydation durch Sauerstoff wie die indirekte durch Wasserdampf gleichzeitig auftreten. Die Anwesenheit von Wasserstoff und Dampf begünstigen die indirekte Oxydation. Wahrscheinlich geht eine Ionisation eines oder beider Reaktionsgase der Verbrennung voran. Hinsichtlich der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen herrschte im vorigen Jahrhundert allgemein die Ansicht, daß der Wasserstoff in einem Kohlenwasserstoff vorzugsweise dann verbrennt, wenn Sauerstoffmangel besteht. Untersuchungen in Manchester und Leeds haben jedoch gezeigt, daß diese Ansicht falsch ist, und eingehende Untersuchungen von W. A. Bone und seinen Mitarbeitern haben zweifellos bewiesen, daß das erste Stadium der Oxydation eines Kohlenwasserstoffes die vorübergehende Bildung eines unbeständigen hydroxylierten oder oxygenierten Moleküls bedingt. Die Möglichkeit der Peroxydbildung soll nicht bestritten werden. Die Arbeit beschäftigt sich weiter mit der explosiven Verbrennung. Die chemischen Änderungen in einem gasförmigen Explosionsgemisch können bei viel tieferer Temperatur bestimmt werden, als zur Bildung der Flamme erforderlich ist. Die Neigung zum Klopfen hängt eng mit der Entzündungstemperatur der Brennstoffe zusammen. Bei den höheren Paraffinkohlenwasserstoffen, die leichter zum Klopfen neigen als die niedrigen, weiß man, daß die Entzündungstemperatur bei den höheren Homologen abnimmt. Die Wirkung der Antiklopfmittel kann nicht rein thermisch erklärt werden, denn diese Stoffe sind nie in so großen Mengen angewendet, daß sie einen merklichen Einfluß auf die Temperaturerniedrigung der Gasreaktion haben können. Nach den neuen Untersuchungen von Callendar und seinen Mitarbeitern zeigen die Brennstoffe, die leicht klopfen, eine Neigung zur Bildung explosiver Peroxyde, und diese Neigung kann verringert werden, wenn das explosive Medium einige Tropfen Flüssigkeit enthält. Auch Egerton und Gates fanden bei der Oxydation der in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe Peroxyd. Die Anwesenheit von Antiklopfmitteln verringert die Oxydationsgeschwindigkeit und steigert damit die Entzündungstemperatur. Nach allem, was bisher bekannt ist, wird das Klopfen durch die Vorerwärmung beeinflußt. Es wird auf die Arbeiten von Hartley hingewiesen, wonach eine Ionisation sowohl des brennbaren Gases wie des Sauerstoffs der katalytischen Verbrennung vorangeht. —

F. W. Goodenough (England): *„Die Gasindustrie als Energiequelle für industrielle und häusliche Zwecke."*

Die Bedeutung der Gasindustrie wird an Hand zahlreicher Zahlenabgaben erörtert. —

T. P. Ridley (England): *„Die Verwertung des Koksofengases durch die Gasindustrie."*

Es wird die gegenwärtige Lage der englischen Gasindustrie erörtert und darauf hingewiesen, daß nach den neuen Ver-

trägen vom Jahr 1929 an die englische Gasindustrie ungefähr ebenso große Koksofengasmengen entnehmen wird, wie heute den deutschen Gasanstalten von den Koksöfen im Ruhrgebiet zur Verfügung steht. —

Sakura Okamoto (Japan): „*Überblick über die Gasindustrie in Japan.*"

Die ersten Gasanstalten in Japan wurden vor 58 Jahren errichtet. Anfangs diente das Gas nur zur Straßenbeleuchtung, fand aber dann auch Eingang für die Hausbeleuchtung, für die verschiedensten Heizzwecke und für die Kraftmotoren. Heute ist Japan in der Lage, die meisten notwendigen Apparate und Zubehörteile für die Gasanstalten im Inland herzustellen. Die neueste Statistik zeigt, daß nur 13,5% der Haushaltungen mit Gas beliefert werden, und daß die je Haushalt jährlich verbrauchte Gasmenge durchschnittlich 18 075 Kubikfuß beträgt. —

W. S. Edwards (England): „*Über das Sieben von Koks.*"

In neuerer Zeit wird der Herstellung der besten Maschinen zum Körnen und Sieben des Kokses mehr Aufmerksamkeit geschenkt. Vortr. beschreibt die verschiedenen Systeme der Siebe und beschreibt einige typische Anlagen für Koksöfen und Gaswerke. —

Abteilung H: **Zusammensetzung, Klassifizierung, Aufbereitung und Lagerung gasförmiger Brennstoffe und der Erzeugnisse der Vergasungsindustrie.**

Vorsitzender: J. Terrace.

Generalberichterstatter: T. C. Finlayson.

T. C. Finlayson: „*Zusammenfassender Bericht über die der Abteilung vorliegenden Arbeiten.*"

Die der Abteilung vorgelegten 18 Arbeiten lassen sich nach den Gesichtspunkten einteilen: Analyse und Klassifikation der Gase, Gaserzeugung, und zwar Kohlen- und Wassergas, Ölgas und Vergasung in flüssigen Schlackengeneratoren, Gasreinigung, Nebenproduktengewinnung, Erzeugung eines festen rauchlosen Brennstoffs und Entwicklung der Großvergasung.

Die österreichische Gesellschaft für Wärmewirtschaft hat Vorschläge für die einheitliche Benennung technischer Gase unterbreitet, die Vorarbeiten hierzu sind schon vor längerer Zeit auf Anregung des inzwischen verstorbenen Professors Dr. Strache begonnen worden, um für technische Gase, vor allem Heiz-, Leucht- und Kraftgase einheitliche Benennungen festzusetzen. Die auf Grund eines Entwurfes der österreichischen Gesellschaft für Wärmewirtschaft 1924 auf der Jahresversammlung des Vereins deutscher Gas- und Wasserfachmänner in Nürnberg getroffenen Vereinbarungen fanden wohl weitgehende Zustimmung in Interessentenkreisen, doch wurden auch Gegenstimmen laut, so daß der Normenausschuß der deutschen Industrie sich veranlaßt sah, den Nürnberger Entwurf sowie einen Gegenentwurf der Brennkrafttechnischen Gesellschaft zur allgemeinen Kritik zu unterbreiten. Dies führte zu einem Normenentwurf, der Zustimmung fand und in Deutschland und Österreich jetzt gutgeheißen wird. Für die Benennung der brennbaren technischen Gase wird eine Einteilung in Gase aus festen Brennstoffen, Gase aus flüssigen Brennstoffen, Naturgase und Gase aus Nichtbrennstoffen vorgeschlagen. Die Gase aus festen Brennstoffen können durch Entgasung (Schwelgase, Destillationsgase, Wassergase) gewonnen werden. Zu den Gasen aus flüssigen Brennstoffen gehören die durch Verdampfung gewonnenen Kaltluftgase und die durch Zersetzung bei höheren Temperaturen gewonnenen Spaltgase. Naturgase entstehen ohne technische Einwirkung (Methangase). Die einzelnen Gasarten sind dann noch in Unterarten eingeteilt. Bei den Schwelgasen kommen in Frage Holz-, Torf-, Braunkohlen-, Steinkohlen- und Schieferschwelgas, bei den Destillationsgasen Holzgas, Torfgas, Braunkohlengas, Steinkohlengas (Kokereigas). Die Schwachgase sind unterteilt in Gichtgas, Generatorgas und Mondgas, bei den Wassergasen unterscheidet man Wassergas und Kohlenwassergas, bei den Kaltluftgasen sind als Unterarten angeführt Benzinluftgas und Benzolluftgas, bei den Spaltgasen Ölgas, Fettgas, Blasengas, bei den Gasen aus Nichtbrennstoffen kommen Carbidgase und Wasserstoff in Frage. Nach den allgemeinen Betriebsbezeichnungen unterscheidet man Stadtgas, bisher vielfach Leuchtgas genannt, Rohgas (ungereinigtes Gas), Reingas (gereinigtes und von Nebenprodukten befreites Gas) und Sauggas, das ist Generatorgas, das die Gasmaschine entsprechend ihrem Bedarf vom Generator ansaugt. —

Dr. H. Löffler (Österreich): „*Die Anwendung des Explosionsprinzips zur Gasheizwertbestimmung.*"

Mit Hilfe eines Explosionscalorimeters, sogenannten „Caloriskops", kann man den Heizwert der Gase bestimmen. Die ersten derartigen Apparate hatten eine Genauigkeitsgrenze von etwa 3%. Unter Berücksichtigung der theoretischen Grundlagen der Explosionscalorimetrie konnte das Caloriskop in ein Gerät umgewandelt werden, dessen Genauigkeit bei richtiger Arbeitsweise ⅓% beträgt. Es hat sich als praktisch herausgestellt, daß man für die normalerweise zur Untersuchung in der Industrie gelangenden Gase (Generatorgas, Wassergas, Doppelgas, Mischgas, Produktionsgas) am besten die drei Gas-Luft-Mischungsverhältnisse 1 : 3, 1 : 5 und 1 : 7 verwendet. Die Bestimmung mit dem neuen Apparat dauert nur etwa drei Minuten. —

Dr. H. Löffler (Österreich): „*Die Untersuchung gasförmiger Brennstoffe.*"

Das österreichische Nationalkomitee hat über die Untersuchungen gasförmiger Brennstoffe eine Arbeit vorgelegt, in der Dr. H. Löffler sich über die technische Gasanalyse äußert.

Prof. Wolf Johannes Müller beschreibt in der gleichen Arbeit des österreichischen Nationalkomitees die Verfahren der Versuchsanstalt für Brennstoffe, Feuerungsanlagen und Gasbeleuchtung an der technischen Hochschule in Wien. Die technische Gasanalyse erstreckt sich auf die Bestimmung der Kohlensäure, der schweren Kohlenwasserstoffe, des Sauerstoffs, des Kohlenoxyds, des Wasserstoffs, Methans und Stickstoffs. Die Kohlensäure wird durch Absorption mit Kalilauge 1 : 2 bestimmt. Die schweren Kohlenwasserstoffe absorbiert man nach Bunte mit konzentriertem Bromwasser oder nach Hempel und Orsat mit rauchender Schwefelsäure. Der Sauerstoff wird ausschließlich mit Pyrogallol absorbiert (20%ige Lösung von Pyrogallol mit 5—6 Teilen einer Kalilauge 3 : 2 gemischt). Kohlenoxyd wird quantitativ nur durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür absorbiert, während salzsaure Kupferchlorürlösung nur zur Absorption der Hauptmenge des Kohlenoxyds dienen könnte. Die Zusammensetzung des Gasrestes, welcher noch aus Wasserstoff, Methan und Stickstoff besteht, wird durch fraktionierte Verbrennung bestimmt. Die Anwendung der Explosionsmethode ist entschieden unrichtig, da bei einem Gas unbekannter Zusammensetzung niemals die richtigen Gas-Sauerstoff- oder Gas-Luft-Gemische hergestellt werden können, welche eine vollständige Verbrennung des Gasgemisches gewährleisten. Bei der fraktionierten Verbrennung wird der Wasserstoff bei 295° mit einer gemessenen Menge Sauerstoff über gekörntem Kupferoxyd in einem Quarzröhrchen verbrannt. Der Gasrest von Methan wird nach Löwy in einer Quarzcapillare, in welche ein elektrisch auf hellrote Glut heizbarer Platindraht eingebaut ist, mit Sauerstoff verbrannt. Enthält das Gas außer Methan auch noch Äthan, so macht sich dessen Gegenwart durch die reinem Methan nicht entsprechende Kontraktion im Vergleich zu dem gefundenen Kohlensäuregehalt bemerkbar, wodurch sich die Äthanmenge berechnen läßt. Als unverbrennbarer Gasrest ergibt sich dann nur Stickstoff, dessen Gehalt aber auch direkt durch Gesamtverbrennung aller mit Sauerstoff reagierenden Gaskomponenten durch Verbrennen über Platin bestimmbar ist. Aus der darauf folgenden Kohlensäureabsorption kann der Kohlenstoffgehalt des Gases per Kubikmeter und auch sein Stickstoffgehalt unmittelbar berechnet werden. —

Dr. W. Bertelsmann und Dr. F. Schuster (Deutschland): „*Die für die Verbrennung bestimmenden Eigenschaften der Gase.*"

Die für die Verbrennung im allgemeinen bestimmenden Eigenschaften: Verbrennungswärme bzw. Heizwert (Wärmetönung der als Verbrennung bezeichneten Reaktionen), Luftbedarf, Zusammensetzung und Menge der Verbrennungsgase. Verbrennungstemperatur bzw. Flammentemperatur, Verbrennungsgeschwindigkeit, Entzündungstemperatur und Ent-

zündungsgeschwindigkeit, Explosionsgrenzen und -geschwindigkeit werden erörtert. —

F. Menzel (Österreich): „*Die Gewinnung von Gas und sonstigen Erzeugnissen an den Wiener städtischen Gaswerken.*"

Die Gaswerke der Stadt Wien erzeugen ein Mischgas von 4250 Wärmeeinheiten oberen Heizwert aus Steinkohle und Koks. Die für die Kammeröfen des Werkes Simmering 1922 errichtete Kohlenmahlanlage war die erste derartige in einem Gaswerk aufgestellte Anlage. Ein besonderer Betriebszweig der Wiener Gaswerke ist seit dem Krieg die Gewinnung von Benzolkohlenwasserstoffen. Auf dem europäischen Festlande geschieht dies nur in verhältnismäßig wenigen Gaswerken, in keinem aber werden Fertigerzeugnisse in solcher Mannigfaltigkeit wie in Wien hergestellt. Es werden Motorbenzol, 90er Benzol, Reinbenzol, Toluol, Xylol und Solventnaphtha erzeugt. Die Wiener städtischen Gaswerke haben seit 1910 den Ausbau ihrer Schwefelentfernungsanlagen durch im Freien liegende Reinigerkasten, die in den letzten Jahren aus Eisenbeton hergestellt wurden, durchgeführt. —

Eine vom Bureau of Mines der Vereinigten Staaten von Amerika eingegangene Arbeit über Brennstoffe für den Hausbrand zeigt, daß Koksofengas in den Vereinigten Staaten vielfach den erfolgreichen Wettbewerb mit Anthrazit für Hausbrandzwecke aufgenommen hat. Im Jahre 1927 verkauften diese Anlagen nahezu 40% ihrer Kokserzeugung für Hausbrandzwecke. Die flüchtigen Bestandteile dieses Kokses schwanken zwischen 0,7 und 2%, der Aschengehalt zwischen 7 und 15%. —

Dr. J. G. King (England): „*Die Grundlagen der Kohlenmischung und die Herstellung eines festen rauchlosen Brennstoffs für Hausbrandzwecke.*"

Der Hauptzweck des Mischens, so wie es in der Vergasungsindustrie betrieben wird, besteht in der rationelleren Nutzbarmachung der hochflüchtigen Kohlen, die bisher als Kokskohlen angesehen wurden. Wenn solche Kohlen vor der Vergasung mit einem „verdünnenden" Zusatz, der imstande ist, den vorhandenen „Binder" zu verteilen, gemischt werden, so ergibt sich ein viel gleichmäßigerer Koks und eine beschleunigte Vergasung. Nicht absorbierende Zusatzmittel müssen sehr fein zerkleinert werden, und je feiner sie gemahlen sind, desto mehr sollte innerhalb gewisser Grenzen zugesetzt werden. Unter diesem Gesichtswinkel sind Halbkokse mit hohem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen bessere „Verdünnungsmittel" als Kokse, die einen geringeren Gehalt an flüchtigen Bestandteilen aufweisen. Im allgemeinen wird die größte Gleichmäßigkeit in der Struktur mit Gemischen aus Kohle und Koks erreicht, doch ist die Dichte des Erzeugnisses bedeutend geringer als die von Kohlengemischen. Den durch rasches Erhitzen von Mischungen erhaltenen Koksen ist hohe Reaktionsfähigkeit oder Brennbarkeit eigen. Dies ist, wie sich aus der Untersuchung der endgültigen Zellenstruktur ergibt, nicht nur der erhöhten Gleichmäßigkeit und den feineren Zellwänden, sondern auch der geeigneteren Oberfläche zuzuschreiben. Der Jahresverbrauch an Rohkohle für Hauszwecke beläuft sich für Großbritannien auf gegen 40 Millionen englische Tonnen. Das Verlorengehen der in dieser Menge enthaltenen Nebenprodukte sowie die Tatsache, daß diese wahrscheinlich die Hauptursache der Rauchplage sind, geben zu besonderem Interesse an der Erzeugung eines rauchlosen festen Brennstoffes Anlaß. Der durch Schwelung erzeugte Halbkoks hat sich bereits als guter Ersatz für Rohkohle erwiesen, doch ist der wirtschaftliche Erfolg der verschiedenen Verfahren noch nicht genügend sichergestellt. Die ermöglichte raschere Beheizung erlaubt nicht nur das Aufrechterhalten der Erzeugung der erforderlichen Gasmenge je Anlageeinheit, sie liefert auch einen nützlicheren Brennstoff von höherem Handelswert. Ein guter Teil der etwa 10 Millionen englische Tonnen betragenden Erzeugung an Gaswerkskoks hat bereits einen guten ständigen Absatz als Brennstoff in geschlossenen Öfen und umgebauten Rostanlagen gefunden, so daß, selbst wenn der ganze Rest „brennbarer" Koks wäre, nur ein kleiner Teil des Hausbedarfs gedeckt werden könnte. —

Prof. J. W. Cobb (England): „*Gaserzeugung.*"

Die Tieftemperaturbehandlung ist der einzige Weg, um einen festen Brennstoff von hoher chemischer Reaktionsfähigkeit zu erhalten, der gut verbrennt. Interessante Ergebnisse erzielte man bei den Versuchen, Koks reaktionsfähiger durch gewisse Zusätze, wie Natriumcarbonat, Eisenoxyd und Kalk, zu gestalten. Die auf diese Weise hergestellten Kokse haben jedoch bisher noch keine technische Anwendung gefunden. Eine andere die Gasindustrie interessierende Frage ist die Gewinnung von Benzol und Motorensprit, und in diesem Zusammenhang kann die Verwendung von aktiver Kohle und Silicagel noch von Bedeutung werden. Der Verfasser verweist auf die katalytische Behandlung von Wassergas und Wasserstoff unter Druck zur Gewinnung von Synthol und Methanol, ferner auf die Hydrierung der Kohle unter Druck und die Ammoniaksynthese. All diese Verfahren erfordern die Darstellung von Wassergas oder Wasserstoff und sind daher für die Gasindustrie von Interesse. —

Ch. Cooper (England): „*Reinigung von Kohlengas.*"

Das Kühlen von Rohgas mittels Luft allein ist eine unsichere Methode und veraltet. Die moderne Praxis verwendet heute Wasserrohrkondensatoren. Direkte Kühlung wird bei der Ammoniakgewinnung verwendet, wobei durch eine leere Säule ein kräftiger Kaltwasserstrahl gespritzt wird. Das verbreitetste Verfahren für die Teerextraktion beruht auf der Ausnutzung des Dichtigkeitsunterschiedes zwischen den Teertropfen und dem Gas zur Abscheidung. (Apparat von Pelouze und Audouin.) Verhältnismäßig neu ist die Anwendung des elektrischen Hochspannungsfeldes zum Niederschlagen von Teernebeln. Die ersten Vorschläge zur Abgabe von entwässertem Kohlengas stammen von Brémond aus dem Versailler Gaswerk. Seitdem hat sich die Gasreinigung sehr entwickelt. Für die Entwässerung des Gases sind Kalk, Calciumchlorid, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Glycerin und Silicagel empfohlen worden. Mit Ausnahme der Schwefelsäure tritt bei allen diesen Reagenzien die Notwendigkeit ihrer Wiedergewinnung auf. Für die englischen Verhältnisse eignet sich am besten eine Lösung von Calciumchlorid. —

W. H. Blauvelt (U.S.A.): „*Koksofenpraxis und die Entwicklung der Großvergasung.*"

Die größten heute in Amerika im Betrieb befindlichen Koksöfen haben eine Leistungsfähigkeit von 20 t je Charge. (In Deutschland sind heute viel größere Öfen im Bau.) Die gesteigerte Leistungsfähigkeit der Anlagen führte zu einer Erniedrigung der Anlagekosten. Fast die gesamte von den Kokereien erzeugte Ammoniakmenge wird in Form von Ammoniumsulfat auf den Markt gebracht. Der größte Teil des erzeugten „Benzols" ist eine Mischung von Benzol, Toluol und Xylol, doch wird auch Reinbenzol hergestellt. In der Gasreinigung bedeutete die Einführung der sogenannten flüssigen Reinigungsverfahren einen technischen Fortschritt. Eine Verbesserung der Regenerationsverfahren bedeutete die Wiederaktivierung der Sodalösung durch einen mineralischen Katalysator und die Abscheidung des Schwefels in reiner und fein verteilter Form. Neuere Versuche zeigen, daß dieser Schwefel eine gute Verwendung als Insektenvertilgungsmittel finden kann. —

Yoshikiyo Oshima (Japan): „*Vergasung japanischer Kohlen.*"

Die japanischen Kohlen sind an sich nicht sehr für die Erzeugung eines guten Kokses geeignet. Zur Verbesserung des erzeugten Kokses werden drei Verfahren angewandt: 1. veränderte Methoden des Heizens der Koksöfen, 2. Erzeugung von Halbkoks bei einer Temperatur von 400 bis 600°, der mit hochflüchtiger Kohle vermischt wird und dann einen Koks guter Qualität liefert, 3. Verbesserung der Reaktionsfähigkeit des Kokses auf Grund der im Brennstoff-Forschungsinstitut vorgenommenen Untersuchungen, die ergeben haben, daß unterhalb der Abzugsleitung der oben entnommene Koks stets eine geringere Reaktionsfähigkeit besitzt. Besondere Aufmerksamkeit wird in Japan den Fragen der Tieftemperaturvergasung geschenkt. —

J. Kewley (England): „*Gasgewinnung aus Öl.*"

Aus Öl erzeugtes Gas gewinnt nicht nur als Anreicherungsmittel für Kohlen- und Generatorgas ständig an Bedeutung, sondern auch als Brennstoff in Gegenden, in denen billige Kohle nicht zu haben ist oder wo nur geringe Gasmengen benötigt

werden. Gas aus Öl wird für Anreicherungszwecke im allgemeinen durch Cracken von Gasöl hergestellt. Die Erzeugung von Ölgas an Stelle von Kohlengas ist besonders in Kalifornien weit verbreitet. Zur Herstellung von Ölgas in kleinen Anlagen gibt es verschiedene Verfahren. Bei den Verfahren von Pintsch und Mansfield wird das Öl in geheizten Retorten gecrackt; beide Verfahren sind intermittierend. Die Verfahren von Hakol-Zwicky, Dayton und Goldsborough hingegen sind kontinuierlich. In neuester Zeit wurde ein zweites Goldsboroughverfahren ausgearbeitet, bei dem überhitzter Dampf zum Cracken des Öles zur Anwendung kommt. Dieses hat den Vorteil, ein Gas von hohem Heizwert zu geben. —

P. Parrish (England): *„Einige technische und wirtschaftliche Fragen der Ammoniakgewinnung."*

Die starke Zunahme der Ammoniumsulfaterzeugung aus synthetischem Ammoniak und die dadurch bewirkte Preissenkung gestalten die Frage der Ammoniakgewinnung in Gasanstalten zu einer sehr brennenden. Die Billingham-Werke wollen im Jahre 1930 750 000 t erzeugen. Lord Melchett gab auf der Internationalen Stickstoffkonferenz in der Adria an, daß die Jahreserzeugung 360 000 t beträgt; selbst unter Zugrundelegung dieser Zahlen sind die Mengen synthetisch gewonnenen Ammoniumsulfats ganz gewaltig, denn die größten Gasanstalten und Kokereien erzeugen aus dem Ammoniak nicht mehr als 25 000 t Ammoniumsulfat im Jahr. Nach Ansicht von Parrish sollte die Ammoniakgewinnung in den Gasanstalten und Kokereien nur so weit gehen, daß man entweder eine Gasflüssigkeit mit 15% Ammoniak oder eine Ammoniumsulfatlösung mit 40% Ammoniumsulfat erhält. Diese konzentrierten Lösungen sollten dann in einer Zentralanlage in Ammoniumsulfat von gleichmäßiger Beschaffenheit übergeführt werden. Die Ammoniumsulfatgewinnung aus Anhydrit (Calciumsulfat) wird in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht mit den gewöhnlichen Schwefelsäureverfahren verglichen. Für die Aufarbeitung des als Nebenprodukt bei der Vergasung entstehenden Ammoniaks erfordert das Anhydritverfahren eine kompliziertere Anlage als die Schwefelsäuresättiger. Man braucht besondere Mahl- und Siebvorrichtungen, Reaktionskessel, Kohlensäurereinigungsanlagen, besondere Filterpressen, Verdampfer und Rotationstrockner. Parrish kommt unter Vergleich der Herstellungskosten von Ammoniumsulfat nach beiden Verfahren zu dem Schluß, daß das Anhydritverfahren für Anlagen, die weniger als 30 bis 40 t Ammoniumsulfat je Tag erzeugen, nicht wirtschaftlich ist. —

Prof. Dr. Bunte (Deutschland): *„Neue Methoden der Brennstoffuntersuchung."*

Für die Untersuchung der festen Brennstoffe liegt seit Jahrzehnten das Schema zugrunde: Asche, Wasser, Reinbrennstoff, Verkokungsrückstand, flüchtige Bestandteile, Elementaranalyse, Verbrennungswärme, Heizwert zu ermitteln. Die neuere Brennstofforschung hat zu einer Reihe von Laboratoriumsmethoden geführt, die geeignet sind, das in vielen Fällen unzulängliche Schema der Brennstoffuntersuchung zu ergänzen. Das Gasinstitut der Technischen Hochschule Karlsruhe ergänzt die qualitative Aschenbestimmung durch die Bestimmung des Kegelschmelzpunktes und neuerdings durch die Feststellung der Schmelzkurven. Die übliche Wasserbestimmung wird in gewissen Fällen durch die Xylolmethode ergänzt, die Verkokungsprobe durch die Blähprobe und die Feststellung des Backvermögens. Bei der Bestimmung der flüchtigen Bestandteile werden bei Gaskohlen die Heizwertzahlen des Gases bestimmt, bei Schwelkohlen die Schwelanalyse durchgeführt. Soweit es sich um Verkokungsprodukte handelt, wird die Bestimmung des Heizwerts durch die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit ergänzt. Bei der Elementaranalyse der Reinkohle dürfte es richtiger sein, den überwiegenden anorganischen Schwefel aus der Umrechnung ganz auszuschalten, falls man sich nicht aus besonderen Gründen der großen Mühe unterziehen will, den organischen Schwefel für sich zu bestimmen. Wenn man nach dem Vorschlag von Schläpfer bei jungen bitumenreichen Brennstoffen den Wassergehalt nicht durch Gewichtsverluste beim Trocknen bestimmt, sondern das beim Erhitzen in Xylol entwickelte Wasser direkt mißt, so vermeidet man die Fehler, die durch Bitumenverluste ein Zuviel oder durch Gewichtszunahme infolge der Oxydation ein Zuwenig an Wasser ergeben können. Die in Vorbereitung befindliche Bestimmung der Verkokungswärme ist besonders für Leistungsversuche an Gaserzeugungsöfen von Bedeutung. Die mengenmäßige Feststellung der Kohlenbestandteile, welche die kokenden Eigenschaften bedingen, und ihre für den Schmelzvorgang offenbar ausschlaggebenden Verhältnisse gewinnen durch die gesteigerte Anwendung der Kohlenmahlung und -mischung große Bedeutung. —

E. Langrogne (Frankreich): *„Fortschritte in der Kokerei-Industrie."*

In den französischen Kokereien ist eine Verbesserung der Koksqualität erzielt worden durch hohe Vergasungstemperaturen und Verringerung der Verkokungszeit, die wieder erzielt werden konnte durch Einführung hoher schmaler Öfen aus Silicamaterial. Das Mischen ist heute in großem Maße in Anwendung und ist auch nur ermöglicht worden durch die Einführung der modernen Koksöfen. —

Abteilung N: **Verbrennungskraftmaschinen.**
Vorsitzender: Sir R. Waley Cohen.
Generalberichterstatter: O. Thornycroft.

Prof. E. Hubendick (Schweden): *„Die Verwendung von Äthylalkohol als Motorkraftstoff."*

An der technischen Hochschule in Stockholm ist eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden, um die Verwertung des Alkohols, den man in Schweden dank seiner Celluloseindustrie billig erzeugen kann, wirtschaftlich durchzuführen. Die Untersuchungen zeigten, daß 2% des verarbeiteten Holzgewichts als reiner Zucker gewonnen werden können. Vortr. glaubt, daß durch Verbesserung der Verfahren noch größere Zuckermengen auf diese Weise gewonnen werden können und daß außerdem der gesamte Bedarf Schwedens an flüssigen Brennstoffen durch Aufarbeitung einer nur verhältnismäßig geringen Menge des Holzbestandes gedeckt werden könne. Der Spiritus wird mit 0,19% Crotonaldehyd denaturiert. Die Praxis ergab, daß bis zu 23% Spiritus enthaltende Mischungen in Benzinmotoren ausgezeichnete Ergebnisse liefern und daß nichts im Vergasungssystem geändert zu werden braucht. —

Abteilung O: **Kraftfortleitung.**
Vorsitzender: Prof. Matschoss.
Generalberichterstatter: F. S. Townend.

Dipl.-Ing. Traenckner (Deutschland): *„Probleme der Gasfernversorgung."*

Das Problem der Rohrleitung kann heute als vollkommen gelöst betrachtet werden. Das geeignetste Material ist der Flußstahl. Die Flußstahlrohre werden von den deutschen Röhrenwerken von 300 mm bis zu den größten Durchmessern mit einer wassergasgeschweißten Längsnaht und nahtlos von den kleinsten Durchmessern bis neuerdings 500 mm Durchmesser geliefert. Ein nicht unwesentlicher Faktor für die Haltbarkeit und Betriebssicherheit der Leitung ist der Schutz gegen Korrosion und vagabundierende Ströme. Die Rohrisolationen bestehen im allgemeinen aus einer Umkleidung von Wollfilzpappe und einer darunter aufgebrachten Schicht Isoliermasse. Die Isoliermasse muß undurchlässig für Wasser, säurebeständig und nicht leitend für elektrischen Strom sein. Man befürchtete, bei den in den Leitungen herrschenden hohen Drücken Störungen durch die Ausscheidung von Naphthalin zu bekommen. Tatsache ist es, daß in Fernleitungen die Naphthalinabscheidung meistens mit keinerlei Schwierigkeiten verknüpft ist. Schon bei Drücken von 1—2 atü geht die Naphthalinabscheidung ohne jede Schwierigkeit vor sich. Besonders nahe liegt es, die Abscheidung des Naphthalins unter denselben Bedingungen, wie sie in der Leitung erfolgt, in eine Apparatur vor die Leitung zu verlegen. Dies ist der Fall bei einem Verfahren, das erst in allerletzter Zeit ausgearbeitet worden ist und im Grundprinzip auf einer Auswaschung des Naphthalins mit Öl unter Druck bei zunächst hoher und dann allmählich sinkender Temperatur beruht. Geringere Anlagekosten und ein Minimum von Betriebskosten sind die Vorteile dieses Verfahrens. Leider ist es heute, besonders aus patentrechtlichen Gründen, noch nicht möglich, Einzelheiten dieses Verfahrens zu bringen. —

Abteilung Q: Tieftemperaturverfahren.

Vorsitzender: Guillaume.

Generalberichterstatter: F. S. Townend.

Dr. R. Heinze (Deutschland): *„Über den gegenwärtigen Stand der Kohlenschwelung in Deutschland.“*[1])

Abteilung R: Torf.

Vorsitzender: Dr. C. H. Lander.

Generalberichterstatter: T. Campbell Finlayson.

T. C. Finlayson: *„Die der Abteilung vorliegenden Arbeiten.“*

Die Arbeiten beziehen sich auf die Torfvorkommen, die Torftrocknung auf natürlichem und künstlichem Wege, auf die Kraftgewinnung und die weitere Torfausnutzung.

Prof. Dr. G. Keppeler (Deutschland): *„Torfveredlung.“* Die dringendsten Aufgaben der Torfveredelung sind: Herabsetzung des Wassergehalts, Homogenisierung und Verdichtung. Die Herabsetzung des Wassergehalts aus dem frisch gewonnenen Torf geschieht am einfachsten durch die Trocknung an der Luft, die Homogenisierung und Verdichtung wird durch innige Verarbeitung der rohen moorfeuchten Masse vollzogen. Man kann sich in vereinfachter Weise den im Moore liegenden Rohtorf aus zwei Arten von Stoffen aufgebaut denken: aus den Resten unveränderter noch strukturierter Pflanzenteile und andererseits aus dem weitgehend zersetzten strukturlos gewordenen Torfhumus. Der letztere besitzt kolloide leimartige Eigenschaften, d. h. er ist stark durch Wasser aufgequollen, schwindet beim Trocknen zu dichter harter Masse zusammen, besitzt aber eine gewisse Klebekraft. Die Schrumpfung dieses Torfkolloids wird durch die sperrig gelagerten Pflanzenreste beim unveränderten Torf aufgehalten. Wird er aber durch geeignete Instrumente weitgehend zerkleinert und mit dem kolloiden Torfhumus innig vermischt, so entsteht eine homogene und beim Trocknen sich weitgehend verdichtende Masse. Die innige Verarbeitung des Rohtorfes erreicht also gleichzeitig beide Ziele: Homogenisierung und Verdichtung. Das Torfkolloid ist irreversibel, einmal getrocknet, quillt es nicht wieder mit Wasser auf. Torf, der in vorstehend geschilderter Weise innig verarbeitet ist, trocknet zu harten hornartigen Stücken zusammen, die, dem Regen ausgesetzt, nur wenig Wasser aufnehmen. Da die Lufttrocknung nur in der guten Jahreszeit durchgeführt werden kann, ist man bestrebt, die Trocknung auf künstlichem Wege zu vollziehen. Nur das Verfahren von Brune und Horst (Madruck-Verfahren) bietet zur Zeit Aussicht auf Erfolg. Es ist auch möglich, die übliche Torfgewinnung mit Lufttrocknung mit der Brikettierung zu verknüpfen. Voraussetzung ist, daß sehr große Mengen Torf zu einem sehr billigen Preis gewonnen werden. Eine besondere Beachtung verdient die Torfverkohlung, die technisch leicht durchführbar ist, wenn genügende Mengen von Torf in ausreichender Trockenheit zur Verfügung stehen. Der zur Verkokung dienende Torf sollte nicht über 30% Wasser enthalten. Die Entgasungstemperatur liegt verhältnismäßig niedrig. Bei 450° erhält man eine Torfkohle, die nahezu vollkommen ausgegart ist. Über 600° zu gehen, ist wertlos. Die erhaltene Torfkohle ist ausgezeichnet durch einen sehr niedrigen Aschengehalt (2½ bis 4%). Auch der Schwefelgehalt ist sehr gering (0,2 bis 0,33%), wovon aber der größte Teil in der Asche zurückbleibt und nur ganz kleine Anteile (0,06 bis 0,12%) flüchtig sind. Auch der Zündpunkt liegt außerordentlich niedrig (etwa 220°). Alle diese Eigenschaften stellen die Torfkohle der Holzkohle an die Seite. Die Torfkohle wird deshalb mehr und mehr für die verschiedenen Zwecke der Metallbearbeitung, Edelstahlgewinnung, Herstellung von Ferrosilicium usw. verwendet. Wirtschaftlich ist die Herstellung der Torfkohle gesichert, wenn Torf zu einem Preise, der unter 10,— M. je Tonne liegt, zur Verfügung steht. Im Vergleich mit der Holzkohle ist die Herstellung günstiger, weil die Ausbeute je Einheit Torf höher liegt als beim Holz, während umgekehrt der Holzpreis im allgemeinen höher liegt als beim Torf.

[1]) Wird demnächst in dieser Zeitschrift im Original erscheinen.

Abteilung S: Kraftalkohol.

Vorsitzender: Dr. F. S. Sinnatt.

Es lag nur eine einzige Arbeit vor.

Sir Frederic Nathan (England): *„Alkohol für Kraftzwecke.“*

Es ist bis heute noch nicht gelungen, Spiritus zu einem mit demjenigen des Benzins vergleichbaren Preis herzustellen. In Frankreich wird Kraftspiritus aus Zuckerrüben und in Deutschland aus Kartoffeln hergestellt, doch ist in beiden Ländern die erzeugte Menge im Vergleich zum Gesamtverbrauch an flüssigen Brennstoffen ganz unerheblich. In Natal wird aus Melasse erzeugter Spiritus in Automobilen verwendet. Die Verwendungsfähigkeit tropischer Gräser, Strohe und anderer pflanzlicher Abfälle wurde unter der Leitung des „Fuel Research Board“ erforscht. Zwei Wege schienen gangbar, einmal die direkte Überführung der in Frage kommenden pflanzlichen Stoffe in Alkohol mit Hilfe von Mikroorganismen. Da aber die Auffindung eines derartigen Mikroorganismus lang dauernde Arbeiten voraussetzt, wurde dieser Weg vorläufig zurückgestellt und eine zweite Methode versucht, bei der ein Teil des pflanzlichen Materials in Zucker übergeführt wird, der imstande ist, durch bakterielle Fermentation in Brennstoffe überzugehen. Die Untersuchungen wurden mit einer großen Anzahl von Gräsern aus den verschiedensten Teilen der englischen Kolonien durchgeführt und führten zur Entwicklung eines Verfahrens auf halbtechnischer Grundlage. Nach diesem Verfahren wird die entsprechend zerkleinerte Pflanze in einer 2%igen Lösung von Schwefelsäure digeriert, die überschüssige Säure durch Filterpressen wieder entfernt, das imprägnierte Material wird dann bei Atmosphärendruck in Holzgefäßen oder Gefäßen aus nicht korrodierenden Stoffen mit Dampf behandelt, nach dem Abkühlen mit Kalk neutralisiert. Die Mischung wird dann vergoren. Man erhält aus einer Tonne Rohmaterial im Durchschnitt 20 Gallonen einer Flüssigkeit, die aus etwa 90 Teilen Alkohol und 10 Teilen Aceton besteht, und die sich für Verbrennungskraftmaschinen sehr wohl als Brennstoff eignet. Dieses Verfahren muß erst noch in großem Maßstabe erprobt werden, bevor man über seine Wirtschaftlichkeit etwas sagen kann. Die synthetische Herstellung von Spiritus unter Verwendung des Äthylens der Gaswerke und Koksöfen, die sich in England als unwirtschaftlich erwiesen hat, wird in Frankreich in Verbindung mit der synthetischen Herstellung von Ammoniumsulfat in bescheidenem Maße betrieben. Die Gestehungskosten von synthetischem Spiritus aus Carbid sind selbst dort, wo billige Wasserkräfte zur Verfügung stehen, zu hoch, um mit dem Benzin konkurrieren zu können. Es ist zwar möglich, in bescheidenem Maße unter günstigen Umständen Kraftspiritus zur Befriedigung örtlicher Bedürfnisse herzustellen, aber im allgemeinen wird das Petroleum auch weiterhin den Hauptbrennstoff für Verbrennungskraftmaschinen abgeben. In Ländern ohne eigene Petroleumquellen nimmt die Möglichkeit, flüssige Brennstoffe aus Kohle herzustellen, allerdings zu. —

Ergebnisse der Brennstofftagung.

Bericht der technischen Sekretäre des Britischen Nationalen Komitees der Weltkraftkonferenz auf der Schlußsitzung der Brennstofftagung in London am 5. 10. 1928.

Die Anzahl der Sitzungsteilnehmer betrug zwischen 80 und 350, im Durchschnitt etwa 180 Teilnehmer pro Sitzung.

Die erste Sitzung behandelte die Sektion A: *„Die Kohlenindustrie; wirtschaftliche und allgemeine Betrachtungen.“* Die Hauptpunkte der Diskussion waren: die Zusammensetzung der Kohle, die Einteilung der Kohle und die Verwendung von minderwertigen Brennstoffen. Es nahmen zehn Redner an der Diskussion teil, auch wurde eine Entschließung gefaßt, welche die Notwendigkeit eines internationalen Namenverzeichnisses für die Einteilung der Kohlen betonte. Von dem technischen Sekretär wurde erklärt, daß die Weltkraftkonferenz zurzeit nicht beabsichtige, diese Arbeit selbst auszuführen, daß es aber die Aufgabe der Konferenz sei, dafür zu sorgen, daß etwas geschehe.

Am selben Vormittag wurde von anderen Delegierten der Konferenz das Thema: *„Die Industrie der Brennöle; wirtschaftliche und allgemeine Betrachtungen"* (Sektion E) behandelt. Die Diskussion über diesen Gegenstand bewegte sich jedoch in einer anderen Richtung als der Bericht selbst, der in der Hauptsache die Preisfaktoren des Benzins behandelte. Ein Hauptfaktor der Preisbeeinflussung ist die Erzeugung von Rohöl. Es wurde dann noch auf die ausgedehnten Ölquellen des nordamerikanischen Kontinents hingewiesen. Auch die wirtschaftlichen Erfolge der Schwerölmaschine, die eventuell dazu berufen ist, den gegenwärtigen Preisunterschied zwischen Benzin und Schweröl auszugleichen, wurden beachtet. Des weiteren wurden die Fortschritte des Crackverfahrens, das die Benzinerzeugung beträchtlich vergrößern wird, erörtert; auch wurde auf die Möglichkeiten des Verfahrens, nicht nur hinsichtlich der Herstellung von Benzin, sondern auch von verschiedenen anderen Arten von Kohlenwasserstoffen, hingewiesen.

In derselben Sitzung wurden in Sektion N die *„Verbrennungskraftmaschinen"* ebenfalls diskutiert. Es wurden besonders die Verwendung der Dieselmaschine im Eisenbahnbetrieb in Rußland und die dabei geleisteten Arbeiten rühmend anerkannt und Beispiele ähnlicher Arbeiten, die in verschiedenen anderen Ländern ausgeführt wurden, angeführt. Mit Bezug auf diesen Gegenstand vertrat Herr Ricardo die Ansicht, daß die Schwierigkeiten der Triebwerksübertragung nicht mehr so groß seien wie zur Zeit des Krieges, es seien brauchbare Traktoren mit weit größerer Zugkraft gebaut worden, als sie die Lokomotiven der Hauptlinien besitzen. Was die Benzinmotoren anbetrifft, so glaube er, daß das Bestreben der Konstrukteure heutzutage zu sehr dahin gehe, die Verantwortung auf die Schultern der Chemiker abzuwälzen und schmierigdicken Brennstoff für etwas verantwortlich zu machen, was an der Konstruktion des Motors liegt.

Sektion B: *„Probenahme und Prüfung fester Brennstoffe"*, rief eine eingehende Diskussion hervor. Etwa fünfzehn Redner sprachen. Erörtert wurden in der Hauptsache die für geschäftliche und technische Zwecke üblichen Verfahren. Ferner wurde die Notwendigkeit von Versuchen, betreffend die Neigung der Kohle zur Selbstentzündung, erörtert.

Sektion F behandelte: *„Zusammensetzung, Einteilung, Herstellung, Lagern und Fördern flüssiger Brennstoffe."* Unter anderem wurden die Beschaffenheit des Spiritus für Kraftzwecke, die technischen Aussichten der Lagerung und des Transportes von flüssigen Brennstoffen, die Anforderungen, die an flüssige Brennstoffe zum Gebrauch für Automobil- und Flugzeugmotoren gestellt werden müssen, erörtert. Dr. Egloff berichtete über sehr günstige Aussichten hinsichtlich der Weltvorräte an Petroleum und meinte dann weiter, daß durch Cracken von Petroleum, Steinkohlen-, Braunkohlen- und Schieferölen, pflanzlichen und Fischölen jahrhundertelang praktisch unbegrenzte Mengen von Benzin erzeugt werden könnten. Herr Whatmough und Herr Kewley besprachen gewisse Punkte bei der Konstruktion des Verbrennungsmotors sowie Vorschläge für Laboratoriumsversuche der Antiklopfeigenschaften von Benzin.

Sektion C befaßte sich mit der *„Behandlung der Kohle unter besonderer Berücksichtigung des Aufbereitens, Trocknens und Brikettierens"*. Die Diskussion drehte sich um die Vorteile und Nachteile der Trockenaufbereitung im Vergleich zu der Naßaufbereitung. Die Versammlung schien sich über die Notwendigkeit der Lieferung von aufbereiteter Kohle in allgemeiner Übereinstimmung zu befinden. Es war interessant, festzustellen, daß Anlagen mit Trockenreinigung von Kohle jetzt in England in Betrieb sind.

„Lagerung und Behandlung von festen Brennstoffen beim Verbraucher" wurde in Sektion D behandelt, wobei vier Berichte diskutiert wurden. Die Vorteile verschiedener Arten von Beladungs-, Entladungs- und Transportanlagen sowie Anlagesysteme, die zum Mischen geeignet sind, fanden Beachtung. Ingenieur Kapitän Fraser Shaw erörterte die Kohlenlagerung mit besonderer Berücksichtigung von Schiffsbetrieben.

Sektion R: *„Torf."* Die allgemeine Richtung der Diskussion baute sich darauf auf, daß Torf einen vernachlässigbar kleinen Brennstoffwert hat und daher die Trocknungskosten, ob sie mit künstlichen oder natürlichen Hilfsmitteln bewerkstelligt werden, niedrig sein müssen.

Die verschiedenen Vorschläge, die von den Lesern der Berichte dieser Abteilung vorgebracht wurden, wurden vom Standpunkt der Betriebskosten geprüft. Die drei Hauptbeiträge stammten von Dr. Lander, Prof. Purcell und B. F. Haanel. Sowohl Purcell als Haanel waren der Ansicht, daß — soweit ihre Erfahrung reiche — die Lufttrocknung heute das einzige praktische Hilfsmittel sei, um Torfbrennstoff zu einem wirtschaftlichen Preis zu erhalten. Sie seien jedoch sowohl in Rußland wie in England an der künstlichen Trocknung von Torf interessiert, und sie hoffen, daß die von diesen Forschern auf dem Papier niedergelegten Entwürfe sich auch im großen wie erhofft bewähren.

„Kraftspiritus" wurde von Sir Frederic Nathan in Sektion S behandelt. Die allgemeine Ansicht war, daß, obwohl es möglich ist, bei günstigen Verhältnissen Spiritus für den Lokalbedarf in geringen Mengen herzustellen, Petroleum doch auch fernerhin die Hauptquelle flüssigen Brennstoffes für Verbrennungskraftmaschinen bleiben wird. Wo jedoch Petroleum im Lande selbst nicht gefunden wird, besteht eine wachsende Möglichkeit, daß flüssige Brennstoffe aus Kohlen gewonnen werden.

Sektion G behandelte die *„Verkokungsindustrie; wirtschaftliche und allgemeine Betrachtungen"*. Es ist bedauerlich, den Eindruck verzeichnen zu müssen, daß die Diskussion über diesen Gegenstand enttäuscht hat. Abgesehen von kurzen Hinweisen auf das Löschen und Abkühlen des Kokses, wurde die Technik der Kokserzeugung nicht diskutiert. Man hätte eine gründliche Berücksichtigung der Frage über den Zweck und die Bestimmung von Koksöfengarantien wünschen können. Die meisten Redner behandelten die Lieferung von Koksofengas an die Gasindustrie von England.

Die Diskussion hinterließ den Eindruck, daß kaum ein Zweifel besteht, daß die Kohlenindustrie durch Vermittlung der Koksindustrie auf die Hilfe der Gasindustrie hofft, indem sie einen geeigneten Absatz für das überschüssige Gas schafft, um auf einer vorteilhaften Grundlage die Koksofenanlagen erneuern zu können. Andererseits meint die Gasindustrie, ob es nicht ein besserer Weg für die Koksindustrie und schließlich für die Nation wäre, wenn die Gasindustrie direkt dem Kohlenhandel dadurch helfen würde, daß sie auf einen erhöhten Gasverbrauch und damit auf einen erhöhten Kohlenbedarf hinarbeiten würde, während die Kokereien ihr Gas an die Stahlwerke verkaufen.

Es war augenscheinlich unter einem Teil der Sitzungsmitglieder das Bestreben, eine Spaltung zwischen den Gas- und Koksofeninteressenten zu veranlassen, aber unter der Leitung des Vorsitzenden und der Rednertribüne schloß die Sitzung schließlich mit dem Gefühl des Zusammenarbeitens beider Industrien.

Sektion H: *„Die Zusammensetzung, Einteilung, Gewinnung, Speicherung und Fortleitung gasförmiger Brennstoffe und der Erzeugnisse der Verkokungsindustrie."*

An der Diskussion über die Erzielung rauchloser Feuerung beteiligten sich E. V. Evans, John Roberts, Dr. Illingworth, Dr. Sinnatt und Dr. King, die alle wertvolles Material zur Diskussion beitrugen. Mr. Roberts erwähnte, daß durch Verkokung geeigneter Mischungen in der normalen Hochtemperatur-Verkokungsanlage durch Verkürzung der Verkokungsdauer auf etwa zwei Drittel der normalen Zeit ein befriedigender rauchloser Brennstoff für Haushaltungen erzeugt werden kann. Dr. Illingsworth zeigte, daß die Nachteile, die mit hochbackenden Kohlen verbunden sind, entweder durch Mischen mit nichtbackenden Kohlen oder durch Vorwärmen und Oxydieren des überschüssigen Bindemittels überwunden werden können. Dr. Sinnatt betonte die dringende Notwendigkeit grundlegender Forschungen über die verkokenden Eigenschaften der Teilchen, welche die Kokskohle bilden. Dr. King machte die interessante Mitteilung, daß Versuche gezeigt haben, daß der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen auf den Entzündungspunkt eines verkokten Brennstoffes keinen Einfluß hat, daß er aber auf den Gang der Verbrennung Einfluß hat.

Mr. Siderfin verglich den Einfluß des Mischens mit dem der Korngröße der Kohle und wies darauf hin, daß die Größe der Kohlenteilchen einen größeren Einfluß zu haben scheine als das Mischen.

Bei dem Punkte der Ammoniakgewinnung trat eine sehr starke Diskussion ein, welche sich aus dem Aufsatz von

Dr. Parrish ergab, in welchem er das Anhydridverfahren mit dem Schwefelsäureverfahren verglich. Herr Sensicle verteidigte das direkte Verfahren der Ammoniakgewinnung und hatte das Gefühl, daß dieses Verfahren in gewissen Feldern mehr Ausdehnung besitze. Mr. Kilburn Scott befürwortete eine eingehendere Berücksichtigung der Erzeugungsmöglichkeiten von synthetischem Ammoniak aus überschüssigem Koksofengas.

Mr. Parrish erhob den Einwand, daß, wenn die Gasunternehmungen in dieser Frage zusammen arbeiten, eigentlich keine Schwierigkeit bestehen sollte, einen billigen Kredit für Nebenprodukt-Ammoniak zu erhalten.

Sektion J behandelte die *„Brennstoffverwendung zur Erzeugung von Dampf und elektrischem Strom"*. An dieser Diskussion nahm eine große Zahl von Rednern teil. Zweifellos den Hauptstoff zu dieser Diskussion lieferte der von Herrn Sloan vorgebrachte Bericht über die Tieftemperaturverkokung vor der Verbrennung des festen Rückstandes für die Dampferzeugung. Die verschiedenen Arten von mechanischen Stokern, besonders für Schiffskessel, wurden ebenfalls erörtert.

Eine interessante Sitzung war der *„Verwendung der Brennstoffe einschließlich des elektrischen Stroms für industrielle Öfen"* gewidmet (Sektion K). Die Punkte, welche diskutiert wurden, umfaßten die Verwendung von festen oder flüssigen Brennstoffen in metallurgischen Öfen für Eisen und Nichteisenmetalle, die Verwendung von gasförmigem Brennstoff für technische Zwecke und die Vorteile der Anpassungsfähigkeit und Regulierungsfähigkeit der elektrischen Beheizung. Die Konferenz schien den umfassenden Bericht über Industriegas in den Vereinigten Staaten, sein Anwachsen und seine Ausdehnung, der zusammen mit einem illustrierten Anhang von der American Gas Association überreicht worden war, besonders wertvoll zu finden.

Sektion L: *„Verwendung von Brennstoffen einschließlich des elektrischen Stroms für Haushaltzwecke."* Dieses Thema rief eine lebhafte Diskussion in der am 1. Oktober abgehaltenen Sitzung hervor. Die Aufmerksamkeit der Versammlung war in der Hauptsache auf die wirtschaftliche Lage der Verkokungserzeugnisse und der Elektrizität im Verhältnis zur Rohkohle für häusliche Zwecke gerichtet. Es wurde darauf hingewiesen, daß zurzeit selbst in Amerika, wo örtliche Wasserkräfte im Überfluß vorhanden sind und wo die Verwendung von Naturöl bedeutende Fortschritte gemacht hat, bituminöse Kohle noch weitaus der meist verbreitete Haushaltbrennstoff ist. Eine große Ausdehnung der Vorbehandlungsverfahren, die durch die lokalen Verhältnisse der verschiedenen Länder oder Bezirke bedingt sind, ist daher vorauszusehen.

Methoden der Kostenberechnung bei Gas und Elektrizität wurden eingehend erörtert, wobei Einzelheiten von einem Elektrizitätsunternehmen in Neuseeland angegeben wurden, das mit Hilfe von Zeitschaltern während der Zeit geringen Stromverbrauches Strom zu etwa 3 Pf. per Einheit liefert, und zwar in einem Bezirk, wo die Preise für Haushaltkohle und hergestelltes Gas ungefähr dieselben sind wie in England. Andererseits besteht gleitender Kostenmaßstab, für den die Aufstellung eines einzigen Messers genügt.

Es wurde auf die Notwendigkeit ähnlicher Regelung beim Gas hingewiesen, da bei dem jetzigen ungerechten Verfahren der Berechnung auf gleicher Grundlage der kleine Verbraucher seine Lieferung unter Selbstkostenpreis erhält, während der Großverbraucher dagegen unbillig bestraft wird.

Die Verwendungsmöglichkeit von Koks als Hausbrennstoff wurde betont, und befriedigende Berichte über Tieftemperaturkoks, herrührend von Verbrauchern, wurden angeführt.

Sektion M: *„Staubförmiger Brennstoff."* Man war enttäuscht, daß die Diskussion sich nahezu vollkommen auf die Mitwirkung von Firmenmitgliedern beschränkte, die verschiedene Arten von Betriebsmitteln zum Mahlen der Kohle oder zum Beheizen der Kessel mit staubförmiger Kohle liefern. Der größere Teil der auf diese Diskussion verwandten Zeit wurde durch Bemerkungen über den Bericht von F. H. Rosencrants (M. 3) ausgefüllt, wobei alle Bemerkungen zugunsten der Eigenschaften des direkt gefeuerten und gegen das Bunker- und Zuführungssystem, das von Rosencrants befürwortet wurde, gerichtet waren. Die Frage der Kohlentrocknung fand nur wenig Beachtung, da die übereinstimmende Meinung sich auf die mit Heißluft durchzogene Mühle, die Kohle mit verhältnismäßig hohem Feuchtigkeitsgehalt vermahlen kann, einigte. Die Aufstellung einer Normalsiebliste wurde befürwortet. Allgemeines Interesse wurde der Verwendung von Staubkohle für Schiffskessel entgegengebracht, unsere Kenntnis des Stoffes wurde jedoch durch nichts Tatsächliches bereichert. Auf die Frage über Mahleinheiten wurde festgestellt, daß eine langsam laufende Mühle die Belastungsschwankungen einer durchschnittlichen Kraftstation bewältigen kann. Verschiedene Redner äußerten ihre Ansicht über die Beseitigung des feinen Staubes, der von den Kraftstationen, die mit Staubkohle arbeiten, herrührt. Drei Staubsammelverfahren wurden erwogen, und es wurde allgemein anerkannt, daß das elektrische Niederschlagen vom Standpunkt der Leistungsfähigkeit aus die zufriedenstellendsten Resultate ergibt, obgleich die Anschaffungskosten der Anlage hoch und der hierfür benötigte Raum verhältnismäßig groß sein muß. Bei der Frage der Konstruktion des Feuerungsraumes wurde von verschiedenen Rednern auf den Bericht von Dr. Lulof Bezug genommen, und es bestand allgemeine Übereinstimmung über die wachsende Verwendung von wassergekühlten Wänden. Prof. Rosin lieferte eine wertvolle Feststellung über die Verbrennung von Staubkohle und die Menge der im Verbrennungsraum frei werdenden Wärme.

Sektion Q: *„Tieftemperaturverkokung."* Dieses Thema gab, wie zu erwarten war, Veranlassung zu einer lebendigen und interessanten Diskussion. Es schien stillschweigend angenommen zu werden, daß in vielen Tieftemperaturverkokungsprozessen das gegenwärtige Verkoken der Kohle in der Retorte ein vollkommener Erfolg sei. Zwei Redner bezeugten sogar, daß die Anlagen, bei denen sie beteiligt sind, voll beschäftigt arbeiten. Die Diskussion erstreckte sich ziemlich ausführlich auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Die geäußerten Ansichten waren jedoch keineswegs einmütig. Ein Redner z. B. schlug hohe Sätze für Zinsen und Abschreibungen vor, während ein anderer Redner die Erfahrungen mit einer Anlage, die sich allerdings über mehrere Jahre hin erstreckten, anführte und verlangte, daß die Sätze nicht hoch zu sein brauchten. Das Hauptinteresse drehte sich jedoch um die Frage über den Wert des Teers. Eine Gruppe, die ihre Ansicht augenscheinlich auf die erzielten Preise für kleine Mengen Tieftemperaturteer, die augenblicklich auf dem Markt sind, stützte, schlug eine Zahl von 4 Pence bis 6 Pence für die Gallone vor. Andererseits äußerte ein Redner die Ansicht, daß, wenn die Erzeugung von Tieftemperaturteer allgemein werde, eine Bewertung von 2½ Pence richtiger sein werde. Redner, welche in der Ölraffinierindustrie tätig sind, forderten eine neue Destillations- und Raffiniertechnik, die sich für Tieftemperaturteer eignet, und versicherten, daß die Erzeugnisse im allgemeinen nicht die gute Qualität aufweisen wie diejenigen aus Petroleumölen. Über die Eignung und anderes verschiedener Kohlen für die Tieftemperaturverfahren wurde nur wenig gesagt, obgleich es klar war, daß hoch ölhaltige Materialien, wie Lignite und Cannelkohlen, beträchtliche Vorteile bieten. Den verschiedenen Vorteilen von Tieftemperaturkoks wurde keine besondere Beachtung geschenkt, außer daß er, wenn gemahlen, ein Material ergebe, das frei von Selbstentzündung sei. Über die Gleichstellung mit anderen Verfahren wurde ebenfalls wenig geredet, obgleich die Feststellung, daß das Verbrennen des Gases von Tieftemperaturanlagen unter Dampfkesseln zur Dampferzeugung die schlechteste Verwendung sei, allgemeine Zustimmung fand.

Der aus den Diskussionen gewonnene allgemeine Eindruck war, daß, obgleich viele, wenn nicht alle technischen Punkte zur Zufriedenheit geklärt seien, doch eine Meinungsverschiedenheit darüber bestehe, ob die Tieftemperaturverfahren innerhalb der wirtschaftlichen Grenzen, die ihnen durch die bestehenden Marktpreise der konkurrierenden Erzeugnisse gezogen sind, mit Nutzen arbeiten können. Es muß noch erwähnt werden, daß mehr als ein Redner die Wichtigkeit der Forschung und Untersuchung betonte, um mitzuhelfen, diese hervorragenden Aufgaben aufzuklären.

Sektion O: *„Kraftübertragung."* Die Berichte riefen eine interessante Diskussion hervor. Es war klar, daß der Bericht O. 4, der die gesetzliche Lage der Fortleitung von Gas in großem Umfang in Großbritannien behandelte, Fragen hervorbrachte, die für viele Mitglieder der Zuhörerschaft vollkommen neu

waren. Es wurde von dem stellvertretenden Vorsitzenden bedauert, daß gesetzgeberische Beschränkungen, die vor vielen Jahren den Verhältnissen entsprochen haben, sich jetzt als Hindernisse auf dem Wege des Fortschrittes erwiesen.

Im Zusammenhang mit den Angaben über die Fortleitungskosten verschiedener Formen von Energie wurde von einem Redner vorgeschlagen, auch die Kosten für die Lieferung von Öl durch Rohrleitungen einzuschließen, und ein andrer Redner erklärte, daß Staubkohle auf Entfernungen bis zu drei Meilen zu sehr billigem Preis geliefert werden könne.

Einer oder zwei der Redner schienen die für die Fortleitung von großen Mengen Gas angegebenen Kosten mit den Kosten für die Verteilung von Gas an die einzelnen Verbraucher durcheinandergeworfen zu haben.

Die Berichte hatten anscheinend beim Durchlesen durch die Delegierten viel Interesse erregt.

Sektion P: *„Abwärmeverwertung."* Die Diskussion beschränkte sich in der Hauptsache auf die technische Lage, und die in den Berichten mit Beziehung auf Abwärmeverwertung in der Zementindustrie gemachten Angaben wurden von einem amerikanischen Delegierten besonders hervorgehoben. Andere Redner behandelten die Möglichkeit der Dampferzeugung aus den Auspuffgasen der Schiffsölmotoren. Es war interessant, die Bemerkungen eines Schiffsbaumeisters zu hören, der bei den Dampfern von den Schiffsbauingenieuren noch mehr Wärmewirtschaftlichkeit verlangte.

Zwei Redner bezweifelten, ob die Dampferzeugung aus der Abhitze industrieller Öfen und Koksöfen ein wirtschaftlicher Vorschlag sei, einer, wegen der Betriebsdauer, der andere, indem er ausführte, daß eine weiter gehende Wirtschaftlichkeit im Ofenbetrieb viel wichtiger sei. Dieser letztere rief die im Bericht P. 1 gegebene Feststellung des Grundprinzips ins Gedächtnis zurück, daß die Abhitze erst dann als überschüssige Wärme betrachtet werden kann und als solche rechtmäßig durch Dampferzeugung zur Wärmeersparnis verwendet werden kann, wenn der eigentliche Ofen zur höchsten Stufe der Leistungsfähigkeit gebracht worden ist. Die Versammlung schien die Abhitzeverwertung als wertvollen und wesentlichen Bestandteil des industriellen Betriebes zu betrachten.

Die Sektionen T und V wurden zusammen behandelt, nämlich die *„Ausbildung der Brennstofftechniker"* und die *„Verbände für die Förderung der Brennstoff- und Wärmewirtschaft in der Industrie"*. Es scheint die Ansicht der Konferenz zu sein, daß ein wachsender Bedarf in der Industrie an geeignet geschulten Brennstofftechnikern besteht, obgleich, wie Professor Cobb feststellt, keine Einigkeit in der Ansicht darüber besteht, welche Art der Schulung die beste ist. Die „Organisation zur Förderung der Brennstoffwirtschaft in Deutschland" wurde von Herrn zur Nedden beschrieben, und eine ähnliche Behandlung der Frage, betreffend die Einrichtungen in England, wurde von Herrn E. C. Evans erörtert.

Sektion W: *„Wirtschaftliche Möglichkeiten für eine bessere Brennstoffverwertung."* Der Stoff dieser Abteilung führte zu interessanten Diskussionen. Dr. Lander betonte die Wichtigkeit des Baues moderner Koksöfen für die Eisen- und Stahlindustrie und erwog, daß die Prüfung der Anlagen in vollem Umfang wertvolle Aufschlüsse geben würde. Er führte der Versammlung auch die Wichtigkeit der deutschen und österreichischen Wirtschaftsverbände vor Augen. Der Gegenstand wurde auch von Herrn Taussig erörtert, der einen Bericht über die Organisation für Brennstoffwirtschaft in Österreich gab.

Herr E. C. Evans verglich die Verhältnisse der englischen Eisen- und Stahlindustrie mit denjenigen von Frankreich und Deutschland und wies nach, daß vom Gesichtspunkte der Brennstoffwirtschaft grundlegende Unterschiede zwischen den Industrien vorhanden seien, welche darauf beruhten, daß bei den einen der basische Bessemerprozeß und bei den andern das Siemens-Martin-Verfahren in Anwendung sei. Er sagte, daß er zwar Frankreich und Deutschland zu der herrlichen Arbeit, die sie für die Brennstoffwirtschaft geleistet hätten, beglückwünsche, daß es aber unweise wäre, die englische Eisen- und Stahlindustrie zu tadeln, ohne ihre grundsätzlich verschiedenen Verhältnisse in Rechnung zu ziehen. Er betonte auch die Wichtigkeit der Gleichmäßigkeit in der Beschaffenheit des in Hochöfen verwendeten Kokses.

Herr George Helps brachte seine Ansicht über die Verteilung von geringwertigem Gas zum Ausdruck, die schon von Dr. Smith vom Gesichtspunkt der Gasindustrie behandelt worden war, wobei Dr. Smith darauf hinwies, daß, wenn der Gasindustrie Zahlen nachgewiesen werden könnten, welche sie überzeugen könnten, daß Gas dem Verbraucher auf der Grundlage des Heizwertes billiger geliefert werden könne als bei den gegenwärtigen Verfahren und in einer solchen Form, daß der Verbraucher bei dem Verbrauch gleiche Leistung erziele, dann für Herrn Helps keine Schwierigkeit bestehe, daß sein Verfahren allgemein verwendet werde. Aber diese Zahlen würden nicht erscheinen.

Dr. Lander wies auf die Tatsache hin, daß einer der Vorschläge, die von Sir Arthur Duckham gemacht worden waren, von dem Nationalen Brennstoff- und Energiekomitee in seinem Bericht verwendet worden sei. Dies bezieht sich auf den Vorschlag, daß von seiten der Regierung Untersuchungen angestellt werden sollten über die Möglichkeiten der Anlage von Fernleitungen zum Sammeln und Verteilen von Koksofengas auf weite Entfernungen und große Flächen, wie z. B. für Lancashire, Yorkshire und die Midlands. Dr. Lander erinnerte die Versammlung daran, daß Sir Philipp Cunliffe Lister auf dem Tagungsbankett bekanntgab, daß die Regierung im Begriff sei, ein Komitee einzusetzen, daß diese Untersuchung gemäß den Vorschlägen des Nationalen Brennstoff- und Energiekomitees durchführen soll.

Das technische Komitee wünscht die Wertschätzung der Arbeitsleistung der Generalberichterstatter schriftlich niederzulegen. Diese sei nach ihrer Ansicht in jeder Weise musterhaft gewesen. Die Arbeit der zehn Verfasser, von denen jeder ein Spezialist in seinem Fach gewesen sei, sei höchst wirksam gewesen, so daß die technischen Sekretäre in der Lage gewesen seien, mit dem geringsten Aufwand von Mühe das Drucken der Konferenzaushängebogen in reichlicher Zeit zur Verteilung zu ermöglichen.

Das technische Komitee hat es unternommen, für die Brennstofftechniker das Buch „Technical Data on Fuel" auszuarbeiten.

Generalversammlung der wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung e. V.

Berlin, 17. Dezember 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr. H. H. Franck, Berlin.

Nachdem der Vorsitzende unter den zahlreich erschienenen Teilnehmern insbesondere Prof. Kaufmann, Jena, den vorjährigen Träger des „Wizöffpreises", Prof. Bergmann, Dresden, Prof. Klages, Berlin, Rechtsanwalt Willemsen sowie Dr. Sporer, Mailand, als Vertreter von Prof. Fachini begrüßt hatte, erstattete er den Geschäftsbericht. Vortr. verwies besonders auf die Arbeiten der Kommission zur Vereinheitlichung der Analysenmethoden. Der Arbeitscharakter der Wizöff hat sich im Laufe der letzten Jahre gewandelt, und um den Kreis der Mitglieder zu erweitern, ergab sich die Notwendigkeit, Satzungsänderungen vorzunehmen, da die alten Satzungen nicht mehr für die heutigen Verhältnisse ausreichen. Die enge Beziehung zwischen der Wizöff und der Fachgruppe Fettchemie des Vereins deutscher Chemiker kommt auch in den neuen Satzungen zum Ausdruck, indem es heißt: „Die Wizöff stellt als korporatives Mitglied der Fachgruppe Fettchemie des Vereins deutscher Chemiker die Verbindung ihrer Mitglieder mit der Fachgruppe her."

Die Neuwahlen des Vorstandes ergaben die Wiederwahl von Prof. Dr. H. H. Franck zum ersten Vorsitzenden. Zu Vorstandsmitgliedern, die den wissenschaftlichen Ausschuß vertreten, wurden Dr. Stadlinger und Prof. Bauer, zu Vorstandsmitgliedern, die als Vorsitzende des Verwaltungsausschusses die wirtschaftliche Vertretung darstellen, Dr. Weigelt und Rechtsanwalt Willemsen gewählt. Außerdem wurde ein aus neun industriellen Mitgliedern bestehender Verwaltungsausschuß und ein aus ebensoviel Mitgliedern bestehender „engerer" wissenschaftlicher Ausschuß gebildet. Es soll versucht werden, eine für die wissenschaftlichen Aufgaben der verschiedenen Kommissionen geeignete Bibliothek zu schaffen. Um die ausländische Literatur zu verfolgen, und um die Anschaffung dieser (in den Berliner Bibliotheken lückenhaften) Spezialliteratur zur Ausführung besonderer Arbeiten (Analysenvereinheitlichung, Zettelkatalog für Fettwissenschaft usw.) zu ermöglichen, will die Wizöff sich u. a. an die Notgemeinschaft

der deutschen Wissenschaft wenden. Es wurde als wünschenswert bezeichnet, die so ausgebaute Spezialbibliothek später einer größeren Bücherei (z. B. der der Deutschen Chemischen Gesellschaft) anzugliedern.

Die Wizöff hat weiter beschlossen, eine Ehrenmitgliedschaft für Wissenschaftler und Industrielle zu errichten, die an der Ausgestaltung des Arbeitsgebietes besonders tätig waren. Einstimmig wurden als erste Ehrenmitglieder Geheimrat Prof. Dr. Holde, Berlin, und Prof. Fachini, Mailand, ernannt.

Prof. Franck macht dann noch einige Bemerkungen über das zukünftige Aufgabengebiet der Wizöff. In den letzten Jahren ist immer mehr eine Verschiebung der Rohstoffe zu beobachten. Man sucht von den organischen Rohstoffen zu anderen Rohstoffen, auch anorganischen, minderer Qualität überzugehen, die dann chemisch veredelt werden. Es sei nur verwiesen auf die Synthesen des Methanols und Benzins, und dieser Einbruch der synthetischen Rohstoffe hat auch nicht vor dem Öl- und Fettgebiet haltgemacht. Die synthetischen Fette oder fettähnlichen Produkte kommen zwar noch nicht für Ernährungszwecke in Betracht, aber auf dem Gebiete der Lacke, Firnisse, des Schellacks, der Seifen, des Glycerins usw. werden heute schon vielfach Ersatzprodukte benutzt, die nicht mehr aus natürlichem Rohmaterial durch einfache Operationen hergestellt werden, sondern erst durch starke chemische Umwandlungen zu dem werden, wozu sie dienen sollen. Die I. G.-Farbenindustrie z. B. arbeitet im großen Stil auf diesem Gebiete und versucht die Rohstoffe so zu verarbeiten, daß sie einen Teil der natürlichen Fettstoffe zu ersetzen vermögen. Die Wizöff sieht daher ihre Arbeiten nicht mehr begrenzt auf die natürlichen Öle und Fette, sondern wird ihre Aufgaben auch auf diese neu hergestellten Stoffe ausdehnen. —

Dr. H. Stadlinger, Berlin: *„Bericht über die Tätigkeit der Fettanalysenkommission und über den Stand der internationalen Vereinbarungen auf dem Fettgebiet.“*

Wissenschaft, Industrie und Handel sind heute davon überzeugt, daß eine Vereinheitlichung der Analysenverfahren erforderlich ist, daß man Analysenstandards haben müsse. Diese Erkenntnis setzt sich auch in allen anderen Kulturstaaten durch. Die deutschen Einheitsmethoden, die von der Wizöff ausgearbeitet wurden, haben allgemeinen Anklang gefunden und sind von einer Reihe von industriellen Verbänden, für besondere Zwecke auch von Behörden, Konsumentenorganisationen usw., anerkannt worden, während der Verband deutscher Lackfabrikanten und der Internationale Verein der Lederindustriechemiker (IVLIC) die Wizöffmethoden als Grundlage der ihren speziellen Bedürfnissen anzupassenden Methoden betrachten wollen. Die in Amerika ausgearbeiteten Standard methods for sampling and analysing of fats usw. sind im Prinzip wie die deutschen Methoden angelegt, machen aber zu viele apparative Voraussetzungen. Vortr. verweist auf die für Seifen und Seifenprodukte vorgeschlagenen amerikanischen Einheitsmethoden des amerikanischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik, der im übrigen die Aufgabe hat, die von den verschiedenen Organisationen aufgestellten, parallel laufenden Vereinbarungen zusammenzufassen. In Italien sind unter dem Präsidium von Prof. Fachini bereits im Jahre 1924 Einheitsmethoden für die Analyse der Fette usw. vereinbart worden. In Holland hat der Bund für den Handel mit Fetten, Saaten usw. Analysenmethoden eingeführt, die insofern eine Sonderstellung einnehmen, als sie nur eine ganz beschränkte Auswahl wichtiger Verfahren für den Fetthandel bieten; bemerkenswert an den holländischen Festsetzungen ist die Angabe der öffentlichen fettanalytischen Laboratorien, die sich auf die Verbandsmethoden verpflichtet haben. Vortr. empfiehlt zu erwägen, inwieweit man auch die deutschen öffentlichen Chemiker dazu bewegen könne, sich offiziell zur Benutzung der deutschen Einheitsmethoden bereit zu erklären. Für die Lieferung und Untersuchung von Seifen sind in Holland sogar gesetzliche Verordnungen herausgegeben worden. — In England sind Standardmethoden für die Untersuchung von Ölsaaten, Fetten usw. aufgestellt worden, welche ein Hauptgewicht auf die Ölsaatenuntersuchung legen, da England und Holland ja die bedeutendsten Umschlagplätze für Saaten besitzen. — Rußland hat Lieferbedingungen und Untersuchungsvorschriften für Fette, Öle, Seifen, Firnisse, Glycerin usw. herausgegeben, die gesetzlichen Charakter tragen, aber vielfach in einem rein literarischen und anfechtbaren Modus gehalten sind. — Österreich bringt in seinem Codex alimentarius austriacus Vorschriften für Speisefette, die den 1912 vom Reichsgesundheitsamt aufgestellten Entwürfen entsprechen. — Auf dem Gebiet der internationalen Vereinheitlichung der Fettanalyse ist noch sehr wenig geschehen, wenn man von den internationalen Standardmethoden für die Glycerinuntersuchung (ISM) vom Jahre 1911 und den in gewisser Beziehung hierher gehörenden Saatenhandelskontrakten absehen will. Auch von amtlicher Seite bestehen auf dem Gebiete der Fette, Seifen usw. einzelne Vorschriften, so im Arzneibuch, in den Anleitungen für die Zollabfertigung, den Ausführungsbestimmungen zu den Lebensmittelgesetzen usw. Bei der Bearbeitung aller dieser amtlichen Festsetzungen ist leider mit den Stellen, die sich speziell mit der Fettchemie, -technik und -analyse befassen, keine oder ungenügende Fühlung genommen worden, so daß z. T. gänzlich undiskutable Verfahren angeordnet oder beibehalten worden sind. Um so anerkennenswerter ist es, daß das Reichsgesundheitsamt die Arbeiten der Wizöff auf dem Gebiete der Speiseöle gutgeheißen und erklärt hat, die aufgestellten Methoden als Grundlage zu wählen. Vortr. möchte anregen, daß die Wizöff mit dem Bunde deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -händler Fühlung nimmt, um bei den sonstigen Festsetzungen über Speisefette mitwirken zu können. Wie weit sich die amtlichen Vorschriften vom jetzigen Stand der Wissenschaft abwenden können, belegt Vortr. an dem Beispiel für die Prüfung von Olivenöl in den Vorschriften für die Zollabfertigungsstellen. Er weist weiter darauf hin, daß auch die analytischen Verbandsvorschriften des Verbandes Deutscher Türkischrotölfabrikanten in verschiedenen Punkten revisionsbedürftig seien und daß erfreulicherweise jetzt ein sachdienliches Zusammenarbeiten zwischen dem Verbande und der Wizöff gewährleistet sei. Erst kürzlich hat die tschechoslowakische Kommission zur Aufstellung von Einheitsmethoden auf dem Gebiete der Öle und Fette den Wunsch geäußert, die deutschen Methoden zur Grundlage zu nehmen. — Die Arbeiten der Analysenkommission sind nicht als abgeschlossen zu betrachten. Der Entwurf für Speisefette liegt vor uns. Die Kapitel „Ölsaaten“, „Seifen“ und „Glycerin“ müssen besonders umsichtig durchgearbeitet werden, da gerade sie eng mit aktuellen Fragen verknüpft sind. Vortr. erwartet Anregungen durch das spanische Preisausschreiben für die Olivenölanalyse und das deutsche Preisausschreiben für die Analyse von Kakaobutter. Die Beziehungen zur Textilindustrie müssen besonders gepflegt werden. Viel zu wenig beachtet wurde bisher die Kunstseidenindustrie als Abnahmequelle der Fette und Öle. — Zur Einstellung der deutschen Analysenkommission zu einer internationalen Kommission bemerkt Vortr., daß man nicht zu große Hoffnungen an die Gemeinschaftsarbeit knüpfen dürfe. Die internationalen Vereinbarungen müssen bei Teilgebieten einsetzen. Vortr. schließt mit der Hoffnung, daß sich die Anregung zu einem internationalen Fettanalysenkongreß in Belgien, Holland oder Österreich verwirklichen möge, und mit der Zusage, daß die deutsche Kommission gerne bereit sei, die Bemühungen von Prof. Fachini um internationale Verhandlungen über die vorliegenden Fragen zu unterstützen. —

In Vertretung von Prof. Fachini macht Dr. Sporer, Mailand, einige Angaben über die internationale Gemeinschaftsarbeit. Die nächste Aufgabe ist s. E., einen internationalen Arbeitsausschuß aus Vertretern möglichst vieler interessierter Staaten zu bilden, um das Programm für die internationale Zusammenarbeit und, wenn irgend möglich, einen internationalen Kongreß für Fettanalyse vorzubereiten. Zu den von Dr. Stadlinger angeführten wichtigsten Arbeiten jener Kommission möchte Vortr. noch bemerken, daß man auch auf die Provenienz der verschiedenen Öle bei den Untersuchungen Wert legen sollte. Eventuell käme noch die Anerkennung von Schiedslaboratorien in Frage, die die experimentellen Arbeiten für die internationale Kommission vorbereiten und später strittige Fragen zwischen den verschiedenen Nationen schlichten können. —

Prof. Franck betont, daß für die Ausarbeitung international gültiger Methoden Voraussetzung sei die Bereitwilligkeit aller Nationen, die dafür in Betracht kommen. Dazu ist erforderlich, daß erst jede Nation für sich zu einer Methode kommt, die in ihrem Lande allgemein anerkannt wird. Dann erst kann es zu einem Austausch der Methoden kommen, die zu einer internationalen Vereinbarung führen können. —

Dipl.-Ing. W. Prager, Darmstadt (Hessische chemische Prüfungsstation): *„Zur Revision der internationalen Glycerinanalyse."*

Die Internationalen Standardmethoden 1911 (ISM) und die British Standard Specifications (BSS) für Glycerinanalyse und -handel beruhen ausschließlich auf der Acetinmethode, der aber Mängel anhaften. Der Hauptfehler der Acetinmethode liegt im Blindversuch. Es ist nicht richtig, daß der Blindversuch die Höhe des Glycerinwerts der acetylierbaren Verunreinigungen feststelle. Obwohl die verwendeten Reagenzien keine acetylierbaren Verunreinigungen enthalten und reines Wasser ohne Essigsäureanhydrid und Acetat die gleichen scheinbaren Acetinwerte ergibt wie die Reagenzien, arbeiten wir immer noch nach der Acetinmethode. Vortr. verweist auf die Arbeiten von Berth, welche beweisen, daß der Blindversuchswert nur durch den Carbonatgehalt der Lauge verursacht wird. Bei der Neutralisation des überschüssigen Essigsäureanhydrids kommen große Mengen Lauge in die Lösung, zwei Drittel der bei der Neutralisation sich entwickelnden Kohlensäure bleiben im Reaktionsprodukt. Der zweite Fehler der Methode liegt bei der Endtitration mit Phenolphthalein, einen besseren Indikator hat man aber hierfür bisher nicht gefunden; die Schwierigkeit der Acetinmethode ist eine Indikatorfrage. Fuchs gibt eine neue Methode an, wie man den Carbonatgehalt der Laugen unschädlich machen kann, sein Vorschlag erfordert aber eine langwierige Bestimmung. Für vorteilhafter hält Vortr. den Vorschlag von Riemer, die Natronlauge mit Bariumchlorid auszukochen, die klare Flüssigkeit abzuhebern und mit dieser zu arbeiten. Der Vorschlag des British Executive Committees, das 1914 eine Ergänzung zu der ISM 1911 gegeben hat, wonach man ein Standard-Glycerin mit dem zu untersuchenden Glycerin vergleichen soll, ist nicht anwendbar. Vortr. kommt zu dem Schluß der Notwendigkeit der Nachprüfung der Angaben von Fuchs und der Angaben von Riemer und ist der Ansicht, daß sich die Riemerschen Angaben bestätigen dürften; dann hätte man damit die neue Methode für die Glycerinanalyse, und die Aufgabe der Wizöff wäre es dann, dieser Methode zur internationalen Anerkennung zu verhelfen. —

H. Th. Twisselmann, Harburg: *„Probeentnahme und Untersuchung der Ölsaaten."*

Man unterscheidet zwischen Probenahme auf dem Schiff, das die Saat importiert, und derjenigen im Betrieb. Für die Praxis des Mühlenbetriebes teilt man die Rohstoffe in drei Gruppen ein: 1. Große Ölfrüchte (Copra, Babassukerne usw.), 2. Kerne bzw. Ölfrüchte, wie Palmkerne, Tukumankerne, Erdnüsse, Cottonsaat, Sonnenblumenkerne, Soja usw., und 3. kleine Saaten, wie Lein, Raps, Rübsen, Sesam, Mohn u. dgl. Vortr. beschreibt eingehend die Schiffsprobenahme bei Copra und Palmkernen, aus der für jede Partei je ein Arbitrage-, ein Analysenmuster und zwei Ansichtsmuster hervorgehen. Das Fabriklaboratorium erhält ein Muster, eine Probe geht an den Gegenanalytiker, ein drittes wird für die evtl. Schiedsanalyse aufbewahrt. Erdnüsse in der Schale werden nach besonderen französischen Vorschriften bemustert, Leinsaat u. dgl. mit Hilfe eines Probestechers. In der Fabrik werden entweder durch automatische Vorrichtungen oder von Hand Proben gezogen, bei Rohstoffen der Gruppe 1 z. B. am besten hinter dem Vorbrecher. Die halbstündig genommenen Proben werden zu einem Schicht- oder Tagesdurchschnitt gemischt und in dichten Gefäßen ins Laboratorium gebracht. Schwierig wegen der üblichen Verunreinigungen durch Schalen oder Schmutz ist die gleichmäßige Probenahme bei der Gruppe 2. Es empfiehlt sich, bei Gruppe 2 und 3 die Durchschnittsprobe aus dem senkrechten Zuführungsrohr zum ersten Vorbrecher zu entnehmen. Die Proben werden im Laboratorium zerkleinert; bei Gruppe 1 und bei geschälten Erdnüssen hat sich die Alexanderwerkraspelmühle mit Raspelscheibe 9 bewährt. Zu beachten ist, möglichst nicht weniger als 1 kg Saat in den Mühlen zu zerkleinern; erst bei solcher Menge können die durch Haftenbleiben usw. entstehenden Fettverluste vernachlässigt werden. Die Untersuchung der Saatproben im Laboratorium des Vortr. wird nach den Einheitsmethoden I (1927) ausgeführt und erstreckt sich auf die Fett-, Fettsäure- und Wasserbestimmung, z. T. auch auf Protein- und Sandbestimmung. Da für die Betriebsanalysen möglichst große Genauigkeit mit schnellster Ausführung wichtig ist, wurde für die Betriebskontrolle ein von der Einheitsmethode etwas abweichendes Verfahren ausgearbeitet. Enthalten die Rohfette flüchtige Fettsäuren, so trocknet man bei höchstens 60°, leicht oxydierbare Fette werden im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom getrocknet. Saaten, die unvermahlen zur Waage gelangen, werden im Mörser eingewogen, mit Sand verrieben und in drei Stunden extrahiert. Im Ätherextrakt wird die Fettsäure nach bekannter Weise bestimmt. Für die Kuchenbestimmung im Betrieb werden 4 bis 5 g Substanz verwendet, eine halbe Stunde bei 100° getrocknet. Die vollständige Entfettung ist in 1 bis 1½ Stunden beendet. Protein wird in bekannter Weise nach Kjeldahl bestimmt. Als Extraktionsmittel empfiehlt Vortr. nach wie vor Äthyläther; Petroläther zur Fettbestimmung liefert bei Kuchen und Soja wegen der Ausschaltung der Oxysäuren durchschnittlich etwas niedrigere Werte, während bei anderen Saaten unwesentliche Differenzen zu verzeichnen sind. In England verwendet man zur Extraktion bis zu 60° siedenden Petroläther. Die Schiffsproben geben häufig zu hohe Werte. Für die Probenahme macht Vortr. die Vorschläge, bei den Saaten so wie bis jetzt zu verfahren. Zu beachten ist das Austrocknen der Beutelproben bei der Verschickung in die Kontraktlaboratorien, ebensosehr eine bis jetzt noch ungenügend gewürdigte Beobachtung: Die gegenüber der Soll-Ausbeute oft 2—3% geringere Ist-Ausbeute läßt vermuten, daß bei der Extraktion mit Äther Nichtfettstoffe herausgelöst und als Rohfett angesprochen werden, die in Wirklichkeit kein Fett sind. In demselben Maße, wie die Nichtfette in der Soll-Ausbeute der Saaten erscheinen, fehlen sie beim Kuchenfall. Zum Schluß schlägt Vortr. vor, bei der Saatenbemusterung Staub und Schmutz durch Absieben zu entfernen, prozentual zu bestimmen und Saat- und Staubmuster getrennt zu analysieren. —

Rietz, Berlin (Sekretär der Wizöff): *„Die Bestimmung des ‚verseifbaren Gesamtfettes' und des ‚Gesamtfettes'."*

Die in die Fassung der 1. Auflage der „Einheitlichen Untersuchungsmethoden (1927)" aufgenommene Vorschrift zur Bestimmung des verseifbaren Gesamtfettes ist von verschiedenen Fachleuten angegriffen worden und revisionsbedürftig.

Dr. Davidsohn vertritt die Ansicht, daß ein Fett keine Seife enthalten dürfe, weder Kalk- noch Alkaliseife. Da man die Rohstoffe praktisch seifenfrei erzeugen kann, ist nicht einzusehen, warum ein Fett erst mit Salzsäure oder Schwefelsäure in der Seifenfabrik raffiniert werden soll, bevor es in den Siedekessel gelangt. Die Seifenfabrikanten wissen meist nicht, daß das Fett noch Kalkseife enthält, und es ergeben sich dann bei der Fabrikation Schwierigkeiten. Bei der Untersuchung auf die Verseifbarkeit muß man die Analyse ausführen ohne Rücksichtnahme auf vorhandene Seife. —

Rietz, Berlin: *„Zur Bestimmung des freien Alkalis in Seifen."*

Vortr. bemerkt, daß in die 1. Auflage der „Einheitsmethoden" nach dem Vorschlag von Dr. Davidsohn eine Methode aufgenommen wurde, bei der in den alkoholischen Titrationslösungen ein höherer aus der Seife (z. B. Schmierseife) stammender Wassergehalt durch entwässertes, neutrales Natriumsulfat gebunden wird. Es liegt zurzeit kein Grund vor, von der bisherigen Methode abzugehen. —

Rietz, Berlin: *„Zur waschtechnischen Eignungsprüfung der Seife."*

Die Einheitsmethoden vom Jahre 1927 enthalten über waschtechnische Eignungsprüfung der Seifen sehr wenig. Die Prüfungen der Schaumzahl, Schaumergiebigkeit usw. haben noch nicht den Grad der Sicherheit und Einheitlichkeit erreicht, daß man sie zu Standardmethoden machen könnte. Inzwischen sind anläßlich der Einführung eines Produktes, das die Seife veredeln soll, die Wizöffmethoden angegriffen worden, und Zakarias hat versucht, physikalisch-chemische Methoden vorzuschlagen, die die Wizöffmethoden verdrängen sollen. Demgegenüber muß festgestellt werden, daß die physikalisch-chemische Prüfmethodik noch nicht so weit ist, daß sie zur Formulierung von „Einheitsmethoden" dienen könne. —

Zum letzten Punkt: *„Vereinheitlichen, Normen oder Hypernormen?"* verweist Prof. Franck auf die Normungsbestrebungen des deutschen Normenausschusses, die sicherlich sehr zu begrüßen sind, sich aber nicht auf Dinge erstrecken dürfen, die einer Normung noch nicht zugänglich sind. — Prof. Klages verweist auf den beim Verein deutscher

Chemiker eingerichteten Fachausschuß Chemie, der wie der deutsche Normenausschuß aufgezogen ist, die Wünsche, die aus den Kreisen der Chemie oder Industrie an den Ausschuß herantreten, prüfen soll, um zu sehen, ob hier die Berechtigung einer Normung vorliegt. Es würde sich sehr empfehlen, die vorliegenden Fragen dem Fachausschuß Chemie vorzulegen und mit diesem gemeinsam zu arbeiten, der alles tun wird, um zusammen mit dem Normenausschuß alle Unstimmigkeiten nach Möglichkeit auszugleichen.

Berichtigung

zu „L. Hackspill: Untersuchungen über Alkalimetalle"[1]).

Die im Verein mit E. Schwarz angestellten Versuche führten zur direkten Synthese der Carbide des Kaliums und Natriums, indem von Graphit und dem entsprechenden Metall ausgegangen wurde, dagegen wurde nicht, wie es in dem Referat heißt, von Nickelcarbid ausgegangen. Ferner ist zu bemerken, daß nicht das Calciumcarbid mit Wasser Diphenyl gibt, sondern die Verbindung, welche man erhält, wenn Calcium auf Benzin reagiert, und die vielleicht C_6H_5Cs ist.

[1]) Ztschr. angew. Chem. 41, 1185 [1928].

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Die zweite Weltkraftkonferenz

wird vom 16. bis 22. Juni 1930 in Berlin unter dem Vorsitz von Exzellenz Geh. Baurat Dr. Oskar v. Miller und Generaldirektor Dr.-Ing. E. h. C. Köttgen stattfinden. Die Leitung liegt in den Händen der vom Deutschen Nationalen Komitee geschaffenen Organisation im Ingenieurhaus, Berlin NW 7. Mitglieder des Deutschen Nationalen Komitees sind die Ministerien, die Technischen Hochschulen, die bedeutendsten technisch-wissenschaftlichen Vereine, die Spitzenverbände der deutschen Industrie, die Reichsbahn und andere namhafte Körperschaften. Zur Bearbeitung des großen Stoffgebietes sind neun Fachausschüsse gebildet worden, die sich mit den Fragen der festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffe, der Dampf-, Verbrennungs- und Wasserkraft, der mechanischen Energie, der Elektrizität und schließlich mit den vielen Problemen allgemeiner Natur, wie z. B. denen der Ausbildung, der Statistik u. a. m. befassen werden.

Superphosphat-Tagung

am Montag, den 28. Januar, im Plenarsaal des Herrenhauses, Berlin, nachmittags 3 Uhr. Vorträge: Geh. Rat Prof. Dr. Gerlach: *„Phosphorsäure und Pflanze."* — Komm.-Rat Klammroth: *„Die Gewinnung der phosphorsäurehaltigen Düngemittel."* — Prof. Dr. Mitscherlich: *„Gefäß- und Feldversuche als Grundlage für zweckentsprechende Düngung."* — Prof. Dr. Neubauer: *„Phosphorsäurevorrat der Böden und Düngerbedürfnis."* — Dipl.-Landwirt Heller: *„Versuchsringarbeit und Bodenuntersuchungsfragen."*

RUNDSCHAU

Verzeichnis der an der polizeilichen Lebensmittelkontrolle beteiligten Anstalten[1]). Preußen: Städtische Untersuchungsämter zu Aachen, Altona, Barmen; Chemische Abteilung der staatlichen Auslandsfleischbeschaustelle zu Bentheim; Staatliche Anstalt zur Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel zu Berlin; Untersuchungsamt des Kreises Teltow zu Berlin-Lichterfelde; Staatliches hygienisches Institut zu Beuthen; Städtische Untersuchungsämter zu Bielefeld, Bochum, Bonn; Versuchsstation der Landwirtschaftskammer zu Bonn; Städtisches Untersuchungsamt zu Breslau; Chemische Abteilung der staatlichen Auslandsfleischbeschaustelle zu Cleve; Städtisches Untersuchungsamt zu Dortmund; Kreisuntersuchungsamt zu Dortmund; Chemische Abteilung der staatlichen Auslandsfleischbeschaustelle zu Duisburg-Ruhrort; Städtische Untersuchungsämter zu Duisburg, Düren, Düsseldorf; Kreisuntersuchungsamt zu Düsseldorf; Städtische Untersuchungsämter zu Elberfeld, Emden; Chemische Abteilung der staatlichen Auslandsfleischbeschaustelle zu Emmerich; Städtisches Untersuchungsamt zu Erfurt; Kreisuntersuchungsamt zu Eschweiler; Städtisches Untersuchungsamt zu Essen; Private Untersuchungsstelle zu Flensburg; Chemische Abteilung der staatlichen Auslandsfleischbeschaustelle zu Frankfurt a. M.; Städtische Untersuchungsämter zu Frankfurt a. M. und zu Frankfurt a. d. Oder; Kreisuntersuchungsamt zu Gelsenkirchen; Städtisches Untersuchungsamt zu Glatz; Chemische Abteilung der staatlichen Auslandsfleischbeschaustelle zu Goch; Städtische Untersuchungsämter zu Görlitz, Hagen i. W., Halberstadt, Halle a. d. S.; Hygienisches Institut der Universität zu Halle; Städtische Untersuchungsämter zu Hamm, Hannover; Private Untersuchungsstelle zu Hanau; Kreisuntersuchungsamt zu Harburg a. d. E.; Versuchsstationen der Landwirtschaftskammern zu Harleshausen bei Kassel, Hildesheim, des Landwirtschaftlichen Zentralvereins zu Insterburg; Kreisuntersuchungsamt zu Kaldenkirchen; Städtisches Untersuchungsamt zu Kassel; Kreisuntersuchungsamt zu Kiel; Städtische Untersuchungsämter zu Koblenz, Köln, Köln-Mülheim; Versuchsstationen der Landwirtschaftskammern zu Königsberg, Köslin; Städtische Untersuchungsämter zu Kottbus, Krefeld; Kreisuntersuchungsamt zu Kreuznach; Staatliches Hygienisches Institut zu Landsberg a. d. W.; Städtische Untersuchungsämter zu Liegnitz, Lüdenscheid, Magdeburg, Merseburg, München-Gladbach; Kreisuntersuchungsamt zu Moers; Städtisches Untersuchungsamt zu Mülheim (Ruhr); Versuchsstation der Landwirtschaftskammer zu Münster i. W.; Kreisuntersuchungsamt zu Neuß; Städtisches Untersuchungsamt zu Oberhausen (Rhld.); Kreisuntersuchungsamt zu Opladen; Städtische Untersuchungsämter zu Osnabrück, Paderborn; Kreisuntersuchungsamt zu Recklinghausen; Städtische Untersuchungsämter zu Reichenbach i. Schl., Remscheidt, Rheydt; Kreisuntersuchungsämter zu Saarbrücken, Siegen, Solingen; Chemische Abteilung der staatlichen Auslandsfleischbeschaustelle zu Stettin; Untersuchungsamt des Zweckverbandes für den Regierungsbezirk Stralsund zu Stralsund; Städtische Untersuchungsämter zu Tilsit, Trier; Kreisuntersuchungsamt zu Vohwinkel; Städtische Untersuchungsämter zu Wildenburg, Wesermünde; Kreisuntersuchungsamt zu Witten.

Bayern: Staatliche Untersuchungsanstalten zu Erlangen, München, Würzburg; Städtische Untersuchungsanstalten zu Augsburg, Ludwigshafen a. Rh., Nürnberg, Regensburg; Landwirtschaftliche Kreisversuchsstation zu Speyer.

Sachsen: Staatliche Landesstelle für öffentliche Gesundheitspflege zu Dresden; Staatliche Untersuchungsanstalt zu Leipzig; Städtische Untersuchungsämter zu Chemnitz, Dresden, Leipzig; Private Untersuchungsstellen zu Bautzen, je zwei in Dresden und Leipzig, je eine in Chemnitz, Plauen, Zittau, Zwickau.

Württemberg: Landesuntersuchungsamt in Stuttgart; Chemische Anstalt des Landesgewerbeamtes in Stuttgart; Hygienisches Institut der Universität zu Tübingen; Städtische Anstalten zu Reutlingen, Stuttgart, Ulm; Private Stellen zu Heilbronn, Göppingen, Ludwigsburg.

Baden: Staatliche Lebensmitteluntersuchungsanstalt der Technischen Hochschule zu Karlsruhe; Städtische Untersuchungsanstalten zu Freiburg i. B., Konstanz, Mannheim, Offenburg, Pforzheim; Private Stellen zu Baden-Baden, Heidelberg, Lahr, Waldshut, Weinheim.

Hessen: Chemische Untersuchungsämter für die Provinzen Starkenburg zu Darmstadt (staatlich), Oberhessen zu Gießen (Provinzialanstalt), Rheinhessen zu Mainz (desgl.); Städtische Untersuchungsämter zu Offenbach a. M. und Worms.

Thüringen: Staatliches Nahrungsmitteluntersuchungsamt zu Jena; Kreisuntersuchungsämter zu Altenburg und Gotha.

Mecklenburg-Schwerin und -Strelitz: Landeslebensmitteluntersuchungsanstalt zu Rostock.

Braunschweig: Staatliche Nahrungsmitteluntersuchungsstelle an der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Anhalt: Staatliche Landwirtschaftliche Versuchsstation zu Bernburg; Chemische Abteilung des Staatlichen bakteriologischen Instituts zu Dessau; Städtisches Untersuchungsamt zu Dessau; Private Untersuchungsstelle zu Dessau.

Oldenburg: Städtische Lebensmitteluntersuchungsanstalt zu Oldenburg.

Hamburg: Hygienisches Staatsinstitut.

Bremen: Chemisches Staatslaboratorium.

Lübeck: Staatliches Untersuchungsamt. (4)

[1]) Aus Regierungsrat Dr. E. Merres, Die Lebensmittelgesetzgebung sowie die Organisation der Lebensmittelkontrolle und der lebensmittelchemischen Forschung im Deutschen Reich. Verfaßt anläßlich einer von der Hygiene-Organisation des Völkerbundes veranstalteten Studienreise ausländischer Medizinalbeamter in Deutschland 1927. Zu beziehen vom Reichsgesundheitsamt, Berlin NW 87, Klopstockstr. 18.

Alkoholentwässerung. Im Einverständnis mit der Reichsmonopolverwaltung wird demnächst von der Firma E. Merck eine Anlage zur Herstellung von absolutem Alkohol mit einer Tageskapazität von 40 000 l gebaut werden. Es sind bereits elf derartige Anlagen ausgeführt, die nach dem der Firma E. Merck in der ganzen Welt durch Patente geschützten Verfahren gebaut sind. Auch in Österreich und England sollen die entsprechenden Patente ausgeführt werden. England hat bereits eine größere Anlage in Auftrag gegeben. (1)

Sekretariat der Deutschen Gaswerke. Unter dem Namen Sekretariat der Deutschen Gaswerke hat eine von dem Deutschen Verein von Gas- und Wasserfachmännern e. V., der Zentrale für Gasverwertung e. V., der Gasverbrauch G. m. b. H. und der Wirtschaftlichen Vereinigung deutscher Gaswerke, Gaskokssyndikat, A.-G., gebildete Kommission eine Geschäftsstelle errichtet mit der Aufgabe, die gemeinsamen Interessen des deutschen Gasfachs zu fördern. Die Leitung hat Dr. jur. A. Wetzel, Berlin W 50, Tauentzienstr. 6, übernommen. (2)

Rockefeller-Stiftung für Upsala. Der New-Yorker Rockefeller-Fonds hat dem physikalisch-chemischen Laboratorium in Upsala 50 000 Dollar geschenkt. Sein Leiter ist der Nobelpreisträger Prof. Svedberg.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Ernannt wurden: Generaldirektor H. Brückmann von der Deutschen Bergin-Akt.-Ges. für Kohle- und Erdölchemie, Mannheim-Rheinau, wegen seiner Verdienste um die Organisierung für Kohleverflüssigung zum Dr.-Ing. E. h. der Technischen Hochschule Braunschweig. — Prof. Dr. O. Hahn, bisher zweiter Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie, Berlin-Dahlem, zum Direktor dieses Instituts. — Priv.-Doz. Dr. F. Krauß und Priv.-Doz. Dr. A. Gehring zu nichtbeamteten a. o. Professoren an der Technischen Hochschule Braunschweig. — Dr. H. Senftleben, Priv.-Doz. für Physik, Breslau, zum nichtbeamteten a. o. Prof.

Gestorben ist: Chemiker Dr. O. Pohl, München, kürzlich.

Ausland. Ernannt: A. Mayer, Ingenieur-Chemiker, Salamanca, zum Vizekonsul des Deutschen Reiches in Salamanca für die Provinzen Salamanca und Zamora.

Dr. J. H. L. Vogt, Prof. der Metallurgie und Technologie erst an der Universität Oslo, dann an Norges Tekniske Höiskole, Trondhjem, ist in den Ruhestand getreten.

Gestorben: J. Brunner (Brunner, Mond & Co. Ltd.) in London. — Reg.-Rat Dr. J. Kunft, Geschäftsführer-Stellvertreter des Vereins österreichischer Chemiker, Wien, am 19. Januar. — K. Skoda, früherer Generaldirektor der Skoda-Werke, Pilsen, am 10. Januar in Wien.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Einführung in die Chemie. Von Dr. Heinr. Loewen. Mit Abbildungen. Technische Fachbücher, herausgegeben von Dipl.-Ing. Arnold Meyer, Heft 6. C. W. Kreidels Verlag, München (ohne Jahreszahl). 2,25 RM.

Das vorliegende Büchlein scheint mir wohl geeignet, dem Laien einen Einblick in die wissenschaftlichen Grundlagen und die technischen Anwendungen der Chemie zu geben. Es zeichnet sich durch klare Darstellungsweise und geschickte Anordnung vor manchen ähnlichen Büchern aus. Für eine neue Auflage möchte ich den Wunsch aussprechen, daß sich die Nomenklatur und Schreibweise noch näher an die wissenschaftlich gebräuchliche anschließt. Es ist zwar für die Einführung vielleicht ganz nützlich, wenn z. B. von „kohlensaurem Kalk" und dessen Spaltung durch Hitze in „gebrannten Kalk" und „Kohlensäure" gesprochen wird; es würde aber dem Leser sicher die tiefere Einführung in die Chemie erleichtern, wenn unter diese Bezeichnungen die wissenschaftlichen gesetzt würden. — Auch sehe ich keinen Grund dafür, warum immer von Oxiden die Rede ist, da doch die Wissenschaft stets die Schreibweise Oxyde benutzt.

Das Buch ist gut ausgestattet, und die beigefügten Abbildungen erleichtern das Verständnis. *Rassow.* [BB. 39.]

Einführung in die mathematische Behandlung naturwissenschaftlicher Fragen. Von Alwin Walther. 1. Teil. 220 S., 174 Abb. Verlag J. Springer, Berlin 1928. 9,60 RM.

Diese Einführung ist ein Sonderdruck eines Abschnittes aus der von T. Péterfi herausgegebenen „Methodik der wissenschaftlichen Biologie". Sie ist aus Vorlesungen entstanden und wendet sich an einen Leserkreis von Physikern, Chemikern und Biologen. Der vorliegende 1. Teil umfaßt: Funktion und graphische Darstellung; Differential- und Integralrechnung. Um die Art dieses Lehrbuches zu kennzeichnen, ist es richtiger, zuerst das aufzuzählen, was es nicht enthält. Formal genommen ist es völlig unschematisch, sowohl im ganzen Aufbau wie im einzelnen; damit soll einer Ermüdung vorgebeugt werden. Grundsätzlich ist von jedem Existenz- und Konvergenzbeweis abgesehen, aus der nicht unbegründeten Ansicht heraus, daß der Leserkreis des Buches da nicht mitgeht. Weiter enthält es im Vergleich zu anderen Büchern dieser Art überraschend wenig Aufgaben, deren Lösung dem Leser überlassen wird, wohl in der Annahme, daß dieser sie doch überschlägt. Schließlich sucht man vergeblich nach Zusammenfassungen, etwa Tabellen über Integrale od. dgl. Demgegenüber der positive Inhalt: Eine äußerst vorsichtige und subtile Einführung in die Grundlagen, sagen wir in die Psyche der Mathematik. Warnungstafeln, Gängelbänder, Hilfsstellung. Unverkennbar ist alles Niederschlag aus dem Kolleg eines guten Pädagogen. Zahlreiche sorgfältige Zeichnungen tragen zur Veranschaulichung bei, durchweg in technischer Darstellungsart gehalten. Die behandelten Beispiele stammen überwiegend aus der Physik, zum kleinen Teil aus Chemie und Biologie; der Stoff gipfelt in der Exponentialfunktion. Ganz zweifellos handelt es sich um ein ernst zu nehmendes Buch, das sicher Anhänger finden wird. Und gerade die Lernbegierigen werden es zu schätzen wissen. Ob es aber für jeden ist? „Geschichten um die Infinitesimalrechnung" möchten wir es bezeichnen. Diese Methodik, die sich heute mehr und mehr einbürgert, geht davon aus, von vornherein möglichst wenig Unklarheiten bestehen zu lassen. Aber sie birgt die Gefahr, das eigene Nachdenken des Lernenden auf ein Minimum zu reduzieren. Vom ökonomischen Standpunkt aus ist das richtig, ob aber auch vom erziehungstheoretischen aus? Das ist eine Frage, über die es verlohnt, nachzudenken. — Druck und Ausstattung des Werkes sind ganz ausgezeichnet; das sehr ausführliche Inhaltsverzeichnis erleichtert die sonst nicht einfache Übersicht.

Bennewitz. [BB. 311.]

Les Grandes Industries Modernes. Von Paul de Rousiers. V. Bd. Les Industries chimiques, Le Régime légal des Ententes. Verlag Librairie Armand Colin, Paris 1928, Boulevard Saint Michel 103.

Ein zweifellos hochinteressantes Buch, an dem die deutschen Chemiker, die in der Industrie stehen, ebenso wie die deutschen Volkswirtschaftler nicht vorübergehen sollten.

Die andauernd wachsende Bedeutung der chemischen Industrien und ihre Zusammenhänge sind im großen und ganzen sachgemäß geschildert. Daß bei der Geschichte einzelner Industrien die französischen Entdecker und Erfinder ungebührlich

in den Vordergrund gestellt werden, ist auf einen Mangel an Objektivität zurückzuführen, auf den wir bei den Franzosen immer wieder treffen. Um nur ein Beispiel zu nennen: Es werden auf Seite 79 die Verfahren zur Synthese des Ammoniaks in der Reihenfolge: G. Claude, Casale, Haber-Bosch genannt! Der deutsche Leser wird aber derartige Schönheitsfehler gleich selber berichtigen.

Besonders beachtenswert erscheint mir der zweite Teil, in dem ein Überblick über die bestehenden Konzerne, Interessengemeinschaften und dergleichen gegeben wird, zugleich mit ihren gesetzlichen Grundlagen.

Zum Schluß bringt der Verfasser noch Vorschläge für Abänderungen der französischen Gesetze, die die Vertreter der deutschen chemischen Industrien bestimmt nicht aus dem Auge lassen werden. *Rassow.* [BB. 169.]

Die natürlichen und künstlichen Asphalte und Peche. Von E. J. Fischer. Verlag von H. Steinkopf, 1928. Geb. 9,50 RM.

Im Rahmen der von Rassow herausgegebenen Fortschrittsberichte ist als Band XIX die Schrift: „Die natürlichen und künstlichen Asphalte und Peche" von E. J. Fischer erschienen, in der die vielseitigen Neuerscheinungen in der wissenschaftlichen und in der Patentliteratur der letzten vierzehn Jahre auf dem behandelten Gebiet in knapper Form zusammengestellt sind. Der Verfasser bringt eine übersichtliche Zusammenstellung über alle Arbeiten, die sich einerseits auf die Verbesserung der Eigenschaften und Herstellungsmethoden der natürlichen und künstlichen Asphalte und Peche beziehen und sich andererseits mit der Erweiterung des Anwendungsgebietes dieser Stoffe befassen.

Außer den in der Natur ursprünglich vorkommenden oder durch einfache Aufbereitung aus Asphaltgesteinen gewinnbaren Naturasphalten werden die künstlichen Asphalte (aus Erdöl und Erdöldestillaten), die Teerpeche aus Teeren aller Art sowie die Immediatpeche (wie Teerölpeche, Tierfettpeche, Pflanzenfettpeche) und die Chemoasphalte und Chemopeche (wie Fällungsasphalte, Oxygenierungsasphalte und -peche) hinsichtlich ihrer Gewinnung, Herstellungsart und Eigenschaften abgehandelt (Kapitel 1 bis 2).

Die wichtigsten physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden finden sich in den Kapiteln 3 und 4.

Mit besonderem Interesse liest man in dem Kapitel 5 Einzelheiten über die Verwendungsmöglichkeiten der Asphalte und Peche zum Straßenbau, zum Bau von säure- und alkalifesten Behältern, Fußböden- und Wandbelegmassen, ferner zur Herstellung von Dachpappe, Isoliermaterial für die Elektrotechnik, Rostschutzmitteln, Eisen- und Asphaltlacken, wasserdichten Anstrichen usw.

Im letzten Drittel des Buches werden in fünf großen tabellarischen Zusammenstellungen die Eigenschaften und das Verhalten von Asphalten und Pechen, ferner die Patentliteratur auf dem Gebiete der Herstellung, Reinigung und mechanischen Aufbereitung der Asphalte und Peche sowie schließlich eine Patentübersicht über die Herstellung asphalt- und pechähnlicher Präparate mittels Chemikalien aufgeführt.

Jeder, der sich mit dem vorliegenden Gebiet zu befassen hat, wird sich dank der klaren und übersichtlichen Zusammenstellung rasch über einschlägige Fragen unterrichten und auf Grund der zuverlässigen und umfassenden Literaturangaben weiteres Studienmaterial beschaffen können. *H. Broche.* [BB. 205.]

Briefe von Justus Liebig. Nach neuen Funden herausgegeben von Ernst Berl im Auftrag der Gesellschaft Liebig-Museum in Gießen und der Liebighaus-Stiftung in Darmstadt. Selbstverlag der Gesellschaft Liebig-Museum und der Liebighaus-Stiftung. 1928.

Diese interessante Veröffentlichung bringt zahlreiche von dem Enkel eines Bruders von Justus Liebig aufgefundene, an die Eltern gerichtete Jugendbriefe des großen Chemikers, die von Berl durch eine Anzahl von amtlichen Schriftstücken und sonstigen Briefen Liebigs verständnisvoll ergänzt worden sind. In ihrer Gesamtheit geben uns diese der Vergangenheit entrissenen Dokumente ein aufschlußreiches Bild von der frühesten Entwicklung Liebigs als Forscher. Wir sehen, wie stark seine Neigung zur Chemie überall zum Durchbruch kommt, wie sie sich in zäher Arbeit vertieft und schließlich ihre ersten Triumphe feiern kann. Aber was uns noch mehr beim Lesen dieser Briefe fesselt, ist der starke Eindruck, den wir von dem Menschen Liebig erhalten. Wir bekommen Einblicke in die ewigen Geldnöte und Studentenmiseren des werdenden Forschers, wir bewundern die Zähigkeit und Energie, mit der er, allen äußeren Schwierigkeiten zum Trotz, seinen Weg unbeirrt fortsetzt. So werden diese Briefe zu einem wahren „document humain", das jeder Chemiker gelesen haben müßte. *G. Bugge.* [BB. 273.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKERINNEN

Durch den Deutschen Akademikerinnenbund wurde uns die Ausschreibung folgender Freiplätze zur Kenntnis gebracht:

1. ein Ferienfreiplatz im Werte von 2000 Francs in Frankreich. Bewerbungen mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften und Veröffentlichungen sind bis 15. Januar 1929 an Frau Prof. Altmann-Gottheiner, Mannheim, Rennershofstr. 7, zu richten;
2. ein Freiplatz im Werte von 300 £ pro Jahr für 3 Jahre (1929—1932) an dem Girton College, Cambridge. Hier sollen Forschungsarbeiten in Mathematik, Physik und Naturwissenschaften ausgeführt werden.

Bewerbungen sind baldigst einzureichen. Nähere Auskunft durch die Schriftführerin des Vereins deutscher Chemikerinnen Dr. Elisabeth Sauerborn, Köln-Klettenberg, Siebengebirgsallee 32. Die Vorsitzende.

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Braunschweig. Sitzung am 14. Dezember 1928 in der Technischen Hochschule. Vortrag Prof. Dr. O. Hahn, Berlin-Dahlem: *„Dreißig Jahre Radiumforschung"*[1]. — 74 Teilnehmer. Nachsitzung in der Hagenschenke, 22 Teilnehmer.

Württembergischer Bezirksverein. Sitzung am Freitag, den 7. Dezember, abends 8 Uhr, im Laboratorium für anorganische Chemie, Schellingstr. 26. Anwesend: 99 Mitglieder und Gäste.

Vortrag Dr. Schmidt: *„Periodisches System und neuere Atomtheorie."*

Vortr. hebt zunächst den Anteil, den die einzelnen Disziplinen der physikalischen Forschung an der Entwicklung unserer Anschauungen über den Bau der Atome haben, hervor. Der neueste Fortschritt, den die Wellenmechanik gebracht hat, besteht vorzüglich in der erweiterten Berechnungsmöglichkeit; es liegt ihr eine neue statistische Betrachtungsweise zugrunde. Im Zusammenhang mit der Wellenmechanik muß selbstverständlich die Auffassung, daß die Nebenquantenzahlen und die inneren Quantenzahlen Bahnelemente des umlaufenden Elektrons darstellen, fallen.

Auf Grund dieser neuen Anschauungen über den Aufbau der Atome kann man für das zunächst auf rein empirischem Weg aufgestellte periodische System der Elemente die notwendige theoretische Grundlage schaffen. Es erklären sich dabei ohne alle Schwierigkeit die scheinbaren Unstimmigkeiten und Widersprüche; besonders hervorzuheben ist, daß wir eine überzeugende Erklärung für die besondere Stellung der seltenen Erden gefunden haben, deren Einreihung in das periodische System früher unüberwindliche Schwierigkeiten gemacht hat.

Wenn auch eine physikalische Erklärung der Valenzbetätigung der Atome noch am allerersten Anfang steht, so lassen sich doch die Wertigkeiten der Atome mit hinreichender Sicherheit voraussagen. Die Maximalwertigkeit der Elemente gegen Sauerstoff und Wasserstoff wird nach Kossel aus dem Bestreben, die Atomhüllen auf die Zahl 8 zu ergänzen und so die Elektronenanordnung der Edelgase zu erreichen, erklärt. Für die niederen Wertigkeitsstufen gilt die Regel, daß die Elektronen nur paarweise auftreten. Der physikalische Grund hierfür ist in den magnetischen Eigenschaften des Elektrons zu suchen. In den außerordentlich seltenen Ausnahmen von dieser Regel liegen Verbindungen vor, die sämtlich abnorme magnetische Eigenschaften besitzen. Mit dieser Regel steht voraussichtlich auch das Harkinsche Gesetz im Zusammenhang, wonach die Elemente mit gerader Ordnungszahl stets häufiger als ihre Nachbarn mit ungerader Ordnungszahl sind.

An der Diskussion beteiligten sich Prof. Dr. G. Grube, Priv.-Doz. Dr. A. Simon und Dr. Th. Schmidt.

[1]) Vgl. auch Ztschr. angew. Chem. 41, 516 [1928].

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ 38.—	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ 28.—	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ 36.—	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ 66.—	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ 84.—	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 5 **2. FEBRUAR 1929 * SEITE 121—144** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

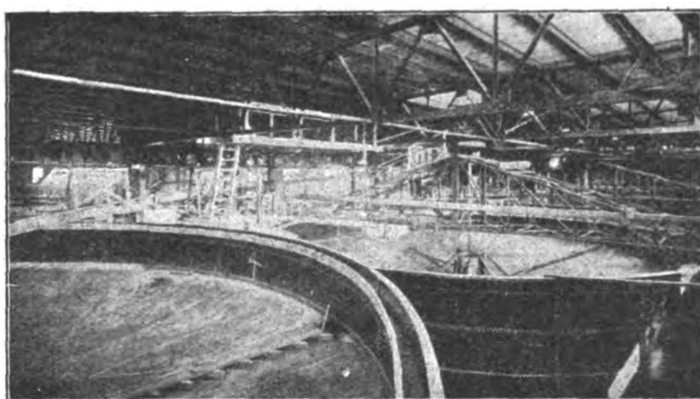
CALMON

Anhydrit-Schläuche

widerstandsfähig, für Schwefelsäure 63° Bé., für Salzsäure höchster Konzentration und andere Säuren, bestens bewährt

Asbest- und Gummiwerke Alfred Calmon A.G. Hamburg 39

ZUR HERSTELLUNG VON
ÄTZNATRON
BICHROMAT
ALUMINIUMSULFAT
U. A. M.

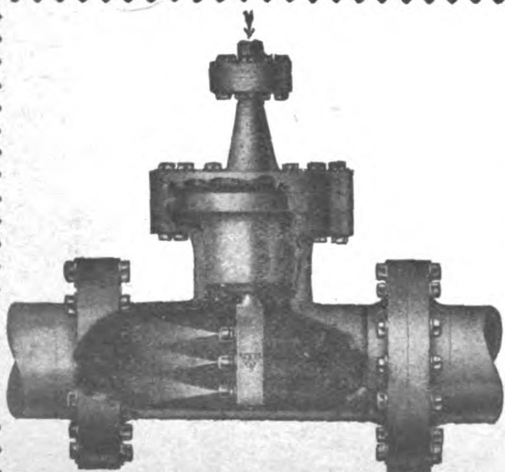


ZUR HERSTELLUNG VON
BLANCFIXE
LITHOPONE
PHOSPHORSÄURE
U. A. M.

DORR-GEGENSTROM-DEKANTATION

KOMPLETTE REAKTIONS-, AUSWASCH-, KLASSIER- UND FILTERANLAGEN
FÜR ALLE NASS-CHEMISCHEN VERFAHREN

Dorr Gesellschaft m. b. H.
Berlin W 62 Kielganstraße 1



Schlickdüse Nr. 586 (D. R. P. und Ausl.-Pat.)

mit beweglichem Einsatz (gleichzeitig Rückschlagventil) für automatische Reinigung durch Ab- u. Anstellen des Druckes.

Spezialmodell zur Sättigung überhitzten Dampfes (Temperaturregler).

Für die verschiedenen Anwendungsgebiete stehen Spezialmodelle zur Verfügung:

a) nur mittels Flüssigkeitsdruck arbeitende Düsen,
b) Kombinierte Druckluft-(Dampf-)Düsen.



Gustav Schlick, Dresden 4 N. 6



Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen durch Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Corneliusstrasse 3

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 121—144 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 2. Februar 1929, Nr. 5

Die neue Theorie Einsteins über die Verschmelzung von Gravitation und Elektrizität.

Von Prof. Dr. HANS REICHENBACH, Berlin.

(Eingeg. 22. Januar 1928.)

Inhalt: Die neue Theorie Einsteins geht auf die Weyl-Eddingtonsche Verallgemeinerung des Riemannschen Raumes zurück, welche in ihren geometrischen Grundzügen geschildert wird. Durch die Zusammenfassung von Gravitation und Elektrizität in ein einheitliches Feld wird eine physikalische Verkettung beider behauptet, die in ihren Folgen und ihrer Wirklichkeitsgeltung jedoch noch nicht zu übersehen ist.

Im Jahre 1915 hatte Einstein seine allgemeine Relativitätstheorie entwickelt; einige Jahre später fügte er noch eine Ergänzung hinzu, die der Gestalt des Weltraumes im großen, dem sogenannten kosmologischen Problem, galt und auf die Endlichkeit des Raumes führte. Damals schien es, als ob die Relativitätstheorie abgeschlossen sei; einige experimentelle Prüfungen standen damals noch aus, die inzwischen erfolgt sind — aber der große theoretische Rahmen schien vollendet. War doch gerade die innere Geschlossenheit der Theorie ihre hervorragendste Eigenschaft, und es schien fast unmöglich, ein weiteres Stockwerk diesem abgerundeten Bau noch aufzusetzen, ohne daß damit das Ganze seine Folgerichtigkeit und seine Überzeugungskraft verlöre. Und doch haben gerade die führenden Theoretiker, vor allem Einstein selbst, sich bei dem damaligen Stand nicht beruhigt.

Mit der Relativitätstheorie war eine Theorie geschaffen worden, die die Probleme von Raum und Zeit mit denen der Gravitation zusammenfaßte, so daß in ihr Raum-Zeit-Geometrie und Mechanik verschmolzen; damit war zwar etwa die eine Hälfte der Physik, nicht aber die ganze Physik erfaßt worden, denn daneben stand noch der Kreis der elektrischen Erscheinungen, die durch die Gesetzlichkeiten der Relativitätstheorie nicht begriffen werden konnten. Es gab eben zweierlei: das raum-zeitliche Feld, auch Gravitationsfeld oder metrisches Feld genannt, und das elektrische Feld; alles Reale in der Welt war als Überlagerung dieser beiden Felder zu denken, die jedoch selbst von ganz getrennter Natur waren und ihre besonderen Gesetze befolgten. Für das Gravitationsfeld hatte Einstein seine Gravitationsgleichungen entwickelt, die zusammen mit dem Bewegungsgesetz des Massenpunktes die gesamte Mechanik und Geometrie, also die Bewegung der Planeten, das Verhalten der metrischen Grundgebilde (Stäbe und Uhren), aber auch die Eigenschaften der Lichtbewegung (Lichtablenkung) bestimmten; für das elektrische Feld dagegen galten unverändert die Maxwellschen Gleichungen weiter, so daß in der Doppelheit dieser beiden Gleichungssysteme die ganze Physik enthalten war, ohne daß zwischen beiden Systemen eine innere Beziehung bestand. Die letzten Gesetze der Natur zerfielen danach in zwei getrennte Gruppen; erst durch Angabe beider Gruppen konnte das Weltgeschehen in seiner Gesamtheit charakterisiert werden.

Darin lag eben das Unbefriedigende: daß es nicht gelungen war, den Prozeß der Verschmelzung, der so Großes für die Mechanik und Geometrie geleistet hatte, auf die Elektrodynamik auszudehnen. Das Bedürfnis, alles Naturgeschehen auf ein letztes, einheitliches Weltprinzip zurückzuführen, war an eine Schranke gestoßen; hatte es bis dahin seine größten Triumphe gefeiert, indem es von Stufe zu Stufe fortschritt, so schien es nunmehr auf der letzten Stufe stehen bleiben zu müssen — Elektrizität und Gravitation standen unvermittelt nebeneinander und es schien, als ob die Welt in zwei getrennte Reiche zerspaltet, deren eines von Einstein, deren anderes von Maxwell regiert würde. Nun läßt sich zwar nicht bestreiten, daß dies ein logisch möglicher Zustand wäre; man kann nicht etwa a priori fordern, daß es ein letztes Weltgesetz gibt — aber gerade der theoretische Forscher wird nicht so leicht die Hoffnung aufgeben und wenigstens den Versuch machen, zu einem letzten Weltgesetz zu kommen. In der Tat hat dieses Problem seit etwa zehn Jahren eine Reihe von Forschern beschäftigt.

Der mathematisch geschulte Physiker hatte dabei noch ein ganz besonderes Verdachtsmoment, das auf einen Erfolg dieser Bemühungen hindeutete. Schon in der speziellen Relativitätstheorie, der älteren und einfacheren Lehre Einsteins, die das Gravitationsfeld noch nicht zu erfassen vermochte, hatte sich herausgestellt, daß die Maxwellschen Gleichungen geradezu in idealer Weise in das mathematische Gebäude der Relativitätstheorie hineinpaßten. Sie erwiesen sich nämlich als invariant gegen die Lorentztransformation, d. h. sie befolgten von sich aus die von Einstein aus dem Gedanken der Relativität der Bewegung abgeleiteten Gesetze, und das war ja gerade einer der stärksten Gründe gewesen, den Einstein für die spezielle Relativitätstheorie geltend machen konnte. Der Gedanke der Relativität zeigte sich in der durch Einbeziehung der Zeit erweiterten Form, die Einstein ihm gab, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Elektrodynamik Maxwells; nachdem es Einstein nun später gelungen war, aus dem Prinzip der Relativität der Bewegung eine Theorie der Gravitation herauszuholen, durfte man deshalb vermuten, daß auch diese Theorie mit der Maxwellschen Elektrodynamik eine tiefere Verbindung besitzen mußte. Es bestand sozusagen eine zu nahe mathematische Verwandtschaft zwischen Gravitation und Elektrizität, als daß man nicht auch auf eine echte Blutsverwandtschaft, auf gemeinsame Voreltern, hätte schließen dürfen. Dennoch konnte dieser Gedanke nur ein Programm bedeuten, noch keine wirkliche Lösung des Problems.

Der erste, der einen bemerkenswerten Vorstoß in dieser Richtung tat, war der Mathematiker Weyl. Sein Verdienst ist es vor allem, den mathematischen Apparat entwickelt zu haben, mit dem von nun ab weiter gerechnet wurde. Die allgemeine Relativitätstheorie Einsteins hatte zu ihrer Durchführung der Riemannschen Geometrie bedurft, jener von dem Mathematiker Riemann vor fast 100 Jahren entwickelten Richtung der nichteuklidischen Geometrie, die an die Gaußsche Flächentheorie anknüpft und durch ihre analytische Erfassung nichteuklidischer Begriffsbildungen für die physikalische Anwendung so besonders fruchtbar war. Man kann sagen, daß die allgemeine Lösung des Gravitationsproblems, wie Einstein sie fand, nicht möglich gewesen wäre ohne jene Vorarbeiten Riemanns; konnte Einstein doch seinen Grundgedanken von der Äquivalenz beschleunigter Bewegung mit einem Gravi-

tationsfeld erst dadurch exakten Ausdruck verleihen, daß er die Riemannsche Methode der Raummessung zugrunde legte und dadurch mathematische Begriffsbildungen fand, die er als Feldgrößen der Gravitation interpretieren durfte. Solche Überlegungen bestimmten Weyl, die Erweiterung der Relativitätstheorie dadurch zu versuchen, daß er den geometrischen Rahmen zunächst erweiterte und eine Geometrie suchte, die der Riemannschen noch an Inhaltsweite überlegen war.

Weyl bemerkte, daß die Riemannsche Geometrie eine spezielle Voraussetzung enthält: nach ihr sind zwei Maßstäbe, die in Nachbarlage verglichen gleich groß sind, stets wieder gleich groß, wenn sie auf verschiedenen Wegen an einen andern Ort transportiert und dort verglichen werden. Er fragte sich, ob ein allgemeineres Verhältnis geometrisch zu erfassen sei, bei dem die Stäbe in Abhängigkeit vom Transportweg ihre Länge ändern, und er fand ein mathematisches Verfahren, welches diesen Fall zu formulieren gestattet[1]). Damit schuf er eine Erweiterung des Riemannschen Raumtyps, deren mathematische Bedeutung außer Zweifel stand — die er nun aber zugleich für das geschilderte physikalische Problem nutzbar zu machen versuchte.

Der Gedankengang war dabei etwa so: in der Riemannschen Geometrie dienen zur Charakterisierung der Geometrie zehn Koeffizienten $g_{\mu\nu}$, die sogenannten metrischen Koeffizienten des Linienelements, und Einstein hatte sie zur Charakterisierung des Gravitationsfeldes benutzt; damit aber war der Vorrat an Bestimmungsstücken erschöpft, und es waren infolgedessen keine weiteren geometrischen Größen mehr vorhanden, die man etwa zur Charakterisierung des elektrischen Feldes hätte benutzen können. Führte man aber jene Erweiterung des Riemannschen Raumbegriffs ein, so ergaben sich mathematische Bestimmungsstücke, die die Längenänderung des transportierten Stabes zum Ausdruck brachten; damit war aber die Möglichkeit eröffnet, jene weiteren geometrischen Bestimmungsstücke zur Charakterisierung des elektrischen Feldes zu benutzen. Es war also zunächst einmal wenigstens die Möglichkeit geschaffen worden, unter den geometrischen Parametern einige für die Charakterisierung der elektrischen Fundamentalgrößen — also der elektrischen Potentiale φ_μ, deren Ableitung ja wieder die Feldstärken mißt — frei zu machen.

Die weitere Entwicklung der Theorie hätte nun etwa so aussehen müssen: man hätte einen Einfluß des elektrischen Feldes auf transportierte Maßstäbe und Uhren vermuten müssen und die vereinigte Feldtheorie von Gravitation und Elektrizität zu schaffen gehabt, in der das Gravitationsfeld $g_{\mu\nu}$ als Bestimmungsfaktor der Längen in einem Punkt, das elektrische Feld φ_μ dagegen als Bestimmungsfaktor der Längen*änderung* beim Transportweg auftritt. Aber eine derartige Theorie war nun leider aus physikalischen Gründen ganz ausgeschlossen, denn ein Einfluß des elektrischen Feldes auf transportierte Uhren[2]) war, wie nachgewiesen werden konnte, nicht vorhanden. Man hatte also einen geometrischen Rahmen, der wohl zu einer einheitlichen Feldtheorie hätte führen *können* — der aber nicht anwendbar war, weil die Natur sich nicht nach ihm richtet.

Aber die Mathematiker gaben den neuen Gedanken trotzdem nicht auf. Wenn eine direkte physikalische Deutung des Weylschen Raumes nicht möglich war, so versuchten sie nunmehr einen indirekten Weg: sie sahen in dem Weylschen Raumtyp einen mathematischen Apparat, der die Mittel zu neuen mathematischen Operationen an die Hand gab und darum wenigstens formal eine Vereinigung der elektrischen mit den Gravitationsgleichungen eröffnete. Es wurde also der eigentlich geometrische Sinn des Weylschen Ansatzes ganz aufgegeben, und der erweiterte Raumtyp nur noch sozusagen im Sinne einer Rechenmaschine benutzt, von deren innerer Gesetzlichkeit man die Lösung eines Rätsels erwartete, dessen man mit direktem anschaulichem Denken nicht Herr zu werden vermochte. Wenn auch ein solches Verfahren für den anschaulich veranlagten Denker unbefriedigend erscheint, so scheint es doch in der modernen Wissenschaft eine Daseinsberechtigung zu besitzen; es ist in der Tat schon mehrfach vorgekommen, daß die Begriffs-Maschine, die der Mensch sich geschaffen hat, sozusagen klüger wird als ihr Schöpfer, daß sie automatisch das Resultat an den Tag bringt, welches der inhaltlich denkende Mensch nicht zu erraten vermochte. Bei der Schöpfung der allgemeinen Relativitätstheorie haben bereits derartige Tendenzen mitgespielt, wie wir oben schon andeuteten; und es darf vielleicht hier bemerkt werden, daß auch die moderne Quantenmechanik ihre Erfolge wesentlich der Einführung eines glücklichen Algorythmus verdankt. Die Leistung des Forschers besteht hier eben darin, mit glücklichem Griff denjenigen Algorythmus zu finden, der die Lösung in sich trägt; es ist weniger bewußtes Denken als instinktartiger Spürsinn, der auf diesem Wege hilft — freilich ohne eine gewisse Portion Glück auch noch nicht helfen kann.

Mehrere bedeutende Forscher haben in diesem Sinne die Weylsche Mathematik zu einer physikalischen Theorie auszubauen versucht, neben Weyl vor allen Dingen der englische Astronom Eddington, der die mathematischen Grundlagen noch wesentlich erweiterte, und auch Einstein selbst. Mehrmals bereits hat Einstein eine Lösung gefunden, von deren Geltung er überzeugt war; aber immer wieder hat er sie nach einiger Zeit aufgeben müssen. Die letzte Stufe auf diesem Wege stellt nun die neue Arbeit dar, die Einstein kürzlich der Akademie vorgelegt hat.

Auch diese Arbeit ist eine solche formale Verwendung des Weylschen Raumtyps, wie wir es geschildert haben. Der ideale Fall, in welchem der Elektrizität eine ähnliche unmittelbare und anschauliche geometrische Deutung zukommt wie der Gravitation, ist also auch hier nicht erreicht worden; vielmehr sind es ganz abstrakt mathematische Überlegungen über Invarianten im Weylschen Raum und die Möglichkeiten, aus ihnen Gleichungen abzuleiten, gewesen, die Einstein leiteten. Die neue Theorie hat deshalb einen sehr formalen Charakter, und all das Gewinnende, was sich für die allgemeine Relativitätstheorie vorbringen ließ, läßt sich hier einstweilen nicht sagen. Trotzdem wollen wir versuchen, in kurzen Worten den Inhalt des neuen Ansatzes zu kennzeichnen.

Der zugrunde gelegte Raumtyp unterscheidet sich vom Weylschen Raum dadurch, daß an der Unveränderlichkeit des Maßstabs beim Transport festgehalten wird; die Verallgemeinerung des Riemannschen Raumes wird in anderer Richtung vollzogen. Es

---

[1]) Eine ausführliche Darstellung des Weylschen Raumtyps ist vom Verfasser gegeben worden in Philosophie der Raum-Zeit-Lehre, de Gruyter, Berlin 1928, Anhang. Dort findet sich auch eine erkenntnistheoretische Kritik für das Problem einer geometrischen Deutung der Elektrizität. Ebenso muß für die Darstellung der Grundlagen der Relativitätstheorie auf diese Schrift verwiesen werden.

[2]) Man denkt hier vor allem an die „Atomuhr", d. h. das rotierende Elektronensystem des Atoms, dessen etwaige Frequenzänderung in den ausgesandten Spektrallinien zum Ausdruck kommt.

ist ja das allgemeine Kennzeichen des Riemannschen Raumes, daß er in infinitesimalen Gebieten in den euklidischen Raum übergeht, ähnlich wie eine krumme Fläche in der Nah-Umgebung eines Punktes sich nahezu wie eine Ebene verhält; für den neuen Einsteinschen Raum gilt dies zwar auch noch, aber bei gleicher Ausdehnung der Punktumgebung in geringerem Genauigkeitsgrade. Anders ausgedrückt: konstruiert man in einem infinitesimalen Gebiet des Riemannschen Raumes zwei Paar paralleler Vektoren von gleicher Länge, so werden sie sich in erster Ordnung zu einem Parallelogramm schließen; in dem neuen Einsteinschen Raum dagegen tun sie es schon in erster Ordnung nicht; es entsteht hier ein „offenes" Parallelogramm. Andererseits dagegen bedeutet der neue Einsteinsche Raum einen spezielleren Fall als der Riemannsche Raum, weil in ihm Parallellinien für endliche Entfernungen existieren; es gibt also in diesem Raum so etwas wie „Richtungen". Wir möchten hier allerdings darauf verzichten, eine genauere Charakterisierung dieses mathematisch interessanten Raumtyps zu geben, weil er für den physikalischen Gehalt der Theorie belanglos ist; besitzt er doch eben nur die Bedeutung der erwähnten Rechenmaschine. Anstatt dessen sei versucht, den physikalischen Gehalt der Theorie kurz zu schildern.

Das Wichtigste ist, daß jetzt eine Gleichung an die Spitze gestellt wird, aus der sich durch Ableitungsoperationen sowohl die Gravitationsgleichungen der bisherigen Relativitätstheorie als auch die Maxwellschen Gleichungen ergeben. Das formale Ziel, beide Gleichungssysteme in einem zu verschmelzen, ist also erreicht. Man dürfte dem freilich nicht zu viel Gewicht beilegen, denn daß eine solche Verschmelzung auf formalem Wege erreichbar ist, hatte sich schon früher ergeben. Das Wichtigste ist vielmehr, daß dabei eine gewisse Verkettung beider Gleichungssysteme eintritt, derart, daß eine physikalische Abhängigkeit zwischen Elektrizität und Gravitation behauptet wird. Diese Abhängigkeit ist nur schwach; das muß auch so sein, denn nach bisheriger Experimentiergenauigkeit ist ja ein Einfluß elektrischer Ladungen auf Gravitationserscheinungen nicht bekannt. Erst feinere Experimente können diese Verkettung nachweisen — freilich ist die Theorie einstweilen noch gar nicht so weit gefördert, daß sich genau erkennen ließe, was für Effekte hier eigentlich zu erwarten sind. Natürlich wäre es von größtem Wert, wenn es gelänge, durch diese abgeänderte Theorie von Elektrizität und Mechanik der Quantenerscheinungen Herr zu werden, in denen ja offensichtlich eine neue Mechanik und eine neue Elektrodynamik vorliegt; leider läßt sich darüber noch gar nichts aussagen, und auch Einstein selbst hat noch keinerlei Vermutung, ob die Lösung des Quantenrätsels auf diesem Wege gelingen wird.

Eine weitere wichtige Leistung der neuen Theorie besteht darin, daß sie die Möglichkeit eröffnet, auch innerhalb der Mechanik noch eine gewisse Verschmelzung zu vollziehen. Bisher stehen in der relativistischen Mechanik zwei getrennte Grundgesetze: neben den Gravitationsgleichungen steht unabhängig das Postulat, daß ein bewegter Massenpunkt auf einer kürzesten Linie läuft, jene Verallgemeinerung des Galileischen Trägheitsgesetzes also, durch welche Einstein Trägheitsbewegung und Gravitationsbewegung in ein geometrisches Gesetz des nichteuklidischen Raumes zusammenfassen konnte. Schon seit längerer Zeit verfolgt Einstein das Ziel, auch dieses Gesetz als eine mathematische Folgerung aus den Feldgleichungen nachzuweisen. In der neuen Theorie scheint ihm die Möglichkeit dazu eröffnet — wie dies mathematisch durchzuführen ist, kann er vorläufig nicht angeben.

Das ist für die gegenwärtige Situation überhaupt charakteristisch: es handelt sich hier nicht um eine fertige Theorie, wie es die allgemeine Relativitätstheorie war, als die Öffentlichkeit davon erfuhr, sondern zunächst nur um einen Ansatz, dessen genauere Durchrechnung noch bevorsteht. Gewisse mathematische Eigenschaften sprechen für die Bedeutung dieses Ansatzes; aber man wird mit dem endgültigen Urteil noch zurückhalten müssen, bis sich der physikalische Gehalt der neuen Idee übersehen läßt. Das stärkste Argument, das man gegenwärtig für die neue Theorie vorbingen kann, ist, daß Einstein selbst von ihrer Bedeutung überzeugt ist; gerade Einstein hat in seinen physikalischen Theorien die Gabe des richtigen Instinkts schon so oft bewiesen, daß man einen neuen Ansatz von ihm stets ernst zu nehmen hat und bis in seine letzten Konsequenzen durchdenken muß. Das endgültige Urteil aber wird erst die Zukunft sprechen. [A. 12.]

Untersuchungen über die Rauchgasschäden der Vegetation.

Von Prof. Dr. Kurt Noack.
(In Gemeinschaft mit Dr. O. Wehner und H. Grießmeyer.)
Botanisches Institut der Universität Erlangen.

(Eingeg. 3. Januar 1929.)

Vor einiger Zeit hat der Verfasser in dieser Zeitschrift[1]) die Wirkung kleinster Schwefeldioxydmengen auf die Vegetation auf Grund eigener Versuche dargelegt. Als Ausgangspunkt diente ihm die Feststellung. daß die bekannte Giftwirkung belichteter, fluorescierender Farbstoffe, wie z. B. Eosin, in einem photooxydativen Angriff auf das Protoplasma beruht, und daß das Chlorophyll, das in der Pflanze infolge seiner adsorptiven Bindung an Eiweiß in monomolekularer Schicht[2]) lebhaft rot fluoresciert, am Ort seines natürlichen Vorkommens dieselbe Wirkung ausübt, sobald seine photochemische Energie vom normalen Akzeptor, dem Kohlendioxyd, abgelenkt wird. Alle Maßnahmen, die bei währender Belichtung eine Ausschaltung der Kohlensäure bewirken, haben auf dem Weg einer physiologischen Freilegung der photochemischen Energie des Chlorophylls Zelltod und Ausbleichen des Farbstoffs auf photooxydativem Weg unter meßbarem Sauerstoffverbrauch zur Folge. Wie Kohlensäureentzug wirkt in diesem Sinn Narkotisierung des hierfür besonders empfindlichen Assimilationsapparats oder auch Vergiftung mit kleinsten Mengen von Stoffen wie Schwefeldioxyd.

Während die Wirkung der Narkotica auf Oberflächen- d. h. Verdrängungserscheinungen zurückzuführen ist, muß der unmittelbare Angriffspunkt des Schwefeldioxyds im Eisen des Chloroplasten gesucht werden, das dort nachweisbar vorhanden ist und nach O. Warburg bei der Assimilation als Katalysator eine Rolle spielt, wie auch der Genannte die durch Cyankali und andere Stoffe bewirkbare Assimilationshemmung auf Abbindung des katalytischen Eisens zurückführt. Hierfür spricht auch die vom Verfasser[3]) festgestellte Tatsache, daß die photooxydative Wirkung des

[1]) K. Noack, Ztschr. angew. Chem. 39, 302 [1926].
[2]) K. Noack, Biochem. Ztschr. 183, 135 [1927].
[3]) K. Noack, ebenda 183, 153 [1927].

Chlorophylls und anderer fluorescierender Farbstoffe (auf Benzidin z. B.) durch kleinste Eisen(II)-salzmengen stark beschleunigt wird und diese Eisenwirkung durch Cyankali oder schweflige Säure völlig gehemmt werden kann.

Zusammen mit den obengenannten Mitarbeitern[4]) hat nun der Verfasser mit dankenswerter Unterstützung durch die Industrie und die „Notgemeinschaft" neuerdings die Frage untersucht, ob nicht auch andere für die Praxis wichtige Luftverunreinigungen, wie nitrose Gase, Salzsäure und Ammoniak, eine Vegetationsschädigung nach Art der Schwefeldioxydwirkung verursachen und ob die Beteiligung des Eisens bei dem Krankheitsprozeß genauer festgelegt werden kann.

Um den Feldbedingungen möglichst nahe zu kommen, wurde nicht nur das für Assimilationsversuche besonders günstige Wassermoos Fontinalis verwandt, sondern die Untersuchung des Assimilationsgaswechsels, wie auch die Feststellung der allgemeinen Schädigungssymptome auf wichtige Kulturpflanzen ausgedehnt, wobei zur Bestimmung des Gaswechsels nach der Methode von Willstätter verfahren wurde, jedoch mit der Abänderung, daß nicht nur abgeschnittene Blätter, sondern auch ganze Pflanzen zur Untersuchung kamen und vor allem mit Luft von normalem Kohlensäuregehalt gearbeitet wurde. Dieserhalb wurde auch die Wirkung des Schwefeldioxyds nochmals untersucht.

Da die zu untersuchenden Stoffe allgemeine Protoplasmagifte darstellen, mußte danach getrachtet werden, den Assimilationsapparat möglichst selektiv zu erfassen, was, wie bei den früheren Schwefeldioxydversuchen, dadurch leicht erreichbar war, daß der Assimilationsapparat den weitaus empfindlichsten Teil der Blattzellen darstellt und schon kleinste Giftmengen auch im Dunkeln in diesem verankert werden, ohne daß es dabei zunächst zu physiologischer Schädigung kommt. Dadurch ist es möglich, die eigentliche Untersuchung im Dunkeln vorvergifteter Pflanzen, die natürlich im Licht erfolgen muß, in völlig reiner Luft auszuführen und den Grad der Vergiftung nach Giftdosis und Einwirkungsdauer beliebig zu variieren, so daß die wirksamen Minimalkonzentrationen ungetrübt erfaßt werden können.

Ganz allgemein ergab sich, daß vor allem nitrose Gase auf den Assimilationsapparat eine Wirkung ausüben, die der des Schwefeldioxyds qualitativ und quantitativ entspricht; weniger stark wirkte Chlorwasserstoff, während Ammoniak, wie übrigens auch Kalilauge, kaum als spezifisches Assimilationsgift anzusprechen sind, da hierbei Assimilationshemmung nicht klar von einer auch im Dunkeln sich zeigenden allgemeinen Protoplasmaschädigung abgetrennt werden konnte und erst relativ hohe Dosen eine Wirkung ausübten. Außerdem zeigte sich die bemerkenswerte Tatsache, daß Vorbehandlung mit Giftmengen, die unter der zur Assimilationshemmung nötigen Minimalkonzentration lagen, umgekehrt eine starke Steigerung der Assimilationsleistung, unter Umständen bis fast auf das Dreifache, zur Folge hatte. Dies gilt gleichermaßen für Schwefeldioxyd und nitrose Gase.

Da eine zahlenmäßig genaue Giftdosierung auf einfache Weise nur bei dem im Wasser lebenden Moos Fontinalis möglich war, sei ein Versuch mit rauchender Salpetersäure an dieser Pflanze als Beispiel mitgeteilt:

Einzelne Portionen des Mooses wurden zunächst im Dunkeln während 30 Minuten mit abgestuften Mengen von rauchender Salpetersäure im Intervall von $5 \cdot 10^{-1}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$% vorbehandelt, hierauf eine Stunde gut ausgewaschen und in der folgenden halben Stunde im Licht auf ihre Assimilationsleistung geprüft. In dieser Zeit wurden von den verschiedenen Versuchsportionen folgende Mengen an Assimilations-sauerstoff abgegeben:

Vorbehandelt mit rauch. Salpetersäure in folgenden Konzentrationen (%)	Assimilationsleistung in % der Norm
$5 \cdot 10^{-1}$	0
$1 \cdot 10^{-1}$	20
$1 \cdot 10^{-2}$	26
$5 \cdot 10^{-3}$	44
$1 \cdot 10^{-3}$	60
$1 \cdot 10^{-4}$	119
$1 \cdot 10^{-5}$	200
$1 \cdot 10^{-6}$	270
$5 \cdot 10^{-7}$	100

Bei gleicher Vorbehandlung hatte schweflige Säure in Mengen von $1 \cdot 10^{-1}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$% Assimilationshemmung in abnehmendem Maß zur Folge, während die Dosis von $5 \cdot 10^{-6}$% Steigerung der Assimilation auf etwa 140% der Norm bewirkte. Wurde die Belichtung der auf diese Weise vorbehandelten Pflanzen länger ausgedehnt, so ging bei den in der Assimilation gehemmten Portionen die Assimilationsleistung immer weiter zurück, und zwar um so rascher, je höher die angewandte Lichtstärke war, während die Dunkelkontrollen noch völlig normal waren. Schließlich trat Tod und Ausbleichen bei den Versuchspflanzen ein. Bei den Portionen mit gesteigerter Assimilationsleistung hatte dagegen Fortdauer der Belichtung im Laufe der nächsten Stunden nur Absinken der Assimilation auf die Norm zur Folge, was durch eine zwischengeschaltete Verdunklungsperiode verlangsamt werden konnte.

Bei Kulturpflanzen waren die Ergebnisse grundsätzlich dieselben, jedoch zeigten sich gewisse artspezifische Unterschiede, die mindestens zum Teil auf die verschiedenen anatomischen Verhältnisse der Blätter zurückzuführen sind. Besonders empfindlich erwies sich Klee, was mit den praktischen Erfahrungen über Rauchgasschäden in Industriegegenden übereinstimmt: In Erde kultivierte Kleepflanzen wurden z. B. während 20 Minuten im Dunkeln in 6½ Liter fassenden Glasglocken mit nitrosen Gasen vorbehandelt, derart, daß die Glocken zuvor mit abgestuften Mengen von rauchender Salpetersäure beschickt worden waren, und zwar mit je einem Tropfen einer Säure von 50—20%. Nach Entfernung von überschüssigen Gasresten unter der Luftpumpe wurde die Assimilationsleistung nach einstündiger Belichtung im Luftstrom bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende:

Vorbehandelt mit 1 Tropfen rauch. Salpetersäure von %	Assimilationsleistung in % der Norm
50	20
33	65
25	100
20	120

Ähnliche Befunde wurden mit Schwefeldioxyd erhalten, wie auch bei Anwendung anderer Kulturpflanzen, die sich nur im Grad der Empfindlichkeit verschieden erwiesen. Dies zeigt folgender Vergleichsversuch, bei dem die unten genannten Pflanzen gleichmäßig 20 Minuten lang mit zehn Tropfen einer schwefligen Säure von 20% auf 6½ Liter im Dunkeln vorbehandelt worden waren. Nach einstündiger Belichtung ergab sich bei

Klee	eine	Assimilationsleistung	von	27%	der	Norm
Tabak	„	„	„	73%	„	„
Spinat	„	„	„	125%	„	„

[4]) O. Wehner, Planta 6, 543 [1928]. Die Arbeit des Herrn Grießmeyer ist noch im Gang.

Auch hier hatte längere Belichtung bei den in der Assimilation gehemmten Pflanzen Absterben und Ausbleichen zur Folge innerhalb einer Zeit, in der sich an Dunkelkontrollen keine Schädigung zeigte.

Der weiteren Frage, der einer Beteiligung des Eisens bei der Assimilation und damit der Rauchgasvergiftung, wurde von dem Gedanken aus nachgegangen, das durch die Assimilationsgifte etwa abgebundene Eisen durch neu zugeführtes zu ersetzen. In gewissem Umfang ist dies bei der Anwendung zweiwertiger Eisensalze auch gelungen; jedoch erwies sich hierbei nur eine im Dunkeln nach der Vergiftung erfolgende Behandlung als wirksam, während eine prophylactische Vorbehandlung keinen Erfolg zeigte.

Fontinalissprosse z. B. wurden 30 Minuten lang mit $5 \cdot 10^{-3}$%iger, rauchender Salpetersäure im Dunkeln vorbehandelt, ausgewaschen und weiterhin im Dunkeln 72 Stunden lang in einer 0,02%igen Ferroammoncitratlösung belassen. Eine nicht mit Eisen behandelte Kontrollportion zeigte unmittelbar nach der Säurebehandlung eine Assimilationsleistung von 49% der Norm. Nach der 72stündigen Eisenbehandlung betrug die Assimilationsleistung der Versuchsportion 51% der Norm, während eine Kontrollportion, die ebenfalls 72 Stunden, jedoch ohne Eisen, im Dunkeln belassen worden war, bei der folgenden Belichtung in ihrer Leistung auf 35% der Norm zurückging. Durch die Eisenbehandlung war also die geschwächte Assimilationsleistung auf das 1,5fache gestiegen. Ähnlich verliefen Versuche mit Tabakblättern, wenn auch die Hebung der Vergasungsschäden durch Eisen in diesem Fall geringer war, und z. B. nur das 1,15fache betrug. Versuche, intakte Pflanzen von der Wurzel aus mit Eisen zu versorgen, schlugen fehl, wie auch die Versuche mit abgeschnittenen Blättern wohl daran litten, daß der Weg des Eisens zu den Chloroplasten bei ihnen weit komplizierter ist als bei den einfach gebauten, von Eisensalz unmittelbar umspülten Fontinalisblättern. Organische Eisenverbindungen erwiesen sich wirksamer als anorganische; am besten wirkte Ferroammoncitrat, worauf mit abnehmender Wirksamkeit das Lactat, Sulfat und Bicarbonat folgten.

Daß die Hebung der geschädigten Assimilationstätigkeit nicht auf eine allgemeine Protoplasmastimulierung durch die Eisentherapie zurückzuführen ist, zeigt die Tatsache, daß die durch das Narcotikum Phenylurethan gehemmte Assimilation durch Eisennachbehandlung nicht gesteigert werden konnte und somit die Eisenwirkung nach Vergiftung mit Schwefeldioxyd usw. mit dem Charakter der Photosynthese als Eisenkatalyse verbunden sein muß. Jedoch kann noch nicht mit Sicherheit behauptet werden, daß die in der obigen Form angewandte Eisentherapie einen Ersatz des durch die Rauchgasvergiftung abgebundenen Chloroplasteneisens durch das neu zugeführte darstellt. Es ist nämlich zu beachten, daß die durch Vorvergiftung geminderte Assimilationsleistung durch die Eisentherapie nie bis auf die Norm zurückgesteigert werden konnte, sondern immer bis zu ungefähr der Größe, die sie unmittelbar nach der Vergiftung, d. h. vor der Eisenbehandlung aufwies, während die eisenfreien Kontrollen wie oben erwähnt, ihre Assimilationsleistung weiter verminderten. Somit wäre es auch denkbar, daß das künstlich zugeführte Eisen nur dazu diente, die noch nicht während der Vergiftung im Chloroplasten verankerten Giftreste abzufangen. Dadurch wird jedoch der wesentliche Punkt, der auf der gegenseitigen Einwirkung von Eisen und spezifischen Assimilationsgiften beruht, nicht betroffen.

Daß eine prophylaktische Eisenbehandlung, d. h. Eisenzufuhr vor der Vergiftung, ohne Wirkung war, erklärt sich wohl daraus, daß der physiologisch erzielbare Eisenüberschuß nur klein sein kann und somit auch schon von kleinsten Mengen der Assimilationsgifte zugleich mit dem normalen Eisenbestand erfaßt wird.

Wenn somit feststeht, daß die pflanzenschädigende Wirkung des Schwefeldioxyds und nitroser Gase eine Eisenabbindung mit der Folge einer photooxydativen Vergiftung des Protoplasmas durch das Chlorophyll darstellt, so erhebt sich die Frage, ob sich die unmittelbare Rauchgaswirkung nicht an der Zustandsänderung des Chloroplasteneisens selbst nachweisen läßt. Da anzunehmen ist, daß das Eisen in adsorbiertem oder sonstwie locker gebundenem Zustand seine katalytische Wirksamkeit entfaltet, wurde mittels der empfindlichen Rhodanidmethode von Willstätter geprüft, ob sich etwa der wasserlösliche Anteil des Eisens nach Einwirkung der spezifischen Assimilationsgifte erhöht.

Als Versuchspflanze diente Mais, der mit Cyankali, rauchender Salpetersäure und Natriumbisulfit in der Weise vorbehandelt wurde, daß zunächst keine starke Schädigung, sondern lediglich Assimilationshemmung eingetreten war. Die folgende Tabelle zeigt, daß durch diese Vorbehandlung der Anteil des wasserlöslichen Eisens tatsächlich bis auf das Vierfache erhöht wird. Die Werte beziehen sich auf je 5 g Blatt-Trockensubstanz:

Mais	Fe_2O_3 im Wasserauszug mg	Fe_2O_3 im Rückstand mg	Summe mg	Fe_2O_3 d. Wasserauszug in % v. d. Summe
Normal	2,39	32,14	34,53	6,9
Cyankali	3,1	31,22	34,32	9,3
Rauch. Salpetersäure	4,13	30,12	34,25	12.1
Natriumbisulfit.	9,51	25,01	34,52	27,8

Zur Feststellung, ob sich diese Erhöhung des Gehalts an wasserlöslichem Eisen tatsächlich auf das Eisen der Chloroplasten bezieht, wurden diese mittels der Hämatoxylinmethode mikroskopisch-chemisch untersucht. Es zeigte sich, daß die Farbreaktion des Eisens mit Hämatoxylin im Chloroplasten nach Vergiftung der Pflanze in der obigen Weise deutlich stärker ist als bei normalen Pflanzen. Dies spricht dafür, daß durch die Vergiftung eine Herauslösung des im Chloroplasten gebundenen Eisens erzielt wird, wodurch sich zugleich die Berechtigung ergibt, die obigen Analysenergebnisse mindestens zum Teil auf das Chloroplasteneisen zu beziehen.

Nach alledem besteht die Wirkung der Rauchgase auf die Vegetation unmittelbar in einer Aufhebung der katalytischen Wirksamkeit des Chloroplasteneisens. Als sekundäre Folge hiervon wird die photochemische Energie des Chlorophylls von seinem normalen Akzeptor, der Kohlensäure, im Sinn einer Photooxydation auf das Protoplasma und den Farbstoff selbst abgelenkt, derart, daß das dadurch bewirkte Absterben und Ausbleichen der Zellen ceteris paribus um so rascher eintritt, je stärker die Belichtung ist, wofür in der oben zitierten Abhandlung von O. Wehner für Kulturpflanzen Belege zu finden sind.

Aus den mitgeteilten Befunden lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Bei der Untersuchung einer Industrieluft auf ihre Schädlichkeit für die Vegetation muß beachtet werden, daß auch andere Gase als das Schwefeldioxyd in kleinsten Mengen eine diesem der Größenordnung nach gleiche Wirkung ausüben können. Neben den hier besonders untersuchten nitrosen Gasen und dem in einigem Abstand folgenden Chlorwasserstoff wäre auch der Schwefelwasser-

stoff zu nennen, dessen Nachwirkung auf den Assimilationsapparat der Verfasser nicht untersuchte, von dem jedoch durch Negelein[5]) bekannt ist, daß er in kleinsten Mengen assimilationshemmend wirkt.

Die Normierung einer Industrieluft nach ihrem Gehalt an bestimmten Stoffen, die schon oft angestrebt wurde[6]), ist kaum durchführbar. Verschiedenes Verhalten der einzelnen Kulturpflanzen und geradezu entgegengesetzte Wirkung verhältnismäßig sehr wenig unterschiedener Giftmengen stehen dem ebenso entgegen, wie vor allem die Tatsache, daß schon ganz kurz dauernde, nach Minuten zählenden Begasung zu starker, unter Umständen erst nach Tagen eintretender Schädigung führen kann und daß dabei die meteorologischen Verhältnisse, vor allem Sonnenstärke und Windrichtung während eines kleinen Zeitintervalls von ausschlaggebender Bedeutung sind. Von Seiten der Landwirtschaft könnte den Verhältnissen insofern Rechnung getragen werden, als an exponierten Stellen die Anpflanzung des besonders empfindlichen Klees vermieden wird.

Andererseits ist auch die Möglichkeit starker Assimilationssteigerung durch ganz geringe Mengen von nitrosen Gasen und schwefliger Säure beachtenswert. Es dürfte sich wohl lohnen, im geschlossenen Raum, d. h. in Gewächshauskulturen, der Möglichkeit einer Ertragssteigerung durch entsprechende Vergasung, vielleicht in Kombination mit einer Kohlensäureanreicherung, nachzugehen.

Mit dieser Betrachtung ist selbstverständlich die Wirkung der Rauchgase auf die Vegetation nicht erschöpft, da Bodenansäuerung und anderes ebenfalls zu beachten ist. Immerhin glaubt der Verfasser, daß diese Erscheinungen, ohne allerdings vernachlässigt werden zu dürfen, hinter der Wirkung der schädlichen Luftbestandteile auf den Assimilationsapparat zurücktreten, da gerade die wichtigsten Ernährungsorgane der Pflanze, die Chloroplasten, schon von solch geringen Giftmengen erfaßt werden, wie sie stöchiometrisch mit keinem anderen biologischen Faktor als mit dem Chloroplasteneisen in Zusammenhang zu bringen sind. [A. 2.]

[5]) E. Negelein, Biochem. Ztschr. **165**, 203 [1925].

[6]) Vgl. M. Bamberger und J. Nußbaum in dieser Ztschr., Heft 1 d. Jahrg., S. 22.

Ozonisation des Nopinens und Sabinens.

Von Dr. Harry Schmidt.

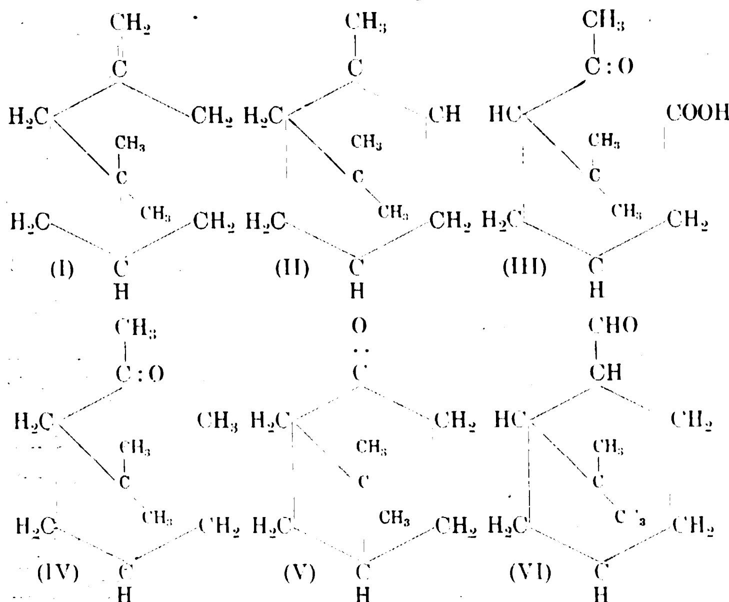
Zentrallaboratorium der Akt.-Ges. Lignose, Zerbst in Anh.

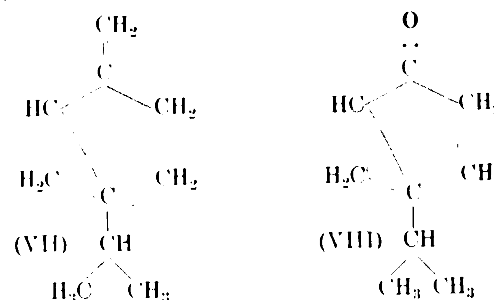
(Eingeg. 17. Dezember 1928.)

Nopinen (I) — von Wallach als β-Pinen bezeichnet — ist seit einigen Jahren ein leicht zugängliches Produkt. Im französischen Terpentinöl von Pinus maritima ist Nopinen neben α-Pinen (II) zu etwa 25% enthalten und wird hieraus nach einem Verfahren von G. Austerweil[1]), das auf einer Trennung der beiden Terpene durch ihre verschiedene Löslichkeit in verdünntem Alkohol beruht, technisch gewonnen.

Über die Ozonisation des Terpentinöls (Pinen) liegen ausführliche Arbeiten von C. Harries und Mitarbeiter vor[2]). Nach den Angaben dieser Forscher entstehen bei der Zerlegung der Pinenozonide vorwiegend Pinonsäure (III) und je nach der Art der Spaltung mehr oder weniger Pinonaldehyd (IV). Daneben wurde in geringen Mengen Nopinon (V) nachgewiesen.

Die Spaltung des Nopinenozonides führt zu ähnlichen Produkten wie beim Terpentinöl, nur bildet sich vorwiegend Nopinon. In untergeordneter Menge entstehen Pinonsäure und Pinonaldehyd und es ist anzunehmen, daß diese Stoffe aus α-Pinen, das dem Nopinen noch beigemengt sein dürfte, hervorgegangen sind. Ein Aldehyd von der Formel des Dihydromyrtenals (VI), der nach den Ergebnissen bei der Ozonisation des Camphens und Fenchens[3]) erwartet werden konnte, wurde nicht gefunden.





Wir haben im Nopinen ein gutes Ausgangsmaterial, um mit Hilfe von Ozon und Spaltung der Ozonide mit Wasserdampf auf bequeme Weise optisch aktives Nopinon herzustellen.

Ähnlich wie das Nopinen verhält sich auch das semicyclisch ungesättigte Sabinen (VII) bei der Ozonidspaltung. Es bildet sich hauptsächlich Sabinaketon (VIII).

Beschreibung der Versuche.

Ozonisation von Nopinen: Die Ozonisation einer größeren Menge Nopinen wurde liebenswürdigerweise von der Vanillin-Fabrik G. m. b. H. in Hamburg-Billbrook ausgeführt. Ich danke dieser Firma, insbesondere Herrn Dr. A. Blumann, dafür bestens.

Als Ausgangsprodukt diente ein Nopinen mit folgenden Konstanten: Sdp. 162—164°, d_{20} 0,869, α_D —17,80°. Ozonisiert wurde in alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von 0°. Das Reaktionsprodukt war nach Entfernung des Alkohols ein viscoses Öl von bläulicher

[1]) Deutsche Patentanmeldung A 43347 vom 18. 11. 1924; vgl. auch Chem.-Ztg. **50**, 5 [1926].

[2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 38 [1908]; **42**, 879 [1909]; Chem. Ztrbl. **1916**, II, 994.

[3]) W. Semmler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 248 [1909]; Roschier, Chem. Ztrbl. **1919**, I, 726.

Farbe. Um das Ozonid zu spalten, wurde es kräftig mit Wasserdampf behandelt.

Untersuchung des Wasserdampfdestillates: Die mit Dampf flüchtigen Anteile enthielten noch viel unverändertes Nopinen, das sich aber leicht durch Destillation entfernen ließ. Bei einem größeren Versuche zeigten dann die über dem Nopinen siedenden Anteile folgende Konstanten: d_{20} 0,9672, α_D +3,4°. 225 g dieses Ölgemisches wurden bei 20 mm Vakuum fraktioniert destilliert:

Temperatur Grad	Menge g	$d\frac{4}{20}$	α_D Grad	Semicarbazon aus je 2 g Öl g	Schmp. Semicarbazon nach einmaligem Umkristallisieren Grad
1. 60—75	18	0,894	—12	—	—
2. 75—90	16	0,939	+3,6	1,7	173
3. 90—105	120	0,978	+12,8	3,9	173 175
4. 105—125	31	0,981	+2	2,2	162—164
5. 125—145	34	0,993	—13,8	0,5	202

Alle Fraktionen, mit Ausnahme von 1, reduzierten Fehlingsche Lösung, und zwar am stärksten Fraktion 5.

Fraktion 3. Diese Fraktion reagierte quantitativ mit Semicarbazidmischung. Semicarbazon wurde dreimal aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert und bildete lange, glänzende Nadeln, die bei 188° schmolzen. Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton war ein farbloses, angenehm riechendes Öl mit folgenden Eigenschaften: $Sdp._{760}$ 209°, d_{20} 0,977, α_D + 18,20°.

Trichlorid: Schöne Prismen, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 148° schmolzen.

Benzalverbindung: Nadeln vom Schmp. 106°. In alkoholischer Lösung schwache Linksdrehung.

Alle diese Eigenschaften kennzeichnen das Keton als Nopinon[4]). Fraktion 5. Die Analyse dieses schwach gelben angenehm riechenden Öles stimmte annähernd auf die Formel $C_{10}H_{16}O_2$. Mit Semicarbazidmischung reagierte das Öl sehr langsam, und erst nach mehrtägigem Stehen trat eine geringe Kristallabscheidung ein. Das Semicarbazon schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 210—212°.

4,465 mg Sbst.: 8,410 mg CO_2; 2,990 mg H_2O. — 3,970 mg Sbst.: 1,02 ccm N_2 (766 mm, 19°).

$C_{12}H_{22}N_6O_2$. Ber.: C 51,06; H 7,80; N 29,79.
Gef.: C 51,38; H 7,44; N 29,63.

Die Analysenwerte stimmen auf das Disemicarbazon des Pinonaldehyds. Harries[5]) gibt für Pinonaldehyd eine Drehung von +15° an. Worauf der Unterschied der Drehung von dem aus Nopinenozonid gewonnenen Pinonaldehyd (α_D —13,8°) beruht, ist nicht klar ersichtlich. Möglicherweise liegen stereoisomere Pinonaldehyde vor, oder das von Harries verwandte Terpentinöl war kein französisches Öl, da es nur eine Drehung von 0° 30′ zeigte.

[4]) Vgl. Wallach, Terpene u. Campher, 2. Aufl., S. 247 und 248.

[5]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 879 [1909] u. Chem. Ztrbl. 1916, II, 994.

Oxydation des Pinonaldehyds zur Pinonsäure: 5 g Öl von Fraktion 5 wurden mit 3%iger Permanganatlösung so lange unter öfterem Schütteln behandelt, bis die rote Farbe bestehen blieb. Das Oxydationsprodukt war ein dickflüssiges Öl (d_{20} 1,095), das leicht ein in Methylalkohol schwer lösliches und in schönen, kleinen Nadeln kristallisierendes Semicarbazon bildete. Schmp. 204—206°.

4,390 mg Sbst.: 8,800 mg CO_2; 3,140 mg H_2O. — 4,440 mg Sbst.: 0,664 ccm N_2 (758 mm, 21°).

$C_{11}H_{19}O_3N_3$. Ber.: C 54,77; H 7,88; N 17,4.
Gef.: C 54,67; H 8,00; N 17,32.

Untersuchung des Wasserdampf-Destillationsrückstandes: Der wässerige Kolbenrückstand wurde filtriert, und das milchig trübe Destillat mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Ich erhielt ein gelbes Öl, das mit Natronlauge in einen neutralen und einen sauren Anteil zerlegt wurde. Der saure Teil war Pinonsäure und bildete sofort ein gut kristallisierendes Semicarbazon vom Schmp. 204°.

4,655 mg Sbst.: 9,330 mg CO_2; 3,310 mg H_2O. — 4,490 mg Sbst.: 0,674 mg N_2 (758 mm, 22°).

$C_{11}H_{19}O_3N_3$. Ber.: C 54,77; H 7,88; N 17,4.
Gef.: C 54,66; H 7,95; N 17,33.

Ozonisation des Sabinens: Das Ausgangsmaterial zeigte: Sdp. 162—164°, d_{20} 0,940, α_D +63°. Ozonisationsprodukt wurde mit Wasserdampf zerlegt, und das flüchtige Öl fraktioniert destilliert. Die über 190° siedenden Anteile reagierten sofort mit Semicarbazidmischung. Schmp. des Semicarbazons nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol 141°. Das aus dem Semicarbazon mit Oxalsäure regenerierte Keton war ein farbloses, gegen verdünnte kalte Permanganatlösung beständiges Öl mit folgenden Konstanten: Sdp. 217—219°, d_{20} 0,957, α_D —23°. Diese Eigenschaften kennzeichnen das Öl als Sabina-keton[6]).

Nachtrag:

Während der Drucklegung dieser Arbeit erhielt ich Kenntnis von einer am 26. 11. 1928 in den Comptes Rendus, 187, 984, erschienenen Arbeit: Sur l'ozonide du nopinène de M. M. Georges Brus et G. Peyresblaques. Die französischen Forscher erhielten bei der Spaltung des Nopinenozonides vorwiegend Nopinon. [231.]

[6]) Vgl. Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 496.

Das Chemiestudium im Sommersemester 1928 nach der amtlichen Statistik.

Von Dr. F. Scharf, Berlin.

(Eingeg. 7. Dezember 1928.)

Eine in berufskundlicher Beziehung höchst wichtige Arbeit ist soeben erschienen, nämlich die „Deutsche Hochschulstatistik", Sommerhalbjahr 1928, zu der erfreulicherweise die bis dahin nur für Preußen bearbeitete Hochschulstatistik erweitert worden ist. Die Bearbeitung, die sich eng an die Gliederung der bisherigen „Preußischen Hochschulstatistik" anlehnt, ist der Preußischen Hochschulverwaltung übertragen worden. Die im Vorwort ausgesprochene Absicht, das Werk jeweilig nach Ablauf jedes Semesters erscheinen zu lassen, ist das erstemal zwar noch nicht voll erreicht, immerhin muß aber in Anbetracht der sicherlich großen Anfangsschwierigkeiten, das gewaltige Zahlenmaterial in seiner reichen Gliederung hereinzubekommen, der Ausgabetermin (9. November) als sehr frühzeitig anerkannt werden.

Die nachstehenden Tabellen zeigen, wie sich die Besuchsziffern der Universitäten und Technischen Hochschulen insgesamt und in ihrer Verteilung auf die wich-

tigsten Gruppen von Studienfächern entwickelt haben. Die Gesamtzahl aller Studierenden hat bis zum letztvergangenen Semester beträchtlich zugenommen, indem mehr oder weniger geringfügige Abnahmen bei einzelnen Studienfächern durch erhebliche Zunahmen bei anderen Fächern mehr als ausgeglichen wurden (Tabelle 1 u. 2).

Wenden wir uns nach diesem Gesamtüberblick, der kaum einer Erläuterung bedarf, der Chemie im besonderen zu, so finden wir die Feststellung der Statistik des Vereins deutscher Chemiker[1]) bestätigt, daß nämlich nach der gewaltigen Steigerung auf fast das Zweieinhalbfache der Vorkriegszeit, die die Zahl der Chemiestudierenden bis zum Jahre 1925 erfahren hat, der Andrang zum Chemiestudium erheblich nachgelassen hat, wenn auch die Besuchsziffern der chemischen Hochschulinstitute immer noch sehr weit über der Norm liegen.

Tabelle 1. Die Studierenden nach Gruppen von Studienfächern.

Studienfächer	S.-S. 1911 m.	S.-S. 1911 w.	S.-S. 1911 zus.	S.-S. 1925 m.	S.-S. 1925 w.	S.-S. 1925 zus.	S.-S. 1926 m.	S.-S. 1926 w.	S.-S. 1926 zus.	S.-S. 1927 m.	S.-S. 1927 w.	S.-S. 1927 zus.	S.-S. 1928 m.	S.-S. 1928 w.	S.-S. 1928 zus.
A. Universitäten:															
Evangelische Theologie	2 723	5	2 728	1 760	51	1 811	1 877	69	1 946	2 528	82	2 610	3 328	139	3 467
Katholische Theologie	1 811	—	1 811	1 735	1	1 736	1 758	2	1 760	1 790	1	1 791	1 883	2	1 885
Rechts- u. Staatswissenschaft	10 661	44	10 705	15 939	460	16 399	17 277	449	17 726	19 909	609	20 518	22 200	782	22 982
Allgemeine Medizin	11 076	513	11 589	6 533	1225	7 758	6 964	1294	8 258	8 122	1541	9 663	10 001	1 934	11 935
Zahnheilkunde	1 024	43	1 067	843	210	1 053	1 357	228	1 585	1 972	289	2 261	2 831	443	3 274
Philologie und Geschichte	11 967	1175	13 142	4 885	2061	6 946	6 247	2693	8 940	7 505	3510	11 015	8 905	4 332	13 237
Mathematik u. Naturwissensch.	5 937	383	6 320	3 233	771	4 004	4 641	1193	5 834	6 013	1545	7 558	7 579	2 110	9 689
Chemie	1 484	40	1 524	3 387	306	3 693	2 872	276	3 148	2 618	309	2 927	2 385	294	2 679
Kameralia u. Landwirtschaft	2 534	74	2 608	10 628	826	11 454	9 043	782	9 825	8 043	730	8 773	7 140	735	7 875
Pharmazie	947	7	954	1 195	310	1 505	854	279	1 133	558	199	757	543	199	742
Gesamtzahl der Studierenden	*52 654*	*2464*	*55 118*	*52 866*	*6779*	*59 645*	*55 909*	*7805*	*63 714*	*62 683*	*9582*	*72 265*	*71 270*	*12 052*	*83 322*
Auf 1911 gleich 100 bezogen			100,00			108,21			117,29			131,11			151,17
B. Technische Hochschulen:															
Allgemeine Wissenschaften	464	20	484	1 465	188	1 653	1 731	209	1 940	1 896	194	2 090	2 306	266	2 572
Architektur	1 976	9	1 985	1 282	33	1 315	1 489	44	1 533	1 520	42	1 562	1 726	55	1 781
Bauingenieurwesen	2 750	1	2 751	1 805	5	1 810	1 906	4	1 910	2 025	2	2 027	2 661	5	2 666
Maschineningenieurwesen	2 917	1	2 918	6 902	4	6 906	7 046	3	7 049	6 605	6	6 611	6 226	6	6 232
Elektrotechnik	360	—	360	4 161	6	4 167	4 216	8	4 224	4 006	9	4 015	3 793	9	3 802
Schiffbau	240	—	240	179	—	179	249	—	249	169	—	169	164	—	164
Chemie	1 606	19	1 625	2 290	125	2 415	2 024	84	2 108	1 751	75	1 826	1 524	77	1 601
Hüttenk., Bergb., Markscheiderei				1 343	1	1 344	1 290	—	1 290	1 208	—	1 208	812	—	812
Pharmazie	83	1	84	175	25	200	146	28	174	108	34	142	94	28	122
Landwirtsch. u. Forstwissensch.	212	—	212	250	8	258	209	4	213	188	5	193	164	2	166
Gesamtzahl der Studierenden	*10 654*	*51*	*10 705*	*19 852*	*395*	*20 247*	*20 306*	*384*	*20 690*	*19 591*	*386*	*19 977*	*19 579*	*466*	*20 045*
			100,00			189,14			193,27			186,61			187,25

Setzt man das Sommersemester 1911 gleich 100, so erhält man für die Sommersemester 1925 und 1928 folgende Indexziffern:

Universitäten insgesamt:

	S.-S. 1925	S.-S. 1928
	108,21	151,17

Universitäten im einzelnen:

	S.-S. 1925	S.-S. 1928
Evangelische Theologie	66,39	127,09
Rechts- und Staatswissenschaft	153,19	214,68
Allgemeine Medizin	66,94	102,99
Zahnheilkunde	98,69	306,84
Philologie und Geschichte	52,85	100,72
Mathematik und Naturwissenschaft	63,35	153,31
Chemie	**242,32**	**175,79**
Kameralia und Landwirtschaft	439,19	301,96
Pharmazie	157,76	77,78

Technische Hochschulen insgesamt:

	S.-S. 1925	S.-S. 1928
	189,14	187,25

Technische Hochschulen im einzelnen:

	S.-S. 1925	S.-S. 1928
Allgemeine Wissenschaften	341,58	531,40
Architektur	66,24	89,72
Bauingenieurwesen	65,79	96,91
Maschineningenieurwesen	236,67	213,57
Elektrotechnik	1157,50	1056,11
Schiffbau	74,58	68,33
Chemie und Hüttenkunde	**224,96**	**149,43**
Pharmazie	231,10	145,24
Landwirtschaft und Forstwissenschaft	121,70	78,30

Tabelle 2 zeigt, in welcher Weise sich die Chemiestudierenden auf die einzelnen Universitäten und Technischen Hochschulen verteilen. Auf den 23 Universitäten sind 62,6%, auf den 10 Technischen Hochschulen 37,4% aller Chemiestudierenden immatrikuliert. Auf die 16 preußischen Hochschulen entfallen 43,8%, auf die 17 außerpreußischen Hochschulen 56,2% aller Chemiestudierenden. Von den Chemie studierenden Damen entfallen 79,2% auf die Universitäten und nur 20,8% auf Technische Hochschulen, 48,5% auf preußische und 51,5% auf außerpreußische Hochschulen. Die Ausländer (männlichen Geschlechts) bevorzugen, in Übereinstimmung mit der Statistik des Vereins deutscher Chemiker, die Technischen Hochschulen (56,3% gegen nur 43,7% an Universitäten). 47% aller Ausländer entfallen auf preußische, 53% auf außerpreußische Hochschulen.

341 männliche und 90 weibliche Chemiestudierende haben auf den Zählkarten, die die Unterlagen für die amtliche Statistik bilden, als Berufsziel „Lehrer an höheren Schulen" angegeben. Da uns in erster Linie solche Chemiestudierende interessieren, deren künftiger Beruf der des Chemikers ist, sind in den letzten zwei Spalten der Tabelle 2 die Studierenden mit dem Berufsziel „Lehrer an höheren Schulen" in ihrer Verteilung auf die einzelnen Hochschulen aufgeführt. 94,7% dieser Gruppe entfallen auf die Universitäten.

[1]) Ztschr. angew. Chem. 41, 599 [1928].

Tabelle 2. Zahl der Chemiestudierenden.

	insges.	davon weibl.	davon Ausländer ges.	davon Ausländer weibl.	Von d. Reichsangehörigen geben als Berufsziel an: Lehrer an höheren Schulen m.	w.
Universitäten	2679	294	237	29	322	86
Techn. Hochschulen	1601	77	276	8	19	4
Universitäten:						
Berlin	420	60	80	15	49	14
Bonn	133	16	5	—	9	5
Breslau	51	6	6	1	8	2
Frankfurt	168	9	10	—	7	3
Göttingen	129	14	8	2	22	4
Greifswald	35	4	3	—	4	2
Halle	52	8	1	—	6	2
Kiel	66	8	6	—	7	4
Köln	79	4	2	—	12	3
Königsberg	51	7	4	—	10	5
Marburg	86	12	3	—	11	6
Münster	57	5	2	–	7	1
Preußen	1327	153	130	18	152	51
Erlangen	80	6	5	1	3	—
München	297	27	30	—	8	2
Würzburg	86	9	4	—	6	1
Bayern	463	42	39	1	17	3
Sachsen (Leipzig)	254	17	31	4	39	1
Württemberg (Tübingen)	50	6	2	—	11	2
Freiburg	139	19	8	—	19	12
Heidelberg	168	25	12	1	24	11
Baden	307	44	20	1	43	23
Thüringen (Jena)	93	16	4	3	12	2
Hessen (Gießen)	66	2	1	–	18	1
Hamburg	76	7	6	1	24	2
Mecklenburg (Rostock)	43	7	4	1	6	1
außerpreußische Länder	1352	141	107	11	170	35
Techn. Hochschulen:						
Aachen	55	1	7	—	7	—
Berlin	293	16	83	1	1	1
Breslau	75	6	14	2	2	—
Hannover	126	4	7	1	1	2
Preußen	549	27	111	4	11	3
Bayern (München)	294	7	50	1	—	—
Sachsen (Dresden)	200	13	35	—	—	—
Württemberg (Stuttgart)	198	12	28	2	7	—
Baden (Karlsruhe)	114	6	21	—	—	1
Hessen (Darmstadt)	131	8	21	1	—	—
Braunschweig	115	4	10	—	1	—
außerpreußische Länder	1052	50	165	4	8	1

Von größter Wichtigkeit für die Beantwortung der heute im Vordergrund des Interesses stehenden Frage, ob der Andrang zum Chemiestudium weiterhin ab- oder wieder zunimmt, ist die Tabelle 3. Vergleicht man das erste Semester mit dem dritten und das zweite mit dem vierten, so erkennt man, daß im letzten Jahre bereits wieder eine Zunahme des Neuzugangs an Chemiestudierenden eingetreten, die Abnahme, die an manchen Hochschulinstituten beunruhigende Ausmaße angenommen hatte, also mindestens zum Stillstand gekommen ist. Die Gesamtzahl der im ersten und zweiten Semester stehenden Chemiestudierenden beläuft sich auf 742, darunter 109 Damen. Gegenüber dem dritten plus vierten Semester ergibt sich eine Zunahme um 151, darunter 43 Damen. Zieht man von der Gesamtsumme von 742 Anfängern die 97 Ausländer ab, so verbleiben 645 reichsangehörige Anfänger, eine Zahl, die ganz gewiß mehr als ausreichend ist, um den erforderlichen Nachwuchs an Chemikern sicherzustellen, auch wenn man von der noch immer großen Zahl stellungsloser Chemiker absieht und mit einem weiteren Eindringen des Chemikers in ihm bisher mehr oder weniger verschlossene Industriezweige rechnet. Die Zahl der Anfänger würde es auch gestatten, durch strenges Sieben ein Viertel bis ein Drittel als ungeeignet bereits in den Anfangssemestern zu entfernen, ohne deshalb einen Mangel an jungen Berufsanwärtern befürchten zu müssen.

Die Tabelle 4 zeigt die Verteilung der Anfänger (1. + 2. und 3. + 4. Studiensemester) auf die einzelnen Hochschulen; sie ist sehr ungleich, da der Anteil der Anfänger im 1. + 2. Semester bzw. 3. + 4. Semester an der Gesamtzahl der Chemiestudierenden der betreffenden Hochschule zwischen 7,8% (Braunschweig) und 36,0% (Freiburg) bzw. zwischen 3,8% (Halle) und 25,5% (Königsberg) schwankt. Tabelle 4 zeigt noch deutlicher als Tabelle 3 die im vorigen Absatz schon erörterte neuerliche Zunahme der Chemiestudierenden.

Noch nach anderer Richtung ist Tabelle 3 aufschlußreich. Die Studiendauer, also die Ausbildungszeit, ist für den Chemiker wesentlich länger als für alle anderen akademischen Berufe. Im neunten und höheren Semestern befinden sich 40,5% aller Chemiestudierenden an den Universitäten, während von der Gesamtzahl aller Universitätsstudierenden nur 12% mehr als acht Studiensemester aufweisen. Das gleiche ergibt sich auch bei einem Vergleich der Studiensemester der einzelnen Berufsgruppen an den Technischen Hochschulen. Hier weisen insgesamt 20,5% aller Studierenden mehr als acht Semester auf, während für die Chemiestudierenden die gleiche Gruppe sogar mit 44,9% vertreten ist. Beim Studium der Medizin, das ja sonst immer als das längste gilt, ist diese Gruppe nur mit 15,3% aller Medizinstudierenden vertreten. Allerdings

Tabelle 3. Gliederung nach dem Studienalter:

	Universitäten: Gesamtzahl d. Studierenden aller Fächer: darunt. Ausländer	Zahl	in %	Universitäten: Chemiker m.	w.	m. u. w. in %	darunter Ausländer m.	w.	Technische Hochschulen: Gesamtzahl d. Studierenden aller Fächer: darunt. Ausländer	Zahl	in %	Technische Hochschulen: Chemiker m.	w.	m. u. w. in %	darunter Ausländer m.	w.
1. Semester	561	19 843	23,8	308	75	14,3	13	2	96	1 660	8,3	156	11	10,4	14	—
2. „	568	4 437	5,3	98	16	4,3	35	3	309	3 059	15,3	71	7	4,9	30	—
3. „	384	14 921	17,9	240	37	10,3	8	2	68	1 206	6,0	129	10	8,7	14	—
4. „	424	4 633	5,6	80	13	3,5	20	3	246	2 939	14,7	76	6	5,1	27	3
5. „	325	12 278	14,8	216	30	9,2	13	2	71	1 078	5,4	105	3	6,7	14	1
6. „	412	4 265	5,1	77	8	3,2	15	3	209	2 592	12,9	77	5	5,1	24	2
7. „	312	9 204	11,0	239	26	9,9	13	3	101	1 019	5,1	127	9	8,5	10	—
8. „	264	3 278	3,9	107	9	4,3	18	1	217	2 334	11,6	81	4	5,3	21	—
9. „	210	4 524	5,4	272	37	11,5	15	3	104	946	4,7	157	7	10,2	16	—
10. „	235	1 565	1,9	84	9	3,5	16	3	187	1 250	6,2	104	4	6,7	32	1
11. „	147	1 728	2,1	267	12	10,4	18	1	81	720	3,6	183	6	11,8	25	—
12. und höheres Semester	191	2 137	2,6	383	22	15,1	22	3	149	1 208	6,0	255	5	16,2	41	1
unbekannt	44	509	0,6	14	—	0,5	2	—	6	34	0,2	3	—	0,2	—	—
insgesamt	4077	83 322	100,0	2385	294	100,0	208	29	1844	20 045	100,0	1524	77	99,8	268	8

Tabelle 4. Verteilung der Anfänger (1. + 2. und 3. + 4. Studiensemester) auf die einzelnen Hochschulen.

	1. und 2. Studiensemester				3. und 4. Studiensemester			
	Reichsangehörige m.	Reichsangehörige w.	Reichsausl.	Zus. in % d. Gesamtz. d. Chem.stud.d. betr. Hchsch.	Reichsangehörige m.	Reichsangehörige w.	Reichsausl.	Zus. in % d. Gesamtz. d. Chem.stud.d. betr. Hchsch.
Universitäten								
Berlin	52	17	20	21,2	39	7	7	12,6
Bonn	16	3	1	15,0	16	5	—	15,8
Breslau	8	1	2	21,6	6	1	2	17,7
Frankfurt	18	3	4	14,9	20	2	—	13,1
Göttingen	23	5	1	22,5	12	—	1	10,1
Greifswald	5	1	1	20,0	5	—	—	14,3
Halle	6	3	—	17,3	2	—	—	3,8
Kiel	6	2	—	12,5	7	1	—	12,1
Köln	13	3	1	19,1	10	—	—	12,7
Königsberg	12	1	—	25,5	7	4	2	25,5
Marburg	17	5	1	26,7	9	2	—	12,8
Münster	5	1	1	12,3	6	1	1	14,0
Preußen	*181*	*45*	*32*	*19,4*	*133*	*23*	*13*	*12,7*
Erlangen	8	—	—	9,8	4	—	1	6,2
München	37	3	5	15,2	31	4	4	13,1
Würzburg	8	1	—	10,5	7	2	—	10,5
Leipzig	20	1	6	10,6	24	2	5	12,2
Tübingen	9	3	—	24,0	6	2	—	16,0
Freiburg	35	11	4	36,0	22	3	3	20,1
Heidelberg	25	10	4	23,2	20	4	3	16,0
Jena	14	6	1	22,6	17	3	—	21,5
Gießen	7	—	—	10,6	7	—	1	12,1
Hamburg	13	3	1	22,4	11	—	3	18,4
Rostock	2	2	—	9,3	3	2	—	11,6
außerpreuß. Länder.	*178*	*10*	*21*	*17,7*	*152*	*22*	*20*	*14,2*
Universitäten gesamt:	*359*	*85*	*53*	*18,6*	*285*	*45*	*33*	*13,5*
Technische Hochschulen								
Aachen	11	—	1	21,8	3	1	1	9,1
Berlin	30	5	19	18,4	39	2	22	21,5
Breslau	7	—	3	13,3	4	1	2	9,3
Hannover	12	1	2	11,9	12	—	—	9,5
Preußen	*60*	*6*	*25*	*16,6*	*58*	*4*	*25*	*15,8*
München	44	2	6	17,7	65	5	—	23,8
Dresden	20	2	2	12,0	20	1	2	11,5
Stuttgart	26	5	2	16,7	15	—	5	10,1
Karlsruhe	7	1	4	10,5	10	1	1	10,5
Darmstadt	18	1	5	18,3	13	—	4	13,0
Braunschweig	8	1	—	7,8	9	—	2	9,5
außerpreuß. Länder.	*123*	*12*	*19*	*14,6*	*132*	*7*	*14*	*14,5*
Techn. Hochsch. gesamt:	*183*	*18*	*44*	*15,3*	*190*	*11*	*39*	*15,0*
Univer. u. Techn. Hochsch. zusammen:	*542*	*103*	*97*	*17,3*	*475*	*56*	*72*	*14,1*

darf nicht verschwiegen werden, daß bei steigendem Andrang, wie ihn das Medizinstudium seit 1925 (vgl. Tabelle 1) aufweist, sich der prozentuale Anteil der einzelnen Semestergruppen gegenüber der Norm in Richtung der jüngeren Semestergruppen verschiebt, während bei abnehmendem Andrang, wie er für das Chemiestudium gilt, das Gegenteil der Fall ist. Daß aber auch bei voller Berücksichtigung dieser Verschiebung das betreffs der Dauer des Chemiestudiums Gesagte zutrifft, ergibt sich schon daraus, daß 15,1% aller Chemiestudierenden der Universitäten und 16,2% derjenigen der Technischen Hochschulen ein Studienalter von zwölf und mehr Semestern aufweisen, während dies nur für 2,6% sämtlicher Universitätsstudierenden und für 6% aller Technischen Hochschulstudierenden zutrifft. Bei den Medizinstudierenden stehen sogar nur 2,3% im zwölften oder höheren Semestern.

Dasselbe wird auch durch die Tabelle 5 (Gliederung nach dem Lebensalter) bewiesen. Wenn 25,1%, also mehr als ein Viertel aller Chemiestudierenden über 25 Jahre alt und ein sehr reichliches Drittel über 24 Jahre alt ist, ergibt sich der unabweisliche Schluß, daß das „Triennium" für den Chemiker schon längst nur noch auf dem Papier steht. Wäre die Beendigung des Chemiestudiums nach sechs Semestern möglich, wie es Uneingeweihte dem „Remme, Die Hochschulen Deutschlands" (1926) entnehmen müssen, so könnten nicht 61,7%, also fast zwei Drittel aller Chemiestudierenden über 22 Jahre alt sein. Die Medizinstudierenden sind durchschnittlich wesentlich jünger. Noch nicht ein Neuntel von ihnen ist über 25 Jahre alt und nur 39,6% über 22 Jahre. Um auch noch von vornherein einen naheliegenden Einwand wegzuräumen, sei auf Tabelle 6 verwiesen, aus der hervorgeht, daß das Werkstudententum für den Chemiestudierenden keine größere Rolle spielt als für die Studierenden anderer Fächer und keinesfalls den Durchschnitt der Studierdauer irgendwie nennenswert verändert. Diejenigen, die ihr Studium längere Zeit durch Berufsarbeit unterbrechen, werden in Tabelle 7 bei den Universitäten unter Nr. 4 „schon im Beruf stehend" erfaßt. Ihre Zahl fällt, wie ersichtlich ist (0,7%), überhaupt nicht ins Gewicht.

Die folgende Tabelle 7 dürfte wenig Beweiskraft besitzen. Immerhin ist sie für die Kenntnis dessen, was dem einzelnen Studierenden als praktisches Berufsziel vorschwebt, von Interesse. Hier möchte man dem Bearbeiter der Statistik eine recht weitgehende Unterteilung nach dem Studienalter empfehlen. Unsere Stu-

Tabelle 5. Gliederung der Reichsangehörigen nach dem Lebensalter.

	Universitäten*)					Technische Hochschulen**)				
	Gesamtzahl der Studierenden aller Fächer		Chemiker			Gesamtzahl der Studierenden aller Fächer		Chemiker		
	Zahl	in %	m.	w.	m.u.w. i. %	Zahl	in %	m.	w.	m.u.w. i. %
unter 18 Jahre	829	1,1	9	—	0,4	39	0,2	9	—	0,7
18 bis 19 Jahre alt	5 603	7,2	120	4	5,2	435	2,7	46	2	4,0
19 „ 20 „ „	11 368	14,6	196	37	9,8	1 562	9,6	88	8	7,9
20 „ 21 „ „	12 720	16,4	222	49	11,4	2 346	14,4	113	8	10,0
21 „ 22 „ „	11 652	15,0	232	35	11,2	2 665	16,4	126	8	11,0
22 „ 23 „ „	9 142	11,7	261	31	12,3	2 650	16,3	163	11	14,3
23 „ 24 „ „	7 009	9,0	253	24	11,6	2 176	1 ,4	159	4	13,4
24 „ 25 „ „	4 979	6,4	277	24	12,7	1 632	10,0	133	7	11,5
25 „ 30 „ „	10 220	13,1	455	44	21,0	2 326	14,3	259	10	22,1
30 und mehr Jahre alt	3 873	5,0	83	14	4,1	389	2,4	54	4	4,8
unbekannt	410	0,5	6	1	0,3	71	0,4	3	—	0,2
Reichsangehörige zus.	*77 805*	*100,0*	2114	263	100,0	*16 291*	*100,1*	*1153*	*62*	*99,9*

*) Ohne Gießen. **) Ohne Darmstadt.

Tabelle 6. Beschäftigung der Chemiestudierenden gegen Entgelt (Werkstudententum).

	Universitäten (Werkstudenten)				Gesamtheit aller Studienfächer		Technische Hochschulen				Gesamtheit aller Studienfächer	
	a) im Semester		b) in den letzten Ferien[1])				a) im Semester		b) in den letzten Ferien[1])			
	m.	w.	m.	w.		in %	m.	w.	m.	w.		in %
Lehrtätigkeit	58	12	33 (23)	9 (5)	3438	58,3	25	2	22 (13)	1	404	33,9
Bürotätigkeit	8	—	18 (4)	1	599	10,1	9	—	9 (3)	—	149	12,5
Tätigkeit in Handel, Industrie und Versicherungswesen, Verkehr, Bankwesen	60	2	83 (30)	4 (1)	750	12,7	23	1	45 (13)	1	287	24,0
Arbeiter jeder Art	5	—	31 (2)	—	189	3,2	8	—	29 (7)	—	148	12,9
Sonstige Beschäftigungsarten	39	2	66 (25)	3	926	15,7	20	2	22 (7)	1	205	17,2
überhaupt	*170*	*16*	*231* (34)	*17* (6)	*5902*	*100,0*	*85*	*5*	*127* (43)	*3*	*1193*	*100,0*
darunter im erstrebten Beruf	82	6	100	7	2554	43,3	44	2	58	2	556	46,6

[1]) Die in Klammern gesetzten Zahlen geben die Studierenden mit der gleichen Beschäftigungsart im Semester an und sind in den davorstehenden Hauptzahlen enthalten.

dierenden werden sich in den ersten Semestern in der Regel noch keine feste Meinung über ihr Berufsziel gebildet haben. Der Beantwortung dieser Frage auf der Zählkarte ist also höchstens bei den älteren Studierenden (nach Verbands- oder Diplomvorexamen) ein Wert beizumessen. Beachtung verdienen in der vorliegenden Zusammenstellung die bereits in Tabelle 2 weiter gegliederten „Lehrer an höheren Schulen" sowie diejenigen, die als künftigen Beruf den eines selbständigen Industriechemikers angegeben haben. Diese Gruppe dürfte sich aus Söhnen und Töchtern von Fabrikbesitzern rekrutieren. Von ganz erheblichem Werte wäre es dagegen, wenn die Frage nach dem Berufsziel allen vorgelegt würde, die die Hochschulen verlassen, also im Begriffe sind, in einen Beruf einzutreten. Es dürfte doch nicht schwierig sein, die Ausgabe des Abgangszeugnisses, des Dr.- oder Dipl.-Ing.-Diploms, von der Ausfüllung einer solchen Zählkarte abhängig zu machen. Wenn dann neben anderen wichtigen Fragen noch die Frage zugefügt würde, ob der Eintritt in den Beruf bereits in sicherer Aussicht steht, so würde das gleichzeitig ein Gradmesser für die Aussichten und den Bedarf in der betreffenden Berufsart sein. Der praktische Wert der ganzen Hochschulstatistik würde durch eine solche Erhebung über die unmittelbaren Berufsanwärter erheblich gesteigert werden.

Tabelle 8 zeigt, wie sich der Anteil der Abiturienten der drei Schulgattungen im Laufe der Jahre verschoben hat. Ganz allgemein nimmt der Anteil der Realgymnasialabiturienten und in noch beschleunigterem Tempo der Anteil der Oberrealschulabiturienten zu. Bei den technischen Fächern haben die Absolventen der beiden Realanstalten bereits die des Gymnasiums erheblich überflügelt. In noch höherem Maße und schon in früheren Studienjahren ist dies bei dem Chemiestudium festzustellen. Bei der Tabelle habe ich mich auf die männlichen Reichsangehörigen der preußischen Universitäten beschränkt, um eine Vergleichsmöglichkeit mit früheren Jahren zu haben, da mir eine Vorbildungsstatistik über die außerpreußischen Universitäten und die Technischen Hochschulen von früher nicht bekannt ist. Von den weiblichen Studierenden wurde ganz abgesehen, da diese überwiegend aus Realanstalten hervorgegangen sind. Unter Berücksichtigung der Damen ist der Anteil der Realanstaltsabiturienten noch größer. Als besonders wichtig für unseren Berufsstand sei noch erwähnt, daß die Zahl der Chemiestudierenden ohne Abiturientenexamen seit 1905 ziemlich schnell abgenommen hat. Ihr Anteil an der Gesamtzahl der Chemiestudierenden sank von 16,3% im Studienjahr 1905/06 auf 11,2% im Jahre 1911/12 und bewegt sich heute um 1—2% herum.

Besonderes Interesse verdient die Tabelle 9, die die reichsangehörigen Studierenden in ihrer Gliederung nach dem väterlichen Berufe zeigt, mithin Schlüsse auf ihre soziale Schichtung zuläßt. Faßt man die Berufsgruppen 1, 4, 6, 8, 10a und 11 dieser Tabelle als obere Klassen, die Gruppen 2, 5, 7, 9, 10—10a und 12 als Mittelstand und die Gruppen 3 und 13

Tabelle 7. Gliederung der reichsangehörigen Chemiestudierenden nach dem Berufsziel.

Universitäten:	m.	w.
Hochschullehrer	13	—
Lehrer an höheren Schulen	322	86
Freie Berufe	131	10
Schon im Beruf stehend	17	1
Unbekannt	125	15
Lehrer an Fachschulen	6	4
Lehrer an sonstigen Schulen	7	7
Beamte im Reichs-, Staats- u. Kommunaldienst	90	17
Industriechemiker	1430	120
darunter als Selbstständige	*135*	*5*
Betätigung in der Landwirtschaft	2	—
„ als Forstbeamte	1	—
Arzt	2	—
Zahnarzt	1	—
Apotheker	27	5
Sonstige Ziele	3	—
Insgesamt	*2177*	*265*

Technische Hochschulen:	m.	w.
A. Selbständige Tätigkeit	*200*	*2*
1. Betriebsinhaber	76	—
2. Patentanwalt	5	1
3. Sonstige freie Berufe	119	1
B. Tätigkeit als Beamter oder Angestellter	*914*	*58*
1. Reichs-, Staats- oder Kommunaldienst	99	12
darunter:		
Verwaltungsingenieure	4	—
Chemiker	63	7
Hochschullehrer	9	—
Lehrer an höheren Schulen	19	4
Lehrer an Fachschulen	2	1
2. Privatdienst	815	46
Betriebsleiter in der Industrie	71	—
Sonstiger Privatdienst	744	46
darunter Chemiker in der Industrie	676	45
C. Unbekannt	*142*	*9*
Insgesamt	*1256*	*69*

Tabelle 8. Gliederung der männlichen, reichsangehörigen Studierenden an den preußischen Hochschulen nach der Vorbildung (in Hundertteilen).

Studienjahr	Universitäten						Technische Hochschulen					
	Allgemein			Chemiker			Allgemein			Chemiker		
	Gymn.	Realg.	Ob.-R.-S.	Gymn.	Realg.	Ob.-R.-S.	Gymn.	Realg.	Ob.-R.-S.	Gymn.	Realg.	Ob.-R.-S.
	Abiturienten			Abiturienten			Abiturienten			Abiturienten		
1905/06	74,8	10.6	4,7	41,5	22,1	15,3	—	—	—	—	—	—
1908/09	72,0	11,8	6.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1911/12	69,0	14.3	10,0	37,2	23,1	25 5	—	—	—	—	—	—
W.-S. 1927/28	47.0	25,3	17,0	27,3	33,8	33,3	34,1	34,0	29,4	26,2	34,1	31,7
S.-S. 1928	45,2	27,0	18,6	25,3	34.9	35,6	29,1	29,1	34,2	24,5	33,2	36,4

als untere Klassen zusammen, so ergibt sich folgendes Bild in Prozenten:

	Universitäten				Techn. Hochschulen			
	Alle Fächer		Chemiker		Alle Fächer		Chemiker	
	m.	w.	m.	w.	m.	w.	m.	w.
Obere Klassen	32,4	45,0	38,2	53,2	37,8	51,2	44,0	75,8
Mittelstand	61,5	52,1	56,6	45,3	56,5	44,1	49,9	24,2
Untere Klassen	4,0	1,2	1,4	—	2,7	2,0	2,5	—

Von den männlichen Universitätsstudierenden entfallen ein knappes Drittel auf die Oberschicht, fast zwei Drittel auf den Mittelstand. Bei den Technischen Hochschulen ist dieses Verhältnis beträchtlich zugunsten der Oberschicht verschoben, wenn auch der Mittelstand immer noch die größere Hälfte der T.-H.-Studierenden stellt (vor allem sind die Gruppen mittlere Beamte, darunter Lehrer, sowie Handel- und Gewerbetreibende beteiligt). Bei den Chemiestudierenden entstammt ein erheblich höherer Prozentsatz der Oberschicht (38,2 statt 32,4 bei den Universitäten und 44,0 statt 37,8 bei den Technischen Hochschulen). Der Mittelstand stellt nur etwa die Hälfte aller Chemiestudierenden. An dieser Verschiebung der sozialen Stellung der Väter beim Fach Chemie wie überhaupt bei den technischen Fächern ist vornehmlich die Untergruppe 10a (Besitzer und Direktoren von Aktiengesellschaften und G. m. b. H.) beteiligt. Bei den weiblichen Studierenden ist der Anteil der oberen Klassen durchweg ein höherer als bei den männlichen. Das erklärt sich ohne weiteres daraus, daß die Mittelständler nur mühsam die Kosten akademischer Ausbildung ihrer Kinder aufbringen und in erster Linie den Söhnen ein Studium zuteil werden lassen können. Von den allerdings nicht sehr zahlreichen Damen, die an den Technischen Hochschulen Chemie studieren, entstammen sogar reichlich drei Viertel den oberen Klassen; hieran ist aber nicht in gleichem Maße wie bei den männlichen Studierenden die Gruppe 10a, sondern fast zur Hälfte die Gruppe 1 (höhere Beamte) beteiligt. Das gleiche gilt von weiblichen Chemiestudierenden der Universitäten. Väter mit abgeschlossener Hochschulbildung haben 21,9% sämtlicher männlicher und 33,0% sämtlicher weiblicher Studierenden an den Universitäten und 21,5% bzw. 38,8% an den Technischen Hochschulen. Für die Chemiestudierenden ist der Anteil der Akademikerkinder, im ganzen betrachtet, über dem Durchschnitt; er bleibt bei den männlichen Studierenden

Tabelle 9. Gliederung der reichsangehörigen Studierenden nach dem Beruf des Vaters.

Beruf des Vaters	Universitäten						Technische Hochschulen					
	Insgesamt i. %		Chemiker				Insgesamt i. %		Chemiker			
	m.	w.	männlich		weiblich		m.	w.	männlich		weiblich	
			Anzahl	in %	Anzahl	in %			Anzahl	in %	Anzahl	in %
1. Höhere Beamte[1])	13.8	22.0	252	11.9	69	26.2	12,3	25,3	133	11,5	23	37,1
darunter mit abgeschl. Hochschulbildung	*88 2*	*89.6*	*226*	*89,7*	*62*	*89 9*	*87 3*	*88.4*	*122*	*91.7*	*22*	*95,7*
2. Mittlere Beamte[2])	28.5	27,1	476	22.5	58	22,1	25,8	27,5	242	21,0	6	9,7
darunter mit abgeschl. Hochschulbildung	*0.7*	*1,2*	*4*	*0.8*	—	—	*0,9*	*2,6*	*1*	*0.4*	—	—
3. Untere Beamte	1.8	0 6	24	1.1	—	—	1,4	1,0	15	1,3	—	—
4. Angehörige freier Berufe m. akad. Bildung[3])	6.6	9,1	145	6,9	11	4,2	4.6	9,0	42	3 6	9	14,5
5. Angehörige freier Berufe ohne akad. Bildung	1,5	1,6	25	1,2	4	1.5	2.7	1,2	14	1,2	—	—
6. Offiziere und höhere Militärbeamte	1,2	1,7	23	1,1	10	3,8	1,3	1,7	12	1,0	—	—
darunter mit abgeschl. Hochschulbildung	*14.6*	*18 8*	*3*	*13,0*	*1*	*10 0*	*17.6*	—	*2*	*16,7*	—	—
7. Sonstige Militärpersonen	0 09	0,09	1	0 05	1	0,38	0.1	—	1	0,09	—	—
8. Großlandwirte	1,5	1 2	16	0,76	3	1 14	1,3	1 0	9	0,8	2	3,2
darunter mit abgeschl. Hochschulbildung	*17.3*	*12,3*	*3*	*18,7*	*1*	*33.3*	*19,5*	*25,0*	*1*	*11,1*	—	—
9. Mittlere und Kleinlandwirte	4,7	1,7	68	3,2	1	0.38	2.4	0,24	33	2,9	—	—
10. Handel- und Gewerbetreibende	24,4	22,4	679	32,1	64	24,3	26,9	16,6	406	35,3	12	19,3
Von der Gruppe 10 sind:												
a) *Besitzer und Direktoren von Fabriken, Direktoren von Akt.-Ges. und G. m. b. H.*	*19,9*	*28,1*	*222*	*32,7*	*26*	*40,6*	*34,7*	*45,6*	*211*	*52,0*	*7*	*58,3*
b) *selbständ. Handwerksmeister und Kleingewerbetreibende*	*58.4*	*42,2*	*304*	*44 8*	*17*	*26,6*	*44,0*	*17.6*	*133*	32,8	*2*	*16,7*
11. Privatangestellte in leitender Stellung	4,4	4,7	147	7.0	21	8.0	9 0	6,6	100	8,7	6	9,7
darunter mit abgeschl. Hochschulbildung	*19,1*	*25 5*	*54*	*36,7*	*9*	*42,9*	*24,4*	*40 7*	*23*	*23,0*	2	33,3
12. Sonstige Privatangestellte	7.2	5,4	172	8,1	17	6,5	7,9	6,1	90	7 8	4	6,5
darunter mit abgeschl. Hochschulbildung	*2,7*	*9 4*	*11*	*6,4*	—	—	*4 6*	—	*6*	*6,7*	—	—
13. Arbeiter	2,2	0,6	34	1.6	—	—	1.3	1.0	14	1.2	—	—
14. Sonstige Berufsklassen	0,28	0.09	7	0.33	—	—	0.48	0,24	8	0,7	—	—
darunter mit abgeschl. Hochschulbildung	*4,3*	*20,0*	—	—	—	—	*3 9*	—	—	—	—	—
15. Ohne Beruf	1.4	1,2	37	1.8	3	1,1	1 9	1,5	20	1,7	—	—
16. Unbekannt	0,4	0.5	8	0,38	1	0,38	0,6	1,0	14	1,2	—	—
Reichsangeh. Studierende zus.	100,0	100,0	2114	100,0	268	100,0	100,0	100,0	1158	100,0	62	100,0
Darunter *Söhne und Töchter von Vätern mit abgeschlossener Hochschulbildung*	*21 9*	*33,0*	*521*	*24 6*	*95*	*36,1*	*21,5*	*38,8*	*235*	*20,4*	*35*	*5,64*

[1]) Des Reiches, der Länder und Gemeinden und sonstiger öffentlich-rechtlicher Verbände; einschließlich der Universitätsprofessoren, Geistlichen und Lehrer mit akademischer Bildung.

[2]) Einschließlich der Lehrer ohne akademische Bildung.

[3]) Anwälte, Ärzte, Apotheker, Schriftsteller, Privatgelehrte usw.

der Chemie an den Technischen Hochschulen etwas darunter.

Dieser Anteil ist übrigens seit der Jahrhundertwende in ständiger langsamer, aber deutlich erkennbarer rückläufiger Bewegung. Wie der „Statistik der Landesuniversitäten für das Studienjahr 1911/12 (236. Band der Preußischen Statistik, 1913)“ zu entnehmen ist, betrug der Anteil der Väter mit Hochschulbildung für die reichsangehörigen Studierenden auf den preußischen Universitäten

im Durchschnitt der Halbjahre	in %
W. 1886/1887 bis S. 1891	25,7
W. 1891/1892 bis W. 1895/1896	27,5
S. 1899 und W. 1899/1900	27,0
S. 1902 und W. 1902/1903	25,6
S. 1905 und W. 1905/1906	24,2
S. 1908 und W. 1908/1909	23,0
S. 1911 und W. 1911/1912	22,1

Von einer Vererbung des Berufes, wie sie bei Theologen, Philologen, Medizinern usw. beobachtet und auch durch die statistischen Ergebnisse bewiesen wird, kann man bei den Chemikern nicht im gleichen Maße sprechen. Zwar lassen, wie schon erwähnt, verhältnismäßig viele Besitzer und Direktoren von Fabriken ihre Söhne Chemie studieren. Die Söhne angestellter Chemiker sind aber nur wenig unter den Chemiestudierenden zu finden. Auch wenn man annehmen will, was natürlich in keiner Weise zutrifft, daß die Chemiestudierenden, die den Vätergruppen 11 und 12 mit abgeschlossener Hochschulbildung entstammen, sämtlich Söhne von Chemikern sind, macht ihr Anteil an der Gesamtzahl der Chemiestudierenden immerhin nur 2,9% aus. Zum Vergleich sei angeführt, daß 17,6% aller Medizinstudierenden der Gruppe 4 (Angehörige freier Berufe mit akademischer Bildung) angehören, größtenteils also wohl aus Ärztekreisen stammen.

Die Behandlung des Ausländer-Chemiestudiums behalte ich mir für einen besonderen Artikel vor. [A. 225.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Einige vergleichende colorimetrische Untersuchungen.

Von Dr.-Ing. R. Wasmuht, Aachen.
Eisenhüttenmännisches Institut der Technischen Hochschule, Aachen.

(Eingeg. 12. Januar 1929.)

Im folgenden wird ein kleiner Ausschnitt aus dem Verwendungsbereich der Eintauchcolorimeter[1]) gezeigt, und gleichzeitig werden die Ergebnisse einiger Zuverlässigkeitsprüfungen mitgeteilt. Im Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Aachen wurden Eintauchcolorimeter hauptsächlich angewandt, wenn es sich um Bestimmung sehr geringer Eisen- und Manganmengen in irgendwelchen Reaktionsprodukten, in Schlacken oder nichtmetallischen Einschlüssen von Stahl handelte. Zu diesem Zweck wurden die verschiedensten colorimetrischen Bestimmungsmethoden auf ihre Anwendbarkeit im Colorimeter für den vorliegenden Zweck geprüft, und es wurde versucht, ihre Zuverlässigkeit durch Vergleich mit anderen chemischen Bestimmungsarten zu erproben.

Die Proben, die meist aus Silicaten, Oxyden oder dergleichen bestanden, mußten vor der Bestimmung sowohl des Eisens wie des Mangans einem Aufschluß mit Kaliumbisulfat unterworfen werden.

Die anschließende Eisenbestimmung wurde ausgeführt durch Rhodankaliumlösung[2]) unter entsprechender Behandlung der Vergleichslösung. Als Vergleichslösung diente eine Eisenchloridlösung, die etwa 0,0001 g Eisen/ccm enthielt. Es wurde eine Reihe Bestimmungen durchgeführt an verschiedenen Materialien, die sehr geringe Fe-Gehalte aufwiesen, und zwar wurde die Bestimmung einmal colorimetrisch ausgeführt wie oben beschrieben, das andere Mal titrimetrisch nach Zimmermann-Reinhardt bei verdünntem Titer. Es ergaben sich die folgenden Werte:

Material	Eisen titrimetr.	Eisen colorimetr.
a	0,0036 g Fe	0,0032 g Fe
b	0,0120 g Fe	0,0109 g Fe
c	0,0058 g Fe	0,0060 g Fe
d	0,0049 g Fe	0,0048 g Fe

Es zeigt sich eine praktisch genügende Übereinstimmung der beiden Bestimmungsarten.

Zwecks Manganbestimmung wurde meist die Methode der Oxydation mit Ammonpersulfat in Gegenwart von Silbernitrat[3]) angewandt. Als Vergleichslösung diente eine Kaliumpermanganatlösung, die etwa 0,0001 g Mangan/ccm enthält.

Bei Anwendung dieser Methode zeigte es sich, daß zuweilen der Farbton der Probe mehr zu Rosa hinneigt, während der des Vergleichspermanganates mehr violett ist. Diese störenden Färbungen kann man gegebenen Falles durch Verwendung des Kompensationscolorimeters nach dem Bürker-Prinzip ausschalten oder auch durch geeignete Behandlung der Vergleichslösung, indessen ist es schwer, annähernd gleiche Rosaintensität durch geeignete chemische Behandlung zu erzielen. Es wurden deshalb auch weitere colorimetrische Manganbestimmungsmethoden ausprobiert. Wenn man die Manganbestimmung nach dem Bleisuperoxydverfahren[4]) durchführte, so trat die oben gekennzeichnete Schwierigkeit nicht auf. Die Oxydation der mit Salpetersäure angesäuerten und erhitzten Probenlösung wird in diesem Falle mit Bleisuperoxyd durchgeführt. Um die Proben im Colorimeter verwenden zu können, muß man, nachdem auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt ist, das Bleisuperoxyd absitzen lassen, worauf von der überstehenden klaren Flüssigkeit eine gewisse Anzahl Kubikzentimeter in das Colorimetergefäß eingeführt und mit der Vergleichslösung verglichen wird. Die Farbtönungen blieben bei dieser Untersuchungsart stets gleichmäßig violett wie die der Vergleichslösung. Ein Abfiltrieren des Bleisuperoxyds statt des Absitzenlassens aus der Probelösung ist deshalb nicht angängig, da das Filter eine reduzierende Wirkung ausübt, die die gebildete Übermangansäure zerstören würde. Das Absitzen geht jedoch relativ schnell vonstatten.

[1]) Vgl. den gleichzeitig erscheinenden Aufsatz in der Chem. Fabrik: R. Wasmuht, Colorimetrie mit Hilfe des Eintauchcolorimeters, Chem. Fabrik 2, 37 [1929].

[2]) Rüdisüle, Bd. 4, 257—258.

[3]) Marshall, Chem. Ztrbl. 1901, 705; Chem. News 83, 76, 15/2.

[4]) Tarugi, Chem. Ztrbl. 1906, 558.

Da eine Prüfung der Ergebnisse durch Vergleich durch Titration mit Permanganat nach Volhardt-Wolff unzuverlässig erscheint wegen der großen Schwierigkeit, bei diesen geringen Konzentrationen die Titration einwandfrei durchzuführen, wurde ein anderer einfacher Weg der Kontrolle eingeschlagen. Eine Probe, deren Mn-Gehalt genau bekannt war, wurde der ganzen Probebehandlung, dem Aufschluß usw. unterworfen und nachher so verdünnt, daß genau 0,002 g Mn in 20 ccm vorhanden waren. Andererseits wurde dafür Sorge getragen, daß die Vergleichslösung aus Permanganat ebenfalls 0,002 g Mn in 20 ccm enthielt. Diese beiden Flüssigkeitsmengen wurden in das Colorimeter eingeführt, auf gleiche Farbintensität im Gesichtsfeld eingestellt, und die sich einstellenden Flüssigkeitshöhen abgelesen. Falls die Vergleichslösung den tatsächlichen Gehalt der Probe anzeigte, mußte die Flüssigkeitshöhe gleich sein. Es ergaben sich die folgenden Werte:

Flüssigkeitshöhen bei gleichen Gesichtsfeldhälften.

Probe 0,002 g Mn in 20 ccm	Vergleichslösung 0,002 g Mn in 20 ccm
20	21
30	29
40	40
50	49
60	58

Die Werte zeigen genügende Übereinstimmung, so daß auch diese Methode als zuverlässig angesprochen werden darf.

Die gekennzeichnete Verwendungsmöglichkeit stellt nur einen kleinen Ausschnitt aus dem Bereich der vielfachen Anwendungsmöglichkeit der Colorimetrie dar. Auch weiterhin hat sie im Hütten- und Stahlwerkslaboratorium die verschiedenste Anwendung gefunden, sei es zur Bestimmung von Kohlenstoff, Mangan, Chrom, Vanadium, Kupfer usw. in Stahl und Eisen.

Ganz allgemein eignet sich die Colorimetrie hervorragend zur Bestimmung metallischer Verunreinigungen, sei es in Nahrungsmitteln, Heilmitteln oder dergleichen. Ihre Hauptbedeutung wird sie vor allem in der medizinischen Chemie gewonnen haben. Aber auch zu vielen anderen Zwecken, sei es zur Prüfung von Farben, sei es in der Leder-, Zucker- oder Brauindustrie zur Beurteilung der Farbe von Gerbstoffauszügen, der Reinheit von Zuckersäften oder Malzauszügen, wird die Colorimetrie angewandt. Ein weiteres Gebiet erschließt sich ihr dadurch, daß nicht allein gefärbte Stoffe, sondern auch eine große Anzahl an sich farbloser Stoffe durch Zusatz eines geeigneten, Farbreaktionen hervorrufenden Reagenz der Colorimetrie zugänglich gemacht werden können. [A. 11.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft.

Berlin, 5. Dezember 1928.

Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. Thoms, Berlin.

Dr. Sattler: *„Über den Schutz wild wachsender Pflanzen."*

Für den gesetzlichen Pflanzenschutz sind verschiedene Faktoren maßgebend. Auf diesem Gebiete ist Amerika führend vorausgegangen. Bei uns erhält der Verein „Naturschutzpark" in Stuttgart solche Naturschutzanlagen, so in den Hohentauern, in Salzburg und in der Lüneburger Heide. Vortr. führte eine Reihe prachtvoller Farbenaufnahmen von wild wachsenden Pflanzen vor, die er selbst durchgeführt hat, wobei er sich der Unterstützung durch Zeiss erfreute. Es folgen dann Bilder aus dem Naturschutzpark in den Alpen und in der Lüneburger Heide.

Hauptversammlung der Deutschen Pharmazeut. Gesellschaft. Berlin, 14. Dezember 1928.

Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. Thoms, Berlin.

Dr. Ammelburg verlas den Jahresbericht. Es wurde beschlossen, die sogenannte Arzneibuch-Kommission in eine wissenschaftliche Arzneimittel-Kommission umzuwandeln. Im Geschäftsjahr wurde die Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft in die Fédération internationale aufgenommen, wo sie durch ihren Vorsitzenden vertreten ist. Im abgelaufenen Jahre wurden drei neue Bezirksgruppen der Gesellschaft gegründet, so daß jetzt insgesamt achtzehn bestehen. Es wurde anläßlich der Hamburger Tagung während der Naturforscherversammlung beschlossen, eine Gesellschaft zur Förderung des akademischen Nachwuchses zu gründen, an der die Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft mit einem Betrage von 500,— RM. beteiligt ist. Herr Dr. Ammelburg erklärt, diesen Betrag persönlich zu stiften. Apotheker Dr. Kaiser, Stuttgart, hatte beantragt, eine *Sertürner-Medaille* zu stiften, die als Anerkennung für wissenschaftliche Arbeiten aus der Praxis verliehen werden soll. Es wird hierzu beschlossen, mit dem Deutschen Apotheker-Verein zusammenzugehen, dessen Vorsitzender und Schatzmeister ihre Unterstützung zusagen. Es wird ferner die Umwandlung der Arzneibuch-Kommission in eine wissenschaftliche Arzneimittel-Kommission genehmigt. Für diese Kommission sind zunächst elf Gruppen vorgesehen, deren Vorsitz ein Hochschullehrer übernehmen soll, der sich mit dem betreffenden Gebiet besonders befaßt, als zweiter Vorsitzender kommt dann jeweils ein praktischer Apotheker in Frage. Obermedizinalrat Rothe vom Preußischen Ministerium für Volkswohlfahrt teilt dann mit, daß, falls eine Reichsapotheken-Betriebsordnung nicht zustande käme, Preußen daran denken müsse, die Preußische Apotheken-Betriebsordnung einer Nachprüfung und Umarbeitung zu unterziehen. Er würde es begrüßen, wenn seitens der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft hierzu geeignete Vorschläge gemacht werden. Geheimrat Thoms dankt für dieses Entgegenkommen der Behörden. Es wäre auch sehr erfreulich gewesen, wenn die Stimmen aus der Praxis bei der Abfassung des neuen Arzneibuches gleichfalls vorher entsprechend gehört worden wären. Die vorgenommene Auszählung der Stimmzettel zu den Wahlen ergab die einstimmige Wiederwahl von Geheimrat Thoms zum Vorsitzenden, die übrigen satzungsgemäß ausscheidenden Herren des Vorstandes und des Ausschusses wurden mit überwiegender Mehrheit wiedergewählt.

18. Hauptversammlung der Zentrale für Gasverwertung e. V.

Berlin, 8. Dezember 1928.

Vorsitzender: Exzellenz Boden.

Direktor Elvers, Berlin: *Geschäftsbericht.*

Im vergangenen Jahre hat der Gasabsatz eine Steigerung von rund 8%, d. h. von rund 3,5 Milliarden cbm auf rund 3,8 Milliarden cbm, aufzuweisen. Die verschiedenen an der Ferngasversorgung interessierten Gruppen gingen im Jahre 1927 zur praktischen Bearbeitung der Frage über. Zahlreiche Zusammenschlüsse von Gemeinden, Gemeindeverbänden, öffentlichen und privaten Gaslieferern zum Zwecke der Gaslieferung in größeren Bezirken kamen zustande. Die Ruhrgas-Aktiengesellschaft erklärt, durch die in Betrieb genommenen Leitungen im Gebiet von Westfalen rund 1 Milliarde cbm Gas hauptsächlich an große Industriegruppen jährlich verkaufen zu können. Für die deutschen Kohlensorten und namentlich für die im Gaswerksbetrieb benötigten wurden im letztvergangenen Jahr vom Bergbau und den zuständigen behördlichen Überwachungsstellen sehr erhebliche Preiserhöhungen vorgenommen, bezeichnenderweise ohne daß diesen entsprechende Kokspreiserhöhungen gefolgt waren. Trotzdem ist es den Gaswerken möglich gewesen, durch betriebliche Rationalisierung diesen schweren Stoß gegen die scharf gesenkten Gaspreise vorerst im allgemeinen noch abzufangen. Nicht zuletzt auch deshalb, weil der Koksabsatz das ganze Jahr über gleichmäßig als sehr gut bezeichnet werden konnte. Trotzdem wird sich auf die Dauer eine Erhöhung der Gaspreise vielleicht nicht vermeiden lassen. Wie schwere Bedenken einer generellen Steigerung des Gaspreises gegenüberstehen, zeigt sich erstens aus der Tatsache, daß die breitesten Konsumentenschichten sich in einer Lage befinden, die Preiserhöhungen für Gegenstände des täglichen Bedarfes sehr bedenklich er-

scheinen läßt. Dazu kommen die außergewöhnlichen Anstrengungen der Hersteller von Elektrogeräten und der Stromlieferer, den Gaswerken das Gebiet des Haushaltgasabsatzes streitig zu machen. Vortr. betont, daß im allgemeinen das Verhältnis zwischen Gas und Elektrizität, gleichgültig, ob im Haushalt, Gewerbe oder in der Industrie, sich wie 1 : 3—4 verhalte. In dem Kampf zwischen Gas und Elektrizität war nicht das Gas der Angreifer, auch waren es nicht die Elektrizitätswerke selbst, sondern die Firmenvertreter. Daß dies so sei, liegt ja auch in der Natur der Sache, denn das Gas ist ja im Besitz der Feuerstätten, und die Elektrizität will herein. Wie wichtig die Arbeiten der Gasverbrauchs-G. m. b. H. erscheinen, geht schon allein aus der Tatsache hervor, daß die Beiträge, die früher zwangsläufig gezahlt werden mußten, jetzt von mehr als 93% der deutschen Gaswerke in unveränderter Höhe freiwillig gezahlt werden. Von der Außendienst-Abteilung wurden insgesamt 182 Kurse mit rund 7000 Teilnehmern abgehalten. Besonderer Beliebtheit erfreuten sich dabei die neu aufgenommenen Kurse für Physiklehrer. Die Spezialberatung von Gewerbe- und Industrie-Gasinteressenten wurde in 350 Orten an insgesamt 567 Tagen durchgeführt. Besonderes Interesse erweckte das Reichswettkochen. —

Direktor Schallenberg, Berlin: „*Die Ausstellung ‚Gas und Wasser‘ 1929 in Berlin.*“

Mehr als 40 000 qm überdeckte Ausstellungsfläche werden belegt, davon durch die Abteilung „Gas“ allein 29 000 qm. —

Direktor Nuß, Darmstadt: „*Die Verwendung des Gases in der Industrie.*“

Die Einführung des Gases in der Industrie hat sowohl eine wirtschaftliche als auch eine technische Bedeutung. Auf seiten der Industrie liegen die Vorteile vorzüglich in der Weiterentwicklung der Qualität der gelieferten Erzeugnisse vermöge der Genauigkeit der Wärmeprozesse und in der Arbeitsvereinfachung durch die bequeme örtliche Anordnung des Feuers. Die volkswirtschaftlichen Vorteile liegen in der möglichst weitgehenden Kohlenzerlegung und -veredlung. Das Gas kommt in der Industrie hauptsächlich für die Erwärmung kleiner Gegenstände oder für Erwärmungen von kurzer Zeitdauer oder in besonderen Temperaturintervallen in Frage. Als Beispiel zeigt Vortr. Öfen für die Radreifenindustrie. Da hier ein Stundenlohn von 1,— bis 1,50 M. in Frage kommt, so ist die Lohnersparnis durch die Zeitabkürzung sehr erheblich. Der Versuch, die Autoklaven in der Farbenindustrie durch Gas zu heizen, ist noch nicht geglückt. Vortr. zeigte Gasglühöfen für Schellenschrauben, Bolzenöfen und dergl. mehr, bei denen technisch und wirtschaftlich große Erfolge durch den Gasbetrieb erzielt wurden. Die Frage der tragbaren Gaspreise muß angesichts der Diskussion der Ferngasversorgung bald eine Klärung erfahren. Der allgemeine Schlüssel für Haushaltgas kann für die Berechnung der Industriegaspreise nicht angewandt werden. Lediglich Mehrerzeugungskosten und Werkserweiterungskosten sind für die Bemessung der Industriegaspreise sehr wichtig. Es hat keinen Zweck, die Industriegaspreise zunächst, solange man ohne Werkerweiterung auskommt, zu niedrig anzusetzen und dann Rückschläge zu erleben. Mit Bezug auf die Materialpreise verdient die Spanne zwischen Koks- und Kohlenpreisen besondere Beachtung. Es gibt schon heute eine sehr große Anzahl von industriellen Feuerstätten, bei denen die Umstellung auf Gas selbst dann verlohnt, wenn ein weit höherer als der errechnete Minimalpreis gezahlt werden muß. Bei der Raumbeheizung, einem viel einheitlicheren Gebiet als der Industrieversorgung, sei die Beobachtung gemacht worden, daß allein aus Lage und Bau der zu beheizenden Räume Unterschiede in den tragbaren Gaspreisen bis zu 8 Pf. je cbm als wirtschaftlich begründet festgestellt wurden. In noch größerem Maße schwanken die tragbaren Industriegaspreise. Für Herstellung kleiner Teile und schnelles Bearbeiten größerer Gegenstände ist bei entsprechend sorgfältiger Konstruktion die Gasfeuerung aufs beste anzuwenden. Maßgebend ist in erster Linie der Wirkungsgrad und zweitens die Leistung des Ofens mit Bezug auf die Schnelligkeit. Ein gut eingeordneter Gasofen kann in den Betrieben in Verbindung mit entsprechender Rationalisierung des Gesamtfeuerungsbetriebes und richtiger Einordnung der einzelnen Feuerstätten in den Arbeitstakt und das Arbeitstempo des gesamten Produktionsprozesses außerordentliche Vorteile bringen. Und gerade dieser Zweig der Gasverwendung ist von solcher Wichtigkeit, daß die Gaswerke und ihre fachlichen Organisationen den hierzu gegebenen Anregungen und Versuchen die größte Beachtung schenken sollten. —

Generaldirektor Spitzfaden, Fürth: „*Über Gas- und elektrische Backöfen.*“

Die Gewinnung der Bäckereibetriebe für Gasbeheizung ihrer Öfen würde, gemessen am Haushaltgas, eine 30%ige Steigerung des Konsums bedeuten. Auch das Gewerbe hat ein unverkennbar starkes Bedürfnis nach einem Backofen, der bequem und sauber zu beheizen ist und dabei leistungsfähig und zuverlässig arbeitet. Vortr. entwickelt dann die backtechnischen und brennstoffwirtschaftlichen Richtlinien, die für den Bau solcher Öfen maßgebend sind, insonderheit das Problem der Wärmespeicherung, des Feuerungswirkungsgrades und die Anpassungsfähigkeit der Öfen an Stoßbetrieb. Der Gasverbrauch für 100 kg Gebäck beträgt zur Zeit bis zu 10 cbm herab. Wesentlich weniger günstige Aussichten sind dem elektrischen Backofen geboten. Der Stromverbrauch für 100 kg Gebäck beträgt ca. 84,5 bis 89 kWh. Das Gas dürfte schätzungsweise 10 Pfg. je cbm, der Strom schätzungsweise ca. 2,8 Pfg. je kWh kosten, um den Vergleich mit festen Brennstoffen auszuhalten. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß, wenn die bestehenden Verbesserungsmöglichkeiten ausgenutzt werden, in jeder Hinsicht einwandfreie Ofentypen verfügbar sind, die dem Bäcker gestatten, sich seinen Wunsch nach einem guten Ofen ohne Ruß und Schmutz zu seinem eigenen Vorteil zu erfüllen. —

Direktor Friedrich, Berlin: „*Werbearbeit für Haushaltgas.*“

Deutsche Beleuchtungstechnische Gesellschaft.

Berlin, 13. Dezember 1928.

Vorsitzender: Dr. Meyer.

Regierungsrat W. Dziobek, Berlin: „*Photometrie der Gestirne.*“

Während die moderne Beleuchtungsphotometrie erst etwa 200 bis 300 Jahre alt ist, reicht ihre ältere Schwester, die Photometrie der Gestirne, viel weiter zurück. Der erste, der ein System der Sterne aufgestellt hat, und zwar das System, das mit wenigen Abänderungen im großen und ganzen noch heute gültig ist, war Hipparch. Er beobachtete den Sternenhimmel und gruppierte die Sterne nach dem Aussehen in sechs Größenklassen. Die hellsten Sterne bezeichnete er als erste Größenklasse, diejenigen, die man mit dem Auge gerade noch sehen konnte, als Klasse 6. Das Prinzip der Einteilung war, daß die Differenz zwischen der zweiten und ersten Klasse gleich war der zwischen der dritten und zweiten, vierten und dritten usw. Auf diese Weise hat er die bekannteren Sterne eingeteilt, und dieses Prinzip der Astrophotometrie blieb bis zur Entdeckung des Fernrohrs, das viel mehr Sterne sichtbar macht als das bloße Auge. Mit dem Fernrohr sind mehrere hundert Millionen Sterne sichtbar, mit dem bloßen Auge nur etwa 5000 bis 6000. Nach der Erfindung des Fernrohrs ging man dazu über, die Gestirne messend zu vergleichen, zu photometrieren. Die verschiedenen Photometertypen sind an Zahl fast so groß wie die gewöhnlichen Beleuchtungsmeßinstrumente. Man kann die verschiedenen Astrophotometer in drei Gruppen einteilen, die Verschwindephotometer, die Photometer mit punktförmigen Helligkeitsvergleichungen und die Flächenhelligkeitsphotometer. Die Verschwindephotometer beruhen darauf, daß man die Helligkeit der Sterne so weit zu verkleinern sucht, bis man kein Licht mehr wahrnehmen kann. Obwohl hierbei die Adaptation des Auges und auch die Helligkeit des Himmels definiert sein müßten, haben diese Photometer der messenden Astrophotometrie gute Dienste geleistet. Man darf ja an die Photometrie der Gestirne nicht den gleichen Maßstab der Genauigkeit anlegen wie bei der gewöhnlichen Photometrie. Man schwächt den Lichtstrom, der auf ein Netzhautelement trifft, ab, indem man auf das Objektiv Blenden setzt; auf diese Weise kann man jedes beliebige Fernrohr, das man zur Beobachtung der Sterne verwendet, in ein Photometer umwandeln. Die zweite Art der Verschwindephotometer beruht in der Anwendung eines Graukeils. Von den Photometern, bei welchen punktförmige Helligkeiten verglichen werden, ist am bekanntesten das Zöllnersche Photometer. Man vergleicht nicht zwei Sterne direkt miteinander, sondern nimmt als

Vergleich einen künstlich erzeugten Hilfsstern. Die Genauigkeit des Vergleichs, ob zwei leuchtende Punkte gleich hell sind, ist viel fehlerhafter als beim Vergleich von Flächenhelligkeiten. Die dritte Gruppe der Astrophotometer, die Flächenhelligkeitsphotometer, können daher viel genauer arbeiten als die Punkthelligkeitsphotometer, aber man kann auch mit diesen Instrumenten die Sterne der höheren Größenklassen nicht messen, denn selbst diese Photometer erreichen nicht die Genauigkeit der gewöhnlichen Photometer. Eines der bekanntesten Photometer, die auf dem Prinzip des Vergleichs gleich heller Flächen beruhen, ist das Steinheilsche Photometer, ähnlich konstruiert ist auch das Photometer von Gehlhoff und eine Reihe anderer.

Bei Hipparch haben wir die Einteilung in Größenklassen 1 bis 6, mit dem Fernrohr hat man die Größeneinteilung bis zur Klasse 21 fortgesetzt, und zwar nach dem gleichen Prinzip der arithmetischen Reihe. Die messende Astrophysik vergleicht die Intensitäten der Sterne und kam hierbei zu dem Ergebnis, daß die Reihe in geometrischer Progression vor sich geht. Man kann die Beleuchtungsstärke eines Sterns in Lux ausrechnen, wenn man die Größenklasse des Sterns hat. Die visuellen Methoden sind zum Teil durch objektive Methoden verdrängt worden, durch die photographische Platte und die photoelektrischen Zellen. Auf dem visuellen Prinzip beruht das älteste dieser Instrumente, das Hartmannsche Mikrophotometer. Das modernste Photometer von Rosenberg, Tübingen, arbeitet unter Verwendung von Photozellen. Man hat die Sterne in Spektralklassen eingeteilt, aus den Spektralklassen kann man die Temperatur errechnen, aus der Temperatur auf die Leuchtdichte schließen. Da man aus der Größenklasse des Sterns die Leuchtstärke errechnen kann, so kann man aus der Leuchtstärke wieder auf den Durchmesser der Sterne schließen. Aus Masse und Durchmesser kann man das spezifische Gewicht errechnen. Hierbei kam man zu ganz kolossalen Zahlenwerten, zu spezifischen Gewichten von 5000. Zum Schluß berechnet Vortr., welche Energie auf das Auge fällt, wenn man einen Stern achter Größenklasse sieht. Man kommt hierbei auf 10^{-23} Erg-Sekunden. —

Dr. A. Rüttenauer, Berlin: „*Die Ultraviolettstrahlung der Glühlampen, ihre Bedeutung und ihre Messung mittels Cadmiumzelle und Elektrometer.*"

Um die bei erhöhter Drahttemperatur erhöhte Lichtintensität der Wolfram-Glühlampen auszunutzen, muß man Ultraviolettgläser benutzen. (Gehlhoff-Lampe). Eine geeignete Meßmethode ergaben die lichtelektrischen Cadmiumzellen. Vortr. verweist auf die im Lichtforschungsinstitut des Eppendorfer Krankenhauses durchgeführten Untersuchungen über die Proportionalität der physikalisch gemessenen Werte und der therapeutischen Wirksamkeit der Strahlen. Die Untersuchungen ergaben, daß die Vitaluxlampe für hygienische und prophylaktische Zwecke sehr gut geeignet ist. Die Cadmiumzelle umfaßt einigermaßen das biologisch wirksame Gebiet der Vitaluxlampe. Die biologische Wirkungskurve des Sonnenspektrums wird aber von der Cadmiumzelle nur schlecht wiedergegeben; daraus ist zu folgern, daß bei Messungen mit der Cadmiumzelle der über 320 mμ liegende Anteil bei der Sonne überwertet wird. Wenn man auf Grund der Wirkungskurven die Ultraviolettstrahler mit der Sonne auf ihre therapeutische Wirksamkeit vergleichen will, muß man den über 320 mμ liegenden Anteil in Abzug bringen, das sind bei der Sonne 50%, bei den Ultraviolettglühlampen 10%. Bei den Vitaluxlampen verwendet man besondere parabolische Reflektoren, die entweder aus Aluminium und Zink hergestellt werden oder aus Chrom- und Nirostastahl. Die beiden ersten Materialien haben ein sehr hohes Reflektionsvermögen, sind aber nicht genügend witterungsbeständig. —

Stuttgarter Chemische Gesellschaft.

Sitzung am 14. Dezember 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr. Wilke-Dörfurt.

1. Erstattung des Referats über die mit dem Gutbier-Preis ausgezeichnete Arbeit von Wimmer, Stuttgart: „*Über die Kinetik der Verseifung des Cyanamids in saurer Lösung.*"

2. A. Simon, Stuttgart: „*Über eine neue Methode zur Messung kleiner Drucke.*"

Vortr. hat gemeinsam mit Fehèr eine Methode zur Messung kleiner Drucke mit Fernanzeige ausgearbeitet, da es sich bei der thermischen Bearbeitung des Manganheptoxyds wegen der Explosivität dieses Stoffes als zu gefährlich erwies, zwecks Druckablesung im Reaktionsraum zu verweilen.

Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß in einer als Sender geschalteten Radioröhre durch einen elektrischen Schwingungskreis elektromagnetische Wellen erzeugt und auf einen ähnlich angeordneten Empfangskreis übertragen werden. Nun sind ja bekanntlich die durch die elektromagnetischen Wellen in einem Empfänger-Schwingungskreis induzierten Ströme dann am stärksten, wenn Sende- und Empfängerschwingungskreis sich in Resonanz befinden. Die Abstimmung der Schwingungskreise geschieht mittels variabler Kondensatoren. Man kann aber ein Quecksilbermanometer dadurch leicht zum Kondensator machen, daß man einen Schenkel eines U-förmigen Quecksilbervakuummeters außen mit Stanniol beklebt. Schaltet man jetzt ein so ausgebautes Manometer in den Empfängerschwingungskreis als variablen Kondensator und wählt man die Wellenlänge so, daß die bei Hochvakuum bis zu einem gewissen Grade in den Stanniolbelag hineinreichende Quecksilbersäule dem Kondensator eine solche Kapazität gibt, daß die beiden Schwingungskreise in Resonanz sind, so wird bei Druckzunahme die Quecksilbersäule weiter in den Stanniolbelag hineinsteigen, die Kapazität des Kondensators also vergrößern und dadurch den Empfängerkreis gegen den Senderkreis verstimmen. Der durch die elektromagnetischen Wellen des Senders im Empfangsgerät induzierte Strom wird jetzt im Empfängerkreis größeren Widerstand finden und an einem eingeschalteten, empfindlichen Milliampèremeter einen kleineren Ausschlag erzeugen als vorher bei Hochvakuum. Je größer die Verstimmung, d. h. also je größer der Druck, durch den das Quecksilber steigt und damit die Kapazität des Kondensators vermehrt, um so größer wird der Unterschied des Ausschlages am Ampèremeter gegen den maximalen Wert sein, so daß sich der Druck durch den Ampèremeterausschlag messen läßt. Da man das Ampèremeter in jedem beliebigen Raum außerhalb der Apparatur aufstellen kann, ist eine Fernmessung des Druckes möglich geworden.

Der als Kondensator verwandte Manometerschenkel besteht aus zwei in kleinem Abstand konzentrisch ineinander geschmolzenen, beinahe horizontal angeordneten Glasrohren. Um überall gleichen Abstand des inneren Rohres vom äußeren zu erzielen, wird das kleinere mit einem gleichmäßigen, etwa ½ mm starken Kupfermantel umgeben, in das größere Rohr eingeführt und nun durch zwei dünne Glasstege mit dem äußeren verschmolzen. Jetzt läßt man das äußere Rohr in der Hitze so lange einfallen, bis es überall dem Kupfermantel anliegt. Letzteren löst man dann mit Salpetersäure heraus und hat so die gewünschte Anordnung. Die Empfindlichkeit der Druckmessung hängt von dem Querschnittsverhältnis des horizontal angeordneten, als Kondensator ausgebauten Rohres zu den Vertikalschenkeln des Manometers ab und kann beliebig gesteigert werden.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren Wilke-Dörfurt, Grube und Simon.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

IV. Farbentagung in München

am 18. und 19. Februar 1929 in der Technischen Hochschule München, Arcisstr. 21.

Veranstaltet vom Polytechnischen Verein in Bayern, dem Fachausschuß für Anstrichtechnik im Verein Deutscher Ingenieure, der Deutschen Gesellschaft für rationelle Malverfahren, der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe im Verein deutscher Chemiker und dem Reichsbund des deutschen Maler- und Lackiererhandwerks E. V.

A. Allgemeiner Teil. Leitung: Geh.-Rat Gautsch, 1. Präsident des Polytechnischen Vereins in Bayern und Ministerialrat Dr.-Ing. Ellerbeck, Obmann des Fachausschusses für Anstrichtechnik im Verein Deutscher Ingenieure.

Berichte: 1. Direktor Heinrich Trillich, München: „*Die bisherigen Münchener Farbentagungen und ihre Auswirkungen.*" — 2. Ministerialrat Dr.-Ing. Ellerbeck, Berlin: „*Bestrebungen des Fachausschusses für Anstrichtechnik.*"

Vorträge: 1. Akademieprofessor Max Doerner, München: „*Die Sicherung des künstlerischen Farbmaterials.*" —

2. Oberstudiendirektor Otto Rückert, München: *„Welche Anforderungen stellt der Baumaler an seine Werkstoffe?“* — 3. Dr. Ferdinand Gademann, Schweinfurt: *„Die Stellung des Herstellers zum Farbenwesen.“* — 4. Dr.-Ing. Paul Nettmann, Charlottenburg: *„Ingenieurbelange in der Anstrichtechnik.“* — 5. Geh. Regierungsrat Dr. Alexander Eibner, Professor an der Technischen Hochschule München: *„Die wissenschaftliche Untersuchung im Farbenwesen.“*

B. Wissenschaftlicher Teil. Leitung: Oberregierungsrat Professor Dr. E. Maaß und Direktor Heinrich Trillich.

1. Dr. Sergius Ivanow, Prof. der Fettchemie im Mendelejewschen Institut, Moskau: *„Die Faktoren der Ölbildungsprozesse in den Pflanzen.“* — 2. Geh. Reg.-Rat Dr. Alexander Eibner, Prof. an der Technischen Hochschule München: *„Zum Stand der Öluntersuchung.“* — 3. Dr. Johannes Scheiber, Prof. an der Universität Leipzig: *„Das Holzöl und sein Ersatz.“* — 4. Prof. Dr. Alphons Steger, Direktor des Laboratoriums für die Technologie der Öle und Fette an der Technischen Hochschule Delft: *„Zur Unvollständigkeit der bisherigen Ölanalyse.“* — 5. Oberregierungsrat Prof. Dr. E. Maaß, Abteilungsvorstand der Chemisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin: *„Untersuchungen von Lithoponeanstrichen.“* — 6. Prof. A. Schob, Abteilungsvorsteher im Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem: *„Einfluß der Pigmente auf die technologischen Eigenschaften der Farbfilme.“* — 7. Prof. F. A. O. Krüger, Direktor der Deutschen Werkstelle für Farbkunde, Dresden: *„Die Weiterentwicklung der Ostwaldschen Farbenordnung durch die Deutsche Werkstelle für Farbkunde.“*

C. Technischer Teil. Leitung: Geh. Landesgewerberat Irl und Oberstudiendirektor Otto Rückert.

1. Dr. Hans Wolff, Handelschemiker, Berlin: *„Bericht über die Brauchbarkeit von Nitrolacken.“* — 2. Dr. Hans Wagner, Dozent an der Württembergischen Staatlichen Kunstgewerbeschule, Stuttgart: *„Wirkung der Substrate auf Buntfarben.“* — 3. Dr. Rudolf Seufert, Reichsbahnrat, München: *„Rostschutzanstriche.“* — 4. Dr. phil. Max Werner, Wiesdorf: *„Beeinflussung des Wirkungsgrads von Heizkörpern durch Anstrich“* (mit Demonstrationen). — 5. Fabrikbesitzer Krautzberger, Leipzig-Holzhausen: *„Die Luft als Mal-Trocknungs- und Zerstäubungsmittel.“* — 6. Malerobermeister Hansen, Hamburg: *„Die Möglichkeit einer Normung der Anstrichstoffe und die Frage ihrer Zweckmäßigkeit für die Praxis des fachlich geschulten Handwerks.“* — 7. Dr. Karl Würth, Schlebusch: *„Die Normung der Mal- und Anstrichstoffe als Werkstoffproblem.“* — 8. Dr.-Ing. Paul Nettmann, Charlottenburg: *„Untersuchungen auf dem Gebiet der Spritztechnik.“* — 9. Dr. Hans Bolte, Düsseldorf: *„Mennigefragen.“* — 10. Dr. Paul Kamp, München: *„Über chemische und physikalische Eigenschaften des Zinkweiß in bezug auf sein anstrichtechnisches Verhalten.“*

D. Künstlerischer Teil. Leitung: Akademieprof. Max Doerner und Direktor Heinrich Trillich.

1. Geheimrat Prof. Dr. E. Täuber, chemischer Berater der Vereinigten Staatsschulen für freie und angewandte Kunst, Berlin-Charlottenburg: *„Wachs in der Malerei.“* — 2. Kunstmaler Prof. Herman Urban, München: *„Über Öl- und Leimgrund in ihrer Bedeutung für die Ölmalerei.“* — 3. Kurt Wehlte, Lehrer für Maltechnik an der Staatlichen Akademie der bildenden Künste, Dresden: *„Lehr- und Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Künstlerfarben.“* — 4. Kunstmaler Alois Miller, München: *„Technik und Material beim Fresko.“*

Besichtigung der Versuchsanstalt und Auskunftstelle für Maltechnik an der Technischen Hochschule unter Leitung ihres Vorstands Geheimrat Prof. Dr. Alexander Eibner.

VIII. Ferienkurs in Spektroskopie, Interferometrie und Refraktometrie

im Zoolog. Institut d. Universität Jena vom 11. bis 16. März 1929,

veranstaltet von Prof. Dr. P. Hirsch, Oberursel i. T., und Dr. F. Löwe, Jena.

1. Kurstag. Vorm. 9.15 Uhr. 1. Vortrag: Prof. Dr. Hirsch: *„Die Bedeutung optischer Untersuchungsmethoden für den Chemiker und den Mediziner.“* — 10 Uhr. 2. Vortrag: Dr. Löwe: *„Die Typen der Spektroskope und Spektrographen.“* — 11 Uhr. Spektroskopische Übungen. — Nachm. 3 Uhr. 3. Vortrag: Dr. Löwe: *„Die Anwendung der Absorptions-Spektroskopie.“* — 4 Uhr. Spektroskopische Übungen. — 2. Kurstag. Vorm. 9 Uhr. 4. Vortrag: Dr. Löwe: *„Qualitative und quantitative Spektralanalyse.“* — 10 Uhr u. nachm. 3 Uhr. Übungen im Photographieren von Spektren. — 5 Uhr. 5. Vortrag: Dr. Löwe: *„Systematische Übersicht über die technischen Interferometer.“* — 3. Kurstag. Vorm. 9 Uhr. 6. Vortrag: Prof. Dr. Hirsch: *„Interferometrische Untersuchungs-Methoden im Dienste der physiologischen Chemie.“* — 9.45 Uhr. Übungen mit den Interferometern. — Nachm. 3.15 Uhr. 7. Vortrag: Dr. Löwe: *„Interferometrische Gasanalyse.“* — 4. Kurstag. Vorm. 9 Uhr. Übungen mit den Interferometern. — 11 Uhr. 8. Vortrag: Dr. Löwe: *„Übersicht über die Typen von Refraktometern.“* (Teil I.) — Nachm. 3 Uhr. 9. Vortrag: Prof. Dr. Hirsch: *„Methodik refraktometrischer Untersuchungen.“* — 4 Uhr. Übungen mit dem Eintauchrefraktometer. — 5. Kurstag. Vorm. 9 Uhr. 10. Vortrag: Dr. Löwe: *„Übersicht über die Typen von Refraktometern.“* (Teil II.) — 10 Uhr. Refraktometrische Übungen. — 11 Uhr. 11. Vortrag: Prof. Dr. Hirsch: *„Anwendungen der Refraktometer in der Nahrungsmittel-Chemie.“* — Nachm. 3 Uhr. Refraktometrische Übungen (Pulfrich-Refraktometer.) — 5.30 Uhr. 12. Vortrag: Prof. Dr. Hirsch: *„Die Spektrochemie organischer Verbindungen.“* — 6. Kurstag. 9 Uhr. 13. Vortrag: Dr. Löwe: *„Das Stufenphotometer und seine Anwendungen.“* — 10 Uhr. Nephelometrische, colorimetrische und Farbton-Messungen.

Anmeldungen wollen bis spätestens 9. März an Herrn A. Kremer, Jena, Schützenstr. 72, gerichtet werden, der auf Wunsch Privatwohnungen (meist Studentenzimmer) nachweist oder über Hotels und Gasthöfe Auskunft erteilt. Die Teilnehmerzahl ist auf 50 begrenzt. Die Teilnehmergebühr beträgt für Angehörige deutscher und österreichischer Hochschulen 25,-- RM., für alle anderen Teilnehmer 50,— RM.

Rheinische Gesellschaft für Geschichte der Naturwissenschaft, Medizin und Technik.

119. Sitzung in Frankfurt am Main, Hörsaal A der Universität, Mertonstr. 17/25. Donnerstag, 14. Februar 1929, abends 8 Uhr.

Alfred Martin, Bad Nauheim: *„Der Badschild des armen Mannes,“* Demonstration mit Lichtbildern; *„Geschichte der Mutterlauge von Bad Nauheim und ihre Verwertung.“* (Hierzu sind die Herren Mitglieder in Höchst besonders eingeladen.) — Edgar Goldschmid, Frankfurt a. M.: *„Theodor Tronchin, der Arzt von Rousseau und Voltaire.“* — Richard Koch, Frankfurt a. M.: *„Die Handzeichnung des Schöllkrautes von Albrecht Dürer aus der Albertina.“*

RUNDSCHAU

Jahrhundertfeier der Technischen Hochschule Stuttgart vom 15. bis 18. Mai 1929. Die Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule regt in einem Aufruf zu einer „Jubiläumsspende“ an. Den stetig wachsenden Aufgaben könne die Hochschule bei allem Verständnis, das ihr von den Behörden entgegengebracht werde, nur dann entsprechen, wenn sie nach Kräften unterstützt werde von allen, denen der Aufschwung unseres geistigen und wirtschaftlichen Lebens am Herzen liege. „An alle für die Technische Hochschule sich interessierenden Kreise richtet sich unsere Bitte, durch die Spende dazu beizutragen, daß die württembergische Technische Hochschule im Wettkampf unter den deutschen Hochschulen ihre Stellung behaupten kann, und daß ihr für die Zukunft eine umfassende Forschungs-, Lehr- und Erziehungstätigkeit gewährleistet bleibe. Die Spende soll zur Erfüllung der zahlreichen Aufgaben bestimmt sein, für die zureichende öffentliche Mittel nicht zu erhalten sind. Ein Verwaltungsausschuß aus Vertretern der Hochschule und Vertretern der Spende soll über die Verwendung der Mittel im einzelnen bestimmen.“

Der Aufruf ist unterzeichnet von: Dr.-Ing. e. h. Robert Bosch; Prof. an der Techn. Hochschule Wilhelm Maier; Regierungsrat B. Dölker; Kommerzienrat Albert Schwarz; ferner von 21 Mitgliedern des Ausschusses der Vereinigung von Freunden der Techn. Hochschule. — Dem Aufruf

schließen sich zahlreiche hervorragende Persönlichkeiten und Verbände an, von denen genannt seien: Staatspräsident Dr. E. Bolz; Kultusminister Dr. W. Bazille; Justiz- und Wirtschaftsminister Dr. Beyerle; Finanzminister Dr. Dehlinger; Präsident des Württembergischen Landtags Regierungsrat A. Pflüger; Oberbürgermeister Dr.-Ing. e. h. K. Lautenschlager; Württ. Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker; Deutsche Gesellschaft für Metallkunde; Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik; Verband Deutscher Diplomingenieure; Verein Deutscher Ingenieure, Württ. Bezirksverein; Verein Deutscher Eisengießereien, Württembergische Gruppe; Verein Deutscher Gießereifachleute e. V., Süddeutsche Gruppe; Verein Deutscher Werkzeugmaschinenfabriken; Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Düsseldorf.

Zahlungen werden erbeten an die „Jubiläumsspende für die Technische Hochschule Stuttgart". Postscheckkonto 201 30; Württ. Vereinsbank, Filiale der Deutschen Bank, Abteilung Bankanstalt Stuttgart, Gymnasiumstraße 3; Bankhaus Albert Schwarz, Stuttgart, Calwer Str. 21; Württemb. Notenbank, Stuttgart, Friedrichstr. 35; Württ. Girozentrale, Schloßstr. 26; im übrigen haben sämtliche Banken und Sparkassen Württembergs sich bereit erklärt, Spenden entgegenzunehmen und an obige Zahlstellen weiterzuleiten.

Reichspatentamt 1929. Zusammensetzung der Prüfungskommission für das Jahr 1929: a) Vorsitzender: Direktor Dr. Riedel, ständiger Stellvertreter des Präsidenten. Stellvertreter: Direktor Lutter, Direktor Ruhfus. b) Mitglieder: 1. vom Reichspatentamt: Oberregierungsrat Dr. Krüger, Oberregierungsrat Dr.-Ing. Theobald, Oberregierungsrat Brisken, Oberregierungsrat Dipl.-Ing. Habermann. 2. Patentanwälte: Karl Hallbauer, Berlin, Dr. Anton Levy, Berlin, Dr. Karl Michaelis, Berlin, Benno Tolksdorf, Berlin, Dipl.-Ing. Lothar Werner, Berlin.

Auszug aus der Zusammensetzung des Ehrengerichts: Vorsitzender: Direktor Lutter. Beisitzer: vom Reichspatentamt: Oberregierungsrat Dr. Schulze. Patentanwälte: Dr. Felix Heinemann, Berlin, Dipl.-Ing. Dr. Walter Karsten, Berlin, Dr. Armand Mestern, Berlin, Maximilian Mintz, Berlin, Dr. Richard Wirth, Frankfurt a. M.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. B. Lepsius, Berlin, feiert am 3. Februar seinen 75. Geburtstag.

Ernannt wurden: Priv.-Doz. Dr. A. Gluschke, Assistent am Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin, zum a. o. Prof. — Reg.-Rat Dr. G. Korff, München, (Krankheiten der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen und Pflanzenschutz) zum Honorarprof. daselbst. — Prof. Dr.-Ing. E. h. K. Matschoss, Dozent für Geschichte der Maschinentechnik an der Technischen Hochschule Berlin, Direktor des Vereins Deutscher Ingenieure, zum Honorarprof.

Dr. D. Ackermann, a. o. Prof. für physiologische Chemie und Vorstand des physiologisch-chemischen Instituts, wurden von der medizinischen Fakultät der Universität Würzburg der Titel, der Rang und die akademischen Rechte eines o. Prof. verliehen.

Prof. J. Stark, zur Zeit München, erhielt eine Einladung, an der Universität Amsterdam Vorträge über neueste Forschungen auf dem Gebiete der Atomstruktur und elementaren Lichtemission zu halten.

Gestorben sind: Apotheker P. Romstedt, Betriebsleiter der J. D. Riedel-E. de Haën A.-G., Werk Berlin-Britz, am 26. Dezember im Alter von 57 Jahren. — Reg.-Rat Prof. Dr. B. Steglich, Direktor a. D. der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt zu Dresden, am 28. Januar, im Alter von 72 Jahren. — Geh. Rat Prof. Dr. Unna, Dermatologe an der Universität Hamburg, im Alter von 78 Jahren.

Ausland. Ernannt: Ing. A. H. M. Andreasen, zum Prof. der technischen Chemie an Polyteknisk Läreanstalt, Kopenhagen.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Die Chemie der Gegenwart und die Biologie der Zukunft. Antrittsvorlesung, gehalten am 18. Juni 1927 an der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich von Rich. Kuhn. Verlag Rascher & Cie., A.-G., Zürich, Leipzig und Stuttgart. 1,40 RM.

Eine lebensvolle Schilderung der Ergebnisse der modernen Atomforschung wie der technischen Chemie, an die sich Ausblicke auf die biologischen Auswirkungen der neuen Entdeckungen auf dem Gebiet der Chemie der Enzyme, Hormone und Vitamine anschließen. *Rassow.* [BB. 64.]

Die Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Von Josef Reitstötter. Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927. 3,— RM.

Obgleich wir über dieses Gebiet schon größere Handbücher von so bewährter Seite wie von Svedberg und auch V. Hahn besitzen und eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Patente in dem Sammelwerk von Bräuer-D'Ans gegeben wird, ist die vorliegende treffliche Darstellung von Reitstötter keinesfalls überflüssig. Der Autor begnügt sich nicht damit, in sehr übersichtlicher Weise eine Schilderung der speziellen Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen zu geben, sondern geht, was für diesen theoretischen Teil der kolloidchemischen Technologie auch durchaus berechtigt erscheint, in der Einleitung und in dem Abschnitt über allgemeine Verfahren der Herstellung anorganischer Sole auch kurz auf die theoretischen kapillarchemischen Grundlagen ein. Ist es doch möglich, die vielfältigen Dispersions- und Kondensationssynthesen mit Hilfe der Theorie einheitlich zu betrachten.

So bietet die vorliegende Darstellung eine geglückte Vereinigung der verschiedenen wissenschaftlichen und technischen Methoden unter besonderer Berücksichtigung der Praxis. *W. Beck.* [BB. 80.]

Handbuch der Wasserversorgung. Von Prof. Erwin Groß, Abteilungsleiter der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem. 436 Seiten, 187 Abbildungen. Größe 8°. R. Oldenbourg, München 1928. Brosch. 20,— M., in Leinen geb. 22,— M.

Nach dem im Vorwort ausgesprochenen Wunsche des Verfassers soll das vorliegende Werk nicht nur für Neulinge im Wasserversorgungswesen ein gründliches Lehrbuch, sondern auch für den erfahrenen Praktiker ein zuverlässiges Nachschlagebuch sein. Dieses Versprechen kann durch die Bearbeitung als vollkommen erfüllt bezeichnet werden. Naturgemäß nimmt die Behandlung des rein hydrologischen Stoffes und der technischen Einrichtungen, die beide die Grundlage der Wasserversorgung bilden, den breitesten Raum ein, daneben finden aber auch die Gebiete der Chemie, Bakteriologie und Biologie die für den Wasserfachmann heute nötige Berücksichtigung. In 7 Hauptabschnitten ist auf verhältnismäßig engem Raum eine Unmenge wichtigen Stoffes über 1. allgemeine Grundlagen, 2. besondere Vorarbeiten, 3. Wassergewinnung, 4. Wasserreinigung, 5. Wasserhebung, 6. Wasserspeicherung, 7. Wasserzuführung und -verteilung zusammengedrängt, wobei nur auf einem dem Verfasser fernliegenden Nebengebiet, der Dampfkesselspeisung, verschiedene Bezeichnungen und Anschauungen vertreten sind, die nicht von allen Fachleuten geteilt werden, die jedoch dem wertvollen Ganzen keinen Abbruch tun. Das gut ausgestattete, praktisch druckfehlerfreie Buch kann daher bestens empfohlen werden. *Splittgerber.* [BB. 244.]

Taschenbuch für Keramiker 1929. Verlag Keramische Rundschau G. m. b. H., Berlin. Lw. u. geh. 4,25, Ausl. 4,75 RM.

Die einzelnen Jahrgänge des Taschenbuchs bilden eine jährlich wiederkehrende wertvolle Bereicherung der Büchersammlung jeden Keramikers, geben aber auch dem Nichtkeramiker, insbesondere dem Chemiker, der sich mit keramischen Fragen beschäftigen muß, mancherlei nützliche Aufklärung. Den Hauptinhalt des Jahrgangs 1929 bilden mehrere Abhandlungen, bei deren Abfassung als oberster Grundsatz gegolten hat, dem Keramiker vor allem Anregungen zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit seines Betriebs zu geben. Diese Absicht ist den Verfassern der einzelnen Abschnitte, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, ausgezeichnet gelungen.

Außerdem enthält das Taschenbuch Mitteilungen über wichtige Betriebszahlen, wissenswerte Angaben über keramische Unterrichtsanstalten, die Töpfereiberufsgenossenschaft, Interessenvertretungen verschiedener Art und einen alphabetisch geordneten Führer durch die keramische, Glas- und Emaillier-Industrie. Ein beigegebener Notizkalender erhöht den Nutzen des Taschenbuchs für den täglichen Gebrauch.

W. Funk. [BB. 384.]

Pharmazeutisch-medizinisches Wörterbuch in lateinischer, deutscher, französischer und englischer Sprache für Apotheker und Studierende der Pharmazie. Zusammengestellt von Mag. pharm. J. Mindes. 162 Seiten, oktav. Verlag von Moritz Perles, Wien und Leipzig. 1928. Geh. 3,80, in Leinen 5,— RM.

Trotz der verschiedenen bereits vorhandenen analogen Nachschlagewerke würde eine handliche Zusammenstellung, welche die wichtigsten medizinischen Fachausdrücke, pharmazeutischen Synonyma und volkstümlichen Arzneimittelnamen, zumal unter Berücksichtigung der französischen und englischen Sprache, enthält, von Wert auch für die Leser dieser Zeitschrift gewesen sein. Leider wird das vorliegende Werk durch die wenig einheitlichen Gesichtspunkte, nach denen sein Inhalt zusammengestellt ist, die zahlreichen Unrichtigkeiten, Flüchtigkeiten und Druckfehler in seiner Brauchbarkeit stark beeinträchtigt. *Zernik.* [BB. 352.]

Schlachtblut- und Abfallstoff-Verwertung, Grundlagen, Verarbeitung und Verwertung sowie dazu erforderliche Einrichtungen. Von Karl Gustav Turck, Ingenieur. 192 Seiten, mit 100 Abbildungen und Tabellen. Allgemeiner Industrie-Verlag, G. m. b. H., Berlin NO, 1928. Geb. 12,— RM.

Das Buch ist fast ausschließlich der Gewinnung, Verarbeitung und Verwertung des Schlachthofblutes gewidmet. Als „Schlachthofabfälle" bezeichnet der Verfasser Magen- und Darminhalt, das Abfall- und Kehrichtblut, die Fleischabfälle und Konfiskate, endlich die tierischen Drüsen. Diese „Abfallstoffe" werden verhältnismäßig flüchtig behandelt, die Verwertung der Drüsen kaum gestreift. So fehlt bei der Aufzählung der Organe die Hypophyse, und das Wort Insulin oder Pankreatin kommt in dem ganzen Bande nicht vor.

Um so ausgiebiger ist das Thema „Blut" behandelt, das alle, die es in irgendeiner Form als Rohstoff verwenden: die Hersteller von Nährpräparaten, Futtermitteln, pharmazeutischen Produkten, Kunststoffen, Klebstoffen und Appreturen auf das lebhafteste interessieren wird. Das Buch gliedert sich in vier Teile: I. Die Grundlagen zur Schlachtblut- und Abfallstoffverwertung, II. Die Verarbeitung, III. Die Verwertung dieser Stoffe und endlich IV. Die Fabrikationseinrichtungen zur Schlachtblut- und Abfallstoffverwertung. Der letzte, mit sehr reichem Bildmaterial ausgestattete Abschnitt nimmt den größeren Teil des ganzen Werkchens ein. Es ist vor allem die tüchtige Arbeit eines Ingenieurs, das seinen Hauptzweck, die so außerordentlich wichtige und aktuelle Verwertung des Schlachtblutes zu fördern und zu entwickeln, sicherlich erreichen wird. Der Chemiker wird sich über die ihm gebotenen Belehrungen auf dem Spezialgebiete, die er anderweitig nur schwer findet, freuen, und deshalb geneigt sein, ein Auge zuzudrücken, wenn es z. B. heißt: „Das Blut ist im allgemeinen ein zusammengesetzter Eiweißkörper von kolloidaler Beschaffenheit, in dem noch organische und anorganische Stoffe anderer Art vorhanden sind. Das spezifische Gewicht beträgt etwa 1,05 bis 1,06 g. Die Reaktion desselben ist neutral". (S. 12), oder wenn behauptet wird, daß getrocknetes Fibrin „ein kristallinisches Gefüge besitzt" (S. 45) und daß die Muttersubstanz des Fibrins die „Blutblättchen" seien. Trotz solcher Schönheitsfehler ist das Buch Interessenten sehr zu empfehlen. *O. Gerngroß.* [BB. 281.]

Die Fabrikation der Alkaloide. Von Julius Schwyzer. Verlag Julius Springer, Berlin 1927. 10,50, geb. 12,— RM.

Das vorliegende kleine Buch will, nach den Angaben des Verfassers, kein lückenloses Werk über die Fabrikation der Alkaloide sein, weil nur jene Alkaloide behandelt werden, welche der Verfasser aus eigener jahrelanger praktischer Erfahrung kennt. Es werden auch die Kenntnisse, welche bekannte Werke zu geben vermögen, als bekannt vorausgesetzt, so daß ein verhältnismäßig kleines, aber um so inhaltreicheres Werk geboten wird. Auf nur 123 Seiten werden die wichtigsten Alkaloide, wie das Chinin, und seine therapeutisch verwendeten Derivate, die Morphiumalkaloide, Theobromin, Coffein, Cocain, Yohimbin, Strychnosalkaloide, Berberin, Eserin, Phytostygmin und Veratrin, behandelt. Wenn der Verfasser in seiner kurzen Einleitung sagt, daß bis jetzt kein Werk existierte, welches die Fabrikation der wichtigsten Alkaloide in ihren Einzelheiten wiedergibt, so darf nach Kenntnisnahme des Inhaltes des Schwyzerschen Buches dem Verfasser ohne weiteres das Zeugnis ausgestellt werden, daß er in der Tat etwas Neues und Nützliches bietet.

Entsprechend der technischen Einstellung Schwyzers werden zuerst bei den meisten Alkaloiden Laboratoriumsvorschriften in allen Einzelheiten mitgeteilt, die er darauf, entsprechend abgeändert, im vergrößerten Maßstabe als Betriebsvorschriften wiedergibt. Obgleich die angegebenen Mengen für einen Großbetrieb nicht als sehr bedeutend erscheinen müssen, darf doch gesagt werden, daß hier das erstemal wirkliche und zuverlässige fabrikatorische Angaben auf einem Gebiete gemacht werden, welches, ähnlich wie jenes der Zwischenprodukte der Farbenindustrie, ein ängstlich gehütetes Reservat weniger Betriebe war.

Es wird nun zum ersten Male gezeigt, wie man aus dem scheinbar unentwirrbaren Gemische der Morphium- (Opium-) Alkaloide vollkommen reine Pharmakopöeware erhält. Auch für den Nichtfachmann ist eine derartige Beschreibung von großem Interesse, weil derartige Arbeitsmethoden auch auf anderen Gebieten mit Vorteil anwendbar sind. Schematische und klare Skizzen der verwendeten Apparaturen erleichtern das Verständnis in hohem Maße.

Die Frage, welche sich erheben könnte, ob nun die angegebenen Verfahren auch wirklich die besten seien, möchte ich dahin beantworten, daß in der chemischen Technik es nicht so sehr darauf ankommt, ob das Allerneueste geboten werde, sondern daß der Interessent dankbar dafür sein muß, durch Schwyzers anspruchsloses Buch erstmalig genaue und erprobte technische Vorschriften zu erhalten. *Dohrn.* [BB. 325.]

Jahr- und Adreßbuch der Zuckerfabriken. Betriebszeit 1928/29. Bearbeitet von Friedr. Wilh. Schallehn. 58. Jahrgang. Magdeburg, Verlagsanstalt für Zuckerindustrie. G. m. b. H. 1928. Geb. 10,— RM.

Das neue Zuckerjahrbuch ist in seiner altbewährten Form erschienen. Seinem reichen Inhalt nach ist es das beste Spezialadreßbuch, das mir bekannt ist; ist es doch mit seinem volkswirtschaftlichen und betriebsstatistischen Material eine Fundgrube auch für jeden außerhalb der Zuckerindustrie tätigen Wirtschaftler. Eingeleitet wird der Band durch einen Nachruf auf den 1927 verstorbenen Carl Steffen, dessen Name mit der Melasseentzuckerung mittels gebrannten Kalkes und besonders mit dem Brühverfahren eng verbunden ist. Auch der folgende Aufsatz „Das Betriebsjahr 1927/28" von Dr. Claassen beansprucht allgemeines Interesse.

Scharf. [BB. 43.]

Forschungsinstitut für Geschichte der Naturwissenschaften in Berlin: Erster Jahresbericht. Mit einer wissenschaftlichen Beilage „Über die Aufgaben eines Forschungsinstituts für Geschichte der Naturwissenschaften". Verlag J. Springer, Berlin 1928. (Nicht im Buchhandel.) 1,— RM.

Prof. Dr. Julius Ruska, der Direktor des mit Unterstützung des preußischen Staates 1927 ins Leben gerufenen Forschungsinstituts für Geschichte der Naturwissenschaften, berichtet in der vorliegenden Schrift über Gründung, Ausbau, Leistungen und Ziele der seiner Leitung unterstellten Anstalt. Es ist erfreulich, daß dank der Initiative des preußischen Kultusministers Becker dieses Institut eingerichtet werden konnte, und daß in der Person Ruskas, des verdienstvollen Forschers auf dem Gebiete der arabischen Wissenschaft, der rechte Mann mit der Aufgabe betraut wurde, der neuen Forschungsstätte wissenschaftliches Leben einzuflößen. Aber trotz der schönen Arbeiten, die schon das erste Arbeitsjahr gezeitigt hat, und trotz des umfassenden Programms, das für die Zukunft aufgestellt wurde, stimmt der Bericht nachdenklich. Ein schüchterner Anfang ist zwar gemacht worden, doch bis zur Verwirklichung des Programms, dem man in jedem Punkt zustimmen muß, ist unter den gegebenen Verhältnissen ein so weiter Weg, daß sehr viel Optimismus dazu gehört, diesen Weg zu beschreiten. Solange die Erforschung der Geschichte

schließen sich zahlreiche hervorragende Persönlichkeiten und Verbände an, von denen genannt seien: Staatspräsident Dr. E. Bolz; Kultusminister Dr. W. Bazille; Justiz- und Wirtschaftsminister Dr. Beyerle; Finanzminister Dr. Dehlinger; Präsident des Württembergischen Landtags Regierungsrat A. Pflüger; Oberbürgermeister Dr.-Ing. e. h. K. Lautenschlager; Württ. Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker; Deutsche Gesellschaft für Metallkunde; Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik: Verband Deutscher Diplomingenieure; Verein Deutscher Ingenieure, Württ. Bezirksverein; Verein Deutscher Eisengießereien, Württembergische Gruppe; Verein Deutscher Gießereifachleute e. V., Süddeutsche Gruppe; Verein Deutscher Werkzeugmaschinenfabriken; Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Düsseldorf.

Zahlungen werden erbeten an die „Jubiläumsspende für die Technische Hochschule Stuttgart". Postscheckkonto 201 30; Württ. Vereinsbank, Filiale der Deutschen Bank, Abteilung Bankanstalt Stuttgart, Gymnasiumstraße 3; Bankhaus Albert Schwarz, Stuttgart, Calwer Str. 21; Württemb. Notenbank, Stuttgart, Friedrichstr. 35; Württ. Girozentrale, Schloßstr. 26; im übrigen haben sämtliche Banken und Sparkassen Württembergs sich bereit erklärt, Spenden entgegenzunehmen und an obige Zahlstellen weiterzuleiten.

Reichspatentamt 1929. Zusammensetzung der Prüfungskommission für das Jahr 1929: a) Vorsitzender: Direktor Dr. Riedel, ständiger Stellvertreter des Präsidenten. Stellvertreter: Direktor Lutter, Direktor Ruhfus. b) Mitglieder: 1. vom Reichspatentamt: Oberregierungsrat Dr. Krüger, Oberregierungsrat Dr.-Ing. Theobald, Oberregierungsrat Brisken, Oberregierungsrat Dipl.-Ing. Habermann. 2. Patentanwälte: Karl Hallbauer, Berlin, Dr. Anton Levy, Berlin, Dr. Karl Michaelis, Berlin, Benno Tolksdorf, Berlin, Dipl.-Ing. Lothar Werner, Berlin.

Auszug aus der Zusammensetzung des Ehrengerichts: Vorsitzender: Direktor Lutter. Beisitzer: vom Reichspatentamt: Oberregierungsrat Dr. Schulze. Patentanwälte: Dr. Felix Heinemann, Berlin, Dipl.-Ing. Dr. Walter Karsten, Berlin, Dr. Armand Mestern, Berlin, Maximilian Mintz, Berlin, Dr. Richard Wirth, Frankfurt a. M.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. B. Lepsius, Berlin, feiert am 3. Februar seinen 75. Geburtstag.

Ernannt wurden: Priv.-Doz. Dr. A. Gluschke, Assistent am Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin, zum a. o. Prof. — Reg.-Rat Dr. G. Korff, München, (Krankheiten der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen und Pflanzenschutz) zum Honorarprof. daselbst. — Prof. Dr.-Ing. E. h. K. Matschoss, Dozent für Geschichte der Maschinentechnik an der Technischen Hochschule Berlin, Direktor des Vereins Deutscher Ingenieure, zum Honorarprof.

Dr. D. Ackermann, a. o. Prof. für physiologische Chemie und Vorstand des physiologisch-chemischen Instituts, wurden von der medizinischen Fakultät der Universität Würzburg der Titel, der Rang und die akademischen Rechte eines o. Prof. verliehen.

Prof. J. Stark, zur Zeit München, erhielt eine Einladung, an der Universität Amsterdam Vorträge über neueste Forschungen auf dem Gebiete der Atomstruktur und elementaren Lichtemission zu halten.

Gestorben sind: Apotheker P. Romstedt, Betriebsleiter der J. D. Riedel-E. de Haën A.-G., Werk Berlin-Britz, am 26. Dezember im Alter von 57 Jahren. — Reg.-Rat Prof. Dr. B. Steglich, Direktor a. D. der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt zu Dresden, am 28. Januar, im Alter von 72 Jahren. — Geh. Rat Prof. Dr. Unna, Dermatologe an der Universität Hamburg, im Alter von 78 Jahren.

Ausland. Ernannt: Ing. A. H. M. Andreasen, zum Prof. der technischen Chemie an Polyteknisk Läreanstalt, Kopenhagen.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Die Chemie der Gegenwart und die Biologie der Zukunft. Antrittsvorlesung, gehalten am 18. Juni 1927 an der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich von Rich. Kuhn. Verlag Rascher & Cie., A.-G., Zürich, Leipzig und Stuttgart. 1,40 RM.

Eine lebensvolle Schilderung der Ergebnisse der modernen Atomforschung wie der technischen Chemie, an die sich Ausblicke auf die biologischen Auswirkungen der neuen Entdeckungen auf dem Gebiet der Chemie der Enzyme, Hormone und Vitamine anschließen. *Rassow.* [BB. 64.]

Die Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Von Josef Reitstötter. Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927. 3,— RM.

Obgleich wir über dieses Gebiet schon größere Handbücher von so bewährter Seite wie von Svedberg und auch V. Hahn besitzen und eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Patente in dem Sammelwerk von Bräuer-D'Ans gegeben wird, ist die vorliegende treffliche Darstellung von Reitstötter keinesfalls überflüssig. Der Autor begnügt sich nicht damit, in sehr übersichtlicher Weise eine Schilderung der speziellen Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen zu geben, sondern geht, was für diesen theoretischen Teil der kolloidchemischen Technologie auch durchaus berechtigt erscheint, in der Einleitung und in dem Abschnitt über allgemeine Verfahren der Herstellung anorganischer Sole auch kurz auf die theoretischen kapillarchemischen Grundlagen ein. Ist es doch möglich, die vielfältigen Dispersions- und Kondensationssynthesen mit Hilfe der Theorie einheitlich zu betrachten.

So bietet die vorliegende Darstellung eine geglückte Vereinigung der verschiedenen wissenschaftlichen und technischen Methoden unter besonderer Berücksichtigung der Praxis. *W. Beck.* [BB. 80.]

Handbuch der Wasserversorgung. Von Prof. Erwin Groß, Abteilungsleiter der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem. 436 Seiten, 187 Abbildungen. Größe 8°. R. Oldenbourg, München 1928. Brosch. 20,— M., in Leinen geb. 22,— M.

Nach dem im Vorwort ausgesprochenen Wunsche des Verfassers soll das vorliegende Werk nicht nur für Neulinge im Wasserversorgungswesen ein gründliches Lehrbuch, sondern auch für den erfahrenen Praktiker ein zuverlässiges Nachschlagebuch sein. Dieses Versprechen kann durch die Bearbeitung als vollkommen erfüllt bezeichnet werden. Naturgemäß nimmt die Behandlung des rein hydrologischen Stoffes und der technischen Einrichtungen, die beide die Grundlage der Wasserversorgung bilden, den breitesten Raum ein, daneben finden aber auch die Gebiete der Chemie, Bakteriologie und Biologie die für den Wasserfachmann heute nötige Berücksichtigung. In 7 Hauptabschnitten ist auf verhältnismäßig engem Raum eine Unmenge wichtigen Stoffes über 1. allgemeine Grundlagen, 2. besondere Vorarbeiten, 3. Wassergewinnung, 4. Wasserreinigung, 5. Wasserhebung, 6. Wasserspeicherung, 7. Wasserzuführung und -verteilung zusammengedrängt, wobei nur auf einem dem Verfasser fernliegenden Nebengebiet, der Dampfkesselspeisung, verschiedene Bezeichnungen und Anschauungen vertreten sind, die nicht von allen Fachleuten geteilt werden, die jedoch dem wertvollen Ganzen keinen Abbruch tun. Das gut ausgestattete, praktisch druckfehlerfreie Buch kann daher bestens empfohlen werden. *Splittgerber.* [BB. 244.]

Taschenbuch für Keramiker 1929. Verlag Keramische Rundschau G. m. b. H., Berlin. Lw. u. geh. 4,25, Ausl. 4,75 RM.

Die einzelnen Jahrgänge des Taschenbuchs bilden eine jährlich wiederkehrende wertvolle Bereicherung der Büchersammlung jeden Keramikers, geben aber auch dem Nichtkeramiker, insbesondere dem Chemiker, der sich mit keramischen Fragen beschäftigen muß, mancherlei nützliche Aufklärung. Den Hauptinhalt des Jahrgangs 1929 bilden mehrere Abhandlungen, bei deren Abfassung als oberster Grundsatz gegolten hat, dem Keramiker vor allem Anregungen zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit seines Betriebs zu geben. Diese Absicht ist den Verfassern der einzelnen Abschnitte, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, ausgezeichnet gelungen.

Außerdem enthält das Taschenbuch Mitteilungen über wichtige Betriebszahlen, wissenswerte Angaben über keramische Unterrichtsanstalten, die Töpfereiberufsgenossenschaft, Interessenvertretungen verschiedener Art und einen alphabetisch geordneten Führer durch die keramische, Glas- und Emaillier-Industrie. Ein beigegebener Notizkalender erhöht den Nutzen des Taschenbuchs für den täglichen Gebrauch.

W. Funk. [BB. 384.]

Pharmazeutisch-medizinisches Wörterbuch in lateinischer, deutscher, französischer und englischer Sprache für Apotheker und Studierende der Pharmazie. Zusammengestellt von Mag. pharm. J. Mindes. 162 Seiten, oktav. Verlag von Moritz Perles, Wien und Leipzig. 1928. Geh. 3,80, in Leinen 5,— RM.

Trotz der verschiedenen bereits vorhandenen analogen Nachschlagewerke würde eine handliche Zusammenstellung, welche die wichtigsten medizinischen Fachausdrücke, pharmazeutischen Synonyma und volkstümlichen Arzneimittelnamen, zumal unter Berücksichtigung der französischen und englischen Sprache, enthält, von Wert auch für die Leser dieser Zeitschrift gewesen sein. Leider wird das vorliegende Werk durch die wenig einheitlichen Gesichtspunkte, nach denen sein Inhalt zusammengestellt ist, die zahlreichen Unrichtigkeiten, Flüchtigkeiten und Druckfehler in seiner Brauchbarkeit stark beeinträchtigt. *Zernik.* [BB. 352.]

Schlachtblut- und Abfallstoff-Verwertung, Grundlagen, Verarbeitung und Verwertung sowie dazu erforderliche Einrichtungen. Von Karl Gustav Turck, Ingenieur. 192 Seiten, mit 100 Abbildungen und Tabellen. Allgemeiner Industrie-Verlag, G. m. b. H., Berlin NO, 1928. Geb. 12,— RM.

Das Buch ist fast ausschließlich der Gewinnung, Verarbeitung und Verwertung des Schlachthofblutes gewidmet. Als „Schlachthofabfälle" bezeichnet der Verfasser Magen- und Darminhalt, das Abfall- und Kehrichtblut, die Fleischabfälle und Konfiskate, endlich die tierischen Drüsen. Diese „Abfallstoffe" werden verhältnismäßig flüchtig behandelt, die Verwertung der Drüsen kaum gestreift. So fehlt bei der Aufzählung der Organe die Hypophyse, und das Wort Insulin oder Pankreatin kommt in dem ganzen Bande nicht vor.

Um so ausgiebiger ist das Thema „Blut" behandelt, das alle, die es in irgendeiner Form als Rohstoff verwenden: die Hersteller von Nährpräparaten, Futtermitteln, pharmazeutischen Produkten, Kunststoffen, Klebstoffen und Appreturen auf das lebhafteste interessieren wird. Das Buch gliedert sich in vier Teile: I. Die Grundlagen zur Schlachtblut- und Abfallstoffverwertung, II. Die Verarbeitung, III. Die Verwertung dieser Stoffe und endlich IV. Die Fabrikationseinrichtungen zur Schlachtblut- und Abfallstoffverwertung. Der letzte, mit sehr reichem Bildmaterial ausgestattete Abschnitt nimmt den größeren Teil des ganzen Werkchens ein. Es ist vor allem die tüchtige Arbeit eines Ingenieurs, das seinen Hauptzweck, die so außerordentlich wichtige und aktuelle Verwertung des Schlachtblutes zu fördern und zu entwickeln, sicherlich erreichen wird. Der Chemiker wird sich über die ihm gebotenen Belehrungen auf dem Spezialgebiete, die er anderweitig nur schwer findet, freuen, und deshalb geneigt sein, ein Auge zuzudrücken, wenn es z. B. heißt: „Das Blut ist im allgemeinen ein zusammengesetzter Eiweißkörper von kolloidaler Beschaffenheit, in dem noch organische und anorganische Stoffe anderer Art vorhanden sind. Das spezifische Gewicht beträgt etwa 1,05 bis 1,06 g. Die Reaktion desselben ist neutral". (S. 12), oder wenn behauptet wird, daß getrocknetes Fibrin „ein kristallinisches Gefüge besitzt" (S. 45) und daß die Muttersubstanz des Fibrins die „Blutblättchen" seien. Trotz solcher Schönheitsfehler ist das Buch Interessenten sehr zu empfehlen. *O. Gerngroß.* [BB. 281.]

Die Fabrikation der Alkaloide. Von Julius Schwyzer. Verlag Julius Springer, Berlin 1927. 10,50, geb. 12,— RM.

Das vorliegende kleine Buch will, nach den Angaben des Verfassers, kein lückenloses Werk über die Fabrikation der Alkaloide sein, weil nur jene Alkaloide behandelt werden, welche der Verfasser aus eigener jahrelanger praktischer Erfahrung kennt. Es werden auch die Kenntnisse, welche bekannte Werke zu geben vermögen, als bekannt vorausgesetzt, so daß ein verhältnismäßig kleines, aber um so inhaltreicheres Werk geboten wird. Auf nur 123 Seiten werden die wichtigsten Alkaloide, wie das Chinin, und seine therapeutisch verwendeten Derivate, die Morphiumalkaloide, Theobromin, Coffein, Cocain, Yohimbin, Strychnosalkaloide, Berberin, Eserin, Phytostygmin und Veratrin, behandelt. Wenn der Verfasser in seiner kurzen Einleitung sagt, daß bis jetzt kein Werk existierte, welches die Fabrikation der wichtigsten Alkaloide in ihren Einzelheiten wiedergibt, so darf nach Kenntnisnahme des Inhaltes des Schwyzerschen Buches dem Verfasser ohne weiteres das Zeugnis ausgestellt werden, daß er in der Tat etwas Neues und Nützliches bietet.

Entsprechend der technischen Einstellung Schwyzers werden zuerst bei den meisten Alkaloiden Laboratoriumsvorschriften in allen Einzelheiten mitgeteilt, die er darauf, entsprechend abgeändert, im vergrößerten Maßstabe als Betriebsvorschriften wiedergibt. Obgleich die angegebenen Mengen für einen Großbetrieb nicht als sehr bedeutend erscheinen müssen, darf doch gesagt werden, daß hier das erstemal wirkliche und zuverlässige fabrikatorische Angaben auf einem Gebiete gemacht werden, welches, ähnlich wie jenes der Zwischenprodukte der Farbenindustrie, ein ängstlich gehütetes Reservat weniger Betriebe war.

Es wird nun zum ersten Male gezeigt, wie man aus dem scheinbar unentwirrbaren Gemische der Morphium- (Opium-) Alkaloide vollkommen reine Pharmakopöeware erhält. Auch für den Nichtfachmann ist eine derartige Beschreibung von großem Interesse, weil derartige Arbeitsmethoden auch auf anderen Gebieten mit Vorteil anwendbar sind. Schematische und klare Skizzen der verwendeten Apparaturen erleichtern das Verständnis in hohem Maße.

Die Frage, welche sich erheben könnte, ob nun die angegebenen Verfahren auch wirklich die besten seien, möchte ich dahin beantworten, daß in der chemischen Technik es nicht so sehr darauf ankommt, ob das Allerneueste geboten werde, sondern daß der Interessent dankbar dafür sein muß, durch Schwyzers anspruchsloses Buch erstmalig genaue und erprobte technische Vorschriften zu erhalten. *Dohrn.* [BB. 325.]

Jahr- und Adreßbuch der Zuckerfabriken. Betriebszeit 1928/29. Bearbeitet von Friedr. Wilh. Schallehn. 58. Jahrgang. Magdeburg, Verlagsanstalt für Zuckerindustrie. G. m. b. H. 1928. Geb. 10,— RM.

Das neue Zuckerjahrbuch ist in seiner altbewährten Form erschienen. Seinem reichen Inhalt nach ist es das beste Spezialadreßbuch, das mir bekannt ist; ist es doch mit seinem volkswirtschaftlichen und betriebsstatistischen Material eine Fundgrube auch für jeden außerhalb der Zuckerindustrie tätigen Wirtschaftler. Eingeleitet wird der Band durch einen Nachruf auf den 1927 verstorbenen Carl Steffen, dessen Name mit der Melasseentzuckerung mittels gebrannten Kalkes und besonders mit dem Brühverfahren eng verbunden ist. Auch der folgende Aufsatz „Das Betriebsjahr 1927/28" von Dr. Claassen beansprucht allgemeines Interesse.

Scharf. [BB. 43.]

Forschungsinstitut für Geschichte der Naturwissenschaften in Berlin: Erster Jahresbericht. Mit einer wissenschaftlichen Beilage „Über die Aufgaben eines Forschungsinstituts für Geschichte der Naturwissenschaften". Verlag J. Springer, Berlin 1928. (Nicht im Buchhandel.) 1,— RM.

Prof. Dr. Julius Ruska, der Direktor des mit Unterstützung des preußischen Staates 1927 ins Leben gerufenen Forschungsinstituts für Geschichte der Naturwissenschaften, berichtet in der vorliegenden Schrift über Gründung, Ausbau, Leistungen und Ziele der seiner Leitung unterstellten Anstalt. Es ist erfreulich, daß dank der Initiative des preußischen Kultusministers Becker dieses Institut eingerichtet werden konnte, und daß in der Person Ruskas, des verdienstvollen Forschers auf dem Gebiete der arabischen Wissenschaft, der rechte Mann mit der Aufgabe betraut wurde, der neuen Forschungsstätte wissenschaftliches Leben einzuflößen. Aber trotz der schönen Arbeiten, die schon das erste Arbeitsjahr gezeitigt hat, und trotz des umfassenden Programms, das für die Zukunft aufgestellt wurde, stimmt der Bericht nachdenklich. Ein schüchterner Anfang ist zwar gemacht worden, doch bis zur Verwirklichung des Programms, dem man in jedem Punkt zustimmen muß, ist unter den gegebenen Verhältnissen ein so weiter Weg, daß sehr viel Optimismus dazu gehört, diesen Weg zu beschreiten. Solange die Erforschung der Geschichte

der reinen und angewandten Naturwissenschaften auf einer so schmalen Basis ruht, wie sie das erste Forschungsinstitut auf diesem Gebiete aufweist, muß bezweifelt werden, ob sie im Rahmen dieses Instituts so gefördert werden kann, wie es nötig wäre. Dazu gehören ganz andere Hilfsmittel als die, welche heute zur Verfügung stehen. Es ist zu bedauern, daß in einer Zeit, deren materielle und geistige Grundpfeiler Naturwissenschaften und Technik sind, weder der Staat noch privates Maecenatentum das nobile officium auf sich nehmen, die Pflege der Geschichte dieser wichtigsten Geistesgebiete ausreichend zu unterstützen, während doch für die Geschichte der Religion, der Philosophie, des Rechtes, der Literatur, der Musik und der bildenden Künste Interesse und Mittel vorhanden sind. Es ist zu wünschen, daß die in dem vorliegenden Bericht abgedruckten Ausführungen Ruskas „Über die Aufgaben eines Forschungsinstituts für Geschichte der Naturwissenschaften" von recht vielen gelesen werden, da sie überzeugend zeigen, daß es Recht, Pflicht und Ehrensache der Naturwissenschaften und ihrer Vertreter ist, sich der Geschichte ihrer Vergangenheit anzunehmen. Ganz besonders gilt dieser Appell für die Chemie und die Chemiker, um so mehr, als es ihre Geschichte ist, deren gründliche Erforschung das Institut jetzt in Angriff genommen hat. *G. Bugge.* [BB. 274.]

Abderhalden, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. IV, Angewandte chemische und physikalische Methoden, Teil 7 C, Heft 1: Untersuchungs- und Forschungsmethoden der Pharmazie, Lfg. 281. 10,— RM. Teil 6, 2. Hälfte, Heft 4: Untersuchungen der Funktionen des Verdauungsapparates, Lfg. 280. 6,— RM. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1928.

Agricola, De Re Metallica, VDJ-Verlag 1928. Hperg. 45,— RM.

Asahina, Prof. Dr., **Nakao**, Prof. Dr., **Tsukamoto**, Dr., **Nakahashi**, Schmelzpunkttabelle der organischen Verbindungen. Ein Hilfsbuch für Pharmazeuten, Chemiker und Biologen. Verlag von Nankodo, Tokyo und Kyoto 1928.

Baeyer, von O., und **Gerhardt**, U., Die interferometrische Messung im Ultramikroskop sichtbar gemachter Teilchen von 200 mμ Durchmesser. Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. Band 20, Heft 1, Serie B. Herausgegeben von Prof. Dr. A. Eucken, Breslau. Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin 1928. Geh. 2,80 RM.

Bauer, Dr. K. H., Neues Handwörterbuch der Chemie, Lfg. 137, Band X. Verlag F. Vieweg & Sohn A.-G., Braunschweig 1928. Geh. 2,40 RM.

—, Fette und Öle, Pareys Bücherei für chemische Technologie. Verlag P. Parey, Berlin 1928. Geb. 24,— RM.

Bensch, Dr. A. D., Die Entwicklung der Berliner Porzellan-Industrie unter Friedrich dem Großen. C. Heymanns Verlag, Berlin 1928. 7,— RM.

Biltz, H., Quantitative Analyse unorganischer Substanzen, 11. u. 12. Aufl. Geb. 3,50 RM.
Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie, 15.—17. Aufl. Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin-Leipzig 1928. Geb. 4,80 RM.

Blanck, Dr. E., Handbuch der Bodenlehre, 1. Band. Die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Lehre von der Entstehung des Bodens. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geh. 27,—, geb. 29,60 RM.

Döbling, H., Die Chemie in Jena zur Goethezeit. Zeitschrift des Vereins für Thüringische Geschichte und Altertumskunde. Herausgegeben von Prof. Dr. O. Dobenecker. Neue Folge. 13. Beiheft. Beiträge zur Geschichte der Universität Jena, Heft 2. Verlag G. Fischer, Jena 1928. Brosch. 8,— RM.

Eidherr, E., Der chemisch-technische Brennereileiter. Handbuch der Spiritus- und Preßhefefabrikation. 6. vermehrte und verbesserte Auflage. Chemisch-technische Bibliothek, Bd. 2, 6. Aufl. A. Hartlebens Verlag, Wien-Leipzig 1928. Geh. 8,—, in Leinen geb. 9,— RM.

v. **Euler**, H., Chemie der Enzyme. II. Teil, Spezielle Chemie der Enzyme. 1. Abschnitt. Die hydrolisierenden Enzyme der Ester, Kohlenhydrate und Glucoside. Bearbeitet von H. v. Euler, K. Josephson, K. Myrbäck und K. Sjöberg. 3., umgearbeitete Aufl. Verlag J. F. Bergmann, München 1928. Geb. 39,60 RM.

Feldhaus, Dr.-Ing. E. h. F. M. u. G., Tage der Technik 1929. 8. Jahrgang. Verlag O. Salle, Berlin. 5,— RM.

Fischer, Dr. phil., **Kaiser**, Dr.-Ing. H., und **Zimmermann**, W. Repetitorium für die pharmazeutische Vorprüfung. Leitfaden für den Praktikanten-Unterricht. Bd. I: Chemie, Physik. Bd. II: Botanik, Pharmakognosie, Pharmazeutische Tätigkeit. Anhang. Sammlung von Prüfungsaufgaben. Verlag Süddeutsche Apotheker-Zeitung, Stuttgart 1928. Geb. 20,— RM.

Flury, Prof. Dr. F., und **Zangger**, Prof. Dr. H., Lehrbuch der Toxikologie für Studium und Praxis. Bearbeitet von M. Cloetta, E. St. Faust, F. Flury, E. Hübener und H. Zaugger. 9. Abb. Verlag J. Springer, Berlin 1928. 29,—, geb. 32,— RM.

Foth, Dr. G., Handbuch der Spiritusfabrikation. Verlag P. Parey, Berlin 1929. Geb. 76,— RM.

Freund, Dr. H., Leitfaden der colorimetrischen Methoden für die Chemiker u. Mediziner. Selbstverlag des Verfassers, 1928.

Fulda, Dr. E., Das Kali. Die Gewinnung, Verarbeitung und Verwertung der Kalisalze; ihre Geschichte und wirtschaftliche Bedeutung. Zwei Teile. II. Teil: Die Chemie und Mineralogie der Kalisalze; die Geologie der Kalisalzlagerstätten; die Gewinnung, Verarbeitung und Verwertung der Kalisalze. Unter Mitwirkung von Dr. O. Krull, Dr. P. Krische und W. Gropp. Enkes Bibliothek für Chemie und Technik, unter Berücksichtigung der Volkswirtschaft herausgegeben von Prof. Dr. L. Vanino, VIII. Bd. Verlag F. Enke, Stuttgart 1928. Geh. 27,—, geb. 29,50 RM.

Gattermann, L., Die Praxis des organischen Chemikers. 21. Aufl., bearbeitet von H. Wieland. Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin-Leipzig 1928. Geb. 15,— RM.

Glatzel, Dr. G., Einführung in die Chemie. Herausgeber Dipl.-Ing. E. Vollhardt, Berlin. Lfg. 1 u. 2. Verlag Bonnes & Hachfeld, Potsdam-Leipzig. Je 0,90 RM.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. System Nr. 21: Natrium. 150,— RM. Subskr.-Preis 118,— RM. (postfrei).
System Nr. 31: Radium und Isotope. 15,— RM., Subskr.-Preis 12,— RM. (postfrei). Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1928.

Goerisch, Dr.-Ing. H., Über die Anlaßvorgänge in abgeschreckten Chrom- und Manganstählen. Berichte aus dem Institut für Mechanische Technologie und Materialkunde der Technischen Hochschule zu Berlin. Herausgegeben von Prof. Dr.-Ing. P. Riebensahm. 2. Heft. Verlag J. Springer, Berlin 1928. Geh. 3,60 RM.

Grafe, Prof. Dr. V., Ernährungslehre. Die Nahrungsmittel aus dem Tierreiche, Leder, Pelzwaren. C. E. Poeschel, Stuttgart 1928. Brosch. 30,—, geb. 33,— RM.

Grotrian, W., Struktur der Materie, VII. Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, I und II. Verlag J. Springer, Berlin 1928. Geh. 34,—, geb 36,40 RM.

Gudden, Prof. Dr. B., Lichtelektrische Erscheinungen. Struktur der Materie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von M. Born und J. Franck, Göttingen. VIII. Verlag J. Springer, Berlin 1928. Geh. 24,—, geb. 25,20 RM.

Hauser, Prof. Dr. E. A., und **Maier**, Dr. K., Gummi-Kalender 1929. Jahrbuch der Kautschuk-Industrie. Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin. Geb. 5,80 RM.

Heiduschka, Prof. Dr.-Ing. A., und **Pyriki**, Dr. rer. techn. C. Die Weine des sächsischen Elbtales. Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1928. Geh. 4,— RM.

Hoheisel, Prof. Dr. G., Partielle Differentialgleichungen. Sammlung Göschen. Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin-Leipzig 1928. Geb. 1,50 RM.

Hoppe, Dr. J., Analytische Chemie, I. Reaktionen. Sammlung Göschen, Nr. 247. 1,50 RM.
II. Gang der qualitativen Analyse, Nr. 248. 1,50 RM.
Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin-Leipzig 1928.

Kausch, Oberreg.-Rat Dr. O., Der Schwefelkohlenstoff. Seine Eigenschaften, Herstellung u. Verwendung. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geb. 32,— RM.

Klein, Prof. Dr. G., Praktikum der Histochemie. Verlag J. Springer, Berlin-Wien 1929. Geh. 4,50 RM.

Ivanow, Prof. Dr. S., Die Klimate des Erdballs und die chemische Tätigkeit der Pflanzen. Fortschritte der Naturwissenschaftlichen Forschung. Herausgegeben von Prof. Dr. E. Abderhalden, Halle. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1929. Geh. 4,— RM.

Koerner, Dr. J., Sprechsaal-Kalender für Keramik, Glas und verwandte Industrien, 1929. Verlag Sprechsaal Müller & Schmidt, Coburg. Geb. 2,50 RM.

Koppel, Prof. Dr. J., Chemiker-Kalender 1929. Verlag J. Springer, Berlin 1929. 20,— RM.

Krause, Dr. G., Neue Wege zur Wassersterilisierung (Katadyn). Verlag J. F. Bergmann, München 1928. Geh. 1,20 RM.

Lehne, Prof. Dr. A., Textilchemische Erfindungen. Berichte über neuere Deutsche Reichs-Patente aus dem Gebiete der Färberei, Bleicherei, Appretur, Mercerisation, Wäscherei usw., der chemischen Gewinnung der Gespinstfasern, des Carbonisierens sowie der Teerfarbstoffe. Lfg. 3. Verlag A. Ziemsen, Wittenburg, Bez. Halle. 6,— RM.

Ludwig, K., Reduktions-Tabelle für Heizwert und Volumen von Gasen. 3., erweiterte Aufl. Verlag R. Oldenbourg, München u. Berlin 1928. Geh. 1,50 RM.

Marcus, Dr. A., Die großen Chemiekonzerne. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1929. Kart. 8,— RM.

Merck's Index. 6. Aufl. E. Merck, Darmstadt 1929.

Mindes, J., Pharmazeutisch-medizinisches Wörterbuch in lateinischer, deutscher, französischer und englischer Sprache für Apotheker und Studierende der Pharmazie. Verlag M. Perles, Wien-Leipzig 1928. 3,80 RM.

Mitteilungen der Deutschen Hortus-Gesellschaft zur Förderung der Gewinnung und Verwertung von Heil- und Gewürzpflanzen. Zeitschrift für Praxis und Wissenschaft, Industrie, Technik und Handel. Schriftleitung Dr. Karl Boshart, München. Heil- und Gewürzpflanzen. Probeheft. XI. Bd., Lfg. 3. Verlag Dr. F. P. Datterer & Cie., Freising-München.

Oppenheimer, C., und **Pincussen**, L., Die Methodik der Fermente. Lfg. 5. Verlag G. Thieme, Leipzig 1929. Geh. 28,— RM.

Osann, Dr.-Ing. E. h. B., Leitfaden für Gießereilaboratorien. 3., durchgesehene Aufl. Verlag J. Springer, Berlin 1928. Geh. 3,30 RM.

Plotnikow, Prof. Dr. J., Photochemische Versuchstechnik. Verlag Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Geh. 20,— RM., geb. 21,60 RM.

Porter, C. W., Molecular rearrangements. Chemical Catalog Comp., New York 1928. 4,— $

Reichsausschuß für Weinforschung, Der. Begründung und Tätigkeit in den 25 Jahren seines Bestehens 1903—1928. Anläßlich der Jahresversammlung des Reichsausschusses in Bad Dürkheim im Oktober 1928 herausgegeben vom Reichsgesundheitsamt. Gedruckt in der Reichsdruckerei, Berlin 1928.

Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit. RKW.-Veröffentlichungen Nr. 23. Graphisches Rechnen. Beispielsammlung und Richtlinien für Anfertigung und praktische Ausgestaltung von Rechentafeln. AWF. 222. Ausschuß für wirtschaftliche Fertigung beim Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit. 2,75 RM.

Redlich, Dr. F., Rauschgifte und Suchten. Weltwirtschaftliche und soziologische Betrachtungen zu einem medizinischen Thema. Verlag K. Schroeder, Bonn 1929. 4,40 RM.

Reinicke, Dr.-Ing. R., Über den gemeinsamen Ursprung aller Atome, I. Die Bausteine. Selbstverlag, München 1928.

Riecke, E., Lehrbuch der Physik. Zu einem Studium und zum Gebrauche bei Vorlesungen, herausgegeben von Prof. Dr. E. Lecher und Prof. Dr. A. Smekal. 7., verbesserte und um eine Darstellung der Atomphysik vermehrte Auflage. II. Band. Magnetismus und Elektrizität, Atomphysik. Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin-Leipzig 1928. Geh. 15,—, geb. 17,— RM.

Schindler, Dipl.-Ing. W., Die Grundlagen des Fettsickerns. Gerberei-technische Einzelschriften. Herausgegeben von Prof. Dr. J. Paeßler. Sächsische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. 15,— RM.

Schulz, Dr.-Ing. E. h., Mitteilungen aus dem Forschungs-Institut der Vereinigten Stahlwerke A.-G., Dortmund, Bd. 1, Lfg. 1. Über ternäre Diagramme auf der Grundlage Eisen-Kohlenstoff, Dr. phil. E. Scheil. Stahldruck Dortmund 1928.
—, Mitteilung aus den Versuchsanstalten der Vereinigten Stahlwerke A.-G., Dortmunder Union — Hoerder Verein. Bd. 2, Lfg. 6. Vergleichende Untersuchungen über Verfahren zur Bestimmung des Verschleißwiderstandes von Stahl, Dipl.-Ing. H. M. Kerscht. Stahldruck Dortmund 1928.

Schuster, J., Archiv für Geschichte der Mathematik, der Naturwissenschaften und der Technik. 10. Bd., 1—4 Heft. Neue Folge, 1. Verlag F. C. W. Vogel, Leipzig. Brosch. 30,— RM.

Swietoslawski, Prof. Dr. W., Thermochemie. Handbuch der allgemeinen Chemie von P. Walden und C. Drucker. Bd. VII. Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1928. Geh. 22,— RM., geb. 25,— RM.

Taschenbuch für Keramiker 1929. Lw. u. geh. 4,25, Ausl. 4,75 RM.
— Glas-Taschenbuch 1929.
— Email-Taschenbuch 1929. Lw. u. geh. 4,25, Ausl. 4,75 RM.
— Keramische Rundschau, Berlin.

Thoms, Geh. Rat Prof. Dr. H., Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie. Bd. VI, Lfg. 26. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1928. Geh. 10,— RM.

Tonindustrie-Kalender 1929, I und II. Chemisches Laboratorium für Tonindustrie. Prof. Dr. H. Seger & E. Cramer G. m. b. H., Berlin NW 21. Geb. 4,25 RM., Ausl. 4,75 RM.

Ullmann, Prof. Dr. F., Enzyklopädie der technischen Chemie. Unter Mitwirkung von Fachgenossen. Zweite, völlig neubearbeitete Auflage. 2. Bd. Auslaugapparate, Calciumcarbid. 309 Textbilder. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1928. Geh. 40,—, geb. 48,— RM.

Vail, J. G., Solubile Silicates in industry. Chemical Catalog Comp., New York 1928. 9,50 $

Vereeniging van Vernis- en Verffabrikanten en Handelaren in Nederland. Rapport der Leinöl-Kommission, eingesetzt durch die Vereeniging van Vernis- en Verffabrikanten en Handelaren in Nederland, betreffend rohes Leinöl. Amsterdam, Juli 1927.

Wagner, A., Die Parfümerieindustrie. Verlag W. Knapp, Halle. Geh. 26,50, geb. 29,— RM.

Wagner, R., Die Bestimmung der Dauerfestigkeit der knetbaren, veredelbaren Leichtmetallegierungen. Berichte aus dem Institut für Mechanische Technologie und Materialkunde der Technischen Hochschule Berlin. Herausgegeben von Prof. Dr.-Ing. P. Riebensahm. 1. Heft. Verlag J. Springer, Berlin 1928. Geh. 6,— RM.

West, C. J., Annual Survey of american chemistry. Volume III, July 1, 1927, to july 1, 1928. Chemical Catalog Comp., New York 1928. 3,— $

Willstätter, R., Untersuchungen über Enzyme. Verlag J. Springer, Berlin 1928. 124,—, geb. 138,— RM.

Winderlich, Prof. R., Lehrbuch der Chemie für höhere Lehranstalten. Teil II, Oberstufe. Ausgabe für Gymnasium, Realgymnasium und Mädchen-Bildungsanstalten. 147 Abb. Verlag F. Vieweg & Sohn A.-G., Braunschweig 1928. Geb. 4,60 RM.

Winter, Dr. H., Taschenbuch für Gaswerke, Kokereien, Schwelereien und Teerdestillation 1929. 4. Jahrg., mit 126 Abb. Verlag W. Knapp, Halle 1929. Geb. 7,20 RM.

Zernik, Dr. F., 25 Jahre neue Arzneimittel. Ein Rückblick auf die Neuerscheinungen am Arzneimittelmarkte während der Jahre 1903—1927. Sonderdruck aus der Süddeutschen Apotheker-Zeitung 1928, Nr. 70—85. Verlag der Süddeutschen Apotheker-Zeitung, Stuttgart 1928. Geh. 2,50 RM.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Thüringen. Sitzung am 11. Mai 1928 im Chemischen Laboratorium der Universität. Vorsitzender: Prof. Dr. W. Schneider. Vortrag: Prof. Dr. H. P. Kaufmann: *„Fettanalyse und Fetthärtung."*

Vortr. gibt einen Überblick über die Probleme, die sich der Fettchemie zur Jetztzeit bieten. Nach kurzer Schilderung des

Standes der Synthese werden die analytischen Methoden eingehend erörtert, insbesondere die sich auf den ungesättigten Bestandteilen der Fette aufbauenden Methoden. An Hand von Versuchen wird die Rhodanometrie und ihre Anwendung in der Fettanalyse gezeigt. Eingehende Erörterung finden die Untersuchungen über linolensäurehaltige Fette, die sich den früheren Arbeiten des Vortr. über die quantitative Analyse von Fetten, die als ungesättigte Bestandteile Ölsäure und Linolsäure enthalten, erfolgreich anschließen. Die Frage der Mengenverhältnisse ungesättigter Säuren spielt bei der Fetthärtung eine wichtige Rolle. Die hier erzielten Ergebnisse werden diskutiert. Zum Schluß bringt Vortr. eine Schilderung der Margarinefabrikation und ihrer wirtschaftlichen Verhältnisse. —

Sitzung am 15. Juni 1928 in der Anatomie der Universität. Vorsitzender: Prof. Dr. W. Schneider. Vortrag: Priv.-Doz. Dr. F. Simon, Berlin (als Gast): *„Die Physik der tiefsten Temperaturen."*

Vortr. erläutert zuerst an thermodynamischen Überlegungen die Möglichkeiten, die zur Erreichung tiefster Temperaturen, d. h. solcher in der Nähe des absoluten Nullpunktes, dienen können. Als reversibel verlaufender Prozeß kommt bei den tiefsten Temperaturen zunächst nur die Verdampfung eines kondensierten Gases in Betracht. Da nun die Skala der existierenden Gase, etwa nach ihren Siedepunkten geordnet, große Sprünge aufweist, so gelingt es auf diese Weise nicht, beim Abkühlungsprozeß diese Intervalle zu überbrücken. Dies wird erst dadurch möglich, daß man irreversibel arbeitende Kreisprozesse aneinanderreiht — also eine Kombination von Joule-Thomsen-Effekt mit Rückstromkühlung. Auf diese Weise läßt sich eine sukzessive Verflüssigung von Luft, Wasserstoff und Helium erreichen. Nach diesem Verfahren arbeiten das Leydener kryogene Laboratorium und die phys.-techn. Reichsanstalt mit großen Mitteln. Ein viel einfacheres Verfahren, das vom Vortr. ausgearbeitet wurde, benutzt die Adsorptionswärme. Durch stufenweises Adsorbieren, Kühlen und Evakuieren gelingt es, Wasserstoff resp. Helium zu verflüssigen. Die so gewonnenen Mengen sind indessen beschränkt, da der Prozeß nicht kontinuierlich arbeitet, reichen jedoch für die meisten Versuche aus.

Anwendungen tiefster Temperaturen auf dem ganzen Gebiet der Physik werden des weiteren besprochen. Die für thermodynamische Zwecke (Nernstsches Theorem) sowie zur Begründung der Quantentheorie wichtigen spezifischen Wärmen in der Nähe des Nullpunkts sowie Aufdeckung gewisser Anomalien daselbst werden kurz gestreift. Wohl das Interessanteste sind die Erscheinungen, die unter „Supraleitfähigkeit" zusammengefaßt werden, jenem Effekt, der ein sprunghaftes Absinken des elektrischen Widerstandes einiger weniger Metalle auf unmeßbar kleine Werte innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalls hervorruft. Eine große Fülle von Ausblicken und neuen Gesichtspunkten, insbesondere im Zusammenhang mit der sogenannten „Gasentartung", wird vom Vortr., der selber auf diesem Gebiete mit viel Erfolg gearbeitet hat, angeschnitten und entwickelt. —

Sitzung am 27. Juli 1928 im Hörsaal der Optikerhochschule. Vorsitzender: Prof. Dr. W. Schneider. Vortrag: Geheimrat Prof. Dr. Gärtner: *„Das Wasser, seine Gewinnung und Veredlung"*, an Hand eines Kulturfilms. Vortr. beschreibt die verschiedenen Verfahren zur hygienischen und technischen Reinigung des Wassers und teilt seine eigenen reichen Erfahrungen mit.

Württembergischer Bezirksverein. Sitzung vom 11. Januar 1929. 60 Teilnehmer. Nachsitzung im Dierlamm etwa 20 Teilnehmer.

Prof. Dr. E. Sauer: *„Über kolloide Kalkseifen."*

Die Gebrauchsseifen, die Alkalisalze höherer Fettsäuren, sind in Wasser leicht löslich; die Kalkseifen dagegen sind unlöslich und somit als Waschmittel unwirksam. Sie entstehen unerwünschterweise beim Waschprozeß bei Verwendung von hartem Wasser, entziehen einen Teil der zugesetzten Alkaliseifen ihrem Bestimmungszweck und werden als flockiger Niederschlag, der sich in der Gewebefaser des Waschgutes festsetzt, lästig.

Man nimmt an, daß die Alkaliseifen keine wahren Lösungen, sondern vielmehr kolloide Lösungen bilden. Wenn es nun gelänge, die unlöslichen Kalkseifen ebenfalls in kolloide Form zu bringen, so wäre es denkbar, daß in diesem Zustand die Kalkseifen ähnliche Eigenschaften besitzen wie die Alkaliseifen, d. h. einen Reinigungseffekt hervorbringen. Aus diesem Grunde wurden die Eigenschaften der kolloiden Kalkseifen einer näheren Prüfung unterzogen. Untersucht wurden die Bildungsbedingungen der kolloiden Kalkseifen, die Ausflockung derselben durch Elektrolytwirkung, durch mechanische Behandlung und durch Wechselwirkung mit Faserstoffen. Weiterhin die Entstehung von Kalkseifen in Gegenwart von Schutzkolloiden und schließlich der Einfluß derselben auf die Oberflächenspannung des Wassers.

Zur Ausführung der Versuche wurden als Härtebildner Lösungen von Calciumbicarbonat, -sulfat oder -chlorid, andererseits von Seifen die Salze einzelner bestimmter Fettsäuren und zwar von Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure benutzt. Die Anwendung nicht näher definierter Gemische von Fettsäuren, wie sie in technischen Seifen vorliegen, erweist sich als völlig ungeeignet, da derartige Gemische oft ein durchaus anderes Verhalten zeigen als ihre einzelnen Komponenten.

Die in stark verdünnter Lösung aus Alkaliseife durch Umsetzung mit Calciumsalzen entstehenden Kalkseifen sind an sich schon zu einem größeren Anteil kolloid, dies ist um so mehr der Fall, je größer der Überschuß an Natronseife gegenüber dem Calciumion ist. Sind dagegen die Härtebildner im Überschuß, so wird der kolloide Anteil der Calciumseife immer mehr zurückgedrängt, da die nicht gebundenen mehrwertigen Metallionen eine Elektrolytfällung der kolloiden Teilchen herbeiführen.

Durch mechanische Einwirkung, und besonders durch Schütteln mit Textilfasern wird die ausflockende Wirkung der Elektrolyte stark gefördert.

Die kolloiden Kalkseifen werden durch Zusatz von Schutzkolloiden, wie Gelatine, Agar, Gummi arabicum usw. weitgehend stabilisiert. Es wurde ferner nachgewiesen, daß die kolloiden Kalkseifen eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers hervorbringen, so daß eine Unterstützung des Wascheffekts von ihnen erwartet werden kann. Allerdings ist die Wirkung der einzelnen Seifen recht verschieden.

Wenn mit Bildung von kolloiden Kalkseifen eine Steigerung der Reinigungswirkung nicht unter allen Umständen erzielt werden kann, so wird durch dieselben doch, besonders wenn sie durch Schutzkolloide hinreichend stabilisiert sind, die störende Wirkung der ausgeflockten Kalkseifen unterdrückt.

An der Diskussion beteiligten sich: Dr. Haas, Prof. Dr. Küster, Dr. Röhrs, Dr. Wagner, Prof. Dr. Grube und der Vortragende.

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark. Hauptversammlung am 3. Dezember 1928, 19¼ Uhr, im Hofmannhaus, Sigismundstraße 4. Vorsitzender: Dr. H. Alexander, Schriftführer: Dr. A. Buß. Teilnehmerzahl: etwa 190. — Vor Eintritt in die Tagesordnung gibt der Vorsitzende bekannt, daß unser Kassenwart und Ehrenmitglied Dr. E. Sauer im September seinen 70. Geburtstag feiern konnte, wovon der Vorstand leider erst vor wenigen Tagen Kenntnis bekommen hat und deshalb nur nachträglich im Namen des Vereins ihm die besten Glückwünsche übermitteln konnte. — Geschäftliche Sitzung. — Vorstandswahlen. (Die Zusammensetzung der derzeitigen Vorstände der Bezirksvereine wird demnächst veröffentlicht. Red.)

Nachdem Punkt „Wahlen" erledigt ist, spricht Dr. Buß dem scheidenden Vorsitzenden den Dank des Vereins für seine hingebende Tätigkeit im Haupt- und Bezirksverein aus. Redner gibt dann einen kurzen geschichtlichen Rückblick über unseren Bezirksverein, erwähnt, daß Alexander bereits 1904 zweiter, 1905 erster Schriftführer des von ihm mitbegründeten Bezirksvereins war, um 1913 bis 1918 das Amt als erster, von 1921 bis 1924 als zweiter und von 1925 bis 1928 wieder als erster Vorsitzender zu bekleiden. Er war somit mehr als zwanzig Jahre im Vorstand tätig. In diesem Falle ist die Vorschrift der Satzungen des Hauptvereins, daß mit Ausnahme des Kassenwartes und Schriftführers niemand länger als sechs Jahre ununterbrochen dem Vorstande angehören darf, sehr zu beklagen. Dr. Buß gibt aber seiner und des Vereins Freude Ausdruck, daß der überaus wertvolle Rat und die große Erfahrung Alexanders unserem Verein dadurch erhalten bleiben, daß

er nicht nur als Vertreter zum Vorstandsrat, sondern auch als unser Ehrenmitglied weiterhin hoffentlich noch recht viele Jahre dem Vorstande des Bezirksvereins wenigstens mit beratender Stimme angehören wird.

Prof. Klages übermittelt den Dank des Hauptvereins, indem er ausführt, daß wohl selten ein Bezirksverein solche Erfolge zu verzeichnen habe wie der unsrige. Das sei ein Verdienst des gesamten Vorstandes, in allererster Linie aber des Vorsitzenden Alexander und des Schriftführers Buß. Auch im Vorstandsrat des Hauptvereins habe der Bezirksverein durch seine Vertreter stets in vorbildlicher Weise gewirkt und die Interessen des Hauptvereins vertreten. Unter lebhaftem Beifall der Versammlung spricht Prof. Klages nochmals den Dank des Hauptvereins aus. Nachdem Dr. Alexander für die ehrende Anerkennung, die ihm von den Vorrednern und der Versammlung zuteil geworden war, gedankt hatte, hält

Dr. H. Lebach seinen Vortrag: „*Kunstharz*", der sich als IV. Vortrag in die Reihe: „Baustoffe der chemischen Betriebe" eingliedert:

Über Kunstharz allgemein in der Verwendung als Apparatbaustoff zu berichten, bietet insofern Schwierigkeiten, als im Gegensatz zu anderen Baustoffen Apparaturen aus Kunstharz in der Technik noch keinen wohldefinierten Platz einnehmen. Vortr. beschränkt sich daher in seinen Ausführungen auf die Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte vom Typus des Bakelites, die seit längerer Zeit auch wohl in der Technik bekannt, als Apparatebaustoff bzw. als Grundmaterial für Apparatebaustoffe jedoch noch ziemlich neu sind.

Die reinen Kondensationsprodukte von glasähnlicher Beschaffenheit kommen nur für Laboratoriumsgeräte für Flußsäure und verwandte Verbindungen in Betracht. Sie können nur durch Gießen und nachherige mechanische Bearbeitung in Gebrauchsgegenstände verwandelt werden.

Durch Zusatz von Füllstoffen in größeren Mengen kann die Formungsmöglichkeit derart erweitert werden, daß die Herstellung von Gebrauchsgegenständen in geschlossenen oder offenen Formen möglich wird. Bei der Verarbeitung in geschlossenen Formen unter hohem Druck wird das meist pulverförmige Gemisch in die genügend vorerhitzte Stahlform eingeführt, diese mit dem zugehörigen Stempel verschlossen und nun in der ebenfalls geheizten hydraulischen Presse einem Druck von 100—200 kg je Quadratzentimeter ausgesetzt. Die Fertigung derartiger Preßstücke ist durch die beschränkte Größe und Kostspieligkeit der erforderlichen Formen und Pressen begrenzt. Das Presseverfahren kann nur dort in Frage kommen, wo es sich um die Serienherstellung von Apparateteilen der gleichen Form handelt.

Für die Herstellung größerer Apparate hat man zunächst Auskleidungsverfahren ausgearbeitet, welche der Emaillierung nachgebildet waren. Diese Überzugsverfahren bieten aber gegenüber Emaillierungen nicht den geringsten Vorteil, da sie ebenso empfindlich sind und andererseits nicht solchen Temperaturen standhalten wie anorganische Emaillierungen. Das Problem wurde erst durch die Ausarbeitung der „Haveg"-Verfahren durch Wirth, Haimber und die Säureschutz-Gesellschaft gelöst. Es wurde eine Verarbeitungsmöglichkeit für Bakelite gefunden, bei welcher die Formung, selbst größter Gegenstände, ohne komplizierte Preßformen und ohne hohen mechanischen Druck möglich war. Hierzu dienen in erster Linie Mischungen von säurebeständigem Asbest mit besonderen Bakelitequalitäten, die in offenen Formen geformt und durch Erhitzen in die mechanisch feste und chemisch widerstandsfähige Endstufe übergeführt werden.

Die mechanische Festigkeit des so aus Bakelite und verfilzten Asbestfasern erzeugten Konstruktionsmaterials „Haveg" ist sehr groß, während das spez. Gewicht 1,6 außerordentlich gering ist. Dies ist besonders wertvoll für den Transport und die Montage von „Haveg"-Apparaten. Beispielsweise wird durch Verwendung von Säuretransportflaschen aus „Haveg" in Topfwagen eine Gewichtsersparnis von 2000 kg erzielt. „Haveg" ist unempfindlich gegen schroffe Temperaturschwankungen. Dies hat besonders in der Färbereiindustrie ermöglicht, die Färbeprozesse erheblich abzukürzen. Die Oberfläche von „Haveg" ist sehr dicht und glatt, was wiederum für Kristallisationsgefäße von Wichtigkeit ist. Die elektrische Isolierfähigkeit des Materials reicht für die Zwecke der Schwermetallelektrolyse in jeder Beziehung aus, erreicht dagegen nicht diejenige von Bakelitepreßstücken oder Bakelitehartpapier. Mit Ausnahme der Sonderqualität „Haveg 43" ist „Haveg" ein verhältnismäßig schlechter Wärmeleiter. Diese Sonderqualität ist besonders widerstandsfähig gegen Flußsäure und wird mit Vorteil bei Arbeiten mit dieser und ihren Verbindungen angewendet.

An Hand einer Tabelle werden dann die chemischen Eigenschaften von „Haveg" erläutert. Es ist insbesondere widerstandsfähig gegen Salzsäure, Phosphorsäure, verdünnte Schwefelsäure und nahezu sämtliche organischen Säuren, ebenso gegen Chlor, während es von Brom und Jod angegriffen wird. Es wird ferner angegriffen von Alkalien, organischen Basen und von oxydierenden Säuren, wie Salpetersäure, Chromsäure, heißer konzentrierter Schwefelsäure. Trotzdem kann durch entsprechende Leitung der Reaktionen „Haveg" auch für derartige Chemikalien verwendet werden.

Das Grundprinzip der Arbeitsverfahren mit „Haveg" ist, die Gefäße massiv in möglichst großen fugenlosen Elementen herzustellen. Es ist bereits gelungen, derartige Gefäße bis zu etwa 15 cbm Fassungsraum in einem Stück herzustellen, und es sind Verfahren ausgearbeitet, die die Anfertigung noch größerer fugenloser Gefäße am Gebrauchsort ermöglichen. Andererseits bietet auch die Herstellung von Apparaten aus mehreren Teilen, wie es bei Rohrleitungen, Türmen u. dgl. erforderlich ist, keine Schwierigkeiten, da „Haveg" sich ungefähr ebenso bearbeiten läßt wie Gußeisen oder Messing. Es können also Dichtungsflächen an Turmschüßen, Flanschen u. dgl. ohne weiteres angebracht werden.

Mitunter wird dieser Baustoff in Verbindung mit Metallverstärkungen verwendet. Dies hat den Vorteil, daß die Metallteile als Tragegerüst für die Gesamtlast dienen, während die „Haveg"-Schicht nur den chemischen Schutz zu übernehmen braucht. Die Traggerüste werden entweder als äußere Gerüste, als Lochblechummantelung oder als Metalleinlage, letztere besonders bei Rührern, verwendet. Bei Rührern wird häufig ein Schutz gegen mechanische Abnutzung durch Mineralien od. dgl. mittels eingeformter Steinzeugplättchen erzeugt.

Die Bearbeitungsfähigkeit und die Möglichkeit einer homogenen Verbindung mit Metall gestattet es, aus „Haveg" auch Maschinenteile und ganze Maschinen herzustellen, was an Hand von Lichtbildern eines geschlossenen Färbeapparates, von Pumpen usw. erläutert wird.

Außer dem primären Baustoff „Haveg" wird auf der Grundlage von Bakelite auch ein Säurekitt „Havegit" für die Vermauerung von säurefesten Steinen od. dgl. hergestellt, der dieselben chemischen und mechanischen Vorzüge von „Haveg" besitzt.

Redner geht dann noch auf die fast unbegrenzte Umbau- und Reparaturfähigkeit von „Haveg" ein und zeigt die Verwendungsmöglichkeit des Materials an einer Reihe von Lichtbildern. — In der Aussprache bemerkt Dr. Scharf, daß über die wirtschaftliche Seite des Kunstharzes bisher wenig veröffentlicht worden wäre, und fragt den Vortr., ob ihm darüber etwas bekannt sei. Dr. Lebach beantwortet diese Frage dahin, daß etwa 4000 t Kunstharz in Europa und in Amerika anscheinend nicht erheblich größere Mengen gefertigt werden.

Nachsitzung im Elisabethsaal des Bayernhofes, mehr als 100 Teilnehmer.

AUS DEN FACHGRUPPEN

Sprechabend des Fachausschusses für Anstrichtechnik und der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe

am 4. Dezember in Stuttgart.

Der Vortragsabend im großen Hörsaal der Technischen Hochschule war von etwa 350 Interessenten aus den Kreisen der Wissenschaft, der Industrie, der Behörden und des Handwerks besucht.

Dr. Scheifele, Heidelberg: „*Lagerung der Anstrichstoffe im Winter und die hierbei eintretenden Veränderungen.*"

Die Wirkung tiefer Temperaturen bei flüssigen Anstrichstoffen bestehen ganz allgemein in einer Erhöhung der Konsistenz oder Viscosität, Verminderung der Lösefähigkeit der verwendeten Lösungs- und Verdünnungsmittel, Verringerung

des Dispersitäts- oder Verteilungsgrades der gelösten Öle und Harze und in einer Abnahme der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Bestandteile des Anstrichstoffs. Für die in der kalten Jahreszeit eintretende Konsistenzerhöhung schafft man dadurch einen gewissen Ausgleich, daß man bei allen Anstrichstoffen, die unter Zusatz von flüchtigen Lösungs- und Verdünnungsmitteln hergestellt werden, diesen Zusatz in den Wintermonaten etwas höher bemißt als während der warmen Jahreszeit. Anstrichstoffe, die tiefen Temperaturen ausgesetzt waren, sollen vor der Verarbeitung einige Zeit in einem mäßig erwärmten Raume gelagert werden. Die Verminderung der Lösefähigkeit und die Verringerung des Dispersitätsgrades geben häufig Anlaß zu Ausscheidungen und Trübungen. Die verminderte Lösefähigkeit bedingt eine Übersättigung gerade solcher Lösungen, die Stoffe enthalten, welche zur Kristallisation neigen (Lösungen von Kolophonium in Spiritus, Benzin usw.). Ausscheidungen und Trübungen infolge Dispersitätsverringerung machen sich besonders bei solchen Anstrichmaterialien bemerkbar, die reichliche Mengen Trockenstoff, vor allem Bleitrockner enthalten, ferner bei Hartharzlacken, die ungelöstes Calciumoxyd oder Zinkoxyd in kolloidaler Verteilung enthalten oder zu deren Herstellung ein Kalk mit viel Magnesiumoxyd verwendet wurde, und schließlich bei ungenügend verkochten oder unter ausschließlicher Verwendung von Verdünnungsmitteln mit geringem Dispersionsvermögen hergestellten Lacken.

Während Leinöle erst bei —10 bis —15° Trübungen und Ausscheidungen fester Stoffe zeigen, kann Holzöl schon bei Temperaturen um 0° trüb oder gar fest werden, weshalb man das letztere nur in geheizten Räumen oder wenigstens in heizbaren Behältern lagern soll. Fest gewordenes Holzöl läßt sich nach den bisherigen Erfahrungen zusammen mit Leinöl oder Leinölstandöl recht gut verarbeiten und liefert Lacke, die ein durchaus normales Verhalten zeigen. Von den Firnissen sind die Linoleatfirnisse weniger kältebeständig als die Resinatfirnisse. Bei den Kopal- und Kolophonium-Öllacken empfiehlt es sich, gerade in den Wintermonaten den Zusatz an Terpentinöl und Benzolkohlenwasserstoffen etwas höher zu bemessen. Im allgemeinen sind Hartharzlacke, die keine zu großen Mengen Trockenstoff enthalten, gegen Kälte weniger empfindlich als Kopallacke. Bei Spirituslacken sind gelegentlich auftretende Trübungen oder Ausscheidungen meist auf Übersättigungserscheinungen zurückzuführen, die sich durch nachfolgendes Lagern in erwärmten Räumen fast immer wieder rückgängig machen lassen. Hochprozentige Kolophoniumlösungen können zu einer breiartigen Masse erstarren, während mit Hartmanilakopalen hergestellte Spirituslacke in der Kälte eine verstärkte Fladenbildung zeigen. Nitrocellulose- und Zaponlacke können fast stets ohne Bedenken im Freien oder in ungeheizten Räumen gelagert werden, schon allein mit Rücksicht auf die verminderten Verdunstungsverluste. Die pigmenthaltigen Anstrichstoffe verhalten sich gegenüber Kälte im wesentlichen ebenso wie die hierzu verwendeten Bindemittel. Vortr. ging dann auf die Kältebeständigkeit von Casein-, Leim- und Silicatfarben ein. Von Emulsionsfarben sind häufig solche wenig kältebeständig, bei denen sich das System nahe an der Phasenumkehr befindet. Die Aufstellung einheitlicher Richtlinien für die Lagerung und Fabrikation der Anstrichstoffe im Winter erscheint wünschenswert. —

Dr. Wagner, Dozent an der Staatl. Württ. Kunstgewerbeschule Stuttgart: *„Emulsionsbindemittel."*

Bis jetzt sind nur diejenigen Emulsionsbindemittel von praktischer Bedeutung, die trocknende Öle enthalten, und bei denen Casein das Emulgens ist. Bei den Caseinlösungen wird die Konsistenz durch Art und Menge des Alkalis bedingt, wogegen die Desinfektionsmittel von geringem Einfluß sind. Während Ätzalkalien im Überschuß Gallerten ergeben, die mit der Zeit dicker werden, liefern Ammoniak und Ammoniumsalze flüssige Lösungen, die allmählich Salbenkonsistenz annehmen. Borax ergibt Lösungen, die allmählich dünnflüssig werden, und Soda ebensolche, die ganz dünnflüssig werden und schließlich zur Synärese neigen. Einfache Caseinalkalilösungen ergeben keine wetterfesten Anstriche. Man muß hierfür entweder das Casein mittels Kalkhydrat zu Caseinkalk umsetzen oder die Caseinlösung mit einem trocknenden Öl emulgieren. Es ist ratsam, mit Caseinkalk nicht auf frischem, sondern auf lufttrockenem Putz zu arbeiten, bei dem sich wenigstens an der Oberfläche das freie Kalkhydrat in kohlensauren Kalk umgesetzt hat. Bei Zusatz von trocknenden Ölen zu der Caseinlösung (Emulsionsfarben) tritt infolge der Wirkung des Alkalis nicht nur eine emulgierende, sondern auch teilweise eine verseifende Wirkung ein. Bei genau neutraler Caseinlösung lassen sich bis zu 35% Leinöl oder Holzöl emulgieren. Die Aufnahmefähigkeit steigt mit zunehmendem Alkaligehalt in arithmetischem Verhältnis. Die Ansicht, daß Emulsionen mit einem Maximalzusatz von Öl beim Trocknen Phasenumkehr zeigten, d. h., daß nach dem Verdunsten des Wassers das Öl nicht mehr in Tröpfchen in Casein eingebettet ist, sondern eine zusammenhängende Ölschicht entsteht, konnte Vortr. nicht bestätigen. Die im Film sich abspielenden Veränderungen beim Trocknen und bei der Wasserlagerung wurden an Hand von Mikroaufnahmen dargelegt. Mit dem Altern der Emulsionsschicht tritt eine Kornvergröberung ein, die Wabenstruktur der Caseinschicht wird gröber und die Öltröpfchen werden größer.

Bisher war man stets der Meinung, dasjenige Präparat sei das beste, das am vollkommensten emulgiert ist. Es hat sich aber gezeigt, daß ein solches wohl das haltbarste ist und sich am wenigsten entmischt, daß aber die Wasserechtheit unter Umständen bei solchen Präparaten größer sein kann, die das Öl in großen, sich leicht wieder abscheidenden Tropfen enthalten. Zusammenfassend kam Vortr. zu dem Resultat, daß der lufttrockene Putz den geeignetsten Untergrund für Emulsionsfarben bildet. Da Casein ein Eiweißprodukt ist, daß der Fäulniszersetzung anheimfällt, selbst wenn es zu Caseinkalk umgesetzt ist, kann man von den Casein-Emulsionsanstrichen keine längere Haltbarkeit als 5—10 Jahre erwarten.

P. Jäger, Dozent an der Techn. Hochschule Stuttgart: *„Wirkung der Witterung auf Holzanstriche."*

Die Kenntnis von der Eigenheit der einzelnen Holzsorten ist für die Prüfung von Anstrichproben von großer Wichtigkeit. Im allgemeinen macht sich das Schwinden und Quellen des Holzes um so stärker bemerkbar, je weiter die Holzfaser vom Kern des Stammes entfernt ist. Nach den Untersuchungen von Nördlinger ist das Schwindmaß des frischen Holzes in der Richtung der Markstrahlen nur 3 bis 6%, in der Sehne eines Stammes dagegen 6 bis 12%. Wenn beim Außenanstrich von Hölzern auch die nicht nach außen liegende Seite mit einem Anstrich versehen wird, kann sich das Leben des Holzes bei weitem nicht so stark auswirken, weil eine Wasseraufnahme von der Rückseite her verhindert wird. An Hand von Lichtbildern und einem interessanten Lehrfilm erläuterte Vortr., daß man nicht ohne weiteres dem Farbmaterial oder dem Farbaufbau die Schuld an Defekten bei Holzanstrichen geben darf. So zeigte sich an einer Gartenbank, daß der Anstrich auf den Latten aus gradfaserigem Holz mit ziemlich autrechten Jahresringen noch vollständig unversehrt war, während er auf den Latten aus verwachsenem und demgemäß stärker arbeitenden Holz praktisch vollständig zerstört war.

Anschließend an den dritten Vortrag wurde ein Film über neuzeitliches mechanisches Anstreichen in den Werkstätten der deutschen Reichsbahn gezeigt. In der Diskussion wurden verschiedene Fragen behandelt, u. a. Kältebeständigkeit von Bitumenemulsionen und Kopallacken, Anwärmen des Lackes und der Spritzluft beim Spritzanstrich von kalten Gegenständen, Bewertung der einzelnen Spritzpistolentypen, Entstehung einer geschlossenen Ölphase beim Auftrocknen von Emulsionsbindemitteln, abdichtende Technik mittels Nitrocelluloselösungen, Reinigung von Öllacken mittels Filterzentrifuge. —

Am Nachmittag fanden Führungen durch die Dekorationsmalerabteilung und die chemisch-technischen Werkstätte der Württembergischen staatlichen Kunstgewerbeschule und am darauffolgenden Tage durch die Farbenfabriken G. Siegle & Co., Besigheim, und die Lackfabrik Lechler & Sohn, Feuerbach, statt.

DECHEMA

Hauptversammlung Breslau 1929.

Die Hauptversammlung der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, E. V., 1929, wird in Breslau gleichzeitig mit der dort vom 22. bis 26. Mai 1929 stattfindenden Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker abgehalten werden.

Eventuell zu haltende Vorträge bitten wir, bis 10. Februar 1929 bei der Hauptgeschäftsstelle unserer Gesellschaft, Seelze bei Hannover, anmelden zu wollen.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR. FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D-60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—,	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 6 **9. FEBRUAR 1929 * SEITE 145—168** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

des Dispersitäts- oder Verteilungsgrades der gelösten Öle und Harze und in einer Abnahme der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Bestandteile des Anstrichstoffs. Für die in der kalten Jahreszeit eintretende Konsistenzerhöhung schafft man dadurch einen gewissen Ausgleich, daß man bei allen Anstrichstoffen, die unter Zusatz von flüchtigen Lösungs- und Verdünnungsmitteln hergestellt werden, diesen Zusatz in den Wintermonaten etwas höher bemißt als während der warmen Jahreszeit. Anstrichstoffe, die tiefen Temperaturen ausgesetzt waren, sollen vor der Verarbeitung einige Zeit in einem mäßig erwärmten Raume gelagert werden. Die Verminderung der Lösefähigkeit und die Verringerung des Dispersitätsgrades geben häufig Anlaß zu Ausscheidungen und Trübungen. Die verminderte Lösefähigkeit bedingt eine Übersättigung gerade solcher Lösungen, die Stoffe enthalten, welche zur Kristallisation neigen (Lösungen von Kolophonium in Spiritus, Benzin usw.). Ausscheidungen und Trübungen infolge Dispersitätsverringerung machen sich besonders bei solchen Anstrichmaterialien bemerkbar, die reichliche Mengen Trockenstoff, vor allem Bleitrockner enthalten, ferner bei Hartharzlacken, die ungelöstes Calciumoxyd oder Zinkoxyd in kolloidaler Verteilung enthalten oder zu deren Herstellung ein Kalk mit viel Magnesiumoxyd verwendet wurde, und schließlich bei ungenügend verkochten oder unter ausschließlicher Verwendung von Verdünnungsmitteln mit geringem Dispersionsvermögen hergestellten Lacken.

Während Leinöle erst bei —10 bis —15° Trübungen und Ausscheidungen fester Stoffe zeigen, kann Holzöl schon bei Temperaturen um 0° trüb oder gar fest werden, weshalb man das letztere nur in geheizten Räumen oder wenigstens in heizbaren Behältern lagern soll. Fest gewordenes Holzöl läßt sich nach den bisherigen Erfahrungen zusammen mit Leinöl oder Leinölstandöl recht gut verarbeiten und liefert Lacke, die ein durchaus normales Verhalten zeigen. Von den Firnissen sind die Linoleatfirnisse weniger kältebeständig als die Resinatfirnisse. Bei den Kopal- und Kolophonium-Öllacken empfiehlt es sich, gerade in den Wintermonaten den Zusatz an Terpentinöl und Benzolkohlenwasserstoffen etwas höher zu bemessen. Im allgemeinen sind Hartharzlacke, die keine zu großen Mengen Trockenstoff enthalten, gegen Kälte weniger empfindlich als Kopallacke. Bei Spirituslacken sind gelegentlich auftretende Trübungen oder Ausscheidungen meist auf Übersättigungserscheinungen zurückzuführen, die sich durch nachfolgendes Lagern in erwärmten Räumen fast immer wieder rückgängig machen lassen. Hochprozentige Kolophoniumlösungen können zu einer breiartigen Masse erstarren, während mit Hartmanilakopalen hergestellte Spirituslacke in der Kälte eine verstärkte Fladenbildung zeigen. Nitrocellulose- und Zaponlacke können fast stets ohne Bedenken im Freien oder in ungeheizten Räumen gelagert werden, schon allein mit Rücksicht auf die verminderten Verdunstungsverluste. Die pigmenthaltigen Anstrichstoffe verhalten sich gegenüber Kälte im wesentlichen ebenso wie die hierzu verwendeten Bindemittel. Vortr. ging dann auf die Kältebeständigkeit von Casein-, Leim- und Silicatfarben ein. Von Emulsionsfarben sind häufig solche wenig kältebeständig, bei denen sich das System nahe an der Phasenumkehr befindet. Die Aufstellung einheitlicher Richtlinien für die Lagerung und Fabrikation der Anstrichstoffe im Winter erscheint wünschenswert. —

Dr. W a g n e r, Dozent an der Staatl. Württ. Kunstgewerbeschule Stuttgart: *„Emulsionsbindemittel.“*

Bis jetzt sind nur diejenigen Emulsionsbindemittel von praktischer Bedeutung, die trocknende Öle enthalten, und bei denen Casein das Emulgens ist. Bei den Caseinlösungen wird die Konsistenz durch Art und Menge des Alkalis bedingt, wogegen die Desinfektionsmittel von geringem Einfluß sind. Während Ätzalkalien im Überschuß Gallerten ergeben, die mit der Zeit dicker werden, liefern Ammoniak und Ammoniumsalze flüssige Lösungen, die allmählich Salbenkonsistenz annehmen. Borax ergibt Lösungen, die allmählich dünnflüssig werden, und Soda ebensolche, die ganz dünnflüssig werden und schließlich zur Synärese neigen. Einfache Caseinalkalilösungen ergeben keine wetterfesten Anstriche. Man muß hierfür entweder das Casein mittels Kalkhydrat zu Caseinkalk umsetzen oder die Caseinlösung mit einem trocknenden Öl emulgieren. Es ist ratsam, mit Caseinkalk nicht auf frischem, sondern auf lufttrockenem Putz zu arbeiten, bei dem sich wenigstens an der Oberfläche das freie Kalkhydrat in kohlensauren Kalk umgesetzt hat. Bei Zusatz von trocknenden Ölen zu der Caseinlösung (Emulsionsfarben) tritt infolge der Wirkung des Alkalis nicht nur eine emulgierende, sondern auch teilweise eine verseifende Wirkung ein. Bei genau neutraler Caseinlösung lassen sich bis zu 35% Leinöl oder Holzöl emulgieren. Die Aufnahmefähigkeit steigt mit zunehmendem Alkaligehalt in arithmetischem Verhältnis. Die Ansicht, daß Emulsionen mit einem Maximalzusatz von Öl beim Trocknen Phasenumkehr zeigten, d. h., daß nach dem Verdunsten des Wassers das Öl nicht mehr in Tröpfchen in Casein eingebettet ist, sondern eine zusammenhängende Ölschicht entsteht, konnte Vortr. nicht bestätigen. Die im Film sich abspielenden Veränderungen beim Trocknen und bei der Wasserlagerung wurden an Hand von Mikroaufnahmen dargelegt. Mit dem Altern der Emulsionsschicht tritt eine Kornvergröberung ein, die Wabenstruktur der Caseinschicht wird gröber und die Öltröpfchen werden größer.

Bisher war man stets der Meinung, dasjenige Präparat sei das beste, das am vollkommensten emulgiert ist. Es hat sich aber gezeigt, daß ein solches wohl das haltbarste ist und sich am wenigsten entmischt, daß aber die Wasserechtheit unter Umständen bei solchen Präparaten größer sein kann, die das Öl in großen, sich leicht wieder abscheidenden Tropfen enthalten. Zusammenfassend kam Vortr. zu dem Resultat, daß der lufttrockene Putz den geeignetsten Untergrund für Emulsionsfarben bildet. Da Casein ein Eiweißprodukt ist, daß der Fäulniszersetzung anheimfällt, selbst wenn es zu Caseinkalk umgesetzt ist, kann man von den Casein-Emulsionsanstrichen keine längere Haltbarkeit als 5—10 Jahre erwarten.

P. J ä g e r, Dozent an der Techn. Hochschule Stuttgart: *„Wirkung der Witterung auf Holzanstriche.“*

Die Kenntnis von der Eigenheit der einzelnen Holzsorten ist für die Prüfung von Anstrichproben von großer Wichtigkeit. Im allgemeinen macht sich das Schwinden und Quellen des Holzes um so stärker bemerkbar, je weiter die Holzfaser vom Kern des Stammes entfernt ist. Nach den Untersuchungen von N ö r d l i n g e r ist das Schwindmaß des frischen Holzes in der Richtung der Markstrahlen nur 3 bis 6%, in der Sehne eines Stammes dagegen 6 bis 12%. Wenn beim Außenanstrich von Hölzern auch die nicht nach außen liegende Seite mit einem Anstrich versehen wird, kann sich das Leben des Holzes bei weitem nicht so stark auswirken, weil eine Wasseraufnahme von der Rückseite her verhindert wird. An Hand von Lichtbildern und einem interessanten Lehrfilm erläuterte Vortr., daß man nicht ohne weiteres dem Farbmaterial oder dem Farbaufbau die Schuld an Defekten bei Holzanstrichen geben darf. So zeigte sich an einer Gartenbank, daß der Anstrich auf den Latten aus gradfaserigem Holz mit ziemlich aufrechten Jahresringen noch vollständig unversehrt war, während er auf den Latten aus verwachsenem und demgemäß stärker arbeitenden Holz praktisch vollständig zerstört war.

Anschließend an den dritten Vortrag wurde ein Film über neuzeitliches mechanisches Anstreichen in den Werkstätten der deutschen Reichsbahn gezeigt. In der Diskussion wurden verschiedene Fragen behandelt, u. a. Kältebeständigkeit von Bitumenemulsionen und Kopallacken, Anwärmen des Lackes und der Spritzluft beim Spritzanstrich von kalten Gegenständen, Bewertung der einzelnen Spritzpistolentypen, Entstehung einer geschlossenen Ölphase beim Auftrocknen von Emulsionsbindemitteln, abdichtende Technik mittels Nitrocelluloselösungen, Reinigung von Öllacken mittels Filterzentrifuge. —

Am Nachmittag fanden Führungen durch die Dekorationsmalerabteilung und die chemisch-technischen Werkstätte der Württembergischen staatlichen Kunstgewerbeschule und am darauffolgenden Tage durch die Farbenfabriken G. Siegle & Co., Besigheim, und die Lackfabrik Lechler & Sohn, Feuerbach, statt.

DECHEMA

Hauptversammlung Breslau 1929.

Die Hauptversammlung der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, E. V., 1929, wird in Breslau gleichzeitig mit der dort vom 22. bis 26. Mai 1929 stattfindenden Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker abgehalten werden.

Eventuell zu haltende Vorträge bitten wir, bis 10. Februar 1929 bei der Hauptgeschäftsstelle unserer Gesellschaft, S e e l z e b e i H a n n o v e r, anmelden zu wollen.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. B i n z, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR. FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D-60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—,	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — BEILAGEN nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 6 — 9. FEBRUAR 1929 * SEITE 145—168 — 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 145—168 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 15 | 9. Februar 1929, Nr. 6

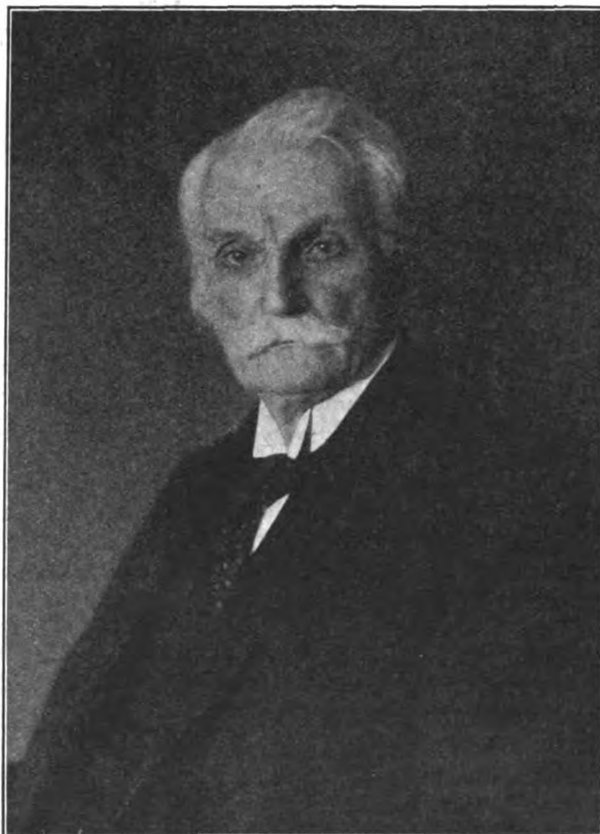
Zum 75. Geburtstage von Bernhard Lepsius.

Von Direktor Dr. Zeiss, Berlin.

(Eingeg. 24. Januar 1929.)

Professor Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. Bernhard Lepsius wurde als Enkel des Sächsischen Landrats und Geschichtsforschers C. P. Lepsius und als Sohn des berühmten Ägyptologen C. R. Lepsius am 3. Februar 1854 zu Berlin geboren. Kein Geringerer als Alexander von Humboldt war sein Taufpate — wahrlich, ein würdiger Auftakt für das Leben unseres Bernhard Lepsius!

Wie wir sehen, hat Lepsius nicht geringe Verpflichtungen schon vor nunmehr 75 Jahren durch seine Geburt auf sich genommen, und wenn wir sein Leben verfolgen, so müssen wir feststellen, daß er diesen Verpflichtungen nicht nur stets in jeder Beziehung nachkam, sondern daß es ein ganz besonderer Charakterzug von Lepsius ist, freiwillig Verpflichtungen zu übernehmen und sie treu ohne materielle Gegenleistungen zu erfüllen, lediglich diktiert von dem Hochgefühl, durch Erreichung gemeinnütziger Ziele der Menschheit zu dienen.



Wenn in folgendem über Leben, Schaffen und Erfolge von Lepsius die Rede ist, so kann es sich natürlich nicht um einen fortlaufenden Bericht seiner Lebensarbeit handeln — das dürfte von berufener Feder anderorts geschehen — sondern es sollen nur einige Daten über sein Leben und Wirken gegeben werden.

Nach Vollendung seiner Studien in Straßburg und Göttingen promovierte er zum Dr. phil. am 13. Februar 1880 in Göttingen. Seine interessanteste Studienzeit jedoch ist seine Privatassistentenzeit bei A. W. von Hofmann in den Jahren 1880 bis 1881 in Berlin gewesen, wo er mit seinem fürs Leben in engster Freundschaft verbundenen Kollegen Wilhelm Will den großen Forscher aufs beste unterstützte.

Nach dieser Zeit wurde Lepsius von 1881—1890 Dozent am Physikalischen Verein zu Frankfurt am Main. Er baute im Jahre 1886 das chemische Laboratorium in der Stifterstraße.

Im Jahre 1891 wurde Lepsius zum Stellvertretenden Direktor der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron berufen und rückte im Jahre 1900 zum Ersten technischen Direktor dieser Gesellschaft auf; er war hier bis zum Jahre 1910 mit bestem Erfolge tätig. Er baute in Griesheim die erste moderne große Anilinfabrik und führte die Chlornitrobenzol-Verbindungen in die chemische Großindustrie ein. Auf seine Veranlassung wurde seitens dieser Gesellschaft auch die erste deutsche Phosphorfabrik in Bitterfeld errichtet.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft wählte Lepsius im Jahre 1895 zum auswärtigen Ausschußmitglied. Speziell dieser Gesellschaft hat Lepsius in seiner bekannten uneigennützigen Art große Dienste geleistet, so bei ihren literarischen Unternehmungen, beim Ausbau des Hofmann-Hauses, bei der Schaffung der Baeyer-Gesellschaft. In den Jahren 1911—1928 ist er ehrenamtlich als Generalsekretär der Deutschen Chemischen Gesellschaft tätig gewesen, in den Jahren 1917 und 1918 als Vizepräsident.

In den Jahren 1906—1909 war Lepsius Vorsitzender des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands; im Jahre 1927 wurde er zum Ehrenmitglied des Vereins gewählt.

In den Jahren 1906—1920 war er als Vorstandsmitglied der Bunsen-Gesellschaft tätig.

Bei der Vielseitigkeit, die Lepsius auszeichnet, hat er auch einer ganzen Reihe anderer gemeinnütziger Gesellschaften, wie dem Reichsgesundheitsamt, dem Dampfkesselüberwachungsverein zu Frankfurt a. M., Landeswasserämtern, Kreistagen, Kreissynoden, angehört, denen er in seiner selbstlosen Art stets bereitwillig seine umfassenden Kenntnisse zur Verfügung stellte.

Auch die Industrie hat ihn durch Wahlen in den Aufsichtsrat zur Mitarbeit herangezogen; er ist heute noch als stellvertretender Vorsitzender im Aufsichtsrat der Schering-Kahlbaum A.-G.

Es ist selbstverständlich, daß es nicht an Ehrungen für Bernhard Lepsius gefehlt hat. 1897 wurde er zum Professor ernannt, 1911 zum Dr.-Ing. E. h. der Technischen Hochschule Dresden. Er ist Ehrenmitglied des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. sowie verschiedener anderer gemeinnütziger Vereine. Lepsius ist Inhaber des Roten Adlerordens IV. Kl., des Kronenordens III. Kl., des Eisernen Kreuzes II. Kl., des Roten Adlerordens III. Kl. mit der Schleife und der Rettungsmedaille am Bande.

Überaus vielseitig und umfangreich ist die literarische Tätigkeit von Lepsius. Es würde über den Rahmen dieser Ausführungen hinausgehen, wenn hier alles aufgeführt werden sollte. Erwähnt seien nur seine Abhandlungen in den Jahresberichten des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M., die sich mit der Bedeutung

des Trinkwassers und des Nutzwassers für die Städte, mit der Reinigung der Abfallwässer beschäftigen; erwähnt sei aus den ersten Jahren seiner Tätigkeit noch die Veröffentlichung über die Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper. In seiner Griesheimer Zeit hat er über die Elektrolyse in der Alkaliindustrie, über die Elektrolyse in der chemischen Industrie, über die technische Gewinnung und Verwendung von Wasserstoff Arbeiten veröffentlicht.

Ganz besonders Wertvolles hat Lepsius auf dem Gebiete der Historiographie geleistet. Seine Gedenkblätter, Adressen, Nachrufe sind und bleiben ein dauernder wertvoller Schatz; u. a. seien genannt die Biographien von A. W. von Hofmann, Schönbein, Schlieper, Schrötter, Graf Sikkingen, die Adressen an Beckmann, Bernthsen, Mylius, Oppenheim, das Dankschreiben an Wichelhaus, die Nachrufe für Böttinger, Bunte, Erlenmeyer, Walter Feld, Julius Friedrich Holtz, Mitscherlich, Stroof, Tromsdorff und Wilhelm Will.

In Buchform sind erschienen die Biographie von August Wilhelm von Hofmann, im Jahre 1911 die Denkschrift der I. Internationalen Luftschiffahrts-Ausstellung zu Frankfurt a. M., im Jahre 1914 „Deutschlands chemische Industrie 1888—1913", im Jahre 1918 „Die Deutsche Chemische Gesellschaft und Aug. Wilh. von Hofmann", eine Festschrift zur Feier des 50jährigen Bestehens der Deutschen Chemischen Gesellschaft und des 100. Geburtstages ihres Begründers A. W. von Hofmann, ferner „Wilhelm Will", die Jubiläumsschrift der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), „Lili Parthey, Tagebücher aus der Berliner Biedermeierzeit".

Auf das glücklichste verheiratet ist Lepsius mit Emma Pauli, der Tochter des englischen Geschichtsforschers Reinhold Pauli, die ihm vier Söhne schenkte, von welchen das Vaterland im Weltkriege zwei forderte. Lepsius selbst hat sich natürlich bei Kriegsausbruch dem Vaterland ebenfalls zur Verfügung gestellt. Als Hauptmann, später als Major im II. Garderegiment zu Fuß, dem er während seiner ganzen militärischen Laufbahn angehört hat, hat er in der Etappe des Westens, namentlich auch in den Verwaltungen in Brüssel, dem Vaterlande in schweren Kriegsjahren die besten Dienste geleistet.

Daß ein gütiges Geschick die Lebenskraft und Schaffensfreude von Bernhard Lepsius noch manches Jahr erhalten möge, sei hier als Glückwunsch zum 75. Geburtstage vom Verein deutscher Chemiker ausgesprochen. [A. 13.]

Die Fortschritte der Elektroanalyse[1]).

Von Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen.
Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

(Eingeg. 9. Januar 1929.)

Einleitung.

Die elektroanalytischen Methoden scheinen mit der Ausarbeitung der langsamen wie auch der schnellen Fällungsweise, zeitlich also etwa mit dem Kriege, im wesentlichen abgeschlossen zu sein. Ihre weitgehende Einführung in das Unterrichts-, Forschungs- und Betriebslaboratorium ist erfolgt, so daß das Interesse für sie in bezug auf Neuerungen durch das für die elektrometrische Titration abgelöst wurde. Im Kriege selbst und in den Jahren nach ihm traten die Fragen nach Ersatzstoffen für das Elektrodenmaterial in den Vordergrund. Seitdem weist die Elektroanalyse eine ruhige Entwicklung sowohl in die Tiefe wie in die Breite auf, und zwar in die Tiefe insofern, als sie sich die Fortschritte der Elektrochemie zu eigen macht, und in die Breite, als sie bestrebt ist, den Forderungen der Analyse gerecht zu werden und Lücken auszufüllen.

So sehen wir in ihrer Literatur neben gelegentlichen Arbeiten über diese und jene Fällung und Trennung die grundlegenden Werke in neuer vertiefter und erweiterter Auflage, so vor allem A. Classens „Quantitative Analyse durch Elektrolyse", gemeinschaftlich mit H. Danneel bearbeitet, in 7. Auflage[2]) und eine Neuauflage von A. Fischers „Elektroanalytische Schnellmethoden[3])", daneben aber auch eine Schöpfung von A. Lassieur: „Electroanalyse rapide[4])".

Elektrochemische Forschungen. Neben den Messungsergebnissen der elektrochemischen Forschungen über die Normalpotentiale, die Überspannung und andere wichtige Konstanten sind für die elektrische Fällung die Studien über die Form der erhaltenen Niederschläge von praktischem Interesse. An sie stellt der Analytiker die Forderung der Dichte und Haftfestigkeit. Die eingehenden Studien der letzten Jahre[5]), die sich auch der röntgenographischen Untersuchungsweise bedienten, haben gezeigt, daß das Haften des Niederschlages an die Legierungsbildung mit dem Grundmetall gebunden ist. Erst nach dieser tritt ausgeprägte Kristall- und Faserstruktur auf. Hierbei wird nun ein dem Metall eigener Habitus durchgehends gewahrt, auch dann, wenn bezüglich Stromdichte, Temperatur und Elektrolytzusammensetzung und -konzentration besondere Maßnahmen zur Erzielung eines glatten und festhaftenden Niederschlages getroffen werden. Während die Größe der Kristallindividuen vom Verhältnis des Keimbildungsvermögens zur Wachstumsgeschwindigkeit abhängig ist, wird ihre Verbindung und Gruppierung nicht nur vom Verlauf der Stromlinien, sondern auch von der Größe eines benachbarten, neugebildeten Keimes beeinflußt, so daß man mit zwei Kraftfeldern, einem im Elektrolyt und einem zweiten am Kristall, zu rechnen hat. Besonders das letztere ist bisher bei elektrischen Fällungen wenig beachtet worden, zeigt sich aber in strukturellen Umgestaltungen und Sammel- und Nachkristallisationen.

Man wird die Wirkung eines solchen Kraftfeldes auch beim Grundmetall zu suchen haben. Die Unterlage bewirkt eine ihrer eigenen Struktur entsprechende Verteilung oder Ordnung der Teilchen des abzuscheidenden Metalls und ändert dadurch den Ausgangszustand, aus dem heraus die Nachkristallisation vor sich geht.

Wenn man bedenkt, daß die Metalle ihrem Kristallgitter nach und selbst innerhalb der Kristallformen nicht sehr verschieden sind, so wird man verstehen, daß eine leicht aber gleichmäßig aufgerauhte Platinoberfläche die

[1]) Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, Fachgruppe für analytische Chemie, Dresden 1928.

[2]) Bei Springer, Berlin 1927.

[3]) Fischer-Schleicher, bei Enke, Stuttgart 1926.

[4]) Presses universitaires de France, Paris 1927.

[5]) Siehe V. Kohlschütter, Ztschr. Elektrochem. 33, 272 [1927], wo auch weitere Autoren angegeben sind.

Mehrzahl der Metalle in nicht allzu dicker Schicht festzuhalten vermag.

Analytische Forderungen. 1. Aus dem Lager der praktisch tätigen Analytiker kommt immer wieder die Forderung nach Vereinfachung der Apparatur. Dies gilt insbesondere für diejenigen Fälle, die eine Überwachung der Analyse verlangen, so bei den Methoden der Beobachtung und Begrenzung des Kathodenpotentials. Die Bemühungen zur Änderung des hierfür von H. J. S. Sand erdachten Verfahrens[6]) sind in dreifacher Richtung von Erfolg gewesen, so daß man heute jenes Verfahren bereits als „klassisch" bezeichnen kann.

a) Der von Sand eingeschlagene Weg besteht bekanntlich darin, die elektromotorische Kraft E eines Hilfselementes, dessen Kathode die Niederschlagselektrode ist, zu beobachten und einen empirisch ermittelten Maximalwert derselben einzuhalten. Zur Messung dieses Wertes dient das bekannte Poggendorfsche Kompensationsverfahren. A. Lassieur[7]) umgeht letzteres dadurch, daß er in den zur Messung dienenden Stromkreis einen hohen Widerstand schaltet, so daß ein Stromfluß in diesem praktisch vermieden wird.

Die Schaltung sei durch Abb. 1 veranschaulicht. Die Batterie A ist über den Widerstand R kurz geschlossen. Von ihm zweigt bei C und D, das beweglich ist, der Analysenstromkreis ab. Dieser kann in J gemessen werden. N ist die Kathode, deren Umgebung durch einen Flüssigkeitsheber mit der Hilfselektrode K verbunden ist. Diese ist über das Voltmeter V und einen hohen Widerstand R' mit D bzw. N verbunden. Wird R' sehr groß gewählt, so zeigt V die Spannung zwischen N und K an. Da nun K konstant ist, und N sich nur um geringe Beträge gemäß der Ionenkonzentration, auf welche es anspricht, ändert, so kann man das Potential von N so konstant oder begrenzt halten, wie es die Abscheidung oder die Trennung von einem unedleren Metall erfordert. Man wird also jede Steigerung in V durch Herabsetzen der Stromstärke — gemessen in J — kompensieren können. Lassieur vermeidet die Anwendung von Quecksilbersalzen in der Hilfselektrode, da ja stets die Gefahr ihres Eintretens in den Elektrolyt durch Diffusion besteht. Er setzt daher die Hilfselektrode aus Quecksilber und einer Lösung von KCl oder KNO_3 zusammen, was durchaus zulässig ist, da ja ein bestimmter Wert nicht erreicht werden soll.

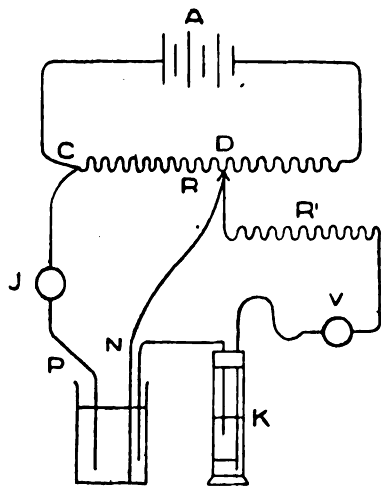


Abb. 1.

Bei der Ausführung der Elektrolyse verfährt man so, daß man zunächst — D vom Kontakt mit C entfernend — einen kleinen, später wachsenden Strom aufgibt, bis das abzuscheidende Metall erscheint. Der nun vom Millivoltmeter angezeigte Wert ist derjenige des Hilfspotentials und wird nun durch eine rückläufige Bewegung von D konstant gehalten. Ist die Stromstärke auf 0,1 Amp. heruntergegangen, so kann man die Elektrolyse unterbrechen und in gleicher Weise ein zweites Metall fällen.

Lassieur hat das Verfahren an einigen Fällungen und Trennungen, so diejenige von Kupfer-Wismut-Blei, erprobt.

[6]) Siehe Fischer-Schleicher, a. a. O., S. 117 u. f.
[7]) Compt. rend. Acad. Sciences 179, 632 [1924].

b) In anderer Weise vereinfacht D. J. Brown[8]) das Sandsche Verfahren. Hier wird die Hilfselektrode umgangen und an ihre Stelle ein Draht aus dem zu fällenden Metall in den Elektrolyten getaucht. Dieser besitzt jeweils, wie auch am Ende der Fällung, ein Potential, wie es dem Ruhepotential der Niederschlagselektrode im Laufe der Fällung zukommt. Sorgt man nun dafür, daß dieses um einen geringen Betrag negativer ist als dasjenige des Drahtes, so wird eine wesentliche Überschreitung des zulässigen maximalen Potentials nicht eintreten.

Apparatur und Schaltung ist also im übrigen diejenige Sands, und in ihrer Ausführung weicht sie von dieser nur insofern ab, als man den Widerstand der Kompensationsschaltung so einstellt, daß zwischen Kathode und Draht eine Spannungsdifferenz von etwa 0,2 Volt besteht, welche man bei Metallen wie Wismut, das leicht schwammig ausfällt, auf 0,1 Volt reduziert. Zu beachten ist, daß der Hilfsstromkreis zu einem Inlösunggehen von Metall aus dem Draht führt, da dieser nicht polarisiert ist und als Anode wirkt. Das gelöste Metall wird allerdings unmittelbar auf der Kathode niedergeschlagen und der Verlust größtenteils durch Mitwägen des Drahtes mit der Kathode vor wie nach der Elektrolyse ausgeglichen.

Brown fällt und trennt auf diese Weise Kupfer-Zinn, Wismut-Blei, Antimon-Zinn, Zinn-Cadmium, führt also Trennungen aus, die nicht zu den leichten zählen.

c) Wohl in durchgreifendster Weise erfolgt die Vereinfachung der Elektroanalyse unter Berücksichtigung des Kathodenpotentials nach einem Verfahren, das W. Böttger schon vor dem Kriege angegeben hat.

Für die Elektrolyse gilt bekanntlich: $J \cdot W + E = Bd$, worin J die Stromstärke, W der Widerstand, E die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes und Bd die Badspannung bedeutet. W kann als im Verlauf der Analyse konstant bleibend angesehen werden, während E negativeren Werten zustrebt. In den oben genannten Verfahren wird zur Begrenzung von E die Stromstärke ständig verringert, womit auch Bd fällt. Man kann nun aber auch mit Böttger Bd begrenzen und wird dann dasselbe erreichen wie oben, nämlich eine Verminderung von J, entsprechend der Abnahme der zu fällenden Metallionen.

Mit einer Reihe von Mitarbeitern hat Böttger auf empirischem Wege die zulässigen Maximalspannungen bei verschiedenen Trennungsproblemen, so demjenigen Wismut-Blei, Wismut-Kupfer und der Halogene voneinander ermittelt. In gleicher Weise erfolgte neuerdings die Trennung Quecksilber-Kupfer[9]), und vor kurzem diejenige Cadmium-Zink durch Erna Brennecke[10]).

2. Die Frage nach einem geeigneten Ersatzmaterial für die Elektroden führte dazu, Metalle wie Tantal, Wolfram und Legierungen wie die Nickelchromlegierung nach Borchers und die technisch bedeutenden Kruppschen Legierungen, wie den V2A-Stahl, als Kathodenmaterial zu versuchen[11]). Wie früher schon, ist auch neuerdings Quecksilber verwendet worden, so insbesondere von H. Paweck[12]) zur sogenannten starren Quecksilberelektrode, einem amalgamierten Messingdrahtnetz. Diese besitzt zwar alle Vorteile des Quecksilbers, welche im Lösungsvermögen für das niedergeschlagene Metall und in der hohen Überspan-

[8]) Journ. Amer. chem. Soc. 48, 582 [1926].
[9]) Ztschr. angew. Chem. 34, 120 [1921].
[10]) Ztschr. analyt. Chem. 75, 321 [1928].
[11]) Siehe Fischer-Schleicher, a. a. O., S. 101 u. f.
[12]) Ztschr. analyt. Chem. 72, 225 [1927].

des Trinkwassers und des Nutzwassers für die Städte, mit der Reinigung der Abfallwässer beschäftigen; erwähnt sei aus den ersten Jahren seiner Tätigkeit noch die Veröffentlichung über die Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper. In seiner Griesheimer Zeit hat er über die Elektrolyse in der Alkaliindustrie, über die Elektrolyse in der chemischen Industrie, über die technische Gewinnung und Verwendung von Wasserstoff Arbeiten veröffentlicht.

Ganz besonders Wertvolles hat Lepsius auf dem Gebiete der Historiographie geleistet. Seine Gedenkblätter, Adressen, Nachrufe sind und bleiben ein dauernder wertvoller Schatz; u. a. seien genannt die Biographien von A. W. von Hofmann, Schönbein, Schlieper, Schrötter, Graf Sikkingen, die Adressen an Beckmann, Bernthsen, Mylius, Oppenheim, das Dankschreiben an Wichelhaus, die Nachrufe für Böttinger, Bunte, Erlenmeyer, Walter Feld, Julius Friedrich Holtz, Mitscherlich, Stroof, Tromsdorff und Wilhelm Will.

In Buchform sind erschienen die Biographie von August Wilhelm von Hofmann, im Jahre 1911 die Denkschrift der I. Internationalen Luftschiffahrts-Ausstellung zu Frankfurt a. M., im Jahre 1914 „Deutschlands chemische Industrie 1888—1913“, im Jahre 1918 „Die Deutsche Chemische Gesellschaft und Aug. Wilh. von Hofmann“, eine Festschrift zur Feier des 50jährigen Bestehens der Deutschen Chemischen Gesellschaft und des 100. Geburtstages ihres Begründers A. W. von Hofmann, ferner „Wilhelm Will“, die Jubiläumsschrift der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), „Lili Parthey, Tagebücher aus der Berliner Biedermeierzeit“.

Auf das glücklichste verheiratet ist Lepsius mit Emma Pauli, der Tochter des englischen Geschichtsforschers Reinhold Pauli, die ihm vier Söhne schenkte, von welchen das Vaterland im Weltkriege zwei forderte. Lepsius selbst hat sich natürlich bei Kriegsausbruch dem Vaterland ebenfalls zur Verfügung gestellt. Als Hauptmann, später als Major im II. Garderegiment zu Fuß, dem er während seiner ganzen militärischen Laufbahn angehört hat, hat er in der Etappe des Westens, namentlich auch in den Verwaltungen in Brüssel, dem Vaterlande in schweren Kriegsjahren die besten Dienste geleistet.

Daß ein gütiges Geschick die Lebenskraft und Schaffensfreude von Bernhard Lepsius noch manches Jahr erhalten möge, sei hier als Glückwunsch zum 75. Geburtstage vom Verein deutscher Chemiker ausgesprochen. [A. 13.]

Die Fortschritte der Elektroanalyse[1]).

Von Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen.
Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

(Eingeg. 9. Januar 1929.)

Einleitung.

Die elektroanalytischen Methoden scheinen mit der Ausarbeitung der langsamen wie auch der schnellen Fällungsweise, zeitlich also etwa mit dem Kriege, im wesentlichen abgeschlossen zu sein. Ihre weitgehende Einführung in das Unterrichts-, Forschungs- und Betriebslaboratorium ist erfolgt, so daß das Interesse für sie in bezug auf Neuerungen durch das für die elektrometrische Titration abgelöst wurde. Im Kriege selbst und in den Jahren nach ihm traten die Fragen nach Ersatzstoffen für das Elektrodenmaterial in den Vordergrund. Seitdem weist die Elektroanalyse eine ruhige Entwicklung sowohl in die Tiefe wie in die Breite auf, und zwar in die Tiefe insofern, als sie sich die Fortschritte der Elektrochemie zu eigen macht, und in die Breite, als sie bestrebt ist, den Forderungen der Analyse gerecht zu werden und Lücken auszufüllen.

So sehen wir in ihrer Literatur neben gelegentlichen Arbeiten über diese und jene Fällung und Trennung die grundlegenden Werke in neuer vertiefter und erweiterter Auflage, so vor allem A. Classens „Quantitative Analyse durch Elektrolyse“, gemeinschaftlich mit H. Danneel bearbeitet, in 7. Auflage[2]) und eine Neuauflage von A. Fischers „Elektroanalytische Schnellmethoden[3])“, daneben aber auch eine Schöpfung von A. Lassieur: „Electroanalyse rapide[4])“.

Elektrochemische Forschungen. Neben den Messungsergebnissen der elektrochemischen Forschungen über die Normalpotentiale, die Überspannung und andere wichtige Konstanten sind für die elektrische Fällung die Studien über die Form der erhaltenen Niederschläge von praktischem Interesse. An sie stellt der Analytiker die Forderung der Dichte und Haftfestigkeit. Die eingehenden Studien der letzten Jahre[5]), die sich auch der röntgenographischen Untersuchungsweise bedienten, haben gezeigt, daß das Haften des Niederschlages an die Legierungsbildung mit dem Grundmetall gebunden ist. Erst nach dieser tritt ausgeprägte Kristall- und Faserstruktur auf. Hierbei wird nun ein dem Metall eigener Habitus durchgehends gewahrt, auch dann, wenn bezüglich Stromdichte, Temperatur und Elektrolytzusammensetzung und -konzentration besondere Maßnahmen zur Erzielung eines glatten und festhaftenden Niederschlages getroffen werden. Während die Größe der Kristallindividuen vom Verhältnis des Keimbildungsvermögens zur Wachstumsgeschwindigkeit abhängig ist, wird ihre Verbindung und Gruppierung nicht nur vom Verlauf der Stromlinien, sondern auch von der Größe eines benachbarten, neugebildeten Keimes beeinflußt, so daß man mit zwei Kraftfeldern, einem im Elektrolyt und einem zweiten am Kristall, zu rechnen hat. Besonders das letztere ist bisher bei elektrischen Fällungen wenig beachtet worden, zeigt sich aber in strukturellen Umgestaltungen und Sammel- und Nachkristallisationen.

Man wird die Wirkung eines solchen Kraftfeldes auch beim Grundmetall zu suchen haben. Die Unterlage bewirkt eine ihrer eigenen Struktur entsprechende Verteilung oder Ordnung der Teilchen des abzuscheidenden Metalls und ändert dadurch den Ausgangszustand, aus dem heraus die Nachkristallisation vor sich geht.

Wenn man bedenkt, daß die Metalle ihrem Kristallgitter nach und selbst innerhalb der Kristallformen nicht sehr verschieden sind, so wird man verstehen, daß eine leicht aber gleichmäßig aufgerauhte Platinoberfläche die

[1]) Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, Fachgruppe für analytische Chemie, Dresden 1928.

[2]) Bei Springer, Berlin 1927.

[3]) Fischer-Schleicher, bei Enke, Stuttgart 1926.

[4]) Presses universitaires de France, Paris 1927.

[5]) Siehe V. Kohlschütter, Ztschr. Elektrochem. 33. 272 [1927], wo auch weitere Autoren angegeben sind.

Mehrzahl der Metalle in nicht allzu dicker Schicht festzuhalten vermag.

Analytische Forderungen. 1. Aus dem Lager der praktisch tätigen Analytiker kommt immer wieder die Forderung nach Vereinfachung der Apparatur. Dies gilt insbesondere für diejenigen Fälle, die eine Überwachung der Analyse verlangen, so bei den Methoden der Beobachtung und Begrenzung des Kathodenpotentials. Die Bemühungen zur Änderung des hierfür von H. J. S. Sand erdachten Verfahrens[6]) sind in dreifacher Richtung von Erfolg gewesen, so daß man heute jenes Verfahren bereits als „klassisch" bezeichnen kann.

a) Der von Sand eingeschlagene Weg besteht bekanntlich darin, die elektromotorische Kraft E eines Hilfselementes, dessen Kathode die Niederschlagselektrode ist, zu beobachten und einen empirisch ermittelten Maximalwert derselben einzuhalten. Zur Messung dieses Wertes dient das bekannte Poggendorfsche Kompensationsverfahren. A. Lassieur[7]) umgeht letzteres dadurch, daß er in den zur Messung dienenden Stromkreis einen hohen Widerstand schaltet, so daß ein Stromfluß in diesem praktisch vermieden wird.

Die Schaltung sei durch Abb. 1 veranschaulicht. Die Batterie A ist über den Widerstand R kurz geschlossen. Von ihm zweigt bei C und D, das beweglich ist, der Analysenstromkreis ab. Dieser kann in J gemessen werden. N ist die Kathode, deren Umgebung durch einen Flüssigkeitsheber mit der Hilfselektrode K verbunden ist. Diese ist über das Voltmeter V und einen hohen Widerstand R′ mit D bzw. N verbunden. Wird R′ sehr groß gewählt, so zeigt V die Spannung zwischen N und K an. Da nun K konstant ist, und N sich nur um geringe Beträge gemäß der Ionenkonzentration, auf welche es anspricht, ändert, so kann man das Potential von N so konstant oder begrenzt halten, wie es die Abscheidung oder die Trennung von einem unedleren Metall erfordert. Man wird also jede Steigerung in V durch Herabsetzen der Stromstärke — gemessen in J — kompensieren können. Lassieur vermeidet die Anwendung von Quecksilbersalzen in der Hilfselektrode, da ja stets die Gefahr ihres Eintretens in den Elektrolyt durch Diffusion besteht. Er setzt daher die Hilfselektrode aus Quecksilber und einer Lösung von KCl oder KNO_3 zusammen, was durchaus zulässig ist, da ja ein bestimmter Wert nicht erreicht werden soll.

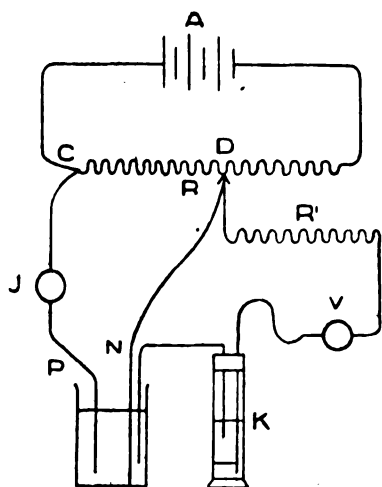


Abb. 1.

Bei der Ausführung der Elektrolyse verfährt man so, daß man zunächst — D vom Kontakt mit C entfernend — einen kleinen, später wachsenden Strom aufgibt, bis das abzuscheidende Metall erscheint. Der nun vom Millivoltmeter angezeigte Wert ist derjenige des Hilfspotentials und wird nun durch eine rückläufige Bewegung von D konstant gehalten. Ist die Stromstärke auf 0,1 Amp. heruntergegangen, so kann man die Elektrolyse unterbrechen und in gleicher Weise ein zweites Metall fällen.

Lassieur hat das Verfahren an einigen Fällungen und Trennungen, so diejenige von Kupfer-Wismut-Blei, erprobt.

[6]) Siehe Fischer-Schleicher, a. a. O., S. 117 u. f.
[7]) Compt. rend. Acad. Sciences 179, 632 [1924].

b) In anderer Weise vereinfacht D. J. Brown[8]) das Sandsche Verfahren. Hier wird die Hilfselektrode umgangen und an ihre Stelle ein Draht aus dem zu fällenden Metall in den Elektrolyten getaucht. Dieser besitzt jeweils, wie auch am Ende der Fällung, ein Potential, wie es dem Ruhepotential der Niederschlagselektrode im Laufe der Fällung zukommt. Sorgt man nun dafür, daß dieses um einen geringen Betrag negativer ist als dasjenige des Drahtes, so wird eine wesentliche Überschreitung des zulässigen maximalen Potentials nicht eintreten.

Apparatur und Schaltung ist also im übrigen diejenige Sands, und in ihrer Ausführung weicht sie von dieser nur insofern ab, als man den Widerstand der Kompensationsschaltung so einstellt, daß zwischen Kathode und Draht eine Spannungsdifferenz von etwa 0,2 Volt besteht, welche man bei Metallen wie Wismut, das leicht schwammig ausfällt, auf 0,1 Volt reduziert. Zu beachten ist, daß der Hilfsstromkreis zu einem Inlösunggehen von Metall aus dem Draht führt, da dieser nicht polarisiert ist und als Anode wirkt. Das gelöste Metall wird allerdings unmittelbar auf der Kathode niedergeschlagen und der Verlust größtenteils durch Mitwägen des Drahtes mit der Kathode vor wie nach der Elektrolyse ausgeglichen.

Brown fällt und trennt auf diese Weise Kupfer-Zinn, Wismut-Blei, Antimon-Zinn, Zinn-Cadmium, führt also Trennungen aus, die nicht zu den leichten zählen.

c) Wohl in durchgreifendster Weise erfolgt die Vereinfachung der Elektroanalyse unter Berücksichtigung des Kathodenpotentials nach einem Verfahren, das W. Böttger schon vor dem Kriege angegeben hat.

Für die Elektrolyse gilt bekanntlich: $J \cdot W + E = Bd$, worin J die Stromstärke, W der Widerstand, E die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes und Bd die Badspannung bedeutet. W kann als im Verlauf der Analyse konstant bleibend angesehen werden, während E negativeren Werten zustrebt. In den oben genannten Verfahren wird zur Begrenzung von E die Stromstärke ständig verringert, womit auch Bd fällt. Man kann nun aber auch mit Böttger Bd begrenzen und wird dann dasselbe erreichen wie oben, nämlich eine Verminderung von J, entsprechend der Abnahme der zu fällenden Metallionen.

Mit einer Reihe von Mitarbeitern hat Böttger auf empirischem Wege die zulässigen Maximalspannungen bei verschiedenen Trennungsproblemen, so demjenigen Wismut-Blei, Wismut-Kupfer und der Halogene voneinander ermittelt. In gleicher Weise erfolgte neuerdings die Trennung Quecksilber-Kupfer[9]), und vor kurzem diejenige Cadmium-Zink durch Erna Brennecke[10]).

2. Die Frage nach einem geeigneten Ersatzmaterial für die Elektroden führte dazu, Metalle wie Tantal, Wolfram und Legierungen wie die Nickelchromlegierung nach Borchers und die technisch bedeutenden Kruppschen Legierungen, wie den V2A-Stahl, als Kathodenmaterial zu versuchen[11]). Wie früher schon, ist auch neuerdings Quecksilber verwendet worden, so insbesondere von H. Paweck[12]) zur sogenannten starren Quecksilberelektrode, einem amalgamierten Messingdrahtnetz. Diese besitzt zwar alle Vorteile des Quecksilbers, welche im Lösungsvermögen für das niedergeschlagene Metall und in der hohen Überspan-

[8]) Journ. Amer. chem. Soc. 48, 582 [1926].
[9]) Ztschr. angew. Chem. 34, 120 [1921].
[10]) Ztschr. analyt. Chem. 75, 321 [1928].
[11]) Siehe Fischer-Schleicher, a. a. O., S. 101 u. f.
[12]) Ztschr. analyt. Chem. 72, 225 [1927].

nung für Wasserstoff bestehen, hat jedoch nur ein geringes Aufnahmevermögen. Dies hat den genannten Forscher dazu geführt, nach neuen flüssigen Elektroden zu suchen. Solche sind denn auch in den bekannten niedrig schmelzenden Legierungen von Wood und Lipowitz gefunden worden. Die Elektrolyse wird bei 60—70° ausgeführt, also bei flüssigem oder teigigem Zustand dieser Wismut-, Cadmium-, Blei-, Zinnlegierungen. Die abgeschiedenen Metalle, besonders die genannten Komponenten, werden bis zu einem gewissen Grade glatt verschluckt. Nach Beendigung der Elektrolyse wird mit kaltem Wasser versetzt und die Elektrode wie vorher im festen Zustand gewogen. Die Schwierigkeiten, welche Quecksilber als Elektrode bietet, seine Flüchtigkeit, sein leichtes Verspritzen und die Bildung feiner Oberflächenhäutchen werden damit umgangen.

Ein vollwertiger Platinersatz ist damit nicht gefunden, und so bleibt neben der Forderung einer weitgehenden Schonung des vorhandenen Platins noch die Möglichkeit der sparsamsten Verwendung durch den Gebrauch platinierter Elektroden aus Metall und Glas[13]) oder möglichst kleiner Elektroden, wie sie F. Pregl[14]) und Mitarbeiter in der Mikroelektroanalyse für die Kupfer- und Goldfällung angewandt haben.

[13]) A. Eilert, Ztschr. angew. Chem. 35, 445, 452 [1922].
[14]) Die quant. organ. Mikroanalyse, 2. Aufl., 1923.

3. Eine merkliche Lücke in der Zusammensetzung der Bäder, welche zur Ausführung elektroanalytischer Bestimmungen empfohlen werden, ist dadurch ausgefüllt worden, daß nach den Arbeiten von E. P. Schoch und D. J. Brown[15]) nun auch rein salzsaure Lösungen zur Fällung einer ganzen Reihe von Metallen der Kupfergruppe verwendet werden können. Wegen ihres lösenden Einflusses sowohl auf das Elektrodenmaterial als auch auf die abzuscheidenden Metalle hat man diese Säure bisher zumeist ängstlich vermieden, ganz zu Unrecht ihrer Bedeutung für analytische Arbeiten überhaupt. Durch den Zusatz starker anodischer Depolarisatoren, wie Hydrazin, Hydroxylamin, Formaldehyd u. a. m. wird die störende Wirkung aufgehoben. Die Arbeiten der genannten amerikanischen Forscher sind im Aachener Laboratorium weitgehend bestätigt worden[15]) und haben auch anderweitig Aufnahme gefunden[16]).

4. Bezüglich der Fortschritte im einzelnen, der Fällung und Trennung dieser oder jener Metalle oder Metalloide, kann hier auf die fortlaufenden Berichte des Verfassers verwiesen werden[17]). [A. 4.]

[15]) Siehe Fischer-Schleicher, a. a. O.
[16]) So bei A. Lassieur, op. cit., S. 2.
[17]) Ztschr. analyt. Chem. 67, 356 [1925/26]; 68, 416 [1926]; 75, 244, 407 [1928].

Kritische Studien an gasanalytischen Bestimmungsmethoden des Stickoxyduls.

Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. Heinrich Menzel und Dipl.-Ing. Walter Kretzschmar*).
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.

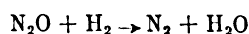
(Eingeg. 1. November 1928.)

Studien an der thermischen Zersetzung des Ammonperborates[1]) ließen neben anderen Reaktionsprodukten auch Ammonnitrat beobachten. Bei Aufstellung der Sauerstoff- und Stickstoffbilanzen für Umsetzungen bei höheren Temperaturen wird daher eine Bestimmung der Zerfallsprodukte des Ammonnitrats, also auch die des Stickoxyduls erforderlich.

Zur gasanalytischen Bestimmung des N_2O sind bisher in der Literatur folgende verschiedene Wege angegeben worden:

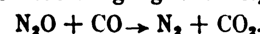
1. Absorption des Gases: N_2O ist in einer Reihe von Flüssigkeiten[2]) leicht löslich, so leicht, daß etwa Wasser oder wässerige Salzlösungen keineswegs als Absperrflüssigkeiten benutzt werden dürfen, sondern lediglich Quecksilber. Freilich ist auf der andern Seite die Löslichkeit des Gases in Alkohol beispielsweise nicht ausreichend, um eine exakte N_2O-Bestimmung mit diesem als Absorptionsmittel zu ermöglichen. In diesem Sinne wird daher auch die Bestimmungsmethode von G. Lunge[3]) in der Folgezeit durch Knorre und Arndt[4]) sowie im Lehrbuch von Winkler-Brunk[5]) angefochten.

2. Reduktion des Stickoxyduls: Bunsen[6]) hat zuerst N_2O durch Umsetzung mit überschüssigem Wasserstoff (bisweilen unter Knallgaszusatz) in der Explosionspipette volumetrisch bestimmt.



$$N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$$

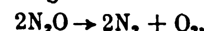
Das ursprüngliche N_2O-Volumen ist nach erfolgter Kondensation des Wasserdampfes gleich der Kontraktion. Störende Nebenreaktionen (Stickoxyd- oder Ammoniakbildung) wurden bei dieser Methode von Lunge[3]), Thomsen[7]), Kemp[8]) beobachtet, während Hempel[9]) bei genauer Einhaltung der Bunsenschen Arbeitsbedingungen ihre Brauchbarkeit erweisen konnte. Kemp[8]) reduzierte das Gas mit CO und setzte nach Absorption der entstehenden Kohlensäure deren Raummenge gleich dem ausgänglichen N_2O-Volumen.



$$N_2O + CO \rightarrow N_2 + CO_2.$$

Eine gewisse Abänderung erfuhr die Bunsensche Methode durch Winkler[10]), der die Reaktion zwischen Stickoxydul und Wasserstoff statt in der Explosionspipette allmählich in einer glühenden Drehschmidtschen Platinkapillare — und durch Hempel[11]), der sie in einer Quarzkapillare mit eingeschobenem Platindraht vor sich gehen ließ.

3. Thermische Aufspaltung des Stickoxyduls. Auf den Zerfall des Stickoxyduls bei höheren Temperaturen nach der Gleichung:



$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2,$$

den erstmalig Priestley und Berthelot[12]) erkannten, gründete Cl. Winkler[13]) seine Methode, das Gas in einer Kapillare über einen elektrisch zum Glühen gebrachten Palladiumdraht zu leiten; und aus dem Volumenzuwachs, doppelt genommen, ersah er die ursprüngliche N_2O-Menge. Auf gleichem Wege fand Lunge[14]) jedoch nur etwa 60% des theoretischen Stickoxydulvolumens wieder und beobachtete eine Färbung des Gasgemisches (Nitrose Gase) sowie chemischen Angriff der Quecksilberoberfläche. Heymann[15]) wiederum erhielt bei geringem N_2O-Gehalt nach der Aufspaltung am glühenden Palladiumdraht zu hohe Ergebnisse und nahm dieselbe deshalb durch eine Knallgasexplosion vor. Bei

*) Diplomarbeit Kretzschmar, Dresden 1927.
[1]) Ztschr. angew. Chem. 38, 801 f. [1925]. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167, 219 [1927].
[2]) Carius, Liebigs Ann. 94, 140 [1855]. Geffken, Ztschr. physikal. Chem. 49, 275 [1904].
[3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 2189 [1881].
[4]) Ebenda 32, II, 2137 [1899].
[5]) Lehrbuch d. techn. Gasanalyse, 4. Aufl. 1919, S. 134.
[6]) Gasometrische Methoden 1857, S. 56.
[7]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 5, 175 [1872].
[8]) Chem. News 71, 108 [1895].
[9]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 15, 903 [1882].
[10]) Lehrbuch d. techn. Gasanalyse 1919, S. 216.
[11]) Ztschr. angew. Chem. 25, 1841 [1912].
[12]) Compt. rend. Acad. Sciences 77, 1448.
[13]) Analyse der Industriegase 1876, S. 427.
[14]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 2189 [1881].
[15]) Diss. Dresden 1906.

sehr hohen Verdünnungen reicherte Heymann das Stickoxydul in Gasgemisch zuvor durch Verflüssigung und fraktioniertes Absieden in einer von Hempel[16]) vorgeschlagenen Apparatur an.

Der Zerfall des Stickoxyduls durch Einwirkung des elektrischen Funkens oder stiller elektrischer Entladung ist nicht zur Analyse zu verwerten, da hierbei in merklicher Menge höhere Stickoxyde entstehen.

Aus all diesen Literaturangaben läßt sich kein rechtes Bild von der Brauchbarkeit der verschiedenen Verfahren und von ihren Anwendungsbereichen hinsichtlich des N_2O-Gehaltes der zu untersuchenden Gase gewinnen. Sie sind besonders deshalb wenig befriedigend, weil zunächst über die Reinheit des als Testgas benutzten Stickoxyduls nichts Näheres mitgeteilt wird, jedenfalls nirgends ein möglichst reines, 100%iges Gas als Bezugsmaß und Prüfstein für die Methoden angewandt worden ist. Selbst Hempel begnügte sich mit einem „reinen" Gas von 98,8% N_2O-Gehalt. Wir stellten uns daher die Aufgabe, die bisher gebräuchlichen N_2O-Bestimmungsverfahren auf ihre Genauigkeit und auf ihre praktisch zulässigen Anwendungsgrenzen kritisch zu studieren und diesen Untersuchungen ein im gasanalytischen Sinne reines Stickoxydul zugrunde zu legen.

I. Darstellung und Reinigung des Stickoxyduls.

Stickoxydul wurde auf dem meist gebräuchlichen Wege, d. h. durch thermische Zersetzung von Ammonnitrat ($NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$) gewonnen. Dabei machten wir von den Erfahrungen Gebrauch, die Moser in seinem bekannten Buch[17]): „Die Reindarstellung von Gasen" niedergelegt hat. Zunächst wurde besondere Sorgfalt auf die Reinigung des Ausgangsmaterials Ammonnitrat verwandt: Befreiung des reinsten Handelssalzes von Chloriden und organischen Verunreinigungen durch längeres Kochen und Auskristallisieren in salpetersaurer Lösung und wiederholtes Umkristallisieren in Wasser, Trocknen des Produktes bei 166° und Erkalten über konzentrierter Schwefelsäure.

Das bei der Zersetzung zwischen 170° und 250° zunächst entstehende und von der Hauptmenge Wasserdampf befreite Gas — wir nennen es Rohgas — enthält noch als Verunreinigungen NO, N_2, NO_2, O_2, CO_2 und H_2O. NO, NO_2 und CO_2 lassen sich durch Ferrosulfatlösung, Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure entfernen; O_2 durch alkalische Hydrosulfitlösung, die letzten Spuren Feuchtigkeit durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorasche. Durch solche chemische Reinigung gelangt man zu einem Mittelgas von 99,4% N_2O, das nur mehr durch Stickstoff verunreinigt ist. Die Trennung des Stickoxyduls vom Stickstoff kann nur auf physikalischem Wege durch Verflüssigung und fraktioniertes Verdampfen vorgenommen werden und führt — nicht ohne beträchtliche Verluste — zu dem gewünschten Reingas, dessen N_2O-Gehalt dann zu 100,0% gerechnet werden darf. Dabei kann das Rohgas über gesättigter Kochsalzlösung, dürfen Mittelgas und Reingas aber nur über Quecksilber aufgefangen werden.

Die zur N_2O-Darstellung und -reinigung benutzte Apparatur gibt schematisch Abb. 1 wieder.

[16]) Gasanalytische Methoden, 4. Auflage 1913, S. 120.
[17]) Stuttgart, 1920.

Das Ammonnitrat wird im Fraktionierkolben A (ca. 300 ccm Inhalt) mit tiefsitzendem Ableitungsrohr erhitzt. Die obere Kolbenhälfte ist zum Wärmeschutz bis zum Ableitungsrohr mit Asbestschnur umwickelt, damit sich der Wasserdampf nicht schon im Kolbenhals, sondern erst in dem durch Eiswasser gekühlten U-Rohr B mit Entnahmerohr D kondensiert. Das Gas gelangt durch Hahn E nach dem mit ges. NaCl-Lösung gefüllten Gasometer H (ca. 2 l Inhalt); Niveaugefäß J. Hahn K läßt das Gas in die Reinigungsanlage L — M — N gelangen: kurzes Rohr L mit gekörnter Pottasche, Trockenrohr N mit

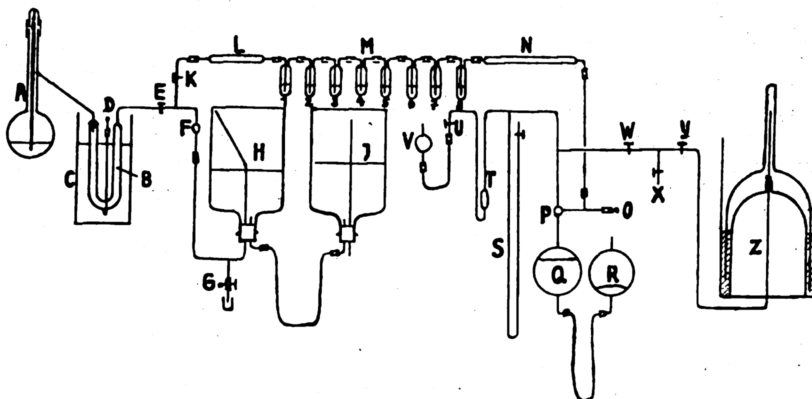


Abb. 1. N_2O-Darstellung u. Reinigung.

P_2O_5 und dazwischen die Waschflaschen M (sog. Alkoholspitzflaschen von möglichst geringem Rauminhalt) mit folgenden Füllungen:

$M_{1,2}$ mit ges. $FeSO_4$-Lösung zur Absorption von NO,
M_3 mit KOH (1 : 1) zur Absorption von CO_2, NO_2,
$M_{4,5}$ mit alkal. Na-Hydrosulfit zur Absorption von O_2,
M_6 mit KOH (1 : 1) zur Vortrocknung,
$M_{7,8}$ mit konz. H_2SO_4 zur weiteren Trocknung.

Eine längere Kapillare führt das Gas von N her zum Dreiwegehahn P, von da einerseits nach der Absaugevorrichtung Q—R (festmontierte Auffangkugel Q und bewegliche Niveaukugel R, beide von ca. ½ l Inhalt und mit Rücksicht auf die Sperrflüssigkeit Quecksilber in Blechgefäße eingegipst). Der andere Abzweig von P geht nach dem etwa 2 l fassenden Hempelschen Gasometer Z und der Verflüssigungseinrichtung S, T, U, V nach Angaben Hempels[18]). Das pipettenartige Hohlgefäß T von ca. 10 ccm Inhalt kann von V her mit Quecksilber gefüllt werden. Aus Sicherheitsgründen steht der Gasometer Z in einem starkwandigen Akkumulatorenglas; er ist durch die Hähne W u. V von der übrigen Apparatur abzuschließen; abgezapft wird das Gas bei X.

Mit Hinblick auf die N_2O-Löslichkeit in Gummi sind von A bis O die Röhren, Glas auf Glas stoßend, durch Vakuumschlauch verbunden; von Hahn P ab sind alle Verbindungsstellen verblasen oder mit Quecksilber abgedichtet.

Bei der Darstellung der Mittelgase wurde das (s. o.) vorgereinigte Ammonnitrat zur letzten Trocknung noch eine Stunde bei 160—170°, also dicht unter dem Schmelzpunkt belassen, hernach erst allmählich höher erhitzt. Zunächst wurden Gasometer H und die übrigen Apparaturteile mit mehreren Litern Stickoxydul zur Vertreibung der Luft durchgespült. In der Hauptphase der Gasentwicklung (210°) diente der Gasometer H nur mehr als Puffer, während das Gas direkt den Weg von D durch die Waschgefäße nach der Kugel Q nahm und von dort nach dem Gasometer Z übergeführt wurde. Die Füllung von Z und Q dauerte mehrere Stunden. Nach beendeter Darstellung wurde im Innern der Apparatur für einen geringen Überdruck Sorge getragen, um ein Eindiffundieren von Luft zu verhindern.

Zur Gewinnung des Reingases wurde das Kondensationsgefäß T in einem weiten Weinholdbecher in Alkohol getaucht, welcher durch direktes Eindrücken von flüssiger Luft in kleinen Mengen unter Kontrolle an einem Pentanthermometer unter gutem Durchrühren gekühlt wurde. Eine indirekte Kühlung durch ein eingesenktes, mit flüssiger Luft gefülltes Messingrohr erlaubte infolge Zähwerden der umgebenden

[18]) Gasanalytische Methoden, 4. Auflage 1913, S. 120.

Alkoholpartien kein gleichmäßiges Abkühlen. Überhaupt mußte, da bei —90° noch keine Verflüssigung einsetzte, unter —100° aber der Alkohol bereits sehr zäh wird, zum Zusetzen der flüssigen Luft das Weinholdgefäß aus der Apparatur herausgenommen werden, andernfalls das schwierige Durchmischen der Masse Gefahren für das zerbrechliche Kondensationsgefäß mit sich gebracht hätte. Die Kondensation erfolgte bei etwa —104°, also unterhalb des Festpunktes von N_2O (Sdp. —89,5 [—89,8°], Fp. —102,3°)[19]). Daher verstopfte sich leicht die kapillare Zuleitung mit festem Stickoxydul, so daß wiederum das Kühlbad oft zum Auftauen entfernt werden mußte, um alles N_2O im Rohr schmelzen und in die Erweiterung T hinunterfließen zu lassen. Durch die fühlbare Wärme des zu kondensierenden Gases und seine Kondensationswärme stieg das Kühlbad rasch über —97° und war erneut herunterzukühlen, so daß trotz des angewandten Überdruckes von etwa einer Atmosphäre immer nur kleine Gasmengen verarbeitet werden konnten und die Operationen etwas mühsam und zeitraubend waren. — Nachdem das Gefäß T zu vier Fünfteln etwa mit Kondensat erfüllt war, wurden Gasometer Z und Kugel Q weitmöglichst durch Evakuieren entleert; vorsichtige Druck- und Temperaturregulierung brachte das verflüssigte Gas zu langsamem Sieden. Das erste Drittel des absiedenden Gases diente zu nochmaliger Ausspülung von Gasometer und Kugel; drei Viertel des Restes wurden in die Kugel gesaugt und im Gasometer aufgefangen; die letzten Anteile ließen wir ins Freie verdampfen. Die Ausbeute betrug etwa 1½ l reinsten Stickoxyduls. Die Gasreste in den übrigen Apparaturteilen wurden nach Wiederherstellung der Zimmertemperatur durch Quecksilber verdrängt.

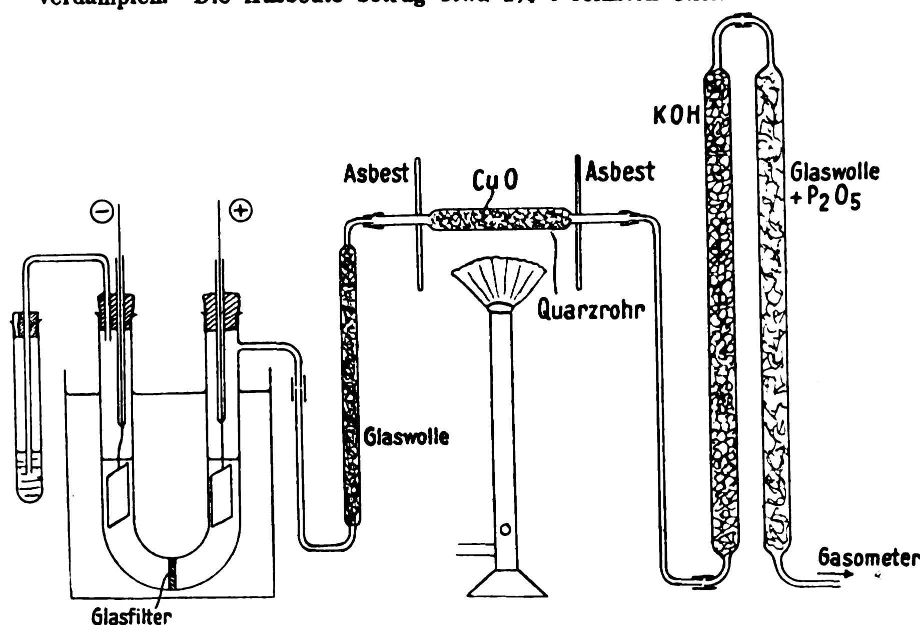


Abb. 2. Sauerstoffdarstellung.

II. Gasanalytische Geräte und Darstellung der Zusatzgase.

Zum Zwecke erhöhter Meßgenauigkeit, zumal auch als Sperrflüssigkeit für N_2O lediglich Quecksilber geeignet ist, wurden als Gasbüretten (außer bei den Vorversuchen) Hempelsche Büretten[20]) mit Temperatur- und Barometerkorrektion „zur exakten Gasanalyse" verwandt. Diese Büretten, mit ringsumlaufender Graduierung versehen, wurden nach Hempels[20]) Angaben hergerichtet und ihre Kompensationsrohre teils auf wasserdampfgesättigtes Gas von 0°, 760 mm, teils auf trockenes geeicht. Genauigkeit der Bürettenablesungen: mindestens 0,1 ccm.

Um die Verbindungswege zwischen Büretten und Gaspipetten mit Quecksilber ausfüllen zu können und damit Fehler durch Luftblasen in den Kapillaren auszuschalten, wurden die von Hempel[21]) beschriebenen Hahnbrücken benutzt.

Zur Aufbewahrung sämtlicher Gase (N_2O, Zusatz- und Verdünnungsgase) dienten Glasgasometer Hempelscher[22]) Bauart von verschiedenem Fassungsvermögen und mit Quecksilber als Absperrmittel.

Als Zusatzgase bzw. Verdünnungsmittel wurden Wasserstoff, Knallgas, Stickstoff, Luft und Sauerstoff gebraucht.

Stickstoff: Bombenstickstoff wurde über glühendem Kupfer von O_2, durch Waschung in 20%iger KOH von CO_2 gereinigt und mittels Schwefelsäure, festem Ätzkali und P_2O_5-Glaswolle vollkommen getrocknet.

Luft wurde über konzentrierter H_2SO_4, $CaCl_2$, Ätzkali und Phosphorasche getrocknet.

Sauerstoff wurde in der Apparatur, Abb. 2, aus verdünnter Natronlauge elektrolytisch[23]) entwickelt; die eingeschmolzene Glasfilterplatte im von außen wassergekühlten U-Rohr verhindert die Diffusion von Wasserstoff in den Anodenraum; die anschließende Reinigungsanlage hatte der Befreiung des Sauerstoffs von Flüssigkeitsnebeln, Wasserstoffspuren und Feuchtigkeit zu dienen.

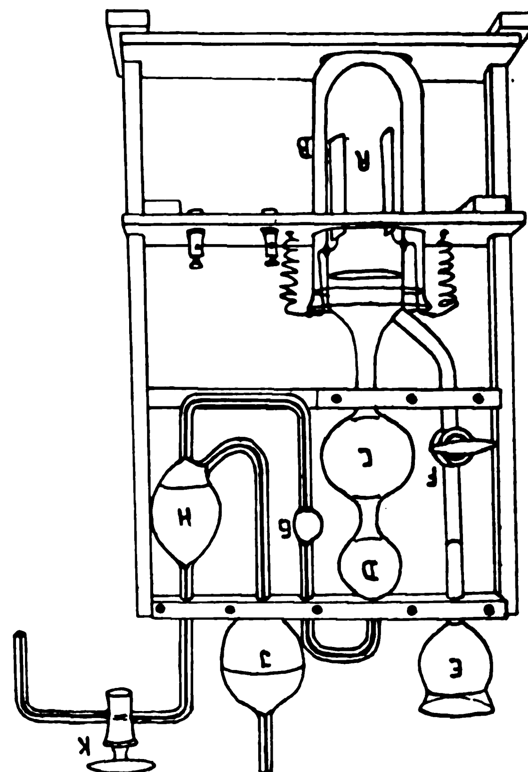


Abb. 3. Knallgasentwickler.

Knallgas: Durch Elektrolyse von 5%iger Na-Lauge[24]) an Pt-Elektroden in Apparat Abb. 3 gewonnen; Kugel H dient als Reservoir, bei der Entnahme fließt Quecksilber aus Kugel J nach. Das Knallgas wurde im Gasometer über wenig Wasser, also feucht aufbewahrt und feucht verwendet.

Wasserstoff: Zur Wasserstoffentwicklung aus chemisch reinem Zink (Merck) und luftfrei gemachter Schwefelsäure[25]) (1 : 6) wurde ein eigens konstruierter Apparat (Abb. 4) benutzt. Das hoch angebrachte Säurereservoir C, das durch das in Wasser tauchende Rohr E gegen Lufteintritt geschützt ist, vermittelt dem entstehenden Wasserstoff genügenden Druck zum Passieren der Waschflaschen H (KOH) und J (H_2O) und der Glaswollkugel K (Nebelfänger).

Die Reinheit des Wasserstoffs, auf der bei unseren Untersuchungen großes Gewicht lag, wurde durch Verbrennung mit Sauerstoff in der Dietzschen Pipette[26])

[19]) Ramsay u. Shilds, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 569 [1893]. Bergstrom, Journ. physical Chem. 26, 876 [1922].
[20]) Gasanalytische Methoden 1913, S. 43 ff.

[21]) Ebenda S. 51. [22]) Ebenda S. 22.
[23]) Vgl. Moser, Reindarstellung von Gasen, S. 62.
[24]) Vgl. Hempel, Gasanalytische Methoden 1913, S. 107.
[25]) Moser, S. 39. [26]) Brennstoff-Chem. 5, 83 [1924].

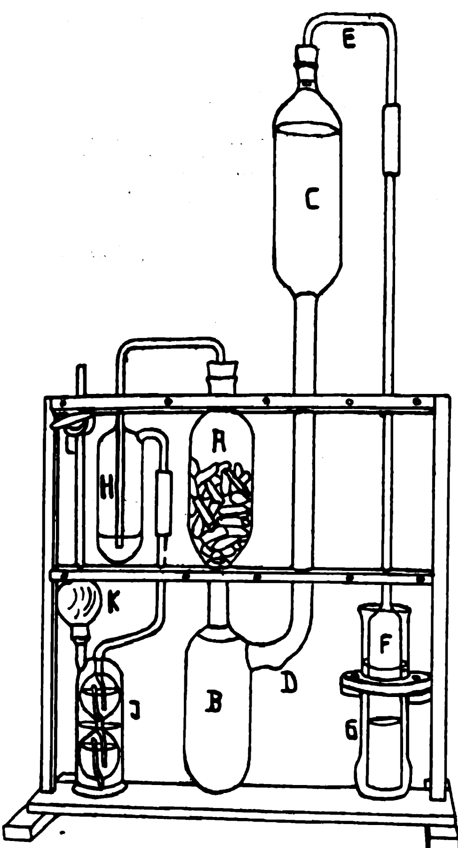


Abb. 4. Wasserstoffentwickler.

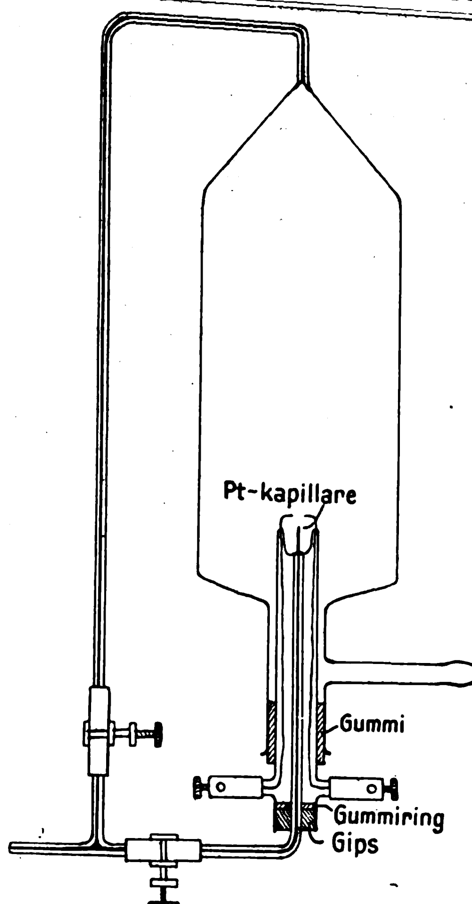
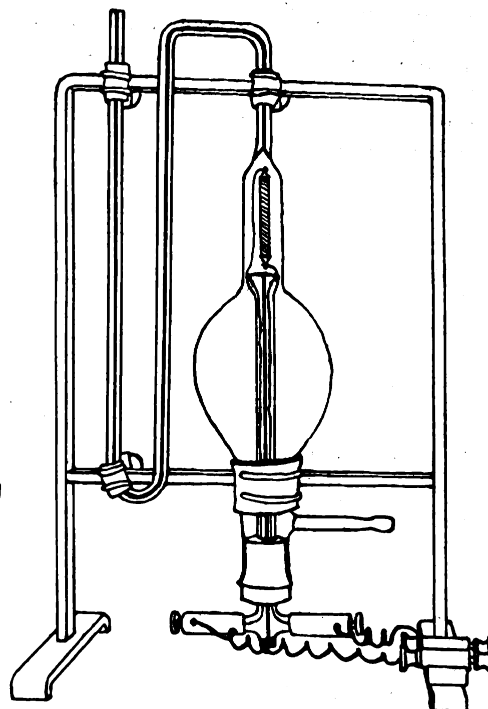


Abb. 5. Abgeänderte Dietzsche Pipette.


Abb. 6. Glühpipette.

geprüft. Beim Gebrauch derselben in ihrer ursprünglichen Gestalt ergab sich der Nachteil, daß bei Verbrennung der letzten Wasserstoffportionen, wenn also bereits das dem Gas folgende Quecksilber in die Capillarrohre zwischen Bürette und Platincapillare eintritt, infolge erhöhter Reibungswiderstände trotz vermehrter Druckanwendung die Flamme leicht erlischt, also ein vollständiges Verbrennen nicht einwandfrei zu kontrollieren ist. Um diese Fehlermöglichkeit herabzusetzen, wurde das zwischen dem Bürettenhahn und der Pt-Capillare liegende Capillarstück weitmöglich durch Verlegung des T-Abzweiges verkürzt, wie es die Skizze der abgeänderten Dietzschen Pipette angibt (Abb. 5). Bei den H_2-Analysen wurden Wasserstoff und Sauerstoff feucht angewandt; gef. 99,8% und 99,9% H_2. Diese Bestimmungsmethode muß als die genaueste angesehen werden, da bei ihr relativ große Mengen H_2 verbrannt werden können — im Gegensatz zur Arbeit mit der Hempelschen Explosionspipette, wo bei angewandten 12—15 ccm H_2 die unvermeidlichen Bürettenablesefehler von 0,1—0,2 ccm relativ viel größere Abweichungen bewirken können.

III. Die Bestimmung des Stickoxyduls.

1. *Durch thermische Aufspaltung.*

a) In der Glühpipette.

Das Prinzip der Winklerschen Bestimmungsmethode[27]) wurde in veränderter apparativer Gestalt durchgeführt. Statt einer Glaskapillare mit elektrisch aufgeheiztem Palladiumdraht benutzten wir eine neukonstruierte Glühpipette, welche einmal genügend widerstandsfähig gegen die auftretenden Temperaturdifferenzen zu sein hatte, anderseits ausreichende Berührung der glühenden Drahtfläche mit dem aufzuspaltenden Gase gestatten mußte. (Abb. 6.)

Der Glühkörperträger mit Stromzuleitungen wird durch einen Gummistopfen von unten in dem Pipettengefäß fixiert. Er besteht aus einem Glasschaft mit zwei eingeschmolzenen, im Durchmesser 0,4 mm starken Platindrähten, zwischen deren zu Ösen ausgebildeten Enden ein Quarzstab befestigt ist. An Stelle eines Palladiumdrahtes wählten wir aus Gründen besserer Haltbarkeit einen Platindraht von 0,1 mm Durchmesser, der straff auf den Quarzstab aufgewickelt und durch Drähte mittlerer Stärke (0,3 mm Durchmesser) mit den beiden Ösen leitend verbunden wurde.

Bei Benutzung der Pipette wird durch die Capillare von oben zunächst nur der zylindrische Teil mit Gas gefüllt, so daß das Quecksilber eben unterhalb des Glühkörpers steht, dann heizt man den Glühdraht auf und drückt das Gas langsam in die Pipette und wieder zurück in die Gasbürette. Im Pipettenraum oberhalb der Kugel beläßt man so lange noch Gas, bis nach Ausschalten des Heizstromes Glühkörper und zylindrische Glaswände voll ausgekühlt sind.

Vorversuche an Mittelgas lehrten, daß

1. zur Aufspaltung des N_2O eine genügend hohe Temperatur erforderlich ist; bei Rotglut geht sie nur langsam vor sich, ungleich schneller bei Gelbglut und Weißglut, wennschon dann der Glühdraht bei Schwankungen in der Netzspannung leicht durchschmelzen kann;
2. die Gase sich mehr oder weniger braun färbten (NO_2- bzw. N_2O_3-Nachweis nebenher am Geruch und durch Einleiten in Jodkalistärkelösung!), und daß mit der Zeit unter langsamem Rückgang der Braunfärbung die Quecksilberoberfläche angegriffen wurde.

Wenn auch neben der Hauptreaktion: $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ eine Begleitreaktion (die noch an späterer Stelle zu begründen ist!): $2N_2O \rightarrow 2NO + N_2$ an sich noch keine Abweichung vom erwarteten Volumenzuwachs zur Folge hat, so führen doch die Oxydation des Stickoxydes und die Reaktion der nitrosen Gase mit Quecksilber zu Volumenverminderungen, so daß die gefundenen Volumenzunahmen hinter den halben eingewandten N_2O-Mengen zurückbleiben mußten.

[27]) Cl. Winkler, Analyse der Industriegase, S. 427.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurde auf weitere Versuche mit hochprozentigem Stickoxydul in der Glühpipette verzichtet; es lohnte nur mehr zu untersuchen, ob und innerhalb welcher Grenzen diese Methode für stickoxydularme Gase taugt. Als Verdünnungsmittel dienten Stickstoff oder Sauerstoff. Wir führen in Tabelle 1 Messungen mit Stickoxydul(Reingas)-Stickstoff-Gemischen an; solche mit Sauerstoff als Verdünnungsgas (nicht wiedergegeben) zeigten kein wesentlich anderes Bild.

Tabelle 1.

N_2O (Reingas) + N_2 in der Glühpipette

Angewandt			Gef.	Volumen vergrößerung	N_2O		% N_2O			Stromstärke	Glühdauer
N_2O ccm	N_2 ccm	$N_2O + N_2$ ccm	Restgas ccm	ccm	gefunden ccm	Differenz ccm	anfangs vorhanden	gefunden	Differenz	Amp.	Min.
0,0	80,6	80,6	80,7	0,1	0,2	+0,2	0,0	0,2	+0,2	1,60	8
0,4	63,7	64,1	64,3	0,2	0,4	±0,0	0,6	0,6	±0,0	1,60	8
0,7	64,7	65,4	65,8	0 4	0,8	+0,1	1,1	1,2	+0,1	1,60	7
2,4	76,2	78,6	79,8	1,2	2,4	±0,0	3,1	3,1	±0,0	1,64	4
4,3	68,6	72,9	75.0	2,1	4,2	−0,1	5,9	5,8	−0,1	1,70	5
6,2	65,6	71,8	74,8	3,0	6,0	−0,2	8,6	8,4	−0,2	1,70	6
8,4	68,7	77,1	81,1	4,0	8,0	−0,4	10 9	10,4	−0,5	1,70	6

Aus diesen und zahlreichen anderen Versuchen geht hervor, daß Stickoxydul in Gasgemischen bis zu 5% N_2O-Gehalt sehr wohl in der neuen Glühpipette zu bestimmen ist; als Analysenfehler dürfen mit Hinblick darauf, daß bei der Auswertung die Volumenzunahme verdoppelt in Rechnung gesetzt wird, ± 0,2 ccm in Kauf genommen werden. Bei Gehalten zwischen 5 und 10% N_2O, aber nicht darüber hinaus, ist die Methode noch einigermaßen brauchbar, wenngleich dann schon die Bildung nitroser Gase und eine Verschmutzung des Quecksilbers merklich werden.

b) In der Quarzcapillare.

Stickoxydul wurde zur thermischen Aufspaltung durch eine in einem zweckmäßig hergerichteten Hempelofen von außen durch Bunsen- oder Gebläseflamme zum Glühen erhitzte Quarzcapillare mehrfach hindurchgedrückt und daraufhin seine Volumenvergrößerung festgestellt. (Die benutzte Apparatur wird an späterer Stelle noch kurz zu skizzieren sein.)

In einer leeren Capillare wurde erst von 800° ab die Aufspaltung meßbar; bei eingeschobenem Platin- oder Palladiumdraht als Katalysator beginnt sie schon, wenn auch unvollständig verlaufend, bei 600°. Bei der als erforderlich erkannten hohen Temperatur und langen Reaktionszeit nimmt die nitrose Gase liefernde Nebenreaktion solchen Umfang an, daß dies Verfahren gegenüber Gasen mit hohem N_2O-Gehalt ganz ungeeignet ist; für stark verdünnte versprach es keine besseren Ergebnisse als die vorbeschriebene Methode in der Glühpipette.

Mit der von Hempel beschriebenen Verbrennungscapillare[28]) wurden an N_2O keine Versuche angestellt, weil sich diese im Prinzip wenig von der Glühpipette unterscheidet.

c) Durch Knallgasexplosion nach Heymann.

Diese von Heymann[29]) in der Hempelschen Explosionspipette geübte Methode, bei welcher die Reaktionswärme einer Knallgaszündung den Zerfall des Stickoxyduls auslöst, führt nach kritischer Untersuchung von J. Richter[30]) in Gasgemischen von mehr als 20% N_2O-Gehalt zu Fehlern, indem bei der hohen Reaktionstemperatur des Knallgases Stickstoff zu NO und weiter dann zu höheren Oxyden oxydiert wird, welche letzteren das Sperrquecksilber angreifen.

[28]) Gasanalytische Methoden, S. 112.
[29]) Diss. Dresden 1906, S. 57.
[30]) Diss. Dresden 1909, S. 39.

Zur Nachprüfung dieser Angelegenheit empfahl es sich, zunächst festzustellen, unter welchen Bedingungen bei der Knallgasexplosion in der Explosionspipette — unter Ausschluß des Stickoxyduls — einmal in Gegenwart verdünnenden Stickstoffs oder Sauerstoffs die Verbrennung vollständig ist, d. h. die Kontraktion der ausgänglichen Knallgasmenge entspricht. Im Falle des Stickstoffs scheint bei wechselnden Mischverhältnissen das Zurückbleiben der Kontraktion um 0,1—0,2 ccm gegenüber der erwarteten auf eine nicht ganz vollständige Verbrennung hinzuweisen, während die Sauerstoff-Knallgas-Versuche nahezu theoretische Werte ergeben (der Sauerstoffüberschuß begünstigt die Verbrennung des Wasserstoffs!). In Gegenwart von Luft sinkt freilich nach Zündung und Abkühlung das Endvolumen immer mehr unter dasjenige der angewandten Luftmenge infolge Bildung nitroser, im Kondenswasser löslicher Gase, sofern das Mischverhältnis Knallgas : Verdünnungsluft 50% überschreitet[31]) (vgl. Tab. 2). Auf

Tabelle 2.

Knallgasverbrennung.

Verdünnungsgas	Verdünnungsgas ccm	Knallgas ccm	Gasgemisch ccm	Restgas ccm	Differenz ccm	Verh. Knallgas/Verd.-Gas in %
Luft	75,8	25,1	100,9	75,8	±0,0	33
„	55,0	30,3	85,3	54,9	−0,1	55
„	54,9	42,3	97,2	53,5	−1,4	77

Grund dieser Feststellungen wurde bei den anschließenden Analysen (Tab. 3) mit stickstoffverdünntem N_2O-Reingas diese Mischgrenze mit Fleiß eingehalten.

Die günstigen Befunde von Heymann und Richter an dieser Knallgasmethode konnten durch die Versuche der Tab. 3 nur in beschränktem Umfang bestätigt werden. Nur bis zu 5% N_2O im Stickstoff-Stickoxydulgemisch liefert sie innerhalb ± 0,2 ccm Fehlergrenze brauchbare Werte; bei höheren Gehalten bringen die gebildeten Stickoxyde wachsende Fehler mit sich. So ließ sich beispielsweise bei den unstimmigen Versuchen dieser Reihe eine Verschmutzung des Quecksilbers beobachten und weiterhin im Kondenswasser der Explosions-

Tabelle 3.

N_2O (Reingas) + N_2 + Knallgas nach Heymann.

N_2O	N_2	$N_2O + N_2$	Restgas	Volumenvergrößerung	N_2O		% N_2O			Knallgas	Verh. Knallgas/N_2
ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	gefunden ccm	Differenz ccm	berechnet	gefunden	Differenz	ccm	in %
0,4	72,7	73,1	73,3	0,2	0,4	±0,0	0,5	0,5	±0,0	29,7	41
0,7	53,9	54,6	54,9	0,3	0,6	−0,1	1,3	1,1	- 0,2	19,2	36
2,8	71,8	74,6	75,9	1,3	2,6	−0,2	3,7	3,5	−0,2	30,8	43
4,0	71,7	75,7	77,6 77,2	1,9 1,5	3,8 3,0	−0,2 −1,0	5,3	5,0 4,0	−0,3 −1,3	25,9	36
7,3	65,4	72,7	75,2	2,5	5,0	−2,3	10,0	6,9	−3,1	13,8	21

pipette salpetrige Säure durch Jodkalistärkepapier nachweisen. Auch der Rückgang der Volumina bei einer zweiten Bürettenablesung (tiefgestellte Zahlen der Tabelle, Spalte Restgas!) rührt von zunehmender Lösung nitroser Gase in den kleinen Wassermengen über dem Sperrquecksilber her.

[31]) Ähnliche Zahlenverhältnisse sind schon früher von Bunsen aufgefunden worden. Bunsen, Gasometrische Methoden 1857, S. 101.

d) Anmerkungen zur Methode der thermischen Aufspaltung[32]).

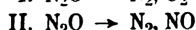
Das bei den vorstehenden Versuchen beobachtete Verhalten des Stickoxyduls ist unschwer aus den theoretischen Gleichgewichtsbedingungen zwischen N_2O und seinen Zerfallsprodukten heraus zu verstehen.

N_2O hat eine hohe negative Bildungswärme (—20,6 Kcal nach Berthelot); das Gleichgewicht: $2N_2O \rightleftarrows 2N_2 + O_2$ liegt, wie eine Abschätzung an Hand der Nernstschen Annäherungsformel zeigt, selbst bei Temperaturen von 2000 oder 3000° noch stark nach Seite der Zerfallsprodukte verschoben. Eine genügend hohe Erhitzung des Gases ist erforderlich, damit der bei tiefen Temperaturen erst recht zu erwartende, aber unter 500° äußerst träge verlaufende Zerfall meßbare Geschwindigkeit annimmt.

Schon Briner, Meiner und Rothen[33]) haben bei der thermischen N_2O-Aufspaltung mit steigender Temperatur, von 700° ab, eine zunehmende NO-Bildung festgestellt. Dieses Stickoxyd kann keine Zwischenstufe des N_2O-Zerfalls in seine Elemente sein, dann müßten gerade bei tieferen Temperaturen, also bei verminderter Zerfallsgeschwindigkeit von 2NO in N_2 und O_2, vermehrte NO-Beträge auftreten. Noch weniger kann das Stickoxyd durch Synthese aus den Elementen unterhalb 1500° entstehen, da bis dahin nach Jellineck[34]) die Bildungsgeschwindigkeit von NO äußerst gering ist, im Gleichgewicht nach Nernsts[35]) Berechnungen aber nur minimale NO-Mengen vorhanden sind. Briner[33]) und Mitarbeiter nehmen daher neben dem exothermen Hauptvorgang $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ die schwach endotherme Begleitreaktion $2N_2O \rightarrow 2NO + N_2$ —1,8 Kcal an, deren Gleichgewicht sich, wie eine Annäherungsrechnung über die Nernstsche Formel ersehen läßt, mit steigender Temperatur nach der Stickoxydseite verschiebt.

Diese Feststellungen dürfen in gleicher Weise für die Vorgänge bei unseren analytischen Versuchen gelten, wenn man im Anschluß an die Reaktionen:


I. $N_2O \rightarrow N_2, O_2$


II. $N_2O \rightarrow N_2, NO$

noch die Umsetzung der Zerfallsprodukte O_2 und NO zu NO_2, N_2O_3 und weiter zu N_2O_4 im Abkühlungsgebiet (Bildung nitroser Gase) in Betracht zieht. Die Versuche in der Quarzcapillare zeigen mit der Temperatursteigerung wachsende NO- (und damit NO_2-)Mengen. Die Glühpipette erlaubt bei Temperaturen wohl nicht über 1000° dank der wirksamen Platinoberfläche eine genügend rasche Aufspaltung in N_2 und O_2, ohne daß — bei hinreichender Verdünnung des Stickoxyduls — seine andere Zerfallsreaktion (II) zu Stickoxyd wesentlich in Erscheinung tritt. Bei der Aufspaltung mittels Knallgas nach Heymann werden freilich beträchtlich höhere Temperaturen erzeugt, die den Zerfall (II) in N_2 und NO begünstigen müssen, während NO seinerseits infolge der raschen Abkühlung sich nicht mehr in O_2 und N_2 zurückbilden kann. Womöglich geht bei Temperaturen der Knallgasflamme noch die direkte NO-Synthese aus den Elementen nebenher. Aus alledem erklären sich die Fehler der Knallgasmethode bei mehr als 5% N_2O in den Gasen.

[32]) Ausführlicheres darüber, ebenso über die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten, ist zu ersehen in der Diplomarbeit Kretzschmar, Dresden 1927.

[33]) Helv. chim. Acta 9, 634 [1926].

[34]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 49, 272 [1906].

[35]) Ebenda 49, 226 [1906].

2. Durch Reduktion mit Wasserstoff.

a) In der Explosionspipette nach Bunsen.

Wir beabsichtigen, durch unsere Versuche die ein ander entgegenlaufenden Beurteilungen dieser Bunsenschen Methode durch W. Hempel einerseits, Lunge, Thomsen, Kemp u. a. auf der anderen Seite nachzuprüfen. Anfangs benutzten wir ein N_2O-Mittelgas und trocknen Wasserstoff und begegneten merklichen Differenzen zwischen gefundenen Kontraktionen und angewandten Stickoxydulmengen. Eine eingehende Diskussion aller in Frage stehenden Fehlerquellen (NO- oder NH_3-Bildung, Anwesenheit von O_2 im Wasserstoff oder Stickoxydul, Spuren SO_2 im Wasserstoff, unvollständige Trocknung des letzteren) und die Nachprüfung ihrer möglichen Einflüsse auf die Analysenergebnisse zeigten, daß die Unstimmigkeiten lediglich von ungenügender Beachtung der Wasserdampftension im Wasserstoff herrührten. Sie wurden behoben, sobald wir die Messungen an Reingas und mit durch Kalilauge gereinigtem und durch Wasser angefeuchtetem Wasserstoff durchführten.

Die endgültigen Versuche sind in Tab. 4 zusammengestellt; sie wurden an 100%igem Stickoxydul und weiter an N_2O-N_2-Gemischen mit sinkendem N_2O-Gehalt vorgenommen. Bei ungünstigem Mischverhältnis mit Wasserstoff wurde zur Auslösung der Explosion nach dem Vorgang von Bunsen Knallgas zugesetzt. Abweichend von Hempels Angaben zeigte es sich, daß der Wasserstoffzusatz bei reinem Stickoxydul nur das 1,8—2,5fache des N_2O-Volumens ausmachen durfte. Bei größerem Überschuß, schon bei 2,6fachem, blieb bereits die Explosion aus. Je niedriger der N_2O-Anteil im N_2O-N_2-Gemisch war, um so kleiner mußte auch der Wasserstoffzusatz bemessen werden: bei etwa 80% N_2O war das Verhältnis $H_2 : N_2O = 2,2 : 1$, bei 50% $N_2O = 1,6 : 1$ zu wählen.

Das Knallgas wurde innerhalb der von Bunsen angegebenen Grenzen (26—64% vom unverbrennlichen Gas, also von Stickstoff) zugesetzt. Jedoch machten sich bei etwas größeren Zugaben an Knallgas und an Wasserstoff in den Analysen N_2O-armer Gase noch keine Fehler bemerkbar.

Tabelle 4. Reingasversuche nach Bunsen.

N_2O ccm	N_2 ccm	N_2O+N_2 ccm	H_2 ccm	$N_2O+N_2+H_2$ ccm	Restgas ccm	Kontraktion ccm	Differenz Kontr.—N_2O ccm	% N_2O berechnet	% N_2O gefunden	% N_2O Differenz	Verh. $\frac{H_2}{N_2O}$	Knallgas ccm	Verh. $\frac{Knallgas}{N_2}$ in %
32,9	0,0	32,9	65,6	98,5	65,6	32,9	± 0,0	100,0	100,0	± 0,0	2,0	0,0	0
30,7	0,0	30,7	64,5	95,2	64,5	30,7	± 0,0	100,0	100,0	± 0,0	2,1	0,0	0
15,4	0,0	15.4	49,1	64,5	49,2	15,3	— 0,1	100,0	99,4	— 0,6	3,2	11.0	∞
30,5	3,0	33,5	71,9	105.4	74,9	30,5	± 0,0	91,1	91,1	± 0,0	2,4	0,0	0
25,9	11,0	36,9	63,1	100,0	74,0	26,0	+ 0,1	70,2	70,4	+ 0,2	2,4	5,7	52
18,5	24,4	42,9	43,3	86,2	67,6	18,6	+ 0,1	43,1	43,3	+ 0,2	2,3	11,9	49
9,6	38,8	48,4	22,0	70,4	60,6	9,8	+ 0,2	19,8	20,2	+ 0,4	2,3	14,9	38
3,4	48,1	51,5	11,7	63,2	59,8	3,4	± 0,0	6,6	6,6	± 0,0	3,4	35,7	74
0,6	29,2	29.8	3.1	32,9	32,3	0,6	± 0,0	2,0	2,0	± 0,0	5,2	21,8	74
0,2	49,5	49,7	3,2	52,9	52,7	0,2	± 0.0	0,4	0,4	± 0,0	16,0	34,9	70

Mit Ausnahme eines Versuches weisen alle anderen der Tabelle 4 keine größeren Abweichungen zwischen gefundener und erwarteter Kontraktion als ± 0,1 ccm auf. Dieser Fehlerbetrag liegt aber bei der Benutzung von 100-ccm-Gasbüretten innerhalb der Ablesegenauigkeit, zumal im Hinblick auf die Benetzung von Glaswänden und Quecksilber durch Kondenswasser! Durch unsere Versuche konnte also die Eignung der Bunsenschen Methode sowohl für reines Stickoxydul als auch für Stickoxyd-Stickstoffgemische von jeglichem Mischverhältnis bestätigt werden.

b) In der Dietzschen Platincapillarpipette.

Versuche mit der Dietzschen Pipette, wobei diese zunächst mit Wasserstoff gefüllt und hierauf Stickoxydul durch die Platincapillare gegen die Funkenstrecke eingeblasen wurde, verliefen negativ. Teils blieb die Zündung überhaupt aus, meist erlosch die sehr kleine N_2O-Wasserstoffflamme sehr leicht. Ähnliche Unregelmäßigkeiten zeigte übrigens auch die Verbrennung von Sauerstoff in Wasserstoff in der Dietzschen Pipette. Vermutlich verhindert die starke Wärmeableitung seitens des Wasserstoffs die Ausbildung einer beständigen Flamme.

c) In der Quarzcapillare.

Nach dem Vorgang von W. Hempel wurde die N_2O—H_2-Verbrennung statt in Drehschmidtscher Platincapillare, wie sie das Winkler-Brunksche Buch empfiehlt, in einer Quarzcapillare vorgenommen.

Die Apparatur wird durch Abb. 7 wiedergegeben. Der Dreiwegehahn E verbindet die Bürette A über die übliche Hahnbrücke sowohl mit der Kugel B als mit der Quarzcapillare C, welche in einem Hempelofen F durch einen Teclubrenner von außen geheizt wird; dabei ist ihre Temperatur durch ein Thermoelement G am Millivoltmeter abzulesen. Trockenes N_2O und feuchter Wasserstoff werden zunächst in die Kugel B eingebracht, in der sie sich gut vermischen. Nach Anheizung der Quarzcapillare C auf die gewünschte Temperatur wird dann das Gasgemisch von B aus durch die Capillare C nach der Kugel D herübergedrückt und nach B zurückgenommen. Nach Abkühlung in Kugel B wird das Restgas in die „feuchte" Bürette A herübergeholt und abgelesen. — Fehler infolge des Eigenvolumens der Quarzcapillare suchten wir zu vermeiden, indem wir vor jedem Versuch dieselbe mit reinem Stickstoff ausspülten, das Quecksilber stets auf die gleiche Entfernung von der Heizzone brachten und den vor und nach einem Versuch in der Capillare vorhandenen Gasanteil unter Atmosphärendruck hielten.

Vorversuche ergaben, daß selbst bei mehrmaligem Hin- und Herleiten des N_2O-H_2-Gemisches durch die leere Capillare bei Temperaturen zwischen 400° und 800° die Umsetzung noch unvollständig bleibt. Deshalb wurde fortan in die Capillare als Oberflächenkatalysator ein Platindraht (105 cm von 0,1 mm Durchmesser, entspr. 3,3 cm² Oberfläche!) eingeschoben.

In den folgenden Versuchen ließen wir das Gasgemisch zweimal hin- und herpassieren; etwa 500° erwiesen sich zur quantitativen Verbrennung als ausreichend. Unbedingt geboten ist es, den ersten Durchgang, bei dem die hauptsächliche Umsetzung stattfindet, sehr langsam vorzunehmen, andernfalls durch die Eigenwärme der Reaktion das Platin zur hellen Glut erhitzt wird und dadurch Fehler (etwa durch Bildung von Ammoniak, wie es in einem Falle qualitativ nachzuweisen war) entstehen können. Der Wasserstoffzusatz ist hier nicht so sehr, wie bei der Explosionsmethode nach Bunsen, an bestimmte Grenzen gebunden; er wechselte bei reinem N_2O zwischen dem 1,7- und 9,8fachen des N_2O-Volumens.

Die Reduktion von stickstoffverdünntem N_2O verläuft ebenso glatt wie in der Explosionspipette, ohne daß ein Knallgaszusatz bei ungünstigen Mischverhältnissen zur Einleitung der Reaktion erforderlich ist.

Die Analysen der Tabelle 5 kennzeichnen die Brauchbarkeit der Methode sowohl für reines wie für

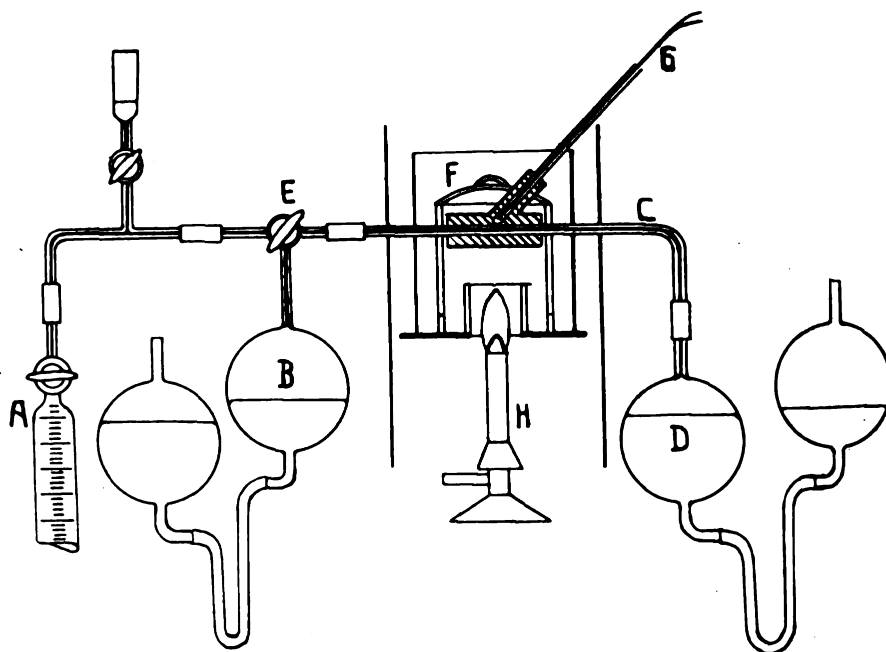


Abb. 7. Verbrennung in der Quarzcapillare.

verdünntes Stickoxydul, wennschon zufolge des toten Raumes in der Capillare die Versuchsfehler etwas größer sein können als beim Explosionsverfahren nach Bunsen.

Tabelle 5. Reingasversuche in der Quarzkapillare mit Platin.

N_2O ccm	N_2 ccm	$N_2O + N_2$ ccm	H_2 ccm	$N_2O + N_2 + H_2$ ccm	Restgas ccm	Kontraktion ccm	Differenz Kontr.—N_2O ccm	% N_2O berechnet	% N_2O gefunden	% N_2O Differenz	Verh. H_2/N_2O	Temperatur °C	Zeit Min
29,3	0,0	29,3	65,5	94,8	65.5	29,3	± 0,0	100,0	100,0	± 0,0	2,2	695—715	7
34,1	0,0	34,1	57.0	91,1	57,2	33,9	— 0,2	100,0	99,4	— 0,6	1,7	490—500	8—9
31,7	0,0	31,7	63,1	94,8	63,1	31,7	± 0,0	100,0	100,0	± 0,0	2,0	490—500	7—8
19,1	0,0	19,1	82,8	101,9	82,9	19,0	— 0,1	100,0	99,4	— 0,6	4,3	490—500	7—8
7,4	0,0	7,4	72,6	80,0	72,6	7,4	± 0,0	100,0	100,0	± 0,0	9,8	490—500	8—9
20,8	15,4	36,2	52,8	89,0	68 2	20,8	± 0,0	57,5	57,5	± 0,0	2,5	495—515	7
13,2	27.2	40,4	47,6	88,0	74,7	13,3	+ 0,1	32,7	32,9	+ 0.2	3,6	510—540	7
3,0	47,5	50,5	15,6	66,1	63,1	3,0	± 0,0	5,9	5,9	± 0,0	5,2	510	7
0,2	48,8	49,0	6,6	55,6	55,4	0,2	± 0,0	0,4	0,4	± 0,0	33,0	500 510	7

d) Anmerkung zu den Reduktionsmethoden mit Wasserstoff.

Die Reaktion: $N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$ hat eine hohe positive Wärmetönung (nach Thomsenschen Daten zu + 75,5 Kcal. für Wasserdampf berechnet); das Gleichgewicht liegt, wie eine Berechnung der Konstanten nach der Nernstschen Näherungsformel zeigt (vgl. Näheres in der Diplomarbeit Kretzschmar, Dresden 1927), mit sinkenden Temperaturen außerordentlich stark auf der Wasserdampf-Stickstoffseite. Bei geeignetem Mischverhältnis $N_2O : H_2$ lösen in der Explosionspipette der elektrische Funken (ev. nach Knallgaszusatz) in der platingefüllten Quarzcapillare unter langsamem Durchleiten der Gase die andauernde, relativ mäßige Anheizung auf etwa 500° im Gasgemisch leicht die quantitative Umsetzung aus.

Ob von anderen theoretisch möglichen Reaktionen (N_2O-Zerfall nach NO, N_2 oder N_2, O_2 und anschließende Reduktion von NO oder O_2 durch den Wasserstoff, Ammoniakbildung aus H_2 und N_2 oder NO), sofern sie nach Temperatur- und Geschwindigkeitsbedingungen überhaupt in Frage kommen, diese oder jene unter Umständen den Hauptvorgang $N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$ begleitet und die bisweilen abweichenden Ergebnisse verursacht, kann aus unserem analytischen Versuchsmaterial nicht sicher erkannt werden.

IV. Die Bestimmung des Sauerstoffs in N_2O-haltigen Gasen und das Verhalten des Stickoxyduls in der Phosphorpipette.

Diese Fragen interessierten uns im Zusammenhang mit dem Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchungen, der Analyse der thermischen Zersetzungsprodukte des Ammonnitrats. Hierbei muß nämlich aus dem Gasgemisch erst der Sauerstoff absorbiert werden, ehe das Stickoxydul in der Explosionspipette oder Glühcapillare mit Wasserstoff bestimmt werden kann.

Heymann[36]) entfernte und bestimmte den Sauerstoff aus Gasen von geringem N_2O-Gehalt in der gewöhnlichen Phosphorpipette mit Wasser als Absperrmittel; bei raschem Arbeiten und bei kleinem Partialdruck des Stickoxyduls, der nur eine geringe Absorption desselben im Sperrwasser bedingt, sollen noch brauchbare Werte bei der anschließenden N_2O-Bestimmung erhalten werden; freilich nimmt H. dabei gewisse N_2O-Verluste durch die Phosphorpipette (z. B. 0,3 ccm von 5,3 ccm N_2O) in Kauf.

Wir wiederholten diese Versuche an Gemischen von etwa 10,1 ccm N_2O und 69,5 ccm Luft und begegneten nach fünf Minuten Verweilen in der Phosphorpipette (die zur O_2-Absorption erforderlich sind) einen Rückgang der N_2O-Menge um 1,5 ccm, der nach abermaligem Aufenthalt des Gases in der Pipette weiter zunahm.

Es mußte demnach das Sperrwasser in der Phosphorpipette nach Möglichkeit vermieden und durch Quecksilber ersetzt werden; die geringen, von der Wasserfüllung her den Glaswänden und Phosphorstangen anhaftenden Wasseranteile reichten zur Aufnahme der Oxydationsprodukte des Phosphors aus. Parallelversuche mit CO_2-freier Luft bzw. Bombensauerstoff in der üblichen Phosphorpipette und in einer solchen mit Quecksilber als Sperrmittel erwiesen einwandfrei die Eignung der letzteren zur Sauerstoffabsorption.

Nunmehr wurden zunächst N_2O-N_2-Gemische in die Phosphor-Quecksilberpipette eingebracht. Von reinem Stickoxydul wurde durch die geringe restliche Wassermenge tatsächlich noch bei längerem Stehen ein merklicher Betrag (z. B. 0,9 von 34,0 ccm) gelöst; nach Zusatz des etwa 1,1fachen Volumens Stickstoff, also nach Verdünnen des Oxyduls, und erneutem Überführen in die Phosphorpipette gab freilich das wenige Sperrwasser, dem verringerten N_2O-Partialdruck entsprechend, wieder etwas N_2O an das Gas ab, das Volumen wuchs um 0,3 ccm wieder an, und zum Schluß wurden im Gasgemisch (durch Explosion mit H_2 und Knallgas) statt der ausgänglichen 34,0 ccm N_2O nicht die erwähnten 34,0 —0,9 = 33,1 ccm, sondern 33,4 ccm N_2O bestimmt.

Bei Versuchen mit N_2O-O_2-Gemischen (Tab. 6) wurde aus reinem Stickoxydul wiederum ein gewisser Betrag von der Sperrflüssigkeit absorbiert; nach Zumischen von Sauerstoff wurde dieser in der Phosphor-Quecksilberpipette quantitativ und ohne Störung absorbiert; die geringen Stickstoffanteile des Bombensauerstoffs traten genau zum Restgas hinzu, und in diesem wurde schließlich auf ± 0,1 ccm genau der N_2O-Betrag wiedergefunden, der vor dem Sauerstoffzusatz vorgelegen hat. War aber das Wasser in der Pipette von vornherein mit N_2O vom Partialdruck einer Atmosphäre (100%iges N_2O) gesättigt, so war bei erneutem Einbringen reinen Stickoxyduls keine weitere Absorption mehr zu verzeichnen (vgl. Tabelle 6, Vers. II). Jedenfalls wird N_2O vom Phosphor selbst b i der Sauerstoffabsorption nicht angegriffen.

Tabelle 6. $N_2O + O_2$.

Versuch I	Versuch II
27,5 ccm N_2O (Reingas) [Pipette!]	18,5 ccm N_2O (Reingas) [in N_2O-gesättigte Pipette des vorigen Versuches!]
27,0 ccm; 0,5 ccm absorbiert, dazu 7,0 ccm Bombensauerstoff, entspr. 6,8 ccm O_2 + 0,2 ccm N_2	18,5 ccm, dazu 9,7 ccm Bombensauerstoff, entspr. 9,5 ccm O_2 + 0,2 ccm N_2
34,0 ccm Gemisch (darin 20,2 % O_2) [Pipette!]	28,2 ccm Gemisch (darin 33,7 % O_2) [Pipette!]
27,2 ccm (27,0 ccm N_2O + 0,2 ccm N_2) [mit H_2 + Knallgas explodiert]	18,7 ccm (18,5 ccm N_2O + 0,2 ccm N_2) [mit H_2 + Knallgas explodiert]
26,9 ccm N_2O gefunden	18,5 ccm N_2O gefunden
0,1 ccm Fehler	0,0 ccm Fehler

Versuche endlich mit N_2O, N_2 und O_2 (Tab. 7) bestätigten die vorstehenden Erfahrungen: geringe Auflösung von N_2O im Sperrwasser, N_2O-Abgabe aus diesem nach Verdünnen des Gases und die Möglichkeit der genauen O_2-Bestimmung. Wenn aber die geringe Wassermenge in der Phosphor-Quecksilberpipette von Anfang an mit N_2O gesättigt ist nach Maßgabe des N_2O-Partialdruckes in dem zu analysierenden Gasgemisch (man gibt zunächst

Tabelle 7. $N_2O + N_2 + O_2$.

Versuch III	Versuch IV
15,0 ccm N_2O (Reingas) dazu 20,6 ccm N_2	13,9 ccm N_2O (Reingas) dazu 21,6 ccm N_2
35,6 ccm Gemisch (darin 42,0 % N_2O)	35,5 ccm Gemisch (darin 39,2 % N_2O)
[Pipette!] 35,7 ccm, — — 0,1 ccm N_2O von Pipette abgegeb.	
dazu 26,9 ccm Bombensauerstoff, enthaltend 0,6 ccm N_2	dazu 27,7 ccm Bombensauerstoff, enthaltend 0,6 ccm N_2
62,6 ccm Gemisch (darin 42,0 % O_2)	63,2 ccm Gemisch (darin 42,9 % O_2
[Pipette!] 36,6 ccm Gas, also 0,3 ccm N_2O von Pipette*) abgegeben	[Pipette!] 36,3 ccm Gas, also 0,2 ccm N_2O von Pipette abgegeben
[mit H_2 + Knallgas explodiert!]	[mit H_2 + Knallgas explodiert!]
15,4 ccm N_2O gefunden	13,9 ccm N_2O gefunden
0,4 ccm Fehler	0,0 ccm Fehler

*) Pipette war vorher in Berührung mit 100%igem N_2O, daher auch der Fehler (Zuwachs) 0,4 ccm N_2O.

[36]) Diss. Dresden 1906, S. 55.

eine Portion des vorgelegten Gases in die Pipette hinein, verwirft sie und führt die Bestimmung mit einer weiteren Menge durch!), so ist im Anschluß an die Sauerstoffbestimmung auch ohne weiteres der N_2O-Gehalt innerhalb der üblichen gasanalytischen Genauigkeit zu ermitteln.

Zusammenfassung.

Mit reinem Stickoxydul aus Ammonnitrat, das auf chemischem Wege zu 99,4% N_2O-Gehalt (= Mittelgas) gereinigt, und aus dem durch Verflüssigung und fraktioniertes Absieden der restliche Stickstoff entfernt wurde (= Reingas von 100,0% N_2O), konnten die gasanalytischen N_2O-Bestimmungsmethoden zu folgenden Ergebnissen durchgeprüft werden:

1. Die von Cl. Winkler vorgeschlagene, unter Benutzung einer neubeschriebenen Glühpipette modifizierte Methode der thermischen Aufspaltung ist bei ± 0,2 ccm Fehler für Gase mit höchstens 10% N_2O-Gehalt brauchbar; darüber hinaus entstehen wachsende Mengen nitroser Gase, die Quecksilber angreifen und damit die Ablesung der Gasvolumina über diesem Sperrmittel unmöglich machen.

2. Die von Heymann angewandte thermische Aufspaltung durch Knallgasexplosion liefert nur bis zu 5% N_2O-Anteil der Gase gültige Werte; bei höheren Gehalten treten wiederum nitrose Gase auf.

3. Die auf Bunsen zurückgehende Reduktion des Stickoxyduls durch Wasserstoff führt bei Einhaltung der von ihm und von W. Hempel angegebenen Bedingungen in Gasen mit einem N_2O-Gehalt zwischen 0,4 und 100,0% sowohl in der Explosionspipette wie in der platingefüllten Quarzcapillare innerhalb der mit den benutzten gasanalytischen Apparaten überhaupt erreichbaren Genauigkeit von ± 0,1 ccm zu richtigen Ergebnissen.

4. Die thermische Aufspaltung des Stickoxyduls in der Quarzcapillare und seine Reduktion durch Wasserstoff in der Dietzschen Platincapillarpipette sind zur N_2O-Bestimmung unbrauchbar.

5. Sauerstoff läßt sich in N_2O-haltigen Gasen mittels einer Phosphorpipette mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit und nur äußerst wenig Wasser genau bestimmen, und anschließend im Restgas das Stickoxydul nach einer der vorbeschriebenen Reduktionsmethoden, sobald sich die geringe Wassermenge der Phosphorpipette von vornherein im Sättigungsgleichgewicht mit einem Gasgemisch gleichen N_2O-Gehaltes befindet.

Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Dr.-Ing. F. Foerster sprechen wir für viele liebenswürdige Beratung und Unterstützung bei unseren Versuchen unseren verbindlichsten Dank aus. [A. 199.]

Über den Stil in den deutschen chemischen Zeitschriften.

Von Prof. Dr. Edmund O. von Lippmann, Halle a. d. S.

(Eingeg. 3. Januar 1929.)

7. Fortsetzung.

Auf S. 893 des Jahrgangs 1928 dieser Zeitschrift sagt kein Geringerer als F. Haber: „Das schwerwiegendste Zeugnis für die Allgemeinbildung des Menschen . . . ist seine Sprache. Wer ein paar Jahrzehnte unter den richtigen Spezialisten der Chemie gelebt und unter den schrecklichen Darstellungen gelitten hat, die sie, unter der Behauptung deutsch zu schreiben, als Schilderungen ihrer Ideen und Versuche von sich geben, der . . ." Solche Worte geben mir den Mut, in meinen Bestrebungen nach Abhilfe fortzufahren; daß diese sehr allgemein gebilligt werden, zeigt mir die dauernd zunehmende Anzahl von Beiträgen, die mir aus weiten Kreisen und von mir persönlich ganz Unbekannten zugesandt werden. Ich gebe im nachstehenden nur eine Auswahl, und zwar wiederum, der Raumersparnis wegen, in möglichster Verkürzung.

I. Wortungeheuer („Ersparnis" von Bindestrichen).

1. Sauergelbereichsgrenze.
2. Phtaleineinkristall, Orceineinkristall.
3. Arsenatanionabspaltung.
4. Maischbeimpfbazillen.
5. Tensidensimeterbestimmung.
6. Das Reaktantenkomplex.
7. Hintereinanderberegnungssalze.
8. Laugschnitzelfütterungsversuch.
9. Gleichaltrigstoffwechselgesunde.
10. Wheatstonzuckeraschenbrücke.
11. Hochtemperaturlaboratoriumsofen.
12. Bodenbasenaustauschuntersuchung.
13. Gerinnungszeitmallabkonzentrationskonstante.
14. Flüssigluftsprengstoffunfallstatistik.
15. Blausäuremühlenentwesungsunglück.
16. Kartoffelstärkesuspensionkaltverkleisterung.
17. Wiesenbödendürfutteraschebestimmung.
18. Kaltmilchsäurebakteriensäuerungsversuche.
19. Fischnebenproduktindustrieproduktionsstatistik.
20. Kesselspeisewasseranalysendarstellungsmethode.

II. Grobe grammatische Fehler (Verbindungen von Ein- und Mehrzahl und dgl.[1]).

1. Trefflich ist in dem Buch die rein chemischen Teile, . . . weiter werden besprochen die Bedeutung der Ergebnisse auf die Technik, . . . hiermit erreicht die Neuausgabe seinen Abschluß.
2. Die Angabe stammt von N., eines sonst zuverlässigen Forschers.
3. Die Verbindung, nach der ich und andere längst suchte, zeigt durch seine Zusammensetzung . . .
4. Hoffentlich gelingt es, die sich dort angesammelten Schwierigkeiten zu klären.
5. So erklärt sich die abweichenden Befunde, . . . der Apparat ist angeführt, die Produkte nicht.
6. Es wird eine neue mit Hilfe einfacher Titration Methode beschrieben.
7. Es kann nur zwei Verbindungen in Frage kommen, also die früheren Gesetze nicht gelten.
8. Es werden die Entstehung der Linien kritisiert, wo aus dem Spektrum zu entnehmen ist.

III. Falsche und absonderliche Wortbildungen; entstellte und falsch gebrauchte Fremdworte.

1. Bunsen, der niemals Organist war (= Organiker).
2. N., ein großer Forscher und wirklich qualitativer Mensch (= von . . . Qualitäten).
3. Verf. bleibt abermals ein vergeblicher Theorieapolloget (sic!).
4. N. sieht hierbei in Gegenwart und Zukunft, wie der doppeltgeköpfte Hermes (!!) (= Janus).
5. Schon nach Arrhenius ist das Leben kosmetischen Ursprunges, wo er aber die Kosmetik überschätzt.
6. Die gravidimetrische Bestimmung, . . . die solutoïde Lösung, . . . die gefocussirten Elektronen.
7. Der verstorbene, auch vielfach patentierte Chemiker; . . . seine vielfach reklamierten Verfahren.

[1]) Diese Gruppe ist leider die zahlreichste, gar nicht zu erschöpfende!

8. Unser Verfahren bedarf nicht der gewohnten branchigen Reklame (= in der Branche).
9. Vorteilhaft ist Standartisierung der Lösung, . . . die so standartierte Lösung . . .
10. Kühlung der Temperatur (!) fördert Synthesierung, . . . unwirksam ist Autoklaviersubstanz.
11. Die chemikosanitäre Untersuchung ergab . . . , mit Recht also trifft hoher Zoll die Alkoholiken.
12. Es entsteht die cyclische Verbindung und wird als vermehrte Diathese im Harn ausgeschieden.
13. Vorliegt die önolische Form des halben Malonaldehydes (= Enol des Halbaldehydes).
14. Solche Formeln sind doch bloße Reben (= Rebusse).
15. Ein hochprozentiger Destillator, . . . im Rückstand blieben 11%, nicht übertrieben (= übergetrieben).
16. Die Lösung wurde runterkristallisiert (!), das Filtrat war noch sauerhaltig.
17. Zweckmäßig ist, wenn das Rohr verdreht wird (= umgedreht), . . . die Lösung ist völlig verdüst.
18. Eingabe von Thioschwefel wirkte auslösend, . . . als Folge trat Blutmauserung ein.
19. Zum Transport diente ein starkwendiger Elektrokarren (= leicht wendbar).
20. Der Widerstand war hochohmig, . . . es zeigte sich Reaktionsleuchtung (= Aufleuchten).
21. Durch das neue Verfahren erhielt ich einen acuten Laugenanfall (= erhielt mehr Abfallauge).
22. Anbauten an Krapp haben aufgehört, wegen zu schwieriger Wertigkeit für den Weltmarkt.
23. Diese Angaben vermarkteter Soda sind erst 1927 verkauft, der Abstich gegen 1913 bleibt noch groß.
24. Das Präparat begegnet vielen Abweisen, . . . paßt keinesfalls für Diabetiker mit Mehranfällen.
25. Die brenzcatechinischen Complexen (!) lieferten nur einen Bügelunechtfarbstoff.
26. Es sprach der bekannte Harzwissenschaftler, . . . nach Unterbruch durch die Pause folgte ein Kalkvortrag.
27. Benutzt wurde eine Einsalzlösung (= eines Salzes), . . . die kohlensaure Kalkbestimmung ergab dann . . .
28. Der Niederschlag des Verfahrens ist überraschend (= die Niederschlagung).
29. Untersucht wurden auch Krebsratten (= krebskranke).
30. Der ungerade Zucker (= mit 5 Atomen C) zeigte geringe Durchlaufzeit der Mutarotation.
31. Die Versuchspflanzen wurden vertopft, der Rohrwachs blieb gut (= Wachstum).
32. Die Synthese geschah im Salicylautoklaven mit katalytenenergischem Metallsalz.
33. Die Substanz steigert so ihr reduktives Kraftfeld (= wirkt stärker reduzierend).
34. Der hohe Wuchs der Industrieverkraftung im Ruhrgebiet (= Zunahme der Elektrisierung).

IV. Falscher und unlogischer Wortausdruck.

1. N.'s Vorschläge sind nur rechnerische Zukunftsmusik mit persönlichen Accenten.
2. Dieser Abschnitt leidet an übergroßer Beschränktheit des Verfassers.
3. Zwar ist N. ein wichtiger Meilenstein des Problems, doch steckt er weiter in ungeklärter Gärung.
4. Dieses Buch ist leer und unoriginal, ein mit fremden Federn geschmücktes Vakuum.
5. Verf. bricht für seine Theorie nochmals eine unbeschränkte Lanze.
6. Der Verf. setzt seinen Fuß auf die wunde Achillesferse der Theorie.
7. Auch seine Theorie hat zwei Janusköpfe, die auf beide Seiten blicken.
8. Heute wissen wir das Alle, aber N. lehrte dieses Ei des Columbus schon vor 10 Jahren.
9. Das Buch ist überaus begabt geschrieben, aber die Theorie schief fundamentiert.
10. Der verdiente Forscher feiert am 10. sein 60. Geburtsjubiläum.
11. N. sieht seine Theorie durch ein rosa Prisma an, sie muß, wenn überhaupt, stark eingeschränkt werden.
12. N.'s Ansicht ist verkehrt, er sollte diesen veralteten Schwanz mit Erfolg abhängen.
13. Die Firma baut Leimfabriken aus Knochen, Leimleder und Fischabfall.
14. Wir benutzen einen sauren Ofen von 1 t und erhalten das Metall reichlich vergütet (= sehr verbessert).
15. Auf Einschaltung des chemischen Reagensprozesses erfolgte Anlauf zu Oxydschichten (= Anlaufen).
16. Dieser Pferdefuß des Verfahrens ist von großer Tragweite und dehnt sich immer mehr aus.
17. Verdorbene und daraus wieder aufgearbeitete Speisefette, . . . der Fettgewinn ist groß (= die Gewinnung).
18. Wir machen die betrübende Nachricht, daß diese rasche Beförderung der Industrie unterbleibt (= Förderung).
19. Die Abwässer sind der Prügelknabe der Flußverunreinigung.
20. Wir unterscheiden die zwei Alkohole durch Färbung nach N., wobei dieser ungefärbt bleibt.
21. Wir setzen das Versuchsthema bei Gegenwart von Ammoniak fort.
22. Wir hatten eine kurzgeschlossene Entladung, . . . der Apparat platzte durch Luftverstopfung.
23. Unsere radioaktiven Schlüsse waren berechtigt, das bestrahlte Ergebnis war viel besser.
24. Weder unsere positiven als auch negativen Resultate beweisen für Chemieluminiscenz (sic!).
25. Wir neutralisierten die Gährung, . . . es verblieben abgestorbene organische Produkte.
26. Unsere Rohre bildeten Ozon, aber keine Synthese von Stickstoffoxyd.
27. Wir fanden aber die Konstanten nicht konstant, . . . integriert wurde im Hohlraum.
28. Unsere Anordnung gefährdet die Glasgeräte weit mehr gegen Bruch.
29. Unser Präparat eignet sich für alle Erkrankungen des Stoffwechsels, auch Acetessigsäure.
30. Dieser Diabetes wurde mit anderer Diät gefüttert, . . . die Verdaulichkeit des Hundes war groß.
31. Die Reindarstellung der Fermentwirkung gelang uns nicht, doch wurde Fehling stark reduziert.
32. Wir verweisen auf das sich pilzartig vermehrte Problem der Katalyse, es bleibt offen fraglich.
33. Die bisherigen Zuckerreduktionsmittel helfen bei Diabetes nichts.
34. Aufschluß gab uns hierüber der Aufschluß mit HCl, unsere Methode verläuft in 2 Stunden.
35. Bei der Löslichkeit von namentlich Alkalien stimmt die Regel nicht, in der Mutterlauge stecken noch weitere Aufgaben.
36. Wasser ist der größte Dielektriker.
37. Der Angriff auf das Glas war heftig (= die Angreifbarkeit), das erhaltene Diagramm amorph.
38. Nach Probedüngung mit Radioaktivität stellten wir eine Kohlenhydratbilanz an.
39. Maiszucker ist Fabrikat eines fremden Produktes, wie einst Krapp als kosmopolitisches Färbekraut.
40. Wir suchen einen sonst unverheirateten Chemiker, . . . für Chile passen nur vollkommen ledige.

V. Falsche und verworrene Beschreibungen.

1. Das Verfahren zur Herstellung von Ruß durch unvollständige Verbrennung des Vereins für chem. u. metallurg. Prod. besteht darin. . .
2. Der Optimismus dieses Verfahrens ist schon viel weniger geworden.
3. Die Lage der Industrie rechtfertigt kein Optimum (= Optimismus).
4. Die Lage ist nicht kapitalkräftig, die Ausfuhrlage sogar nur ein Notbehelf.
5. In Spanien konkurriert eben das Zuckerrohr mit dem unempfindlicheren Rübenzucker (= mit der Rübe).
6. Die Drehung der Lösung war negative Linksdrehung; mit ihr aufbewahrt fehlte im Filtrat die Glykolyse.
7. Die Form α gibt β im erhitzten Vakuum, und zwar Letzteres (!) in haarigen Nadeln (= haarfeinen).
8. Die Mikrobe wurde aus einigen Erkrankungen gezüchtet, . . . sie enthielt die Säure im Citat.

9. Unter Wirkungsantagonismus verstehen wir dabei dessen Beobachtung, indem . . .
10. Es entstanden flüssige, z. T. sogar gasförmige Schmelzen; die Schmelzpunkte der wässerigen Lösungen waren . . .
11. Der Apparat ist sehr kurzsichtig (= für geringe Entfernungen brauchbar).
12. Die Rückalkalisierung wirkte. . . . wir beobachteten in vitro die Stoffwechselbilanz im Blut.
13. Auf anderem Gebiet, d. h. auf diesem Gebiet, packt Bohr die Quantentheorie in der Elektronenbewegung.
14. Wir verstehen unter diesen Strahlen, wenn man β-Strahlen in Rotation bringt und so verwendet.
15. Die Energie der harten Röntgenstrahlenquanten (sic!), dringt tief ein und in 1 mm nur 2% absorbieren.
16. Diese Strahlen verkörpern die kleinste Materie, . . . sie binden N durch elektrische Verbrennung der Luft.
17. Dem Metall wird so überhitzte Struktur einverleibt, . . . bis zum Zustand maximalen Sorbits.
18. Wir verfuhren unter Fortsetzung, bis alles Ferro zu Ferri oxydiert war.
19. Das rasche Oxydieren der Oxydulsalze vermögen auch die Oxydsalze, nur daß sie viel langsamer verlaufen.
20. Unsere Kugel war eine gestreckte Birne, . . . wir schütteln in ihr die Lösung, bis sie sich völlig löst.
21. Die Association dieser Gruppe erklärt den Orthoeinfluß, der durch den Raum übertragen wird.
22. Das Produkt hat genug Cr und Ni und gewöhnlich ebensoviel Cr wie Ni oder umgekehrt.
23. Die aus seiner Wärmebehandlung entstehenden physikalischen Eigenschaften hängen von der Analyse ab.
24. Diese Größen standen laut Fund in hyperbolischer Beziehung (= die Kurve war eine Hyperbel).
25. Es ist nicht das Wesentliche, daß ein Jahrtausende alter Mythus auf einem Deckglase mit 2 Serumtropfen endete.

[A. 1.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Eine titrimetrische Schnellbestimmung des Sulfatgehaltes in Trink- und Gebrauchswässern mit Hilfe der visuellen Leitfähigkeitstitration.

Von H. Fehn, G. Jander und O. Pfundt.

Allgemeines Chemisches Universitätslaboratorium zu Göttingen; Anorganische Abteilung.

(Eingeg. 20. Dezember 1928.)

Allgemeines.

Bei der Untersuchung von Wasserproben auf ihre Brauchbarkeit zu Genuß- und Bauzwecken spielt der Sulfatgehalt eine große Rolle. Da die gravimetrischen Bestimmungen verhältnismäßig viel Zeit beanspruchen, ist schon des öfteren versucht worden, diese durch einfachere und zeitersparende Verfahren zu ersetzen. Unter anderem verwies Kolthoff[1]) auf die fällungsanalytische Bestimmung des Sulfatrestes durch gelöste Bariumsalze mit den Methoden der Leitfähigkeitstitration. Diese arbeitete aber bisher mit einem Telephon und hat wegen der damit verbundenen Unbequemlichkeiten wenig Anwendung in der Praxis gefunden. Die Telephonmethode erfordert viele Einzelmessungen, für deren Auswertung außerdem Berechnungen erforderlich sind. Diese Nachteile werden durch eine Apparatur für visuelle Leitfähigkeitstitration vermieden, die im Laufe der letzten Jahre ausgearbeitet worden ist[2]). Dabei wird in der gewöhnlichen Brückenschaltung für Leitfähigkeitsmessungen statt des Telephons ein kleiner Transformator eingeschaltet, an dessen Sekundärwickelung ein Thermokreuz liegt. Die von dem Wechselstrom in diesem erzeugte Gleichspannung wird durch ein Millivoltmeter gemessen. Am besten eignet sich für diesen Zweck ein Spiegelgalvanometer, doch ist keine hochempfindliche Type erforderlich. Bei einer Titration mit dieser Apparatur bleibt der im Anfang auf einen passenden Skalenteil eingestellte Brückenkontakt während der ganzen Titration unverändert stehen. Dann sind — konstante Meßspannung vorausgesetzt — die Quadratwurzeln aus den Ausschlägen des Spiegelgalvanometers direkt proportional der Leitfähigkeit und werden ohne Umrechnung zum Zeichnen des Analysendiagrammes verwandt. Auf der Skala des Galvanometers sind nun gleich die Wurzeln aus den Ausschlägen aufgetragen; diese müssen deshalb genommen werden, weil die im Thermokreuz auftretende Gleichspannung proportional dem Quadrat der Wechselstromstärke ist. Aus der beigefügten Skizze ist das Schema der Schaltung ersichtlich.

Da die visuelle Methode in der Praxis wachsendes Interesse findet, haben wir die Sulfatbestimmungen mit der neuen Apparatur versucht und gute Resultate erhalten.

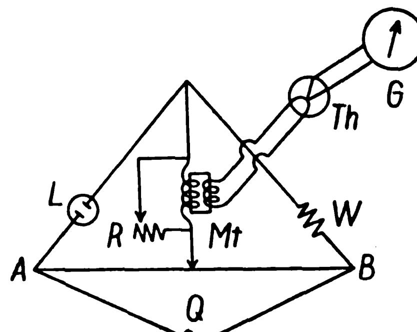


Abb. 1.

Q Wechselstromquelle,
AB Meßdraht,
L Leitfähigkeitsgefäß,
W Vergleichswiderstand,
Mt Meßtransformator,
R Empfindlichkeitsregler,
Th Thermokreuz
G Galvanometer.

Reine Sulfatlösungen lassen sich konduktometrisch mit genügender Genauigkeit titrieren. Als Fällungsreagens kann Bariumchlorid oder Bariumacetat Verwendung finden. Das letzte ist vorzuziehen, da die geringere Leitfähigkeit des Acetatrestes einen spitzeren Winkel im Titrationsdiagramm zur Folge hat. Bei Zusatz des gleichen Volumens Alkohol zur vorgelegten Sulfatlösung wird die Leitfähigkeit nach dem Reagenszusatz jedesmal schnell konstant. Um das gefällte Bariumsulfat gut aufzuwirbeln, verwandten wir einen von einem kleinen Motor getriebenen Rührer. Wie immer, ist auch hier Konstanz der Temperatur im Leitfähigkeitsgefäß Bedingung für genaue Resultate. Bei der kurzen Dauer einer Titration (2—3 Minuten) ist ein Thermostat jedoch vollkommen entbehrlich.

Bei der Titration einer Kaliumsulfatlösung mit $^n/_{10}$-Bariumacetat fällt die Leitfähigkeitskurve zunächst ab, um nach dem Äquivalenzpunkt wieder anzusteigen. Der Schnittpunkt der beiden Geraden ist sehr scharf festzulegen, da der eingeschlossene Winkel nur wenig mehr als 90° beträgt. Wachsender Säuregehalt der Sulfatlösung gibt zu niedrige Werte: der Schnittpunkt wird zu früh gefunden. Zusätze geringer Mengen

[1]) I. M. Kolthoff, Konduktometrische Titrationen (Steinkopff 1923).

[2]) G. Jander u. O. Pfundt, Chem. Fabrik 1, 435 u. 446 [1928]. Vgl. auch Ztschr. anorgan. allg. Chem. 153, 219 [1926]. Die Apparaturen liefert vollständig oder auch in einzelnen Teilen die Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen.

Essigsäure jedoch veranlassen keine erheblichen Änderungen im Reagensverbrauch.

Experimenteller Teil.

Eine abgemessene Menge Kaliumsulfatlösung wurde mit destilliertem Wasser auf 50 ccm aufgefüllt, mit 50 ccm Alkohol (95%) versetzt und mit einer eingestellten Bariumchlorid- und einer ebenfalls eingestellten Bariumacetatlösung titriert. (Vgl. Abb. 2, Kurve 1 bzw. 2.) Beide ergaben den gleichen Sulfatgehalt der Lösung. Die Widerstandskapazität des Leitfähigkeitsgefäßes betrug etwa 0,1. Der Vergleichswiderstand war 200 Ohm und die Meßspannung 9 Volt. Der Wechselstrom wurde mittels eines Klingeltransformators aus dem Netz entnommen. 1 ccm Bariumchlorid entsprach 4,8 mg SO_4''.

Lösung	10 ccm K_2SO_4 40 ccm H_2O 50 ccm Alkohol	15 ccm K_2SO_4 35 ccm H_2O 50 ccm Alkohol	20 ccm K_2SO_4 30 ccm H_2O 50 ccm Alkohol
Reagens-verbrauch ccm $BaCl_2$	2,00	3,00	4,00

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß der Reagensverbrauch proportional der eingemessenen Menge Sulfatlösung ist.

Bei der Bestimmung des Sulfatgehaltes von Trink- und Gebrauchswässern ist ein Gehalt an Bicarbonat zu berücksichtigen. Um einen Anhaltspunkt für seinen Einfluß auf die Sulfatbestimmung zu gewinnen, wurden der zu titrierenden Kaliumsulfatlösung abgemessene Mengen einer Natriumcarbonatlösung bekannten Gehaltes (entsprechend 15 mg HCO_3 pro 10 ccm) zugesetzt. Die Untersuchungen zeigten, daß in bicarbonathaltiger Lösung entweder der Reagensverbrauch zu groß war, oder daß eine mehrfach geschwungene Kurve resultierte. Nach Neutralisation des Bicarbonats mit Essigsäure jedoch wurde der Schnittpunkt wieder an der richtigen Stelle gefunden.

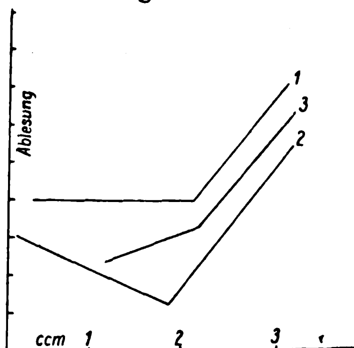


Abb. 2.

Bei der Titration von Wasserproben liegen die Verhältnisse jedoch noch etwas komplizierter. Die Neutralisation mit Essigsäure führte hier zu keinem Resultat. Man erhält viel zu stumpfwinklige Kurven, die einen genauen Schnittpunkt nicht mehr erkennen lassen. Neben dem Sulfation sind noch reichlich Calcium-, Magnesium- und Chlorionen vorhanden, die sich ebenfalls an der Leitfähigkeit beteiligen.

Verwandelt man jedoch durch Kochen des Wassers das Bicarbonat in kohlensauren Kalk, der ausfällt und durch Filtration leicht zu entfernen ist, so erhält man bei der konduktometrischen Sulfatbestimmung des erkalteten Filtrates Kurven mit genügend scharfem Schnittpunkt. Die Sulfatwerte stimmen dann weitgehend mit denen der gravimetrischen Methode überein.

Eine weitere Schwierigkeit kann bei sulfatreichen Wässern durch den Zusatz von Alkohol entstehen. Aus der alkoholischen Lösung kann nach einiger Zeit ein weißer, kristalliner Niederschlag ausfallen, der zum größten Teil aus Calciumsulfat besteht. Es würde so also ein Teil des Sulfats der Fällung durch Barium entgehen. Man vermeidet aber diesen Fehler, wenn man die einpipettierte Wassermenge sofort und ohne Wartezeit hintereinander titriert.

Ausführung der Bestimmung.

Wir verwandten zu den Titrationen Göttinger Leitungswasser, das verhältnismäßig reich an Sulfaten und Calciumsalzen ist. 50 ccm wurden in einen kleinen Erlenmeyerkolben pipettiert und zur Abscheidung des kohlensauren Kalkes aufgekocht. Danach wurde die Probe in einer Kältemischung auf Zimmertemperatur abgekühlt und in das Leitfähigkeitsgefäß filtriert. Nach Zusatz des gleichen Volumens Alkohol wurde sofort und schnell mit einer eingestellten Bariumacetatlösung titriert. Dauer der Vorbereitungen und Titration: insgesamt 10 Minuten (Kurve 3, Abb. 2).

Vorgelegt wurden:	Verbrauch an Reagenslsg. ccm	entsprechend mg SO_4	Es wurden gravimetrisch mg SO_4 gefunden
50 ccm vorbereitetes Wasser 50 ccm Alkohol	2,06	11,3	11,3

1 ccm Bariumacetatlösung entsprach 5,5 mg SO_4''.

Da eine gravimetrische Sulfatbestimmung etwa eine Stunde in Anspruch nimmt, sind die Vorteile dieser Titrationsmethode für die Praxis offenkundig.

Vielleicht sind auch die anderen Bestandteile des Wassers, vor allem Calcium und Magnesium, durch Leitfähigkeitstitration zu bestimmen. Wir behalten uns deshalb vor, dieses Gebiet weiter zu bearbeiten.

[A. 230.]

Zur „Bestimmung von Sauerstoff in Stahl und Eisen"[1].

Obwohl ich mich schon seit Jahren nicht mehr mit eisenhüttenmännischen Fragen beschäftige, sei es mir doch erlaubt, im Anschluß an obige Abhandlung auf einen von mir abgeänderten Apparat nach Oberhoffer hinzuweisen[2]). O. Meyer hatte sicherlich die Veröffentlichung übersehen, obwohl, wie mir bekannt ist, der Apparat in sieben bis neun Hüttenlaboratorien seinerzeit eingeführt wurde. Die von Oberhoffer konstruierte Apparatur (Reduktionsverfahren) hatte eine konstante Fehlerquelle; ich möchte sagen: eine versteckte Fehlerquelle. Bei der systematischen Durchführung von Sauerstoffbestimmungen mit dem ursprünglichen Apparat (Oberhoffer) stellte sich die Unmöglichkeit heraus, trotz mühseligster Arbeit bei ein und derselben Probe übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen. Der Grund dieser Übel dürfte in der Undichtigkeit der Quarzglasschliffe zu suchen sein. Es wurde beobachtet, daß sich der Wasserdampf in dem vorderen Teile des Quarzschliffes kondensierte. Beim Übertreiben des Wassers in das Absorptionsrohr durch Erhitzen des Quarzschliffes dehnt sich naturgemäß der äußere Schliff aus, und ein Teil des Wasserdampfes entweicht, wodurch ein Verlust an Wasser eintritt. Zur Beseitigung dieser Fehlerquelle wurde an Stelle des sonst auch teuren Schliffapparates ein einfaches, an einer Seite zu einem dünnen Rohre angezogenes Quarzglasrohr verwendet. Gleichzeitig wurde der elektrische Ofen aufklappbar gemacht, um dadurch den gleichen Vorteil wie „Oberhoffer" zu erzielen, den Ofen dauernd auf der erforderlichen Temperatur zu halten und während der Bestimmung das Rohr in den Ofen hineinzubringen bzw. herauszunehmen. Der Ofen wird auf

[1]) O. Meyer, Ztschr. angew. Chem., Heft 48 u. 49 [1928].
[2]) Achema-Jahrbuch 1925, S. 176 ff.

Längs- und Querschlitten so aufgebaut, daß man ihn beliebig in jeder Richtung verschieben kann. Im übrigen wird die Bestimmung genau so ausgeführt, wie Oberhoffer sie angegeben hat. Durch Vergleich mit ein und derselben Probe war die Ausbeute mit meinem Apparat stets höher als nach Oberhoffer, was durch die beseitigte „Fehlerquelle" ohne weiteres verständlich ist. Es sei betont, daß die Apparatur damals für Serienanalysen bestimmt war.

Durch die Fortschritte der Bestimmung des Sauerstoffs in Stahl und Eisen wird wahrscheinlich auch diese Methode schon als überholt betrachtet werden müssen.

Dr. St. Reiner, Duisburg.

Bemerkung.

Auf die dankenswerte Zuschrift von St. Reiner über die Sauerstoffbestimmung in Stahl und Eisen nach dem Wasserstoffreduktionsverfahren gestatte ich mir zu bemerken, daß ich in meinem Aufsatz den augenblicklichen Stand der Sauerstoffbestimmung festhalten wollte und daher auf die Verbesserungen der Apparatur durch H. Steiner, so berechtigt auch diese 1924/25 gewesen sein mögen, nicht eingegangen bin. Durch die Entwicklung und Vervollkommnung der betreffenden Apparatur in dem letzten Jahr waren diese Änderungen, wie auch Herr Steiner im Schlußwort bemerkt, tatsächlich als überholt zu betrachten.

Oskar Meyer.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Hauptversammlung der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure.

Berlin, den 14. u. 15. Dezember 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr. C. G. Schwalbe, Eberswalde.

Dr. J. R. Katz, Amsterdam: *„Das Problem der Quellung der Cellulose und ihrer Derivate."* (Autoreferat.)

Vor zwanzig Jahren, als Vortr. seine ausführlichen Publikationen über das Quellungsproblem anfing, war es ein verlassenes, kaum beachtetes Gebiet der Wissenschaft. In den letzten Jahren ist es immer mehr ins Zentrum des wissenschaftlichen und technischen Interesses gerückt. Eine ganze Reihe von technischen Problemen großer Bedeutung, z. B. bei der Herstellung von Zellstoff, bei der Papierfabrikation, bei der Herstellung der Kunstseiden usw., ist engstens mit dem Problem der Quellung der Cellulose verknüpft.

Große, komplizierte Probleme wie das Quellungsproblem lösen sich immer stufenweise. Auf jeder einzelnen Stufe ist das Erreichbare — auch für den Weitsichtigsten — beschränkt. Jedesmal bedarf es eines neuen Anstoßes, sei es die Einführung einer neuen Untersuchungsmethode, sei es ein Wachstum unserer Kenntnisse auf einem verwandten Gebiet, um die Forschung eine Stufe höher hinauf zu bringen.

Als eine Reihe solcher Stufen sind beim Quellungsproblem z. B. zu nennen: die Unterscheidung der wesentlichen Erscheinung und der sekundären Komplikationen; die Reduktion des Problems auf die einfachste Form durch Vermeiden der sekundären Komplikationen; die Anwendung der Thermodynamik auf das Quellungsproblem; die Vergleichung der Form der Kurven, nach denen die wichtigsten Eigenschaften eines quellbaren Körpers vom Quellungsgrade abhängen, mit den analogen Kurven bei flüssigen und kristallinischen Gemischen; der Aufbau quellbarer Körper aus fädenförmigen Micellen (Primärteilchen) oder Micellarfäden (Sekundärteilchen); die Anwendung der Röntgenspektrographie auf das Quellungsproblem, wodurch es möglich wird, zu unterscheiden, ob bei der Quellung die Micellen in ihrem Gitterbau bzw. in ihrer chemischen Zusammensetzung unverändert bleiben oder ob solche Änderungen auftreten (intermicellare oder intramicellare Quellung); die Bedeutung der selektiven Adsorption des einen Ions bei der Quellung in wäßrigen Lösungen ionisierter Substanzen als Ursache für die starke Wasseranhäufung im gequollenen Körper; die Frage, ob das Cellulosemolekül die Form eines langen Drahtes hat (durch Aneinanderreihung der $C_6H_{10}O_5$-Gruppen zu langen Drähten); sind es Haupt- oder Nebenvalenzen, welche diese Auseinanderreihung bewirken? Die Annahme von drahtförmigen Cellulosemolekülen als Hypothese zur Erklärung der Quellungserscheinungen der Cellulose.

Vortr. verweist im übrigen auf seine drei ausführlichen Referate aus den letzten Jahren: „Quellung in Wasser", Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. 3, 316—404 [1924]; „Quellung in organischen Flüssigkeiten", Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. 4, 154—213 [1925]; „Micellartheorie und Röntgenspektrographie der Cellulose; Quellung in wäßrigen Lösungen ionisierter Substanzen", in dem Beitrag des Vortr. zur Cellulosechemie von Kurt Heß, Akademische Verlagsgesellschaft, 1928.

Dipl.-Ing. Dr. Hans Wrede, Berlin-Dahlem: *„Die Verflüssigung von Stärken mittels Biolase und ihre Anwendung in der Papierindustrie."* (Autoreferat.)

Von den vielen bekannten Mitteln zur Selbstherstellung aufgeschlossener Stärken wird die diastatische Wirkung der Biolase auf Stärkearten und Mischungen verschiedener Stärken beschrieben. Es findet zwar bei längerer Einwirkung in bestimmten Temperaturgrenzen ein Abbau der aufgeschlossenen Stärken zu Dextrin statt, welcher bei den Stärkearten variiert, jedoch durch Temperatur und Zeitdauer der diastatischen Wirkung reguliert werden kann. In geeigneten Apparaturen kann man Stärkelösungen hoher Bindekraft bis zu 50%iger Konzentration herstellen, welche bei mittlerer Temperatur noch flüssig sind. Stärkelösungen bis zu 35% koagulieren auch nicht in der Kälte. Mit Biolase aufgeschlossene Stärken stellen die wirtschaftlich günstigsten Stärkelösungen dar, welche in der Papierindustrie vorteilhafte Anwendung finden, in der Harzleimbereitung, in der Kunstdruckpapierindustrie, der Krepp-Papierfabrikation, der Kleberei, Oberflächenleimung und in der Herstellung von Klebstoffen verschiedener Art. —

Prof. Dr. Carl G. Schwalbe, Eberswalde: *„Die Naßverkohlung von Holz und von Sulfitzellstoffablauge."* (Autoreferat.)

Im Jahre 1924 wurde ein Verfahren zur Verkohlung von Sulfitablauge mit Hilfe einer aus den Schälspänen erzeugten Adsorptionskohle von Schwalbe beschrieben. Die weitere Durcharbeitung des Problems wurde durch die Firma Hoesch ermöglicht, die in Pirna eine Versuchsanlage errichtete, die 1926 in Betrieb gekommen ist. Die Herstellung der Adsorptionskohle mit Hilfe von konzentrierter Chlormagnesiumlösung allein oder sonstigen konzentrierten Salzlösungen und geringem Säurezusatz beruht auf einer Quellung der Cellulose und der Hemicellulosen in der Holzsubstanz durch die starke Salzlösung. Nachfolgend tritt Hydrolyse der Cellulose und der Hemicellulosen zu Zucker ein, die sich sofort unter der Wirkung der Salzlösung, der Temperatur, des Druckes und der Säure zu Kohle zersetzen. — Das Verfahren kann sowohl bei Weichhölzern wie bei Harthölzern durchgeführt werden; bei den ersteren, den Nadelhölzern, erhält man 55% Kohle, 6% Essigsäure und 1,2% Holzgeist, während man bei der Trockendestillation der Nadelhölzer nur 30% Kohle, 2% Essigsäure und 0,7% Holzgeist (Methanol) erhält. Aus Harthölzern entstehen nach dem neuen Naßverkohlungsverfahren 55% Kohle, 9% Essigsäure und 1,2% Holzgeist, während die Trockendestillation der Harthölzer 30% Kohle, 3,4% Essigsäure und 0,7% Holzgeist liefert. Die Naßverkohlung vollzieht sich bei 180° und 5 bis 10 Atm. Druck infolge der guten Wärmeübertragung durch die Salzlösung innerhalb 6—8 Stunden. Teer und Aceton werden nicht gebildet, da die Temperatur zu niedrig ist, als daß diese Stoffe entstehen könnten, deren Bildungstemperatur 300 bis 400° und darüber beträgt. Die hohe Ausbeute an Essigsäure ist gegenwärtig bei dem starken Bedarf an Essigsäure für die Kunstseide aus Celluloseacetat von ganz besonderer Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Das Verfahren gestattet, alle Holzabfälle verschiedenster Art und Größe der Holzteilchen aufzubereiten. Da infolge der verbesserten Schälung (nach Thorne) die für die Sulfitlaugen-Verkohlung mittels Adsorptionskohle erforderlichen Holzmengen nicht mehr verfügbar sind, da dieses Verfahren sich außerdem nur mit frischer Ablauge, nicht aber mit entzuckerter Sulfitzellstoffablauge, wie sie aus den Spritfabriken kommt, durchführen läßt, mußte ein neues Verkohlungsverfahren gesucht werden. Dieses Verfahren mußte die dünne Ablauge ohne Eindampfung, gleichgültig, ob es sich um frische oder entzuckerte Ablauge handelt, verkohlen. Es stellte sich heraus, daß die Verkohlung der Sulfitablauge durch Erhitzung mit Säuren schon bei verhältnismäßig niedrigem Druck von 10 Atm. vor sich geht, wenn man an Stelle der in den Laugen vorhandenen Kalksalze die freien Lignosulfonsäuren einer Druckerhitzung unterwirft.

Zur Wegnahme des Kalkes ist die Schwefelsäure sehr geeignet, da sie den Kalk als Gips vor der Verkohlung zu entfernen gestattet. Man erhält dann eine ascheärmere Kohle. Die Mengen von Schwefelsäure sind weit geringer, als sie bei früheren mißlungenen Versuchen von Landmarck Verwendung gefunden haben. Bei den frischen Laugen genügt die Hälfte der theoretisch erforderlichen Menge. Bei der entzuckerten Ablauge muß man gegenwärtig drei Viertel der theoretischen Menge anwenden. Als verwertbares Nebenprodukt entsteht Holzgeist in einer Ausbeute von 0,7 kg je Kubikmeter Ablauge. Von der gut filtrierbaren körnigen Kohle werden 70 kg je Kubikmeter Ablauge von 4800 Calorien Heizwert gewonnen. Die Kohle kann wie Rohbraunkohle auf Spezialrosten oder, zu Briketts geformt, auf beliebigen Rosten verbrannt werden. Würde die gegenwärtig in Deutschland verfügbare Ablauge völlig auf Sulfitkohle verarbeitet, so würde dies eine Ersparnis von jährlich 400 bis 500 000 t Kohle bedeuten. —

Gustav Becker, Vorstand der Gummiwerke Becker A.-G., Heidenheim: *„Die Gummiwalze, ihre Herstellung und Verwendung sowie Behandlung in der Papierindustrie."* (Autoreferat.)

Nach einer Erläuterung der Rohgummigewinnung und -aufbereitung folgt eine eingehende Beschreibung der Technik des Bezuges von Gummiwalzen. Für die Verwendung der Gummiwalze ist die Elastizität des Bezuges, die in sogenannten Plastizitätsgraden gemessen wird, von entscheidender Bedeutung. Nach einer kurzen Erörterung der zur Plastizitätsmessung hauptsächlich benützten Geräte wird eine Übersicht über die in der Papierindustrie vorliegenden Verwendungszwecke von Gummiwalzen und die dem einzelnen Zwecke bestgeeigneten Plastizitätsgrade der Gummibezüge gegeben. Die größte Bedeutung kommt den Naßpreßwalzen zu, die in Hinsicht auf ihre Arbeitsweise und die wichtigen, zwischen Gummihärte, Filzverbrauch und Entwässerungswirkung vorliegenden Beziehungen eingehend besprochen werden. Weiterhin wird ein Verfahren beschrieben, das gestattet, in Fällen, wo der Gummibezug einer Walze im Betrieb eine grobe Verletzung erfahren hat, in eigener Anlage eine Reparatur auszuführen, die sich durch Einfachheit und Zuverlässigkeit auszeichnet. —

Direktor Ing. F. Wallenberger, Gmeingrube: *„Regenerationsverfahren der Braunlauge bei Ausschaltung einer Geruchsbelästigung."* (Autoreferat.)

Der Träger der Geruchsbelästigung ist der in der Lauge als Sulfid gebundene Schwefel. Der Vorschlag geht dahin, durch Ansäuern mit einer Mineralsäure oder mit einem sauren Salz diesen als Sulfid gebundenen Schwefel in Schwefelwasserstoffgas umzuführen. Erfolgt das Ansäuern in einem geschlossenen Gefäß, so kann das Schwefelwasserstoffgas zur Gänze abgeleitet und bis zu seiner Wiederverwendung gefahrlos deponiert werden. Das Gas kann entweder in einem Gasbehälter aufbewahrt werden, oder es wird sofort in Natronlauge eingeleitet. Diese Lösung dient dann zum Ansetzen der Frischlauge. Durch das Ansäuern (vorgeschlagen wird die Behandlung mit Salzsäure) geht die in der Braunlauge enthaltene Natronlauge in das Salz der verwendeten Säure über, während gleichzeitig die gelösten Lignine filtrierbar ausfallen. Nach Trennung der ausgeschiedenen Lignine von der Kochsalzlösung wird letztere am besten durch Elektrolyse in Natronlauge, Chlor und Wasserstoff zerlegt. In die Natronlauge wird das beim Ansäuern erhaltene Schwefelwasserstoffgas eingeleitet und auf diese Art die Frischlauge bereitet. Das bei der Elektrolyse erhaltene Chlor kann entweder als solches verkauft werden oder durch geeignete Verbrennung mit dem Wasserstoff wieder zu Salzsäure umgewandelt werden. Diese Salzsäure dient dann zum Ansäuern der neu angefallenen Braunlauge, so daß auch dieser Vorgang ein Kreisprozeß ist. —

Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig: *„Analytische Kontrolle des Verlaufs der Sulfitzellstoffkochung."* (Nach Versuchen von Dr. H. Kraft.)

Für die analytische Überwachung des Kochprozesses muß man entweder Proben des Kochgutes oder der Kochlauge entnehmen. Da es schwierig ist, eine Durchschnittsprobe des Kochgutes zu ziehen, und da außerdem die Analyse einer solchen Probe nach den üblichen Methoden für die Kocherkontrolle zu zeitraubend ist, benutzt man mit besserem Erfolg Proben der Kochlauge. Für die Untersuchung der Lauge sind schon verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, ohne daß sich eine derselben bisher in der Praxis hätte allgemein durchsetzen können; dazu gehören z. B. die Bestimmungen von Schwefeldioxyd, von Zucker, von anorganischer oder organischer Substanz.

Wir haben in der Fällung der α-Ligninsulfosäure mit Benzidin und der maßanalytischen Bestimmung des Benzidinüberschusses ein Verfahren gefunden, das innerhalb je 15 Minuten Ergebnisse liefert, die ein deutliches Bild von dem Fortschreiten der Kochung geben. Insbesondere setzt dies Verfahren den Betriebsführer in die Lage, den Zeitpunkt, von dem ab die Qualitätskochung beginnt, objektiv festzustellen.

Bei der Erprobung des Verfahrens in der Praxis wurde die Anschauung von Hägglund und anderen über den Verlauf der Kochung bei der Kochperiode, der Aufschlußperiode und der Qualitätskochung bestätigt. Ferner zeigten sich deutlich die den Praktikern wohlbekannten wesentlichen Unterschiede im Verhalten der Kochhölzer verschiedener Herkunft. —

Prof. E. Hägglund, Abo (Finnland): *„Untersuchungen über die Chemie des Sulfitzellstoffkochprozesses."* (Autoreferat.)

Um das Verhalten des Fichtenholzes bei dem Aufschluß desselben mit sauren Sulfiten zwecks Zellstoffgewinnung zu verstehen, ist die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung desselben Vorbedingung. Untersuchungen über diesen Gegenstand haben zu Ergebnissen geführt, die von denjenigen früherer Forscher, insbesondere bzgl. des Kohlenhydratanteils des Holzes, erheblich abweichen. So wurde u. a. festgestellt, daß der Gehalt des Fichtenholzes an reiner Cellulose nicht über 41,5% ausmacht. Starker Sulfitzellstoff enthält darüber hinaus Mannan, Xylan und Lävulan als schwer hydrolysierbare Hemicellulose, insgesamt in einer Menge von 6,3% des Holzes. Die leicht hydrolysierbare Hemicellulose beträgt 18% des Holzgewichtes, und darin sind außer den früher gefundenen Kohlenhydraten Glucan und Galacturonsäure vorhanden. Betreffend den Mechanismus des Sulfitkochprozesses wurde festgestellt, daß bei dem Ligninaufschluß die Sulfitkochsäure teils sulfonierend, teils hydrolytisch spaltend wirkt. Der erste Vorgang führt primär zur Bildung einer unlöslichen Lignosulfonsäure. Die Unlöslichkeit beruht auf der Bindung des Ligninmoleküls entweder an andere Ligninmoleküle oder an Hemicellulose bzw. Cellulose. Durch die hydrolytische Wirkung der Kochflüssigkeit werden die Lignosulfonsäurereste aus dem Verbande abgespalten, ein Vorgang, der sich ausschließlich nach der $H^{\cdot}$-ionenkonzentration und der Temperatur richtet. Durch diese Faktoren wird auch die Hydrolyse der Hemicellulose beeinflußt. Es ist nicht ohne erhebliche Verluste an Cellulose und Hemicellulose möglich, alles Lignin herauszulösen. Je weniger sauer die Sulfitkochsäure ist, um so größer wird die Zellstoffausbeute für denselben Ligningehalt gerechnet. Es ist deswegen zweckmäßig, den Sulfitgehalt der Kochsäure möglichst hoch zu halten. Die Qualität des Zellstoffs beruht auf der Acidität der Kochsäure am Ende der Kochung und der Dauer, bei welcher die Kochung bei dieser Acidität gehalten wird. Entsteht im Stoff freie feste Lignosulfonsäure, so tritt zunächst Mißfärbung, später Schwarzkochung, infolge Umlagerung dieser Säure in der festen Phase ein. In diesem Stadium geht die Festigkeit des Stoffes stark zurück. Die Fluorescenz und das Rotwerden der Sulfitzellstoffe beruht auf der festen Lignosulfonsäure derselben. —

Prof. Dr. C. G. Schwalbe, Eberswalde: *„Strömungen und Ziele der Faserstoff-Analyse."* (Autoreferat.)

Für den Fabrikbetrieb ist nur die Bestimmung des Trockengehaltes der Rohfaserstoffe, insbesondere des Holzes, von Bedeutung. Vom Trocken- oder Feuchtigkeitsgehalt ist die Raumerfüllung und damit die Strömung der Kocherlauge in den Kochgefäßen und die Diffusion (Drucktränkung) abhängig. Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes im warmen Luftstrom ist die beste und schnellste Methode. — Die Untersuchung der Rohfaserstoffe auf Harzfett hat wegen dessen ungleichmäßiger Verteilung nur bedingten Wert. Diejenige von Lignin, Holzgummi und Cellulose ist im allgemeinen nur von wissenschaftlichem Interesse. Bei der sogenannten Kocherkontrolle kommt die Anfärbung der gezogenen Faserprobe, allenfalls auch die Aufschlußgradbestimmung mit Hilfe von Kaliumpermanganat, weil sehr rasch durchführbar, in Betracht. Die den Kochern

entnommenen Zellstoffe werden zweckmäßig nicht nur mit der Kaliumpermanganatmethode in verschiedenen Ausführungsformen nach Johnsen, Roschier u. a., sondern auch mit den Chlormethoden, vorzugsweise derjenigen von Sieber, auf den Aufschlußgrad und damit die Bleichbarkeit geprüft. Die gebleichten Zellstoffe werden nach der Schwalbeschen Kupferzahlmethode oder deren Modifikationen, insbesondere denjenigen von Hägglund und von Braidy, auf Bleichschäden untersucht und durch optische Prüfung der Grad der erzielten Weiße zahlenmäßig festgelegt. Die chemische Untersuchung auf Gehalt an α-Cellulose, Holzgummi (Pentosan) und Lignin ist von besonderer Bedeutung, wenn die Zellstoffe zur chemischen Weiterverarbeitung bestimmt sind. Bei der Beurteilung der Brauchbarkeit für die Papierfabrikation treten die chemischen Prüfungsmethoden an Bedeutung zurück hinter den physikalischen und physikalisch-chemischen Methoden, insbesondere den Festigkeitsprüfungen. Aber auch für die zur Herstellung von Sprengstoffen, Celluloid, Kunstseide oder Lacken bestimmten Zellstoffe ist die Feststellung gewisser physikalisch-chemischer Eigenschaften von hoher Bedeutung, wie z. B. diejenige der Saugfähigkeit, Viscosität der Lösung usw. Für die von Schwalbe vor Jahren aufgestellten Zellstoff-Standards sind die notwendigen Prüfungsmethoden noch festzulegen, was zweckmäßig in den Arbeitskommissionen der technisch-wissenschaftlichen Vereinigungen des Zellstoff- und Papierfaches geschehen sollte. Eine gründliche Sichtung der viel zu großen Zahl von Untersuchungsmethoden ist dringend notwendig. Das Ziel dieser Bestrebungen muß sein, eine Zusammenstellung einiger weniger Prüfungsmethoden, welche die Zellstoffe sowohl in chemischer, physikalisch-chemischer, mechanischer und mikroskopischer Hinsicht charakterisieren. —

Dr.-Ing. von Lassberg, München: *„Neuerungen auf dem Gebiete der Kraft- und Wärmewirtschaft."* (Autoreferat.)

Bei Durchrechnung und Projektierung von Hochdruckanlagen zwischen 30 und 60 atü kommt man immer wieder zu dem Ergebnis, daß diese Anlagen relativ zu teuer sind und die hohen Kapitaldienstkosten den Nutzen aufzehren. Je kleiner die Anlage ist und je geringere tägliche Betriebszeit sie hat, desto schärfer tritt dieser Mißstand hervor.

In unserer Industrie haben wir meist kleine und mittlere Anlagen, die die Wirtschaftlichkeit des Hochdrucks herunterziehen, weil diese kleinen Anlagen im Verhältnis viel teurer sind als die großen. Andererseits haben wir die 24stündige Betriebszeit, die günstig auf die Verteilung der Kapitaldienstkosten wirkt. Diese 24stündige Betriebszeit macht oft Investierungen wirtschaftlich, die sich in Industrien mit 8- und 16stündiger Betriebszeit überhaupt nicht lohnen würden. Die Betriebszeit beeinflußt die Wirtschaftlichkeit der Hochdruckanlagen derart, daß neuerdings große Elektrizitätswerke schon wieder dazu übergehen, für die Spitzenkessel auf Drücke von 15 bis 20 Atm. zurückzugehen, um für diese Spitzenleistungen möglichst billige Anlagen zu schaffen.

Bei kleinen Hochdruckanlagen ist es bedeutend wirtschaftlicher, Kolbendampfmaschinen und nicht Turbinen zu verwenden; erstere bringen mehr als 30% höhere Leistungen aus der gleichen Dampfmenge heraus, weil bei den relativ sehr kleinen Dampfvolumen, was den hohen Drücken entspricht, die Spaltverluste in den ersten Reihen der Turbinenbeschaufelung sehr rasch anwachsen. Bis zu einem Druck von 20 atü sollte man bei stündlichen Dampfmengen unter 10 000 kg die Kolbenmaschine wählen, bei 35 bis 40 atü dürften 15 000 kg Dampf in der Stunde die untere Grenze für Turbinenbetrieb sein, zwischen 40 und 60 atü sollte man unter 20 000 kg Dampf in der Stunde, wenn es nicht aus Fabrikationsrücksichten, z. B. um ölfreien Dampf zu erhalten, unbedingt nötig ist, keine Turbine wählen.

Allgemein geht das Streben dahin, die Hochdruck- und Höchstdruckkessel bedeutend höher als bisher zu belasten, um die Anlagekapitalien zu senken. Diese Bestrebung ist sehr gesund, auch schon deshalb, weil die Kesselanlagen bei dem gegenwärtigen raschen Fortschritt im Kesselbau sehr rasch veralten. Die höhere Belastungsmöglichkeit der Kesselheizfläche ist besonders durch neuartige Rostkonstruktionen gefördert worden. Verschiedene Rostkonstruktionen, besonders der sogenannte Zonenrost, kamen in den letzten Monaten auf den Markt, die es erlauben, trotz der Feuerung von sehr minderwertiger Kohle sehr hohe Belastungen zu erzielen. Mit solchen Zonenrosten kann man Normalbelastungen von 60 kg/qm/Std. bei Kesseln von 30 bis 40 atü unbesorgt zulassen und zeitweise sogar bis auf 80 und 100 kg/qm/Std. hinaufgehen. Es liegen mir interessante Versuche vom Dampfkesselrevisionsverein Essen an einem Steinmüller-Wander-Zonenrost vor, die das bestätigen. Natürlich werden bei hohen Heizflächenbelastungen die Kessel kleiner und dadurch billiger.

Wenn man auch die Erfahrung gemacht, daß die nötigen Ausdampfflächen für derartige Belastungen viel kleiner gehalten werden können, als man bisher dachte, so daß man auf kleinere Oberkesseltrommeln kommt, so verbilligt dies den Kessel hinwiederum, weil ja gerade diese Trommeln das Teuerste am ganzen Kessel sind. Diese Verbesserungen der Rostkonstruktionen als Grundlage für die Leistungssteigerung der Kessel sind als wesentliche Erfolge der allerneuesten Zeit anzusprechen, insbesondere deshalb, weil diese hohen Leistungen auch bei minderwertigem, sehr feinkörnigem Brennmaterial zu erreichen sind. Dabei sind diese Rostarten sehr elastisch und regelfähig; man kann von einer Normalbelastung von etwa 50 bis 60 kg/qm/Std. in wenigen Minuten auf eine solche von 80 bis 90 kg/qm/Std. hinaufkommen.

Durch die rasche Anpassungsfähigkeit solcher Roste an Belastungsschwankungen durch die starke Steigerungsfähigkeit der Kesselleistung werden diese Rostkonstruktionen immer mehr zu ernsten Konkurrenten der Dampfspeicher. Wenn ich auch nicht behaupten will, daß die Ruths-Speicher verschwinden werden, denn in unserer Industrie mit dem rasch auftretenden Dampfbedarf, besonders zum Ankochen, wird der Ruths-Speicher meiner Ansicht nach immer seine Berechtigung behalten, so wird man in Zukunft doch durch solche Rostkonstruktionen den Speicher bedeutend kleiner und billiger halten können als bisher. Man braucht heute lange nicht mehr so sehr auf vollkommen ausgeglichene Kesselbelastung zu sehen, da man durch solche Roste die Möglichkeit hat, in wenigen Minuten den steigenden oder fallenden Dampfbedarf des Werkes zu befriedigen. Das Bestreben geht aber ferner noch dahin, diese Arbeit der Kesselregelung mehr und mehr dem Heizer abzunehmen. Der Dampfkessel muß nach und nach ganz ähnlich wie die Dampfmaschine sich selbst steuern. Man muß den Kessel automatisch regeln und ihn von der Unvollkommenheit der Menschenarbeit freimachen. Die Dampfmaschine erhält ihren Regelimpuls bei Leistungsregelung von der Änderung der Wellendrehzahl, bei Abdampfsteuerung von der Dampfdruckänderung in der Abdampfleitung. Die selbsttätige Kesselsteuerung erhält den Impuls von der Druckschwankung in der Hauptdampfleitung. Wenn der Dampfbedarf des Werkes steigt oder sinkt, tritt sofort in der Hauptdampfleitung hinter dem Kessel eine kleinste Druckschwankung auf, die als Impuls sofort auf die Regelorgane des Kessels übertragen wird und diese zum Eingreifen veranlaßt. Bei Bedienung durch den Heizer wird dieser den veränderten Dampfbedarf des Werkes erst an der Änderung der Manometerangabe merken. Das Manometer arbeitet aber viel träger und braucht viel mehr Zeit, bis es dem Heizer die Änderung zur Kenntnis bringt. Die automatischen Kesselregelungen dagegen sprechen schon auf Impuls an, die das Manometer überhaupt nicht registriert.

Wichtig sind die automatischen Kesselregelungen besonders bei Betrieb mit teuren Kohlen und mit stark schwankendem Dampfbedarf. Sie regeln die Luftzufuhr und den Kohlensäuregehalt so, daß der Kessel trotz der Schwankungen immer mit bestem Wirkungsgrad arbeitet, und das ist der finanzielle Nutzen dieser Einrichtungen. —

Dipl.-Ing. Hugo Lauber, Königsberg i. Pr.: *„Über Sulfitlaugenbereitung."* (Autoreferat.)

Vortr. geht von der Wahl des zu verwendenden Kieses aus und fordert, daß jedem größeren Abschluß die Ergebnisse eines praktischen Versuchs zugrunde gelegt werden sollen. Für die Wahl ist nicht der Preis für das Kilo Schwefel im Kies, sondern der Preis des Kilos Schwefel in der erzielten Turmlauge maßgebend. Er erläutert die Wichtigkeit der Zerkleinerung und möglichst gleichmäßigen Korngröße des Kieses und kommt dann zur Reinigung der Gase. Die an sich sehr wertvolle elektrische Gasreinigung büßt einen großen Teil ihrer Wirksamkeit dadurch ein, daß sie an falscher Stelle eingebaut wird. Die sogenannte Trockenreinigung des Gases muß der

Naßreinigung weichen, indem die elektrische Gasreinigung nicht, wie bisher, direkt hinter dem Ofen, sondern hinter Wäscher und Kühler eingebaut wird. Erst hierdurch gelingt es, die Gase praktisch absolut zu reinigen. Es werden dann noch die Vorzüge absolut reiner Gase und reiner Turmlauge erläutert, einige Daten über die Auswahl des geeigneten Kalksteinmaterials gegeben und dann eine Reihe apparativer Neuheiten aus den letzten Jahren beschrieben. Hierzu gehört der neunetagige Röstofen und insbesondere der nach langen Versuchen jetzt anscheinend mit gutem Erfolg arbeitende Drehrohrofen. Zum Schluß werden einige neuere Turmsysteme besprochen.

RUNDSCHAU

Mittels Holzkohlengas angetriebene Automobile. Nach den vielfachen Versuchen in Frankreich, die mit Gas aus Holzkohle als Antriebsmittel für Motorfahrzeuge angestellt werden, erwägt man jetzt auch in England ernsthaft diesen Gedanken. Das Forest Products Research Laboratory hat sich bereits mit verschiedenen Methoden der Herstellung von Holzkohle für diesen Zweck beschäftigt. Bisher wurden zwei Typen von französischen tragbaren Ofen und auch der gebräuchlichere Typ des Bienenstockofens geprüft. Mit der Fuel Research Station wurden Vereinbarungen getroffen zur Ausführung von Versuchen an Holzkohlen, die aus verschiedenen Holzarten hergestellt wurden, insbesondere auch um deren Wert zur Erzeugung von Gas zu ermitteln, (Science News Lett. 14, Nr. 379, 17.) (84)

Wirkung von Röntgenstrahlen auf Pflanzen. Auf der Jahresversammlung der amerikanischen Gesellschaft zur Beförderung der Wissenschaften zu Nashville ergab sich aus zwei Vorträgen, daß Pflanzen in ihrem Wachstum ebenso sehr durch Röntgenstrahlen beeinflußt werden wie dies bereits bei Tieren gefunden wurde. Durch Bestrahlung von Tabakpflanzen erhielt Prof. T. H. Goodspeed von der Universität Kalifornien neue Varietäten, die stärkeres Wachstum und mehr Blumen aufweisen als die Verwandten aus unbestrahlten Pflanzen. Prof. L. J. Stadler von der Universität Michigan führte ähnliche Experimente mit Mais und Gerste aus. Bei diesen wurden wie bei allen bisher der Röntgenbestrahlung unterworfenen Pflanzen und Tieren die vererbenden Einheiten oder Gene gewaltsam aus ihrer Lage entfernt und neu zusammengestellt, was völlig neue Formen lieferte. (Science 67, Nr. 1723, S. XII; Nr. 1724, S. 1640.) (21)

Tagungen englischer Gesellschaften in Deutschland. Das Institute of Metals in London wird seine diesjährige Jahresversammlung September 1929 in Düsseldorf abhalten. (8)

Anerkennung der österreichischen Doktortitel. Der preußische Unterrichtsminister hat generell bis auf weiteres für reichsdeutsche und österreichische Staatsangehörige die Genehmigung erteilt zur Führung folgender an den Universitäten in Wien, Graz und Innsbruck erworbener akademischer Grade: Dr. theol., Dr. jur., Dr. rer. pol. und Dr. phil. Der Einholung einer besonderen Genehmigung zur Führung dieser Grade in Preußen bedarf es also künftig nicht mehr. Auf den Dr. med. und sonstige österreichische Doktorgrade erstreckt sich diese Genehmigung nicht. (6)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Kommerzienrat R. Schering, Sohn des Gründers der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), jetzt Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, Besitzer der Firma „Scherings Grüne Apotheke" in Berlin, feierte am 6. Februar seinen 70. Geburtstag.

Fabrikbesitzer Hubaleck, Inhaber der Firma Hubaleck & Cie., G. m. b. H. (Kalkindustrie), Coblenz, feierte am 6. Februar seinen 70. Geburtstag.

Ernannt wurden: Die Lebensmittelchemiker Dr. Werner, Reutlingen, und Dr. Seitter, Ulm, zu Reg.-Räten beim Chemischen Untersuchungsamt Ulm.

Dr. B. Bleyer, o. Prof. der Chemie an der Landwirtschaftlichen Hochschule Weihenstephan, wurde als Nachfolger von Geh. Rat Prof. Dr. Th. Paul[1]) auf den Lehrstuhl für Pharmazie und angewandte Chemie der Universität München berufen.

[1]) Ztschr. angew. Chem. 41, 1151 [1928].

Prof. Dr. H. Bünger, Direktor des Instituts für Milcherzeugung an der Preußischen Versuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Kiel, ist in der philosophischen Fakultät der Universität Kiel als Priv.-Doz. für Tierzucht und Tierernährungslehre zugelassen worden.

Dr. O. Wilke, Fulda, vereid. Handelschemiker, wurde zum Leiter des vom Verbande der Hessen-Nassauischen Industrie in Fulda errichteten „Öffentlichen Warenprüfungsamtes für das Textilgewerbe" bestellt.

Gestorben sind: Prof. M. Bottler, Lehrer der Chemie an den bayerischen höheren Lehranstalten, im Alter von 82 Jahren in Würzburg. — Dr. W. Jeroch, Berlin, am 4. Februar im Alter von 48 Jahren. — R. Opificius, früher Besitzer einer chemischen Fabrik, im Alter von 64 Jahren in Frankfurt a. M. — Ing. J. Weyl, Direktor der Lurgi-Apparatebau-Ges. m. b. H., Frankfurt a. M., am 30. Januar. — Geh. Rat Prof. Dr. L. Wittmack, Botaniker an der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin, im Alter von 90 Jahren.

Ausland. Prof. L. Storch, Doz. für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag, feierte am 6. Februar seinen 70. Geburtstag und tritt in den dauernden Ruhestand.

Ernannt: Priv.-Doz. Dr. F. Chodat, zum a. o. Prof. für Botanik an der Universität Genf.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. Von Richter-Anschütz. Zwölfte Auflage. Erster Band: Aliphatische Verbindungen. Bearbeitet von Dr. Fritz Reindel, Priv.-Doz. in München. Leipzig 1928.
Brosch. 57,—, geb. 59,— RM.

Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen von Richter-Anschütz, die sich dem Umfang nach zwischen den großen Handbüchern und kürzeren Lehrbüchern der organischen Chemie hält, erfreut sich seit langem als Lehrbuch und Nachschlagewerk großer Beliebtheit. Es ist daher zu begrüßen, daß nach 19jähriger Unterbrechung eine Neuauflage möglich wurde, von welcher soeben der 882 Seiten starke erste Band, die aliphatischen Verbindungen umfassend, erschienen ist.

Die Einteilung des Stoffes ist die nämliche wie in den früheren Auflagen geblieben (Kohlenwasserstoffe, Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe, ein-, zwei-, drei-, vier-, fünf-, sechswertige Alkohole und ihre Oxydationsprodukte, Kohlenhydrate, Tier- und Pflanzenstoffe von teilweise bekannter Konstitution), doch haben die großen Fortschritte, welche in den beiden verflossenen Jahrzehnten auf dem Gebiet der aliphatischen Verbindungen erzielt worden sind, die Umarbeitung zahlreicher Kapitel notwendig gemacht; dies trifft besonders für die Kohlenhydrate, die Gärungsvorgänge, Proteine, Porphyrine, Gallensäuren und Sterine zu.

Im großen ganzen hat auch der neue „Anschütz-Richter" die Vorzüge seiner früheren Auflagen beibehalten. In leichtverständlicher und anschaulicher Weise werden die allgemeinen Eigenschaften und Besonderheiten der verschiedenen Verbindungsklassen geschildert und daran anschließend die einzelnen Verbindungen ausführlich besprochen. Auch die Literatur ist vielfach bis in die neueste Zeit berücksichtigt. Allerdings bleiben in dieser Beziehung gewisse Wünsche offen, von denen einige erwähnt werden mögen.

So vermisse ich z. B. beim Acrolein (Seite 277), das als leicht polymerisierende Verbindung geschildert ist, den für die Charakterisierung des Produktes wichtigen Hinweis, daß es leicht stabilisiert werden kann (Moureu) und darum Handelsprodukt wurde. Die monomolekulare Aldehydammoniakformel (S. 273) sollte zugunsten der trimolekularen (Bull. Soc. chim. France (3) **19**, 15; **21**, 58; Ann. Chim. (7) **16**, 106; Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 875) aufgegeben werden. Daß β-Lecithine in der Natur nicht vorkommen (S. 650) trifft nicht zu (Bull. Soc. chim. France (4) **11**, 805 [1912]; Ann. Chim. (9) **6**, 96 [1916]; Helv. chim. Acta **9**, 1 [1926]). Dementsprechend kennt man auch zwei strukturisomere Glycerinphosphorsäuren (S. 647, l. c.). Isolichenin, welches in seinen Abbaureaktionen vollkommen der Stärkesubstanz gleichen soll (S. 806), liefert bei der Hydrolyse nicht unbedeutende Mengen Mannose (Ztschr.

physiol. Chem. **141**, 311 [1924]). Über den bakteriellen Abbau der Cellulose wird gesagt, daß bisher Enzyme, die Cellulose hydrolysieren (Cellulasen) nur bei Bakterien vorgefunden wurden (S. 808). Hier ist die neuere Literatur über den enzymatischen Abbau von Cellulose durch Cellulasen aus Invertebraten übersehen worden (Compt. rend. Soc. Biologie **63**, 515 [1907]; Ergänz.-Bd. Kolloid-Ztschr. **36**, 91; Helv. chim. Acta 8, 245, 797; **9**, 893; **10**, 430; Ztschr. physiol. Chem. **173**, 188). — Bei der Besprechung der Konfigurationsformeln der Zucker wurden im vorliegenden Werk noch die alten, von E. Fischer eingeführten Bezeichnungen beibehalten, nach denen die natürliche Xylose l-Xylose und die mit ihr konfigurativ zusammenhängenden Threose und Gulose l-Zucker genannt werden. Auf S. 778 wird zwar auf die neuere Formulierung von Wohl und Freudenberg (Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 309) verwiesen, nach welcher die genannten Zucker die stereochemisch richtigere Bezeichnung d-Xylose, d-Threose und d-Gulose erhalten haben; da aber nirgends eine Erklärung dafür zu finden ist, warum diese S. 778 gegebenen Formulierungen gerade entgegengesetzt den auf S. 721, 775 und 777 stehenden Formeln sind, wird der Uneingeweihte Mühe haben, sich hier zurechtzufinden. S. 778 heißt es bezüglich der Konfigurationsformeln der Zucker weiter: „Man schreibt . . . die Carbonylgruppe stets rechts (bei wagrechter) oder oben (bei senkrechter) Schreibweise und bezeichnet die Konfiguration HC—OH bzw. —C(H)(OH)— an dem der Cabonylgruppe benachbarten C-Atom als d". In Wirklichkeit ist nicht die Konfiguration HC—OH des der Carbonylgruppe benachbarten, sondern des der Carbonylgruppe entferntesten C-Atoms für die Bezeichnung als d- bzw. l-Form maßgebend; auch findet man entgegen dem obigen Postulat, z. B. auf S. 721 des Werkes, die Carbonylgruppen der Erythrose- und Threoseformeln nicht rechts, sondern links usw.

Trotz solchen Unstimmigkeiten, die sich ja wohl in keinem größeren Werk ganz vermeiden lassen, wird auch die neueste Auflage des Richter-Anschützschen Lehrbuches vorgeschritteneren Studierenden und selbständig Arbeitenden ein wertvoller und anregender Berater sein, dem eine weite Verbreitung zu wünschen ist. *P. Karrer.* [BB. 307.]

R. Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie in 4 Bänden. Herausgegeben von F. Auerbach und J. Koppel. IV. Bd., 3. Abteilung. Erster Teil: Edelgase, von Eugen Rabinowitsch. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1928. Geb. 48,— RM.

Der Berichterstatter nahm dieses Buch zweifelnden Gemütes in die Hand: Sollte es aus anderen Gründen als aus dem grundsätzlichen Streben nach Vollständigkeit nötig sein, wiederum die Edelgase zu bearbeiten, nachdem vor nicht langer Zeit im Ostwaldschen Handbuche und vor kurzem im Gmelin eine Darstellung dieses Kapitels erschienen war? Wäre es nicht sehr viel wünschenswerter, den großen Wurf zu einer Chemie des Eisens zu wagen? Indessen, diesen Einwand zerstreute sofort das vom März 1928 datierte Vorwort des Herausgebers, in dem gemeldet wird, wesentliche Teile des Manuskripts „Eisen" seien fertiggestellt, „so daß schon in einigen Monaten mit der Drucklegung begonnen werden kann". Quod felix faustumque sit!

Das zweite Bedenken war: Was läßt sich über die Edelgase nach Inhalt und Form Neues bringen? Zwar hatte der Berichterstatter bei der Anzeige der Gmelinschen „Edelgase"[1]) den schüchternen Ergänzungsvorschlag gemacht, man könne vielleicht hier, wo über die Beziehungen der Elemente zueinander und zu den Nachbarelementen eine so besonders eindringliche Erfahrung vorliegt, einen Versuch machen, etwa unter der Überschrift „Edelgase und periodisches System" allgemeine Beziehungen und Gesetzmäßigkeiten in einer vergleichenden Betrachtung herauszuarbeiten. Nun steht freilich der Charakter des Gmelinschen Handbuches dem eines unpersönlichen Tabellenwerkes vielleicht ebenso nahe wie der Abegg einem individuellen Lehrbuche. Also war hier der Platz, und man muß nun bekennen, daß der Verfasser des Edelgas-Bandes im Abegg in einer ungemein glücklichen Weise das weit übertroffen hat, was der Referent damals zu hoffen wünschte. Weil die „Chemie" der Edelgase hinter ihrer „Physik" zurücksteht, war es möglich, die sich bietende Gelegenheit auszunutzen, um als Grundlage der Systematik die Atomphysik zu machen. Es wird nicht nach Elementen eingeteilt, sondern nach den Eigenschaften, nach den Erscheinungsarten und nach den Fragestellungen. Zwar war man, um hoffnungslose Wiederholungen zu vermeiden, so schon bei der Disponierung im Gmelin bei den Abschnitten: Geschichtliches, Vorkommen, Reaktionen, Nachweis und Verwendung verfahren. Aber hier geschieht es grundsätzlich und mit vollem Glück. So umfaßt das erste Kapitel: Vorkommen, Darstellung, Nachweis und Anwendung (den Abschnitt: Anwendungen der Edelgase in der Elektrotechnik hat F. Schröter verfaßt). Das zweite Kapitel: Kerneigenschaften, also Isotopie, Kernbau und Kernumwandlung. Das dritte Kapitel: atomare Eigenschaften, worunter die spektralen Eigenschaften der Edelgase, die chemischen, soweit sie nicht „molekularer" Art sind, ihr Verhalten im elektrischen und magnetischen Feld, gegenüber Lichtwellen, Korpuskularstrahlen und elektrischen Entladungen zu verstehen sind. Das letzte Kapitel betrifft die molekularen Eigenschaften der Edelgase, also Molekulargewicht, gaskinetisches Verhalten, Zustandseigenschaften der Gase, Flüssigkeiten und Kristalle; Koexistenz der Aggregatzustände und die „Reaktionen auf Grund van der Waalsscher Kräfte", d. h. Hydratbildung, Löslichkeit und Adsorption. Eine solche Art der Abhandlung wäre in anderen Elementgruppen schwerlich durchführbar, aber hier leuchtet die Zweckmäßigkeit ohne weiteres ein. Der Verfasser äußert sich einleitend: „Bei der weitgehenden Berücksichtigung der physikalischen Vorgänge schien es in einem Werke, das sich in erster Linie an die Chemiker wendet, zweckmäßig, die behandelten physikalischen Größen kurz zu definieren. Das war besonders in dem Abschnitt über die Spektren erforderlich." Aber was wir wirklich finden, ist viel mehr als „Definition"; es handelt sich eigentlich um einen Weg durch die gesamte Atomphysik an dem Beispiele der Edelgase, und insbesondere die ausführlichen Darstellungen im Spektralkapitel dürfen als eine dem Chemiker hochwillkommene Gabe dankbar begrüßt werden. In Summa haben wir also einen Band vor uns, der eine originale Verknüpfung neuester physikalischer Erkenntnisse und Verfahren mit der Chemie bringt und somit ganz sicherlich dem Grundgedanken Abeggs aufs beste gerecht wird. *W. Biltz.* [BB. 133.]

[1]) Ztschr. angew. Chem. **39**, 922 [1926].

Lehrbuch der Chemie und Mineralogie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Von Otto Gall. 2. Teil. Oberstufe. Mit 185 Abbildungen, 5 Bildern im Text und einem Bilderanhang. Unter Mitwirkung von O. Reuber. VIII und 388 Seiten. Moritz Diesterberg, Frankfurt a. M. 1928 Geb. 6,40 RM.

Lehrbuch der Chemie. (Ausgabe für höhere Lehranstalten mit verkürztem durchgehenden Unterricht.) Von A. Lipp. Bearbeitet von J. Reitinger. Mit 136 Abbildungen und einer farbigen Nahrungsmitteltafel. 148 S. B. G. Teubner, Leipzig-Berlin 1928. Kart. 3,— M.

Dem in dieser Zeitschrift von A. Stock vielfach vertretenen Standpunkt, daß ein Schullehrbuch der Chemie nicht ein Auszug einer akademischen Vorlesung sein darf, daß es neben praktischem Wissen auch chemisches Denken übermitteln soll, wird in den beiden genannten Werken durchaus Rechnung getragen. Beide knüpfen ihre Betrachtungen an Anschauung und Versuch an, bringen keine nur für den Chemiker bedeutungsvollen Tatsachen, dafür aber eine Deutung der chemischen Erscheinungen des täglichen Lebens und lassen die Stellung der chemischen Technik in der Volkswirtschaft erkennen. Beide sind mit guten Abbildungen, graphischen Darstellungen usw. reichlich versehen. Während der Lipp-Reitinger, seinem Zweck entsprechend, nur ein engumgrenztes Stoffgebiet behandelt, ist das Gallsche Lehrbuch so reichhaltig, daß der Lehrer eine Auswahl der zu behandelnden Gegenstände treffen muß. Es enthält überdies auch einen ziemlich umfangreichen mineralogisch-petrographisch-geologischen Teil, der von O. Reuber verfaßt ist. Die Ausstattung beider Werke ist ausgezeichnet. *I. Koppel.* [BB. 73.]

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von Karl A. Hofmann. Sechste Auflage. XXV und 784 Seiten mit 100 Abbildungen und 7 farbigen Spektraltafeln. Verlag F. Vieweg u. Sohn, A.-G., Braunschweig. Geh. 17,50, geb. 20,— RM.

K. A. Hofmanns Lehrbuch der anorganischen Chemie liegt nunmehr in sechster Auflage vor. Seit dem Erscheinen der fünften sind vier Jahre verflossen, in denen die anorganische Chemie durch zahlreiche wertvolle Forschungen bereichert worden ist. Soweit sie gesichert erscheinen, hat sie der Verfasser sorgfältig berücksichtigt. Das neu hinzugefügte, sehr willkommene Kapitel über metallorganische Verbindungen ist von E. Krause bearbeitet worden, dem wir auf diesem Grenzgebiet ausgezeichnete Experimentalarbeiten verdanken.

Wenn der Verfasser am Schluß seines Vorwortes die Hoffnung ausspricht, daß die alten Freunde dieses Lehrbuches auch von der neuen Auflage befriedigt sein werden, so darf ohne Übertreibung gesagt werden, daß alle deutschen Chemiker die Neuauflage des von ihnen seit langem hochgeschätzten Buches mit Freude und Anerkennung begrüßen. Denn es ist — nehmt alles nur in allem — heute das beste Lehrbuch der anorganischen Chemie in deutscher Sprache. *Sieverts.* [BB. 254.]

Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. Von Heinrich Biltz. 15.—17. Auflage. Verlag de Gruyter. Berlin und Leipzig. 1928. Geb. 4,80 RM.

Ein Eingehen auf den Inhalt dieses altbekannten und bewährten Laboratoriumsbuches erübrigt sich. Vielleicht ist es aber bei dem Fehlen eines neuen Vorworts nicht unnötig zu betonen, daß das Buch seit der letzten Auflage nicht unverändert geblieben ist, sondern daß, wie eine Durchsicht zeigt. die wichtigsten der neuen analytisch-chemischen Ergebnisse an geeigneten Stellen in den Text hineingearbeitet sind. Das Werk steht völlig auf der Höhe des heutigen chemischen Unterrichts, ohne seine alten Vorzüge eingebüßt zu haben. *Paneth.* [BB. 359.]

Stereoscopic Photographs of Crystal Models, edited by Sir William and Prof. W. L. Bragg, vertrieben durch Adam Hilger, Ltd., London N. W. 1, 24, Rochester Place. 1928. Preis inkl. Porto £ 2,1,0.

Für denjenigen, der sich nicht andauernd mit Kristallstrukturuntersuchungen befaßt, ist es oft sehr schwer, sich eine Vorstellung zu machen, wie nach den röntgenographischen Untersuchungen eine feste Verbindung im Kristallgitter aussieht. Auch für die meisten Röntgenographen bildet die räumliche Vorstellung einer bestimmten Kristallstruktur nur auf Grund von Koordinatenangaben, wie sie etwa im Ewaldschen Strukturbericht in der Zeitschrift für Kristallographie zu finden sind, eine sehr schwere Aufgabe. Man muß erst zum abstrakten Sehen einer räumlichen Kristallstruktur erzogen werden. Infolgedessen hat schon seinerzeit P. v. Groth seinem Lehrbuch stereoskopische Tafeln der damals bekannten Kristallstrukturen durch Prof. Steinmetz beifügen lassen. Später wurden von v. Laue, Mises u. v. Simson solche Tafeln veröffentlicht. Keines dieser Werke besitzt die außerordentliche Anschaulichkeit vorliegender, von den beiden Meistern der röntgenographischen Strukturforschung herausgegebenen Stereoskopbilder. Die Bilder zeigen alles für den Röntgenographen Wichtige auf den ersten Blick. Ihre hervorragend saubere Ausführung und die verblüffende Einfachheit der den Bildern zugrunde liegenden Modelle müssen jedem Laien eine gute Vorstellung von den schwierigsten Strukturen geben, die zurzeit röntgenographisch untersucht worden sind. Der mit diesem Forschungszweig näher Vertraute würdigt die geniale Intuition, die diese beiden Forscher zu ihren erfolgreichen Einblicken in die verwickeltsten Strukturen geführt hat, sind doch unter den Bildern Abbildungen von der Struktur der Weinsäure, der Spinelle, des Barytes, des Chrysoberylles und des Berylles. Und immer wieder sehen wir an diesen Strukturen die gleichen, von diesen Röntgenographen kühn erschlossenen, einfachen Anordnungsprinzipien, und immer wieder ist die Darstellung von einer überzeugenden Eindringlichkeit und Klarheit, so daß man das Wesentliche an diesen Gebilden nicht wieder vergißt. Die grundlegenden Strukturen sind alle nach zwei wichtigen Prinzipien dargestellt: einmal ist eine Darstellung gewählt, bei der man die Anordnung der Atomschwerpunkte im Gitterbau deutlich erkennen kann, das andere Mal wird gezeigt, wie die einzelnen Wirkungsbereiche der Atome ineinander gepackt sind. Wer diese Stereoskopbilder besitzt, hat die schönste und einfachste Einführung in die modernen Anschauungen vom Aufbau fester Verbindungen. Für ihn fällt die eingangs erwähnte Schwierigkeit fort, daß man sich gewissermaßen durch ein inneres Sehen hineinversetzen muß in die Art und Weise, wie die einzelnen Atome sich im Gitter gegenseitig umgeben. Die beiden Herausgeber haben durch ihr Bilderwerk auch für den Chemiker die Möglichkeit geschaffen, mühelos die Ergebnisse der Strukturforschung zu verstehen. Den Bildern liegt eine kurze, aber ausgezeichnete Beschreibung bei. Außerdem ist die Bildersammlung mit dem erforderlichen Stereoskop ausgerüstet. *E. Herlinger.* [BB. 89.]

Kurze, gemeinfaßliche Darstellung der Lehre von den Metallen und ihren Legierungen, unter besonderer Berücksichtigung der Metallmikroskopie. Von E. Heyn † und O. Bauer. Dritte, neubearbeitete Auflage von Prof. Dr.-Ing. e. h. O. Bauer, Direktor im Staatl. Materialprüfungsamt, stellvertretender Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Metallforschung. 2 Bände. Sammlung Göschen Nr. 432 und 433 (1926). Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig.

Band I: Die Technik der Metallographie und die Metallographie der einheitlichen Stoffe. Mit 76 Abbildungen im Text und 8 Lichtbildern auf 4 Tafeln, 128 Seiten. Geb. 1,50 M.

Band II: Die Metallographie zusammengesetzter Stoffe, insbesondere Eisen und Kohlenstoff. Mit 42 Abbildungen im Text und 32 Lichtbildern auf 16 Tafeln, 128 Seiten. Geb. 1,50 M.

Die Neubearbeitung des vorzüglichen Werkchens, das in seiner ersten Auflage im Jahre 1909 und in seiner zweiten 1921 erschien, ist insofern zu begrüßen, als darin den in den letzten Jahren zu verzeichnenden beachtenswerten Fortschritten in der Metallographie Rechnung getragen worden ist. In klarer und allgemeinverständlicher Darstellung wird der Leser in die theoretischen Grundlagen und in die Arbeitsweisen der Metallographie eingeführt, und trotz der knappen und gedrängten Wiedergabe des umfangreichen Stoffes erhält er einen umfassenden Überblick über das gesamte Arbeitsgebiet.

Der erste Teil gibt vor allem eine ausführliche Anleitung zur Vorbereitung der Schliffe, zum Gebrauch des Mikroskops und zur photographischen Aufnahme der mikroskopischen Bilder. Die dazu erforderlichen Hilfsmittel werden eingehend beschrieben. Weitere Abschnitte befassen sich mit der Wärmebehandlung der metallischen Werkstoffe und der dazu nötigen Hilfsmittel sowie mit praktischen Beispielen der Gefügeuntersuchung.

Der zweite Teil behandelt die Zustandsänderungen der einheitlichen Stoffe sowie der Zwei- und Dreistoffsysteme. Besonders eingehend sind die Ausführungen über das System Eisen-Kohlenstoff und die wichtigsten technischen Eisenlegierungen. Der letzte Abschnitt bringt Beispiele aus der metallographischen Praxis.

Das Werkchen leistet als Einführung in die Metallographie wertvolle Dienste und kann daher nur bestens empfohlen werden. *Bardenheuer.* [BB. 236.]

Hans Przibram. Die anorganischen Grenzgebiete der Biologie (insbesondere der Kristallvergleich). 240 S. Mit 65 Abbild. Sammlung Borntraeger Bd. 10. 1926. Geb. M. 7,50.

Verfasser hebt eindringlich mit vollem Recht die hohe Wichtigkeit der Grenzgebiete zwischen den einzelnen Wissenschaften für die Gesamtauffassung eines Weltbildes heraus. Sicherlich ist eins der wichtigsten Grenzgebiete das zwischen Biologie, der Lehre vom Organischen, und der Wissenschaft des Anorganischen oder, im üblichen Ausdruck, der lebenden und toten Materie. In der Hinsicht werden in dem inhaltreichen Werk Morphologie, physikalische und stereochemische Umstände der einen und anderen Seite miteinander eingehend verglichen. Im Gestaltlichen sind insbesondere gewürdigt Dispersität, Aggregation und Grundform als Zustandsmomente, ferner „Generation", Wachstum und Veränderung; in physikalischer Hinsicht kommen in Betracht energetische Statik, Dynamik und Kinetik und schließlich als Abschnitte der Stereochemie der Feinbau, die Kraftarten und die mechanischen sowie chemischen Transformationen. Eine Fülle von

Gedankengänge bringt den Verfasser zu allgemein bedeutsamen Schlußfolgerungen. Nach ihm führt unverkennbar eine Brücke von der leblosen Welt zur lebendigen; ihre Hauptpfeiler bieten sich in der Kristallogenese und Stereochemie dar. Die vitalistischen Vorstellungen, auch die von Driesch, sind abzulehnen. Ersichtlich sind es also grundlegend wichtige Probleme, die vom Verfasser sowohl vom biologischen als auch vom anorganischen, insbesondere kristallographischen Standpunkt durchdacht werden. Daß sich nicht nur Zustimmung, sondern auch mancherlei Gegenansichten in dem sich voraussichtlich dem Werke zuwendenden großen Leserkreise erheben werden, ist selbstverständlich. Sicherlich verdienen die Darlegungen des Verfassers besonders eingehende Beachtung. So sei das handliche, gut ausgestattete Buch bestens empfohlen. *F. Rinne.* [BB. 289.]

Die chemischen und physikalischen Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches, 6. Auflage. Von Dr. J. Herzog, Direktor in der Handelsgesellschaft Deutscher Apotheker, Berlin, und A. Hanner, Regierungsrat im Reichsgesundheitsamt, Berlin. Dritte, völlig umgearbeitete und vermehrte Auflage, mit 10 Textabbildungen. Verlag Julius Springer, Berlin 1928. 29,50 RM.

Das Buch will ein Ratgeber bei der chemischen und physikalischen Prüfung der Arzneimittel sein. In erster Linie ist es für den praktischen Apotheker bestimmt, dann aber auch als Hilfsmittel beim Unterricht und zum Gebrauch in den einschlägigen Fabriklaboratorien. Diesem Zweck wird das Buch voll und ganz gerecht. Im „allgemeinen Teil", der reichlich hundert Seiten umfaßt, werden die vom Arzneibuch benutzten analytischen Methoden im Zusammenhang besprochen, ihre wissenschaftlichen Grundlagen klargestellt und gegebenenfalls die Grenzen der Leistungsfähigkeit dargetan. In dem etwa 450 Seiten umfassenden speziellen Teil werden die pharmazeutischen Präparate einzeln aufgeführt, und bei jedem wird die Methodik der Prüfung und Wertbestimmung erörtert. Das Buch ist eine sehr gründliche Arbeit, es berücksichtigt die ganze, ziemlich zerstreute Originalliteratur. Auch die Kritik, die an den Prüfungsverfahren des Arzneibuches bald nach dessen Erscheinen einsetzte, ist bis auf die jüngste Zeit verständnisvoll verwertet. Allen, die mit der Beurteilung von Arzneimitteln und pharmazeutischen Präparaten sich zu befassen haben, wird das Werk von großem Nutzen sein können. *C. Mannich.* [BB. 302.]

Agrikulturchemie und Landwirtschaft. Von Prof. D. S. Goy. Denkschrift anläßlich des 50jährigen Bestehens der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Königsberg i. Pr. Ostpreußische Verlagsanstalt A.-G., Königsberg i. Pr. 1925. 2,— RM.

Die Schrift enthält einige beachtenswerte Aufsätze, von denen besonders die über Erntesteigerung und Volksernährung sowie über die Erkennung der Düngerbedürftigkeit der Böden und über den derzeitigen Stand der Kalk- und Bodensäurefragen an dieser Stelle hervorgehoben werden mögen. In dem ersten Aufsatz wird an Hand von Zahlen die große Bedeutung der künstlichen Düngemittel für die Höhe der Ernten dargelegt. Der zweite Aufsatz gibt einen Überblick über die wichtigsten Methoden, die uns heute zur Verfügung stehen, um das Düngungsbedürfnis der Böden kennenzulernen; und der dritte zeigt die Gefahr, die den deutschen Böden durch die teilweise bereits eingetretene Bodenacidität droht, und die Mittel, ihr zu begegnen. *O. Lemmermann.* [BB. 328.]

Die Milchversorgung der deutschen Städte. Bearbeitet auf Grund einer Rundfrage des deutschen Städtetages vom Dezember 1926, von Dr. Emil Hoffmann, Stadtverwaltungsdirektor in Mannheim. (Aus der Schriftenreihe des deutschen Städtetages, Heft 3.) Selbstverlag des deutschen Städtetages, Berlin. 3,— RM.

In anschaulicher Weise gibt das Büchlein eine Übersicht über den Stand der Milchversorgung der deutschen Städte, unter zweckmäßiger Gegenüberstellung der Jahre 1926 und 1913. Aus der Fülle der interessanten Feststellungen seien folgende herausgehoben: Die Einfuhr ist im Jahre 1926 gegenüber der vom Jahre 1913 im Durchschnitt um 8,21% gesunken, auf den Kopf der Bevölkerung berechnet. Je größer die Stadt, um so mehr Milch wird durch Nicht-Landwirte, um so mehr Milch wird ferner durch die Eisenbahn eingeführt. Der Tagesverbrauch betrug im Jahre 1913 0,28, im Jahre 1926 0,26 Liter. In 87 Städten waren im ganzen 73% der Trink-Milch der Pasteurisation unterworfen.

Die Ausführungen über die neu eingerichteten Milchhöfe und über die Verkaufsregelung zwischen Erzeuger und Verbraucher geben ein deutliches Bild von der Bedeutung, welche die Milchwirtschaft im Wirtschaftsleben eingenommen hat, und eine geeignete Milchversorgung für die Volksgesundheit darstellt. Die Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt den mit der Milchversorgung der deutschen Städte betrauten Stellen auch den Weg zu einer befriedigenden Lösung des Problems der Milchkontrolle. *Wollersheim.* [BB. 81.]

Fundamentals of Dairy Science of Lore A. Rogers. American Chemical Society, Monograph Series, Book Department. 543 S. The Chemical Catalog Company, New York 1928. 5,50 Dollar.

Als 41. Band der von der amerikanischen chemischen Gesellschaft herausgegebenen wissenschaftlichen und technischen Monographien ist soeben das vorliegende Werk von A. Rogers: „Grundzüge der Milchwirtschaft" erschienen. Das Buch ist in erster Linie für Studierende der Milchwirtschaft geschrieben. Jedoch ist es auch darüber hinaus für jeden Interessenten wertvoll. Der Inhalt gliedert sich in vier Abschnitte mit 15 Kapiteln:

I. Zusammensetzung der Milch und Milchprodukte. (Eiweißstoffe, Milchfett, Farbstoffe, Milchzucker.) — II. Die physikalische Chemie der Milch und Milchprodukte. — III. Bakteriologie der Milch und Milchprodukte. (Ursprung und Verteilung der in der Milch vorkommenden Bakterien. Formveränderungen und Wachstum der Bakterien in der Milch. Einfluß von physikalischen und chemischen Faktoren auf das Wachstum. Hefen und Schimmel.) — IV. Der Nährwert von Milch und Milchprodukten. Physiologie der Milchsekretion. In diesem Teil ist besonders auf die Bedeutung des Colostrums hingewiesen. Auch ist den verschiedenen Vitaminen hinreichend Beachtung geschenkt. — Erwähnenswert ist noch, daß auch die Pasteurisierung der Milch und die durch Milchgenuß übertragbaren Krankheiten behandelt werden. Am Schluß jedes Kapitels bringt der Verf. eine Literaturübersicht, in der auch eine große Anzahl außerenglischer Arbeiten berücksichtigt worden ist. Leider sind eine Anzahl deutscher Handbücher vergessen ebenso wie eine Reihe anderer nennenswerter deutscher Arbeiten. Immerhin ist das Buch geeignet, dem Leser einen wertvollen Überblick über das Gebiet der so vielseitigen Milchwissenschaft zu geben. *Seelemann.* [BB. 101.]

Die Handelsfuttermittel. Handbuch für wissenschaftliche Anstalten, vereidigte Handelschemiker, landwirtschaftliche Behörden, Landwirtschaftsschulen, landwirtschaftliche Genossenschaften, praktische Landwirte, Futtermittelhändler und -fabrikanten. Von Prof. Dr. Max Kling, Direktor der Landwirtschaftl. Kreisversuchsstation Speyer a. Rh. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart. In Leinen geb. 26,— M.

Der durch sein in den Kriegsjahren erschienenes kleines Buch über die Kriegsfuttermittel rühmlichst bekannte Verf. hat nunmehr ein neues, zusammenfassendes Werk über die gegenwärtig in Deutschland üblichen Handelsfuttermittel verfaßt. Nachdem seit vielen Jahren kein einschlägiges Werk über dieses Gebiet erschienen ist und das ältere Sammelwerk des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen über die Handelsfuttermittel nicht mehr ganz den neuzeitlichen Ansprüchen gerecht werden kann, ist der Entschluß des Verf. in jeder Weise zu begrüßen. Die zahlreichen, gegenwärtig bekannten Futtermittel sind in kurzer, übersichtlicher Weise und, wie es scheint, mit größter Vollständigkeit abgehandelt worden, so daß das Buch als Nachschlagewerk außerordentlich brauchbar erscheint; es ermöglicht in Form eines Lexikons jedem eine schnelle und ausreichende Orientierung. Da in einer kurzen Einleitung die wichtigsten Daten über die Definition, die chemische Zusammensetzung, die Bewertung der Futtermittel und auch die gesetzlichen Vorschriften, insbesondere das neue Futtermittelgesetz, dargestellt sind, bietet es weiter die Möglichkeit, sich über alle einschlägigen Fragen zu unterrichten, zumal die gesetzlichen Verordnungen als Anhang in ihrer Originalfassung beigegeben sind. Das Buch wird allen, die sich in irgendeiner Weise mit Futtermitteln zu beschäftigen haben, sehr willkommen sein und ist deshalb zur Anschaffung warm zu empfehlen. *Scheunert.* [BB. 126.]

Casein and its Industrial Applications. Von Edwin Sutermeister. Book Department, The Chemical catalog Company. New York 1927. 296 Seiten. 5,— Dollar.

Das Werk, herausgegeben von der amerikanischen chemischen Gesellschaft, stellt eine Monographie über das Casein und seine industrielle Verwertung dar. Die einzelnen Kapitel sind von zum Teil sehr bekannten Spezialisten verfaßt. Aus dem sehr reichhaltigen Inhalt sei folgendes berichtet: Organische Chemie des Caseins, Physikalische Chemie des Caseins, Technische Gewinnung, Caseinfarben, Casein in der Papierfabrikation, Plastische Massen aus Casein, Caseinleime, Casein in der Medizin, Casein in Nahrungsmitteln, verschiedene andere technische Verwendungen, Lagerung und Handel, Analyse und Wertprüfung des Caseins. Die Darstellung des Stoffes ist überall sehr sachlich und berücksichtigt den neuesten Stand von Wissenschaft und Technik. Die einschlägige Literatur ist sehr vollkommen verzeichnet. Die Ausstattung des Buches ist eine vorzügliche. Interessenten werden sicher viel Wissenswertes in dieser Monographie finden. *Lüers.* [BB. 82.]

Motalin-Handbuch. I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen (ohne Jahreszahl).

Das von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh. herausgegebene Motalin-Handbuch unterscheidet sich vorteilhaft von Schriften ähnlichen Inhalts durch seinen streng wissenschaftlichen Charakter. Für jeden, welcher sich mit Benzinmotoren beschäftigt, bildet das Motalin-Handbuch eine Quelle eingehender Belehrung. Es wird das Motorklopfen und seine Beseitigung dargelegt und dann eingehend auf die Rolle des Motalins, der Lösung von Eisencarbonyl in Benzin verwiesen; weiterhin wird berichtet über Besonderheiten des Motalinbetriebes und über Anstände, welche fälschlich dem Motalin zugeschrieben werden. Auf den noch nicht völlig aufgeklärten Mechanismus der „Chemischen Bremsen" wird nicht eingegangen. Ohne Frage leistet das Motalin bezüglich der Erhöhung des Kompressionsverhältnisses bei dem Betriebe von Motoren mit Benzin ausgezeichnete Dienste.

Im zweiten Teil des Motalin-Handbuches wird sachgemäß über das Erdöl, über die Herstellung des Benzins und die wichtigsten Eigenschaften flüssiger Kraftstoffe berichtet. Für den Kraftfahrer sind verschiedene Angaben, die sich in einem Anhang befinden, von Interesse. Das Motalin-Handbuch kann infolge seines ausgezeichneten Inhaltes angelegentlichst empfohlen werden. *K. Berl.* [BB. 166.]

Svante Arrhenius, Erde und Weltall. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, 1926. Geb. 12,— RM.

Die vorliegende kleine Schrift kann als eine Einführung in die Astrophysik bezeichnet werden und wird, da über diesen Gegenstand in der deutschen Literatur viel weniger Werke vorliegen als in der angelsächsischen, gewiß von vielen mit Freude und Nutzen studiert werden. Der Inhalt deckt sich nur zum kleinen Teil mit dem des berühmten Buches von Arrhenius „Das Werden der Welten"; an anderen Stellen berührt er sich mit Kapiteln seines Werkes über den „Lebenslauf der Planeten", und es war auch, wie der Autor im Vorwort betont, seine Absicht, den wesentlichen Inhalt dieser beiden Bücher in einem neuen einheitlich zusammenzufassen. Die außerordentlich weiten Interessen des Autors, die sich bekanntlich neben und vor der Astronomie auf die verschiedensten Zweige der Physik, Chemie und Biologie erstreckten, drücken auch dieser Schrift ihren Stempel auf; und zwar nicht nur dort, wo der Autor seine eigenen Ansichten entwickelt, sondern auch in der charakteristischen Auswahl jener Fragen, die er für wichtig genug hält, um seinen Lesern aus fremden Werken darüber zu referieren. Wohl in keinem astrophysikalischen Buch so geringen Umfangs wird z. B. der Einfluß des Wasserdampfes und der Kohlensäure auf das Klima, die Zusammensetzung der Lufthülle der Erde oder die Frage der Atmosphäre auf den anderen Planeten so eingehend behandelt. Gerade dem Chemiker wird hier sehr viel in der Literatur zerstreutes Material in anziehender literarischer Form geboten.

Eingeleitet wird das Buch durch ein eigenes Kapitel über den Ursprung der Astronomie. In diesem betont Arrhenius auffallend stark, daß rein praktische Gründe zu ihrer Entstehung geführt haben; nur das Bedürfnis der Zeitmessung und, in geringerem Maße, der Ortsbestimmung, läßt er als bedeutungsvoll gelten, die überwältigend großartige Erscheinung des gestirnten Himmels und der Sonne hätte nach seiner Ansicht nie zu einer Verehrung der Sterne Anlaß gegeben. In diesem Punkte werden wohl nicht alle Kulturhistoriker Arrhenius beipflichten; die Astronomie ist direkt aus der Astrologie entstanden, und auf dem nüchternen Boden einer nur an Zeit- und Ortsbestimmungen interessierten Himmelsbeobachtung wäre wohl nie eine astrologische Weltanschauung von einer solchen die ganze bewohnte Erde umspannenden und alle Gedanken und alle Lebensäußerungen umfassenden Geltung erwachsen. Hier wirkten wohl auch andere und tiefere Seelenkräfte mit. Als Korrektur der etwas zu rationalistischen Auffassung von Arrhenius sei es gestattet, auf das von deutschen Gelehrten verfaßte, aber auch in deutschen naturwissenschaftlichen Kreisen wenig gekannte Werk von Boll und Bezold „Sternglaube und Sterndeutung" (3. Aufl., Teubner, 1926), hinzuweisen. *F. Paneth.* [BB. 289.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Berliner Bezirksverein. Sitzung am 27. November 1928 im Ingenieur-Haus. Vorsitzender Dr. Bein. 26 Teilnehmer. Vortrag Dr. Makowka: *„Die gesetzlichen Maßnahmen gegen das Kurpfuschertum und die Arzneimittelgesetzgebung"*[1]).

Über das als Mißstand vielfach empfundene Kurpfuschertum sind noch recht unklare Vorstellungen verbreitet, die es notwendig erscheinen lassen, diesen Begriff nach seiner Entstehung und seiner rechtmäßigen Begrenzung klarzustellen. In polemisch gehaltenen Zeitungsaufsätzen von Berufsorganisationen zur Bekämpfung des Kurpfuschertums wird vielfach mit Ausdrücken, wie Schwindel, Kurpfuscherei, Bewucherung operiert, die nicht immer der wissenschaftlichen und rechtlichen Beurteilung standhalten. Der Begriff Kurpfuscherei ist dem mittelalterlichen Gewerbebetriebe entnommen, wo er als die unbefugte Betätigung im Gewerbe aufgefaßt worden ist. So ist noch heute der Ausdruck geläufig: ins Handwerk pfuschen. Die Befugnis, ein Gewerbe auszuüben, war an gewisse Befähigungsnachweise und die Zugehörigkeit zu dem betreffenden Gewerbe gebunden. Mit der Aufhebung dieser Vorschriften, auf Grund deren sich das Handwerkswesen im Mittelalter zu hoher Blüte entwickeln konnte, und nach Einführung der Gewerbefreiheit war die Betätigung darin nicht mehr an diese Voraussetzungen geknüpft. Nur im Heilgewerbe war unter anderem eine gewisse Beschränkung der Betätigung auf genügend wissenschaftlich vorgebildete und mit dem öffentlichen Nachweis versehene Personen vorgesehen. Erst zur Zeit Virchows, 1869 (bei Beratung der Reichsgewerbe-Ordnung), wurde die Kurierfreiheit eingeführt unter der Voraussetzung, daß die Aufklärung im Volke andauernd so weiter fortschreiten werde, daß sich Mißbräuche, welche Gesundheit und Wohlfahrt des Volkes wesentlich beeinträchtigen könnten, nicht herausbilden werden. In der Zwischenzeit sind namentlich von ärztlicher Seite mit Unterstützung von seiten der Apotheken verschiedentlich Anträge an die Regierung gestellt worden, durch gesetzliche Maßnahmen das Überhandnehmen der sogenannten Kurpfuscher oder den Mißbrauch der Kurierfreiheit zu verhindern. Die dabei geltend gemachten Gesichtspunkte sind nicht lediglich solche, die sich aus beruflicher und wirtschaftlicher Voreingenommenheit erklären lassen, sondern ergeben sich zum Teil auch aus tatsächlichen Schädigungen an der Volksgesundheit, insbesondere dadurch, daß gewisse Krankheitsfälle der rechtzeitigen, sachgemäßen Behandlung entzogen werden. Andererseits begegnet es erheblichen Bedenken, wenn man das sogenannte Recht am eigenen Körper durch gesetzliche Maßnahmen dadurch beschränken wollte, daß jede Eigenbehandlung oder Beratung als Mißbrauch und Kurpfuscherei aufgefaßt und behandelt werden würde. Dazu kommt noch, daß unter dem Einfluß der exakten Naturwissenschaften eine große Anzahl physikalisch-chemischer Heilmittel entstanden ist, die eine verhältnismäßig einfache Anwendung auch durch den medizinischen Laien gestattet. Es würde den Rahmen gesetzlich zulässiger Maßnahmen im Volksinteresse erheblich überschreiten, wenn auch die Anwendung dieser Verfahren und Mittel sowie die Herstellung und der Vertrieb dieser Mittel ohne Einschränkung, im Sinne der Maßnahmen gegen das Kurpfuschertum, gesetzlichen Hemmungen unter-

[1]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 411 u. 723 [1928].

worfen werden würde. Die bisherigen gesetzlichen Vorschriften müssen vielmehr als ausreichend erachtet werden, etwa auch nach dieser Richtung hervorgetretene Mißstände konkreter Art zu erfassen und zu beseitigen. Es ist Wert darauf zu legen, daß der Begriff Kurpfuschertum als Mißstand im Bereich der Kurierfreiheit nicht auf die wirtschaftliche Entwicklung in der Herstellung und dem Vertrieb von Heilmitteln übertragen wird.

Nachsitzung im Pschorr. 14 Teilnehmer.

Südbayerischer Bezirksverein, München. Sitzung am 15. Dezember 1928.

Dr.-Ing. Erwin Ferber: *„Die katalytische Hydrierung organischer Verbindungen."*

Nachdem Vortr. die Begriffserklärung der Hydrierung und der Katalyse gegeben hatte, wurde die Anwendung der katalytischen Hydrierung in Synthese und Analyse besprochen. Nach Hinweis auf die Bedeutung der katalytischen Hydrierung für die Technik wurden die üblichen Methoden der laboratoriumsmäßigen Hydrierung erläutert. Es kamen zur Besprechung die Methode von Paal, Willstätter, Skita, Rosenmund, ferner von Sabatier, Normann, Kelber und Ipatiew. Insbesondere wurde auf die große Variationsfähigkeit des Skitaschen Verfahrens, welches Vortr. für die verschiedensten Hydrierungen mit bestem Erfolg angewandt hatte, hingewiesen, und der Einfluß von Platinkonzentration, Wasserstoffdruck und Temperatur auf den Hydrierungsverlauf an der Hand von Beispielen dargetan. Neu erscheint die Beobachtung, daß chlorhaltige Verbindungen sich ohne Abspaltung des Halogens perhydrieren lassen, wenn für eine genügend saure Reaktion des Hydrierungsgemisches gesorgt ist. So z. B. wird das p-Nitrophenäthylchlorid $O_2N.C_6H_4.CH_2.CH_2Cl$ in einer Ausbeute von 96% d. Th. in p-Amino-hexahydro-phenäthylchlorid übergeführt, wenn in 4-normaler Chlorwasserstoffkonzentration hydriert wird, während, unter Abspaltung des Halogens, nur 4% Di-p-amino-hexahydro-phenyl-butan $H_2N.C_6H_{10}.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_{10}.NH_2$ resultieren. Die Bedeutung und Anwendbarkeit der Skitaschen Hydrierungsmethode für präparative Zwecke wurde so an verschiedenen Beispielen erwiesen.

Nordbayerischer Bezirksverein. Am 14. Januar feierte der Nordbayerische Bezirksverein sein 4. Stiftungsfest im Künstlerhaus Nürnberg. Es hatten sich 45 Mitglieder mit ihren Damen eingefunden. Der Fränk.-Oberpfälz. Bezirksverein deutscher Ingenieure und die Medizinische Gesellschaft und Poliklinik in Nürnberg hatten Vertreter entsandt. Nach den Begrüßungsworten des ersten Vorsitzenden o. Univ.-Prof. Dr. Pummerer, Erlangen, die in einem Rückblick auf die großen Ereignisse der chemischen Forschung im vergangenen Jahre ausklangen, verglich in launigen Worten Dr. med. Voigt das Verhältnis von Chemie und Medizin mit einer modernen Ehe, wobei er der Chemie die Rolle der unverstandenen Frau zudachte. Ein Festmahl, eine Damenrede von Oberchemierat Dr. Hofmann und ein Vortrag über die Anwendung der chemischen Verwandtschaftslehre auf das Junggesellentum von Dir. Schmiedel sorgten bald für die heiterste Stimmung. Lieder zur Laute, vorgetragen von der Tochter unseres Mitgliedes Direktor Dr. Burkard, krönten die musikalischen und deklamatorischen Darbietungen des Abends.

VORLÄUFIGES PROGRAMM ZUR 42. HAUPTVERSAMMLUNG IN BRESLAU UND OBERSCHLESIEN

VOM 21. BIS 26. MAI 1929

DIENSTAG, den 21. Mai	15 Uhr **Vorstandssitzung** im Hotel Monopol, Schloßplatz 2.
MITTWOCH, den 22. Mai	Vormittags **Industrie-Besichtigungen** in Breslau und Umgebung. 9,30 Uhr **Besprechung der Vorsitzenden der Fachgruppen** im Hotel Monopol. 10 Uhr **Sitzung des Vorstandsrates** im Hotel Monopol. 15—18 Uhr **Fachgruppensitzungen** in der Technischen Hochschule. 20 Uhr **Begrüßungsabend** im Konzerthaus, Gartenstr. 39/41.
DONNERSTAG, den 23. Mai	9 Uhr **Mitgliederversammlung** (Geschäftliches, Ehrungen) und **Allgemeine Sitzung** (Vorträge) im Konzerthaus. 15 Uhr **Fachgruppensitzungen** in der Technischen Hochschule 20 Uhr **Geselliger Abend** im Friebeberg, Kaiser-Wilhelm-Str. 121.
FREITAG, den 24. Mai	9 Uhr, 15 Uhr **Fachgruppensitzungen** in der Technischen Hochschule. Der Abend ist freigehalten für private Zusammenkünfte, Besuch der Theater usw.
SONNABEND, den 25. Mai	**Sonderfahrt nach Oberschlesien** (Oppeln, Cosel, Gleiwitz, Hindenburg, Beuthen). Für die **Damen** gemeinsamer Tagesausflug.
SONNTAG, den 26. Mai	**Ausflüge** ins schlesische Gebirge.

Das ausführliche Programm mit der Aufforderung zur Anmeldung soll in Heft 10 der „Angewandten" vom 9. März erscheinen. Gleichzeitig liegen diesem Heft auch die Vordrucke für die Anmeldung und Einzahlung des Teilnehmerbeitrages bei. Vorherige Anmeldung ist zwecklos. Schluß des Anmeldungstermines ist mit Rücksicht auf die Sonderveranstaltung in Oberschlesien für den 1. April vorgesehen.

Der Ortsausschuß Breslau.
Professor Dr. Julius Meyer, Vorsitzender.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—,	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 7 — **16. FEBRUAR 1929 * SEITE 169—188** — **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

KILIAN

Automatische Komprimiermaschinen „Original-Doppelpresser“ für Tabletten aller Art für alle Industrien



Automatische Füll- und Dosiermaschinen für pulverförmige und feinkörnige Produkte

Leistungsfähig — Zuverlässig und genau — Einfach

FRITZ KILIAN, BERLIN-HOHENSCHÖNHAUSEN, Goeckestr. 32-36

Zur Technischen Messe Leipzig, 3.–13. März 1929, Halle 7, Stand 107

Förderanlagen jeder Art

ortsfest und fahrbar

für Rohmaterialien der chemischen Industrie, für chem. Fertigprodukte u. alle sonstigen Güter. Einrichtungen z. Transport von Gegenständen, Paketen, Behältern usw. Anlagen für Fliessarbeit und alle einschlägigen Einricht.

Kostenlose fachm. Beratung in allen Problemen der Fördertechnik.

Wolf Netter & Jacobi-Werke
Komm.-Ges. a. Akt.
Berlin W 15, Kurfürstendamm 52

Rosenthal



Chemisch-technisches Porzellan

Ph. Rosenthal & Co.
Marktredwitz / Bay

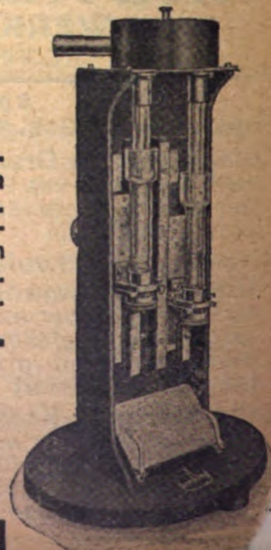
Das Askania-Kolorimeter nach Dubosq

hat eine erprobte photometrische Vergleichsvorrichtung. Es ist für zwei meßbar veränderliche Schichthöhen mit feststehenden Tauchröhren und durch Trieb einstellbaren und leicht herauszunehmenden Glaskannen eingerichtet. Die Flüssigkeitsschichten sind von 0 bis 130 mm auf 0,1 mm Genauigkeit meßbar. **Das Instrument dient** zur Ausführung aller kolorimetrischen Messungen, zur Bestimmung sehr geringer Eisen- und Manganmengen in Reaktionsproduktion, in Schlacken, in nichtmetallischen Einschlüssen von Stahl, zur Feststellung von Kohlenstoff, Chrom, Mangan, Vanadium und Kupfer in Stahl und Eisen. Allgemein verwendbar zur Feststellung metallischer Verunreinigungen in Nahrungs- und Heilmitteln.

Bitte, fordern Sie kostenlose Druckschrift „Phyo 4014“.



ASKANIA-WERKE A.G.
BAMBERGWERK
BERLIN FRIEDENAU
KAISERALLEE 87 / 88



Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 169—188 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 16. Februar 1929, Nr. 7

Moritz von Gallois zum Gedächtnis.

(28. August 1859—2. Dezember 1928.)

Ein Nachruf und ein Beitrag zur Geschichte der Azofarbenchemie.

(Eingeg. 10. Januar 1929.)

Mit Moritz v. Gallois ist einer der letzten Zeugen aus der klassischen Zeit des Zeugdruckes dahingegangen, einer, dem die Textilindustrie nicht bloß handwerksmäßige Fertigkeit, sondern Wissenschaft und Kunst zugleich bedeutete.

Vom Vater her Abkömmling einer lothringischen Familie, pulste in ihm das Blut phantasie- und temperamentvoller Vorfahren. Seine Mutter stammt aus einer kulturgesättigten bürgerlichen Familie Alt-Österreichs, die mit ihren Wurzeln nach Wien reichte und von dort ihr geistiges Leben bezog. Schon in v. Gallois' Vater steckte ein lebhafter Erfindergeist: Er hatte mehrere Patente angemeldet und suchte sie allerorts zu verwerten, war auch selbst kurze Zeit Professor der Chemie und Physik am Technikum in Frankenberg i. Sa.

Moritz v. Gallois trat nach bestandener Reifeprüfung des Gymnasiums seiner Vaterstadt Linz a. d. Donau im Jahre 1878 in die Technische Hochschule zu Wien ein. Fünf Jahre darauf bestand er das Staatsexamen, worauf er sich der Praxis zuwandte, gleich von Anfang an erfinderisch tätig.

Schon vor 40 Jahren, da er als junger Kolorist in einer Baumwolldruckerei zu Trumau-Marienthal bei Wien arbeitete, schenkte er der Frage der Chrombeizen seine Aufmerksamkeit, als deren Frucht das D.R.P. 45998 entstand, welches die Anwendung von Chromi-chromat als Beizmittel empfahl. Diese Methode arbeitete er für alle löslichen Chromate aus, die nach seinen Untersuchungen nach dem Dämpfen der Ware an die Fasern Chromoxyd abgeben und sie zur Aufnahme von Farbstoffen — namentlich Alizarinfarbstoffen — geeignet machen, ein Verfahren, das auch die Verwendung gemischter Metallbeizen gestattet. Auf diesem Patente fußen die Chrombeizen GA1 und GA2 der ehemaligen Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning.

Die Tätigkeit in der immerhin engbegrenzten Kattundruckerei genügte ihm auf die Dauer nicht. Um so erfreulicher war es für ihn, daß er am 6. Dezember 1888 in die Dienste der Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning eintreten konnte, denen er volle 38 Jahre bis zu seiner Pensionierung am 31. Dezember 1926 treu verblieb. Als er der dortigen Druckerei, die damals unter der Leitung von Dr. Ullrich stand, zugewiesen wurde, fand er ein aussichtsreiches Arbeitsfeld vor. Namentlich waren es die auf der Faser zu erzeugenden Azofarbstoffe, die seinen Tätigkeitsdrang reizten. Dr. Ullrich hatte von der Weltausstellung in Paris die Nachricht mitgebracht, daß Horace Koechlin schöne Drucke ausgestellt hatte, die nach einem Geheimverfahren hergestellt wären und aus auf der Faser erzeugten Azofarbstoffen beständen, die dem Verfahren des Engl. Pat. von Red Holliday in Huddersfield und Fr. Graessler in Cannstatt entsprächen. Nach dem Wortlaut dieses Patentes war aber ein praktisches Arbeiten ausgeschlossen, da zuerst die Diazoverbindung und dann die Kupplungskomponente aufgebracht werden sollte. M. v. Gallois gelang es nun, durch Umkehrung des Verfahrens und besonders durch Einführung des Türkischrotöles in die Naphtholpräparation das Verfahren so zu gestalten, daß es nicht nur einer allgemeinen Anwendung fähig war, sondern zu den wertvollsten Drucken führte. Schon das Azobordeaux aus β-Naphthylamin und β-Naphthol hatte vielversprechende Ergebnisse gezeigt. Da kam das Pararot auf, der Farbstoff aus diazotiertem p-Nitranilin und β-Naphthol, der eine Umwälzung im Rotdruck brachte.

In wirksamen Wettbewerb mit dem ältesten leuchtend roten Farbstoff, dem Türkischrot, tretend, eroberte das Pararot einen großen Teil der Rotfärberei, da es dem Türkischrot an Glanz, Leuchtkraft und namentlich an Billigkeit bei ähnlicher Echtheit überlegen sein konnte. Den Druck mit Pararot in die Technik einzuführen, die Druckvorschriften hierfür auszuarbeiten, ist mit das Verdienst von M. v. Gallois gewesen. Bei diesen Erfolgen blieb er aber nicht stehen. Man bedurfte der Stapelartikel, die auf einer gemeinsamen Grundlage (dem β-Naphthol), durch Änderung der anderen Komponente, die Entwicklung verschiedener Farben auf der Faser gestatteten. So wurde das Dianisidinblau gefunden, das zunächst aus tetrazotiertem Dianisidin oder Diphenetidin und β-Naphthol erzeugt wurde. Die Farbe war jedoch zu trübe und unecht. Auch waren schon Versuche mit β-Oxynaphthoesäure oder mit Schaeffersäure (in Form von Naphthol-R) bzw. F-Säure mit gutem Erfolg angestellt worden. Da gelang es M. v. Gallois zugleich mit F. Storck, dem Direktor der Prag-Smichower Kattundruckerei, durch Verwendung von Kupfersalzen im Druck schöne und echte Blau herzustellen, die mit dem Alizarinblau in Wettbewerb treten sollten. Durch Kombination anderer Azoverbindungen mit β-Naphthol konnten Ullrich, Galland und v. Gallois noch andere wertvolle Drucke erzielen; so mit p-Nitro-o-toluidin ein Orange, mit α-Naphthylamin ein blaustichiges Bordeaux, mit Aminoazotoluol ein helles Bordeaux usw. Dieses Druckverfahren mit β-Naphthol als Grundlage ist bekanntlich der Ausgangspunkt jener Naphthol-AS-Farbstoffe geworden, die heute als führende Marken die Welt beherrschen.

Mit der Auffindung der Azokomponenten allein war es aber nicht getan. Um den Druckern und auch den Färbern die Azoverbindungen in einer möglichst bequemen und haltbaren Form darzubieten, um ihnen die Diazotierung zu ersparen, führte v. Gallois die haltbaren Azophorfarbstoffe in die Druckerei ein. Es sind dies bekanntlich diazotierte Basen, deren Diazoniumsalze durch Zusätze (Glaubersalz, Aluminiumsulfat, Zinksalze usw.) haltbar gemacht wurden. Das erste darauf bezügliche Patent der Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, D. R. P. 85 387 (Azophorrot PN, dem dann später Azophorblau D, Azophorschwarz DP, Azophorschwarz S, Azophororange MN, Azophorrosa A und Azophor-

rosa N folgten), entstand ungefähr um dieselbe Zeit wie die Nitrosamin-Patente der B. A. S. F., die dasselbe Ziel verfolgten. Das diesem D. R. P. 85 387 entsprechende amerikanische Patent 557 228 trägt als Erfinder den Namen M. v. Gallois. Diese Erfolge allein würden genügen, um dem Dahingeschiedenen den Ruhm des richtungweisenden Bahnbrechers für die Druckerei zu sichern.

Damit aber war die Tätigkeit M. v. Gallois' um die Jahrhundertwende nicht erschöpft. Wenn man die Lehnesche Färberzeitung aus den Jahren 1891 bis 1900 aufschlägt, wird man fast in jedem Jahrgang eine Anzahl von Druckvorschriften aus der Hand M. v. Gallois' finden, die sich mit den verschiedensten Farbstoffen (Viktoriaviolett, Alizaringranat S, Alizaringranat R usw.) beschäftigen. Auch das überall bekannte und verbreitete Handbuch „Die Teerfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning" hat M. v. Gallois zum Verfasser.

Als nun um das Jahr 1907 bis 1911 die große Ära der Küpenfarbstoffe einsetzte, da war auch M. v. Gallois eifrig dabei, mit dazu zu helfen, daß diese, heute im Vordergrund der Echtheitsbewegung stehende Farbstoffklasse auch für den Druck ausgewertet werde. Ein Vortrag, den er im Mai 1911 auf dem Koloristentag in Turin hielt, gibt von seinen erfolgreichen Bemühungen um den Druck mit indigoiden Küpenfarbstoffen (Halogenindigo, Thioindigo und seine Abkömmlinge) beredtes Zeugnis, Bemühungen, die den Schwierigkeiten gerecht zu werden versuchen, welche die schwer löslichen Leukoverbindungen dieser neuen Farbstoffe und die Hydrosulfitreduktion überhaupt in der Druckerei verursachen.

Aber M. v. Gallois betätigte sich für seine Firma nicht nur als der bahnbrechende Techniker und wissenschaftliche Kolorist. Seine weiten Reisen, auf denen er die Druckereien fast aller europäischen Länder mit hochentwickelter Farbentechnik besuchte, brachten ihn mit den führenden Fachgenossen in Berührung. Sein reiches Wissen, das er durch eigene Arbeiten gesammelt hatte, sein gewinnendes Wesen, seine weltmännischen Umgangsformen, seine Sprachkenntnisse bestachen alle, die mit ihm zu tun hatten. Dadurch hielt er nicht nur die Beziehungen zu einheimischen und fremdländischen Kollegen aufrecht, er verschaffte auch damit sich und den wissenschaftlich vorgebildeten deutschen Druckern die gebührende Wertschätzung und das hohe Ansehen, in dem sie noch heute stehen.

In seinem Herzen grundgütig, besaß er kaum einen Feind, aber viele Freunde. Stets bereit zu lernen, hatte er noch bis in sein Alter hinein nicht nur für sein enges Gebiet, sondern auch für die gesamte Technik und Naturwissenschaft rege Anteilnahme. Auch dort, wo es etwas Künstlerisches, sei es im Reiche der bildenden Kunst, sei es auf dem Gebiete der Literatur- oder der Kulturgeschichte, zu erfahren gab, war er eifriger Hörer und Mitarbeiter. Seit dem Jahre 1890 lebte er mit seiner Frau Doris, geb. Klingel, in glücklichster Ehe, der drei Söhne und eine Tochter entsproßten. Allen denen, die mit ihm zu tun hatten und die seiner warmen Persönlichkeit viel zu danken haben, wird er unvergessen sein. [A. 5.]

Bryk.

Über 1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon (Rufiopin) und 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon.

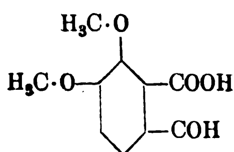
Von Prof. Dr. Gustav Heller.

Nach Versuchen von Konrad Müller und Erhard Mertz.

Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

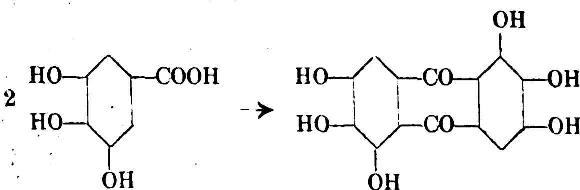
(Eingeg. 15. November 1928.)

Die der Bildung des Rufiopins zugrunde liegende Farbreaktion ist zuerst 1853 von Anderson[1]) beobachtet und drei Jahre später von ihm weiter untersucht worden[2]). Es fand sich, daß Opiansäure (2-Aldehydo-5,6-dimethoxybenzoesäure) beim Erwärmen mit konzen-

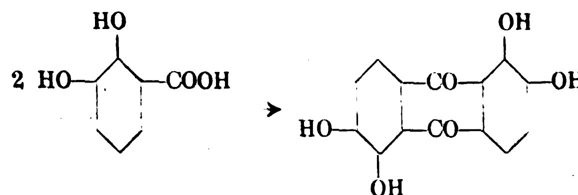


trierter Schwefelsäure einen Farbstoff liefert, „welcher mit Eisen- und Tonerdebeizen alle Farben gibt, die man bei Anwendung von Krapp hervorbringt". Anderson hielt es nicht für unmöglich, daß die Substanz mit Alizarin identisch sei.

Später haben Liebermann und Chojnacki[3]) die Untersuchung des Farbstoffs aufgenommen, nachdem inzwischen gefunden war, daß zwei Moleküle Gallussäure sich durch konzentrierte Schwefelsäure zu Rufigallussäure kondensieren.



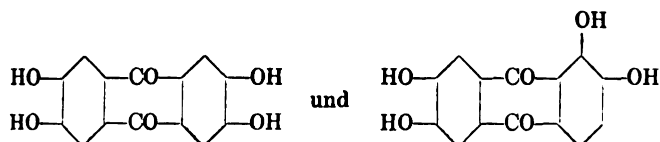
Infolgedessen drängte sich ihnen die Ansicht auf, daß sich aus Opiansäure durch die Einwirkung der Mineralsäure unter Verseifung der Methoxyle und Abspaltung der zur Carboxylgruppe oxydierten COH-Gruppe intermediär Hypogallussäure (Brenzcatechin-o-carbonsäure) bilde, welche sich dann kondensiere;



demnach wäre dem Rufiopin die Struktur eines 1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinons zuzuschreiben. Man erwärmt zweckmäßig die Opiansäure mit der 25fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 180°, und es ist verständlich, daß diese Reaktion wegen der verschiedenen Umformungen nicht glatt verlaufen kann. Die Reinigung des Produktes bereitete Schwierigkeiten, welche Liebermann und Chojnacki nicht überwunden haben, wie sich aus der Gegenüberstellung des von ihnen erhaltenen Präparates mit den Eigenschaften des jetzt vorliegenden reinen Rufiopins ergibt (siehe später). Daß aber bei der Bildung der Substanz eine Analogie zur Entstehung des Anthrachinonderivates (Rufigallussäure) aus Gallussäure vorhanden ist, folgt schon daraus, daß das Produkt von Liebermann und Chojnacki bei der Zinkstaubdestillation 10% „rohes Anthracen" liefert.

[1]) Liebigs Ann. 86, 188, 191 [1853].
[2]) Ebenda 98, 151 [1856].
[3]) Ebenda 162, 321 [1872].

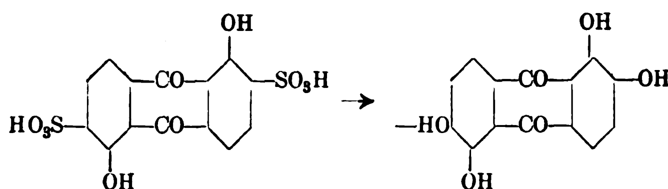
Nun hat aber A. K. Miller[4]), welcher die Brenzcatechin-o-carbonsäure allerdings nur in kleiner Menge in Händen hatte, angegeben, daß dieselbe beim Schmelzen CO_2 verliert und Brenzcatechin bildet. Es könnte allerdings die Kondensation bei einem als Zwischenprodukt anzunehmenden Derivat der Brenzcatechin-o-carbonsäure möglich sein, aber man muß auch den Fall ins Auge fassen, daß das in der Opiansäure vorhandene Carboxyl eliminiert wird und die oxydierte COH-Gruppe erhalten bleibt, wodurch sich 3,4-Dioxybenzoesäure (Protocatechusäure) oder ein Derivat derselben bildet. Erfolgt hiermit die Kondensation, so kann ebenfalls Rufiopin entstehen, aber die Uneinheitlichkeit der Reaktion ergibt sich, selbst wenn man annehmen wollte, daß die Kondensation der Protocatechu-



säure oder eines Derivates in glatter Weise bewerkstelligt werden könnte, daraus, daß im Gegensatz zur Kondensation der Gallussäure, wobei nur ein Hexaoxyanthrachinon entsteht, hier noch zwei isomere Tetraoxyverbindungen, nämlich 2,3,6,7- und 1,2,6,7-Tetraoxyanthrachinon[5]) sich bilden können, und ferner daraus, daß tatsächlich der Versuch, die reine Protocatechusäure mit konzentrierter Schwefelsäure zu kondensieren, nach den Angaben von Noelting und Bourcart[6]) nur geringe Mengen einer ebenfalls nicht einheitlichen Substanz ergibt (aus 30 g Säure nur 0,15 g Farbstoff, also beträchtlich weniger als aus Opiansäure), welche eine ziemlich große Übereinstimmung mit den Eigenschaften zeigen, die Liebermann und Chojnacki für das Rufiopin angeben.

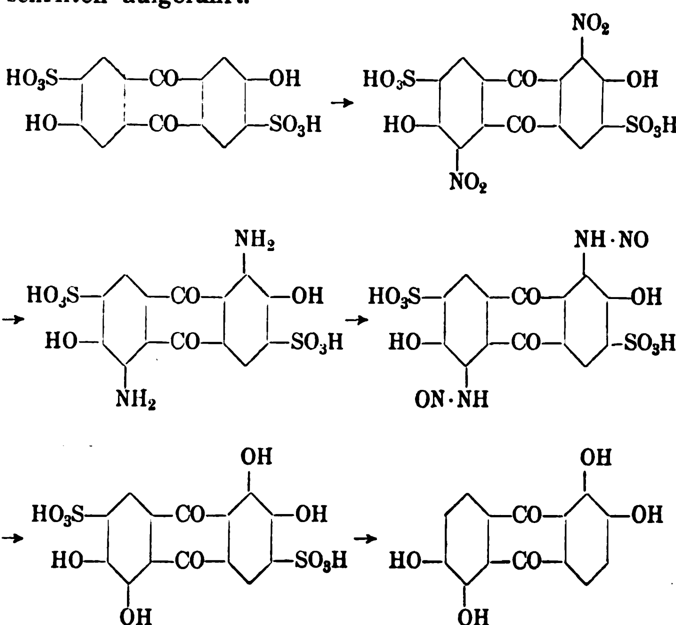
Besser verläuft die Farbstoffbildung nach Kunz-Krause und Manicke[7]) durch rasches Erhitzen der Protocatechusäure im Glasröhrchen, aber auch nur in geringer Ausbeute; sie erhielten ein rotgelbes Sublimat, aus dem nach Auslaugen mit heißem Wasser ein Farbstoff resultierte, der sich rufiopinähnlich verhielt. Bei der Wiederholung des Versuches konnte durch Kristallisation aus Eisessig ein Präparat erhalten werden, welches dem weiter unten beschriebenen reinen Rufiopin ähnlich war, aber anscheinend Isomere enthielt, entsprechend der vorhergehenden theoretischen Überlegung; dem entspricht auch das Resultat der Acetylierung, welche eine Substanz ergab, die etwa 15° niedriger schmolz als Rufiopinacetat.

Reines Rufiopin (wobei die Voraussetzung gemacht wird, daß 1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon den wesentlichen Bestandteil des bisher als Rufiopin bezeichneten Präparates bildet) ist schon vorher bei einem glatt verlaufenden Prozeß, nämlich durch Alkalischmelze der Anthrarufin-(1,5-Dioxyanthrachinon)-disulfosäure von den Farbenfabriken vormals Bayer (D.R.P. 103988, erteilt am 24. 4. 1899) erhalten worden.



Auf analogem Wege ist aus Chrysazin-(1,8-Dioxyanthrachinon)-disulfosäure durch Alkalischmelze 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon gewonnen worden[8]).

Über die Stellung der Sulfo- und Hydroxylgruppen, die durch Alkalischmelze entstehen, ist beim Rufiopin eine weitere Untersuchung entbehrlich, weil es mir gelang, von der Anthraflavinsäure (2,6-Dioxyanthrachinon) aus durch verschiedene Umformungen hindurch zu demselben Tetraoxyanthrachinon zu gelangen, womit dessen Konstitution sichergestellt ist. Der Verlauf der Reaktionen ist durch folgende Formenbilder gekennzeichnet; einige der Zwischenprodukte sind schon in Patentschriften aufgeführt.



Die Entstehung desselben Endproduktes, nämlich des Rufiopins, in ebenfalls recht glatt verlaufenden Reaktionen, läßt auch hier die Formeln aller Zwischenprodukte mit Sicherheit als feststehend erscheinen.

Die Diazotierung der Diamino-(anthraflavin)-disulfosäure mußte in konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen werden, und die aus der sauren Lösung sich in Form des Dinatriumsalzes ausscheidende Diazoverbindung ist als Nitrosamin aufzufassen, da sie ziemlich stabil war und nur sehr langsam kuppelte. Sie vermag aber auch in der isomeren Form als echte Diazoverbindung zu reagieren, weil sie mit Kupferchlorür in salzsaurer Lösung in 1,5-Dichloranthraflavindisulfosäure überging und beim Verkochen mit Kupfersulfatlösung 1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon-3,7-disulfosäure ergab. Diese Verbindung konnte durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr entsulfuriert werden und ging dabei in Rufiopin über, welches mit dem aus Anthrarufindisulfosäure erhaltenen identisch war.

Daß es sich bei den bisher erhaltenen Rufiopinpräparaten um Gemenge handelt, ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

[4]) Liebigs Ann. **220**, 118 [1883].

[5]) Daß diese nebeneinander entstehen, ist schon deshalb wahrscheinlich, weil bei der Kondensation der m-Oxybenzoesäure mit Schwefelsäure nach der Untersuchung von Opfermann (Liebigs Ann. **280**, 8 [1894]) (mit der 20—25fachen Menge Schwefelsäure bei 140—145° während 8 Stunden) die drei möglichen Dioxyanthrachinone erhalten werden.

[6]) Chem. Ztrbl. **1882**, 488.

[7]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 197 [1920].

[8]) Wir sind der I. G. Farbenindustrie für die Überlassung größerer Mengen der beiden Präparate zu Dank verpflichtet, ebenso für erhaltene Anthraflavinsäure.

7*

	Angaben von Liebermann und Chojnacki	Angaben von Noelting und Bourcart	Rufiopin nach Kunz-Krause und Manicke, und dann aus Eisessig kristallisiert	1,2,5,6-Tetraoxy-anthrachinon	1,2,7,8-Tetraoxy-anthrachinon
Kristallform	Krusten aus Äther	kristall. Krusten	gebogene Nadeln	Nädelchen	derbe Prismen
Farbe	gelbrot	rötlich	rotbraun	rotbraun	rotglänzend
Schmelzpunkt	unter Zersetzung in orangefarbig. Flocken sublim.	—	bis 360° nicht	bis 340° nicht	gegen 315°
Lösung in konz. H_2SO_4	violettrot	—	violett	blauviolett	rot
Verdünnte NaOH	violettrot	—	rot	rotviolett	blauviolett
Verdünntes Ammoniak	rotbraun	violettbrauner Niederschlag	—	blaustichig dunkelrot, schwer lösliches Salz	violett
Verdünntes Ammoniak + $CaCl_2$	rötlich-violetter Lack	violetter Niederschlag, allmählich entstehend	—	blauvioletter Niederschlag	blauvioletter Niederschlag
Verd. Ammoniak + Bleiacetat	rotbraun	braun, flockiger Niederschlag	—	blauvioletter Niederschlag	blauer Niederschlag
KOH konzentriert	—	in Alkohol violett	blauviolett, blauer als 1,2,5,6-Tetraoxy	blauviolettes Salz	blaues Salz
Sodalösung	—	—	—	dunkelrot	blauviolett
20proz. Oleum	—	—	—	rot, blaustichig	rot, blaustichig
Schmelzp. d. Acetylverbindung	—	—	gegen 245°	260—263°	236—238°

Bei der Sulfurierung des Rufiopins treten zwei Sulfogruppen ein, und es ist anzunehmen, daß analog der Bildung der Alizarinsulfosäure, wobei die Sulfogruppe zum Hydroxyl benachbart eingreift, hier dieselbe Orientierung erfolgt und die 3,7-Disulfosäure entsteht.

Wie bei ähnlichen Substanzen, ließen sich durch Zugabe von Brom zur heißen, wässerigen Lösung die Sulfogruppen gegen Brom austauschen[9]) unter Bildung von 3,7-Dibromrufiopin. Dieselbe Verbindung entsteht durch direkte Einwirkung von Brom auf Rufiopin in Eisessig oder Alkohol.

Sehr eigenartig gestaltete sich die Einwirkung der Salpetersäure auf Rufiopin; wegen der dabei auftretenden neuen Erscheinungen werden die Verhältnisse an anderer Stelle besprochen werden.

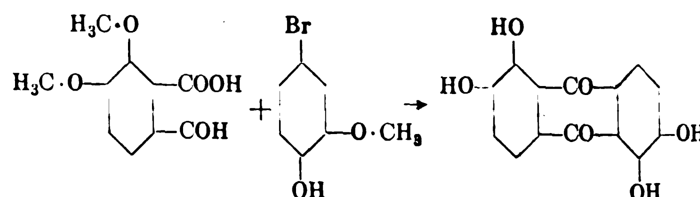
Es ist dann versucht worden, aus Isoanthraflavinsäure (2,7-Dioxyanthrachinon) auf einem dem oben beschriebenen Verfahren, welches von der Anthraflavinsäure zu Rufiopin führte, analogen Wege zum 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon zu gelangen; hier ergaben sich aber unerwartete Schwierigkeiten. Es sind daher mit dem von der Technik zur Verfügung gestellten Präparat einige Reaktionen angestellt worden.

Bei der Acetylierung ließ sich sowohl die normale Tetraacetylverbindung als auch eine Diacetylverbindung isolieren.

Die Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure ging bei 130—140° gut vonstatten, und die Isolierung der 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon-3,6-disulfosäure erfolgte durch das Kaliumsalz.

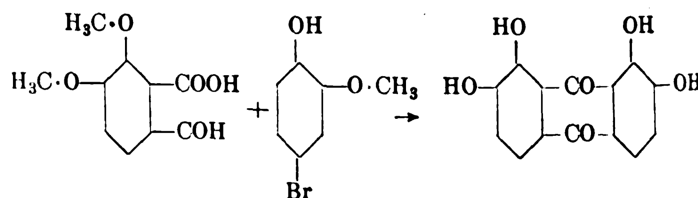
Bei der Einwirkung von Brom auf die Suspension der Tetraoxyverbindung in Alkohol entsteht ein gut kristallisiertes Dibromderivat.

In neuester Zeit ist von Puntambeker und Adams[10]) mitgeteilt worden, daß sie aus Opiansäure und Bromguajacol über verschiedene Zwischenprodukte 1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon erhalten haben. Mit Fortlassung der intermediären Substanzen stellt sich die Reaktion folgendermaßen dar:



Die amerikanischen Forscher finden für ihr Tetraoxyanthrachinon den Schmelzpunkt 316—318° und für die daraus erhaltene Acetylverbindung 237—238°, und sie geben an, daß sie ihre Substanzen mit dem nach Kunz-Krause und Manicke dargestellten Rufiopin verglichen und die Identität festgestellt hätten. Nun zeigt aber letzteres Präparat nach dem Umkristallisieren aus Eisessig, obwohl es nicht ganz einheitlich ist, keinen Schmelzpunkt bis 360°, und die daraus erhaltene, nicht einheitliche Acetylverbindung schmolz erst gegen 245°.

Dagegen schmilzt reines 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon bei 315°, und die daraus dargestellte Acetylverbindung bei 236—238°, so daß die Identität mit dieser Substanz wahrscheinlicher ist als das Vorliegen von Rufiopin. In der Tat ist es theoretisch nicht ausgeschlossen, daß die Reaktion auch in folgender Weise verlaufen kann:



Experimenteller Teil.

Anthraflavinsäure (Müller).

Die zur Verfügung stehende Substanz ließ sich außer nach Pfeiffer[11]) durch das Pyridinsalz auch in der Weise reinigen, daß 10 g technisches Präparat in 180 ccm 2n-Natronlauge heiß gelöst wurden; die filtrierte Flüssigkeit schied nach einiger Zeit das Natriumsalz[12]) der Anthraflavinsäure in dunkelroten Nadeln ab; die daraus isolierte Substanz ist ein gelbes Pulver, welches sich von 360° ab unter Braunfärbung zu zersetzen be-

[9]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2704 [1913].

[10]) Journ. Amer. chem. Soc. 49, 486; Chem. Ztrbl. 1927, I, 2200.

[11]) Liebigs Ann. 398, 149, 192 [1913].

[12]) Rosenstiehl, Bull. Soc. chim. France (2) 29, 436.

gann. Es löst sich außer in Soda auch in heißer Natriumacetatlösung, in kalter dagegen nicht.

1,8-Dinitro-3,7-disulfoanthraflavinsäure.

Die Verbindung ließ sich sowohl durch Nitrieren der isolierten Anthraflavin-disulfosäure als auch nach dem Verfahren des D. R. P. 99 874 durch Zusammenziehen der beiden Vorgänge zu einer Operation erhalten.

10 g gereinigte Anthraflavinsäure wurden mit der achtfachen Menge einer ungefähr 15% SO_3 enthaltenden Schwefelsäure (15%iges Oleum) eine halbe Stunde auf 125° erhitzt. Als eine Probe in Wasser klar löslich war, wurde mit 60 ccm konzentrierter Schwefelsäure verdünnt und mit 5 g Salpetersäure in 20 g Schwefelsäure versetzt; die ausgeschiedene Sulfosäure verwandelt sich allmählich in einen Brei von Dinitrodisulfosäure. Nach 16 Stunden wurde auf Glaswolle abgesogen, die Substanz in 100 ccm Wasser gelöst, filtriert und die Flüssigkeit mit wenig konzentrierter Kochsalzlösung versetzt. Das sich bald abscheidende Dinatriumsalz der Dinitro-disulfoanthraflavinsäure läßt sich aus Wasser mit Chlornatriumzusatz umkristallisieren und enthält Kristallwasser. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0,1708 g Sbst.: 7,95 ccm N bei 24°, 750 mm. — 0,0936 g: 0,0250 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_4O_{14}N_2S_2Na_2$. Ber.: Na 8,61; N 5,25.
Gef.: Na 8,65; N 5,28.

Wird die Verbindung oder auch das Sulfurierungsgemisch mit überschüssiger Salpetersäure stehen gelassen, so scheidet sich ein gelber Kristallbrei ab, welcher aus Tetranitroanthraflavinsäure besteht.

1,8-Dinitroanthraflavinsäure.

1,5 g Natriumsalz der Dinitro-disulfoanthraflavinsäure mit 20 ccm Wasser und 7 Tropfen Schwefelsäure sechs Stunden im Rohr auf 170° erhitzt, geben gelbe Nadeln von Dinitroanthraflavinsäure. Die Substanz läßt sich aus Alkohol oder Eisessig umkristallisieren und zersetzt sich gegen 350—375° unter Braunfärbung. Die Verbindung kann auch nach dem Verfahren des D. R. P. 112 179 durch Versetzen der in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Anthraflavinsäure mit 2 Mol. Salpeter erhalten werden, wobei die Substanz sich allmählich ausscheidet. Die filtrierte Verbindung wurde durch Aufnehmen in Natriumacetatlösung, Ausfällen mit Säure und wiederholtes Kristallisieren aus Eisessig gereinigt. Die Substanz ist außer in Aceton im allgemeinen schwer löslich und gibt ein gut kristallisierendes Pyridinsalz.

$C_{14}H_6O_8N_2$. Ber.: C 50,93; H 1,83; N 8,49.
Gef.: C 51,02; H 1,87; N 8,48.

1,5-Diamino-2,6-dioxyanthrachinon.

3 g Dinitroanthraflavinsäure wurden in 9 ccm $^n/_1$-Natronlauge gelöst und langsam mit 9 g Schwefelnatrium in 9 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Als nach drei Stunden der Farbton in Dunkelviolett übergegangen war, wurden 10 ccm 25%ige Natronlauge zugegeben, worauf sich das Natriumsalz in schwarzvioletten Nadeln abschied; sie lassen sich aus wenig Wasser mit Zusatz starker Lauge umkristallisieren. Die freie Verbindung scheidet sich aus Pyridin mit 2 Mol. Lösungsmittel ab, welche beim Trocknen auf dem Wasserbade entweichen. Die Substanz bleibt bis 350° ungeschmolzen, ist in Alkohol, Eisessig, Phenol schwer löslich, sonst fast unlöslich.

$C_{14}H_{10}O_4N_2$. Ber.: C 62,25; H 3,73; N 10,38.
Gef.: C 62,17; H 3,75; N 10,26.

Das Natriumsalz, in Wasser gelöst und ganz schwach mit Essigsäure angesäuert, färbt Wolle weinrot an, Chrombeize wird etwas dunkler gefärbt. Diazotierungsversuche der Substanz ergaben keine befriedigenden Resultate.

1,5-Diamino-3,7-disulfoanthraflavinsäure[13]).

Löst man einen Teil Natriumsalz der Dinitroanthraflavin-disulfosäure in der fünffachen Menge Wasser und erwärmt nach allmählicher Zugabe von drei Teilen Schwefelnatrium eine Stunde auf 60°, so geht die Färbung in Dunkelviolett über. Das beim Erkalten abgeschiedene Natriumsalz löst sich in Wasser mit violetter, in der Durchsicht roter Farbe; auf Zugabe von 50%iger Essigsäure wird die Lösung rot, und es kristallisiert das Dinatriumsalz aus, welches durch Umkristallisieren unter Zugabe von wenig Essigsäure in roten Nadeln erhalten wurde.

$C_{14}H_8O_{10}N_2S_2Na_2$. Ber.: Na 9,7; N 5,9.
Gef.: Na 9,69; N 5,94.

1,5-Dinitrosamino-3,7-disulfoanthraflavinsäure.

1 g Natriumsalz der Diamino-disulfosäure wurden in 40 g Wasser und 10 g konzentrierter Salzsäure verrührt und diazotiert; es erfolgt alsbald Lösung und dann Abscheidung von schimmernden Blättchen; man kann die Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen vollenden, worauf sich nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Chlornatriumlösung das Dinatriumsalz der Dinitrosamino-disulfoanthraflavinsäure abscheidet. Es wurde filtriert und aus 15 ccm Wasser durch Erwärmen auf 80° umkristallisiert und so in dünnen Prismen erhalten, die in der Durchsicht gelb, in der Aufsicht dunkelbraun mit grünem Metallschimmer waren. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schwach gelb. In Wasser braun löslich, auf Zusatz von Alkali bald grün werdend; mit alkalischem β-Naphthol erfolgt nur langsam Kupplung unter Dunkelrotfärbung.

$C_{14}H_6O_{12}N_4S_2Na_2$. Ber.: N 10,53; Na 8,65.
Gef.: N 10,7; Na 8,83.

1,5-Dichlor-3,7-disulfoanthraflavinsäure.

Nach Zugabe von 0,5 g Kupferchlorür in 3 g konzentrierter Salzsäure zu 1 g Natriumsalz des Nitrosamins in 6 g Salzsäure erfolgt langsam Stickstoffentwicklung, die nach einigen Stunden durch Erwärmen auf 40° zu Ende geführt wurde. Beim Stehen kristallisiert das Natriumsalz der 3,7-Dichloranthraflavindisulfosäure aus und wird aus Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure einige Male umkristallisiert. Die gelborangefarbige alkalische Lösung schlägt auf Salzsäurezusatz nach Hellgelb um. Wolle wird in saurer Flotte rotorange, chromgebeizte Wolle braunorange angefärbt; die Färbungen sind, der Stellung der Hydroxylgruppen entsprechend, nicht sehr kräftig. Die exsikkatortrockne Substanz enthält 1 Molekül Wasser.

$C_{14}H_4O_{10}S_2Cl_2Na_2$, H_2O. Ber.: Na 8,66; Cl 13,35; H_2O 1,0.
Gef.: Na 8,66; Cl 13,53; H_2O 1,14.

1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon-3,7-disulfosäure[14]).

Eine Lösung von 2 g Nitrosaminsalz wurde in eine siedende Lösung von 15 g Kupfersulfat in 10 ccm Wasser gegossen und unter Rückfluß erhitzt, wobei lebhafte Stickstoffentwicklung einsetzte und die Färbung allmäh-

[13]) Siehe D. R. P. 99 611.

[14]) Die Verbindung soll sich nach D. R. P. 104 244 durch Oxydation der Diaminodisulfoanthraflavinsäure bilden, doch sind die angegebenen Eigenschaften nicht die der reinen Substanz.

lich nach Blauviolett umschlug. Nach drei Stunden war die Reaktion beendet, und beim Stehen schied sich neben Kupfersulfat das Salz der Tetraoxyanthrachinondisulfosäure ab; die Hauptmenge des Vitriols wurde ausgelesen, das übrige in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die vom Kupfersulfid filtrierte Lösung schied nach starkem Eindampfen auf Zugabe von Chlornatriumlösung das Natriumsalz der Säure ab, welches durch viermaliges Umkristallisieren aus salzsäure- und kochsalzhaltigem Wasser in gelben Nadeln rein erhalten wurde. Die Substanz löst sich in Wasser orange, bei sehr starker Verdünnung rot werdend. Mit Alkali entsteht ein violettes, schwer lösliches Salz. Die Säure färbt Wolle lebhaft orange, chromgebeizte braunrot an.

0,1028 g Sbst.: 0,1028 g $BaSO_4$. — 0,0776 g Sbst.: 0,0228 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_6O_{12}S_2Na_2$. Ber.: S 13,47; Na 9,66.
Gef.: S 13,73; Na 9,51.

1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon (Rufiopin).

1 g tetraoxyanthrachinon-disulfosaures Natrium wurde mit 20 ccm Wasser und 15 Tropfen Schwefelsäure im Rohr vier Stunden auf 175—185° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde mit Wasser zur Lösung unveränderter Substanz erhitzt und heiß filtriert. Die nochmals mit verdünnter Salzsäure behandelte Verbindung wurde getrocknet und mit Eisessig extrahiert, worauf Rufiopin in orangeroten Nadeln sich ausschied (0,2 g); auch in Alkohol und Toluol ist die Verbindung schwer löslich, in Pyridin und anderen hochsiedenden Agenzien leichter. Von 290° ab beginnt die Substanz sich zu verfärben, schmilzt aber bis 340° nicht. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt mit violetter, rauchende mit dunkelroter Farbe und blauer Fluorescenz auf; verdünntes Ammoniak löst blaustichig dunkelrot, ein schwer lösliches Salz gebend, verdünnte Soda dunkelrot. Die violette Lösung in verdünntem Alkali scheidet bald ein schwer lösliches Salz ab; in ammoniakalischer Lösung wird durch Chlorbarium ein rotbrauner, durch Chlorcalcium ein violetter Lack gefällt. Die Substanz färbt chromgebeizte Wolle rotviolett an, verschiedene gebeizte Baumwollstreifen rotbraun bis schwarzviolett.

0,1267 g Sbst.: 0,2873 g CO_2; 0,0346 g H_2O.

$C_{14}H_8O_6$. Ber.: C 61,79; H 2,97.
Gef.: C 61,84; H 3,04.

Die Verbindung erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem aus Anthrarufindisulfosäure durch Alkalischmelze erhaltenen Präparat, welches uns durch das Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie in größerer Menge und guter Reinheit zur Verfügung stand.

Tetraacetylrufiopin wurde durch ein viertelstündiges Erhitzen der Substanz mit einem Teil Natriumacetat und zehn Teilen Essigsäureanhydrid unter Rückfluß erhalten. Die erstarrte Masse wurde bis zum völligen Sandigwerden der Verbindung mit Wasser gewaschen, filtriert, mit genügenden Mengen verdünnten Ammoniaks gut verrührt und die getrocknete Substanz aus viel Alkohol oder Eisessig umkristallisiert. Es wurden so schwach gelbe Nadeln erhalten, die von 230° an sich dunkel färbten und bei 260—263° unscharf unter Zersetzung schmolzen. Unlöslich in verdünntem Alkali, bei längerem Stehen oder Erhitzen beginnt die Verseifung unter Violettfärbung.

4,565 mg Sbst.: 10,230 mg CO_2; 1,61 mg H_2O.

$C_{22}H_{16}O_{10}$. Ber.: C 60,0; H 3,6.
Gef.: C 59,89; H 3,87.

Rufiopin nach Kunz-Krause und Manicke (Mertz).

Es wurde ebenfalls gefunden, daß die thermische Kondensation der Protocatechusäure sehr unvollkommen verläuft.

4 g der Säure wurden in 6—8 Portionen geteilt und diese in Reagensgläsern einzeln erhitzt. Der obere Teil der Gläser war mit einem feuchten Tuch umwickelt und die Röhrchen wurden rasch in die heiße Flamme gehalten, und zwar wagerecht, sobald die Sublimation begann. Der größte Teil der Protocatechusäure verflüchtigte sich unverändert. Die kondensierten Anteile vieler Versuche wurden herausgekratzt, mit heißem Wasser ausgezogen und der braunrote Rückstand aus Eisessig kristallisiert. Man erhielt gebogene und zu Sternchen vereinigte Nadeln, die bis 360° nicht schmolzen; die schwefelsaure Lösung war weniger blau und tief als die des reinen 1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinons.

0,05 g Substanz wurden mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat eine Viertelstunde erhitzt; nach dem Erkalten wurde mit Wasser verrührt und filtriert. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhielt man eine Acetylverbindung, welche gegen 245° schmolz und sich als ein Gemisch von breiten gelben und schwächer gefärbten, haarfeinen Nadeln erwies.

Es ist demnach wahrscheinlich, daß durch Erhitzen der Protocatechusäure neben 1,2,5,6- auch andere Tetraoxyanthrachinone sich bilden.

Rufiopin-3,7-disulfosäure.

1 g Rufiopin wurde mit 6—8 ccm 20%igem Oleum eine halbe Stunde auf 135—140° erhitzt, bis klare Wasserlöslichkeit erreicht war. Die wässerige Lösung gibt mit essigsaurem Alkali rote bis rotviolette Niederschläge. Brauchbarer ist das rotgelbe Salz, welches im Gegensatz zu dem nichtfällenden Chlornatrium mit Chlorkalium entstand. Es ließ sich aus Wasser unter Zusatz von Chlorkalium und etwas Alkohol umkristallisieren. Die Substanz wurde bei 120° getrocknet.

$C_{14}H_6O_{12}S_2K_2$. Ber.: K 15,4; S 12,6.
Gef.: K 15,2; S 12,7.

3,7-Dibromrufiopin.

Die Verbindung wird durch Erwärmen der Suspension von einem Teil Rufiopin in 20 Teilen Eisessig, schneller in 25 Teilen Alkohol mit Bromeisessiglösung auf dem Wasserbade erhalten. Die Substanz läßt sich aus viel Alkohol umkristallisieren, auch aus Eisessig und höher siedenden Lösungsmitteln.

$C_{14}H_6O_6Br_2$. Ber.: Br 37,2.
Gef.: Br 37,4.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung violett, in verdünntem Ammoniak und Laugen rot bis blauviolett und gibt auch schwer lösliche Salze. Die Ausfärbungen sind von denen des Rufiopins kaum verschieden.

Dieselbe Substanz entsteht, wenn man die wässerige Lösung der Rufiopindisulfosäure mit Bromeisessig auf dem Wasserbade erhitzt. Im Laufe einer Stunde erfolgt fast völlige Entfärbung der Flüssigkeit unter Abscheidung von Dibromrufiopin, welches sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol als identisch mit dem durch direkte Bromierung erhaltenen Präparate erwies.

1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon.

Die aus Chrysazindisulfosäure durch Alkalischmelze dargestellte und zur Verfügung stehende Substanz ist in reinem Zustande in Eisessig, Alkohol, Essigester, Aceton, Pyridin leichter löslich als Rufiopin. Die Lösungen sind

gelbrot und scheiden beim Stehen Kristalle ab, so aus Eisessig glänzendrote Prismen, welche gegen 315° unter Dunkelfärbung und Sublimation schmelzen.

0,1876 g Sbst.: 0,4234 g CO_2; 0,0526 g H_2O.
$C_{14}H_8O_6$. Ber.: C 61,79; H 2,97.
Gef.: C 61,55; H 3,13.

Diacetyl-1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon.

0,5 g Substanz wurden mit 2,5 ccm Eisessig, 1 ccm Essigsäureanhydrid und 0,25 g Natriumacetat zum Sieden erhitzt, wobei die Substanz in goldgelbe Kristalle überging. Nach Vollendung der Reaktion wurde heiß filtriert und aus Eisessig umkristallisiert. Breite Nadeln, welche von 235° an sintern und bei 242° unter Gasentwicklung schmelzen. Sie lösen sich in verdünnter Lauge sofort erst rot, dann blau, in Ammoniak blutrot, in konzentrierter Schwefelsäure bordeauxrot.

Tetraacetyl-1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon.

1 g Tetraoxyanthrachinon wurde mit 7 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat eine Stunde unter Rückfluß erhitzt, wobei die zuerst ausgeschiedene Diacetylverbindung wieder in Lösung ging. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde mit Wasser verrieben und aus Eisessig kristallisiert. Grünlichgelbe Nädelchen, welche nach vorherigem Sintern unter Gasentwicklung und Schwärzung bei 236—238° schmolzen. Löst sich nur langsam in Alkali.

Der Acetylgehalt beider Substanzen wurde in der Weise bestimmt, daß gewogene Mengen durch halb- bis einstündiges Kochen mit verdünnter (bei der Tetraacetylverbindung mit konzentrierter) Natronlauge verseift wurden; man säuerte dann mit verdünnter Schwefelsäure an, trieb die Essigsäure mit Wasserdampf über und bestimmte sie titrimetrisch. Es wurden so befriedigende Werte erhalten (29,5 und 55,7 statt 33,7 und 54,5% Essigsäure).

1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon-3,6-disulfosäure.

Die Darstellung erfolgte wie bei der Sulfurierung des Rufiopins, und die wässerige Lösung der Disulfosäure wurde mit Chlorkalium gefällt und aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Chlorkalium umkristallisiert. Die Substanz zeigt ähnliche Eigenschaften wie die isomere Verbindung.

Dibrom-1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon.

Wird fein zerriebenes 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon in 15 Teilen Alkohol suspendiert und Brom zugegeben, so erfolgt bald Lösung der Substanz und dann Ausscheidung des kristallisierten Halogenderivates. Die filtrierte Verbindung stieß beim Trocknen auf dem Wasserbade reichlich Bromwasserstoffdämpfe aus. Die Substanz ist im allgemeinen schwer löslich und wurde durch Extraktion mit Eisessig im Soxhletapparat umkristallisiert, wobei goldgelbe Nadeln erhalten wurden.

$C_{14}H_6O_6Br_2$. Ber.: Br 37,2.
Gef.: Br 37,7.

In den Farbreaktionen ist gegenüber denen der halogenfreien Verbindung kaum eine Verschiedenheit vorhanden, die ammoniakalische Lösung ist wenig blauer. Die zugehörige Acetylverbindung bildet nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schwach gelbe Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von 236—238° zeigten.

[A. 214.]

Nachschrift.

Herr Prof. Roger Adams hatte die Freundlichkeit, mir Proben seines Tetraoxyanthrachinons und der zugehörigen Tetraacetylverbindung zu übersenden. Wir konnten feststellen, daß die Vermutung, wonach das von Puntambeker und Adams als 1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon bezeichnete Präparat in Wirklichkeit als 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon anzusprechen ist, richtig war. Es ergibt sich dies daraus, daß nicht nur die Verbindung selbst mit dem aus Chrysazin (1,8-Dioxyanthrachinon) dargestellten Präparat identisch war, sondern auch die Tetraacetylverbindung in den Eigenschaften, einschließlich Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (237—238°), keinen Unterschied zeigte.

Es ist also sowohl die Konstitution des 1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinons durch zwei unabhängige Bildungsweisen, vom 1,5- und vom 2,6-Dioxyanthrachinon ausgehend, gewährleistet, als auch die des 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinons, nämlich aus 1,8-Dioxyanthrachinon durch Sulfurierung und Kalischmelze, sowie aus Opiansäure und Bromguajacol.

Beitrag zur Stöchiometrie der Silicate.

Von Prof. Dr. B. Gossner.
Mineralogisches Institut der Universität München.

(Eingeg. 8. November 1928.)

Einleitung.

Bei den natürlichen Silicaten ist es bekanntlich vielfach noch nicht möglich, die aus der Analyse sich ergebenden Molekularverhältniszahlen im Sinne einer befriedigenden formelmäßigen Darstellung der chemischen Zusammensetzung zu verwerten. In Fällen eines Aufbaues des Kristalles aus einer größeren Zahl von Oxyden oder eines mutmaßlich wenig einfachen Verhältnisses derselben im grundlegenden Bauplan ist die Aufgabe offenbar dadurch besonders schwierig gestaltet, daß sie als Summe einer größeren Zahl von Einzelfragen erscheint. Aber es gibt auch Silicate von anscheinend einfacher Zusammensetzung, bei welchen die Molekularverhältniszahlen der Analyse in ihrer Auswertung auf eine mutmaßliche formelartige Darstellung des stofflichen Bestandes sich nicht restlos in befriedigender Weise aufteilen lassen. Angesichts der so sich ergebenden Abweichungen vom zu erwartenden einfachen Verhältnis der Oxyde liegt die Frage nahe, ob bei Silicaten die stöchiometrischen Gesetze überhaupt in ihrer vollen Strenge, wie etwa bei einfachen Salzen, wirksam seien.

Das bekannte Beispiel dieser Art mit einfachem stofflichen Bestand ist der Nephelin, SiO_4AlNa. Aber es ist festgestellt, daß das Verhältnis $SiO_2 : Al_2O_3 : Na_2O = 2:1:1$ aus den Analysen sich nicht genau errechnet, und daß die SiO_2-Zahl immer etwas größer ist, als unserer einfachen Formel entspricht. Man könnte zunächst versuchen, den gefundenen Molekularverhältniszahlen durch eine weniger einfache Formel Rechnung zu tragen. Dieser Weg ist aber jetzt nicht mehr gangbar, nachdem die röntgenographische Untersuchung einigen Aufschluß hinsichtlich der Größe des Moleküls gewährt. Ein anderer Ausweg bietet sich in der Annahme ungewöhnlicher isomorpher Vertretungen. Dieser Weg ist aber vorerst noch sehr unsicher, da solchen Mutmaßungen ein ziemlich hoher Grad von Willkür anhaftet.

Andere Beispiele ähnlicher Art sind der Analcim und anscheinend die Gesamtheit der Zeolithe, wie sich früher[1]) bei einer statistischen Untersuchung zeigte.

[1]) Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont. 1922, 600.

Hierbei fällt in der Hauptsache wiederum immer die SiO_2-Zahl zu groß aus.

Die scheinbare Abweichung vom Gesetz der konstanten Proportionen ist für die Beurteilung des stofflichen Bestandes von ziemlicher Bedeutung, und es erscheint wünschenswert, das Vorkommen und den Umfang einer solchen Abweichung einer Prüfung an anderen Silicaten zu unterziehen. Natürlich kommen hierfür nur Silicate mit verhältnismäßig einfacher Zusammensetzung in Betracht; nur bei solchen ist die Sicherheit für die richtige Deutung der Schwankungen in den Molekularverhältnissen hinreichend groß. Als Beispiele, welche dieser Anforderung genügen, können wir den Olivin und Glieder der Granat- und der Feldspatgrupe ansehen. Von solchen Mineralien haben wir unter kritischer Benützung der besten Methoden und unter Aufwendung möglichster Sorgfalt neue Analysen ausgeführt, über die wir im folgenden berichten wollen.

Den Gang der Analyse wollen wir in seinen Einzelheiten nicht ausführlicher beschreiben, als es zur Beurteilung der Genauigkeit notwendig erscheint. Wir haben uns im allgemeinen an die Vorschriften gehalten, die F. W. Hillebrand in seinem Buch über die Analyse von Silicaten gibt. Nur reinstes Material, von größeren Kristallen und Kristallbruchstücken stammend, kam zur Verwendung. Es wurde unter der Binokularlupe sorgfältig ausgesucht und im Falle der Notwendigkeit noch im Polarisationsmikroskop geprüft. Der Aufschluß der mangan- und eisenreichen Granaten vor dem Gasgebläse bereitete zunächst Schwierigkeiten. Es trat offenbar Reduktion ein, und der Platintiegel hatte an Gewicht zugenommen. Der Aufschluß erfolgt darum im elektrischen Ofen, wo sich eine Reduktion nicht mehr bemerkbar machte. Bei der Abscheidung der Kieselsäure unterblieb die Trocknung des Sodaaufschlusses bei 120°; dafür wurde mehrere Male mit Salzsäure nach jeweiligem Filtrieren abgedampft. Die gewogene Kieselsäure wurde mit Flußsäure abgeraucht. Es blieb jeweils ein kleiner Rückstand, welcher den dreiwertigen Oxyden zugefügt wurde. Bei den sesquioxydreichen Silicaten wog dieser Rückstand 0.002 bis 0.003 g bei Anwendung von etwa 0.6 g Substanz. Sein Gewicht erhöhte sich nennenswert, wenn die Trocknung des Sodaaufschlusses zur Abscheidung der Kieselsäure bei 120° erfolgte. Tonerde und Eisenhydroxyd wurden zweimal mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefüllt. Den geglühten Niederschlag schlossen wir mit Bisulfat auf. Wir erhielten auf diese Weise nochmals eine kleine Menge Kieselsäure; ihr Gewicht fiel ziemlich verschieden aus und betrug gewöhnlich 0,001 bis 0.003 g. Das Mangan fällten wir mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, bei Anwesenheit größerer Mengen zweimal. Wo Alkalien zu bestimmen waren, erfolgte der Aufschluß mit einem Gemenge von Flußsäure und Salzsäure. Der Aufschluß mit dem Gemenge von Calciumcarbonat und Ammoniumchlorid erscheint durch die Möglichkeit einer Verunreinigung durch Alkali in der Zuverlässigkeit beinträchtigt. Bezüglich der H_2O-Bestimmung sei auf frühere[2]) Mitteilungen verwiesen. Wir verwandten immer eine größere Menge Substanz, etwa ein Gramm. In Vorversuchen wurde die Trocknung des Luftstromes geprüft, und wir haben im ungünstigsten Falle bei einer Versuchsdauer von etwa zwei Stunden eine Zunahme des Wägerohres um 0.002 g zu berücksichtigen. Um diesen Betrag haben wir die gefundene Menge Wasser jeweils verringert, so daß also in unserer Tabelle die angegebenen Prozentzahlen für Wasser eher zu niedrig als zu hoch angesetzt sind.

Für jedes Silicat haben wir noch die Dichte bestimmt. Die angegebenen Werte s stellen das Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Messungen, z. T. nach der Pyknometermethode, z. T. nach der Schebemethode, dar.

Die Ergebnisse bringen wir im folgenden in möglichst kurzer Darstellung. A_1 und A_2 bedeuten eine erste und zweite Analyse, M das Mittel aus diesen beiden.

[2]) Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A, 1926, 307. Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A., 1928, Beil. — B. 58, 361.

Von größerer Bedeutung wird hier noch eine Statistik über eine größere Anzahl von Analysen, zumal wenn sie zeigt, daß die kleine Abweichung von einem einfachen Verhältnis nur nach einer bestimmten Seite hin sich geltend macht.

1. Olivin.

Wir haben folgende Proben des Silicates SiO_4Mg_2 untersucht[3]):

1. Olivin aus Großschlattengrün, O.-Pf. Hellgrüne Kristallbruchstücke aus grobkörnigen Olivineinschlüssen in Basalt. s = 3,350.

2. Olivin vom Zeilberg bei Maroldsweisach, Rhön. Flaschengrüne Bruchstücke aus Olivineinschlüssen in Basalt. s = 3,357.

3. Olivin aus dem Basalt von Dockweiler, Eifel. s = 3,346.

4. Olivin aus dem Orient. Abgerollte Kristallstücke mit teilweiser Flächenumgrenzung. s = 3,409.

Tabellarische Zusammenstellung der gefundenen Prozentzahlen.

Nr.		SiO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	H_2O*)	Summe
1	A_1	41,47	—	8.98	—	46.72	2,26	0.86	—
	A_2	41,40	—	9,11	—	47.01	2,14	0,80	—
	M	41,44	—	9,04	—	46.86	2,20	0,83	100,37
2	A_1	40 98	0,06	10.16	0.09	48,38	—	0.82	—
	A_2	40,66	—	10,08	0.04	48,98	—	0.80	—
	M	40,82	0,06	10,12	0,06	48,68	—	0,81	100,55
3	A_1	41,70	—	7,88	—	49,65	—	0,86	—
	A_2	41,38	—	8,01	—	49,98	—	0.80	—
	M	41,54	—	7,95	—	49.81	—	0,83	100,13
4	A_1	40,53	—	11,23	—	47.57	—	0.80	—
	A_2	40,86	—	11,08	—	47,32	—	0.78	—
	M	40,70	—	11,15	—	47,45	—	0,79	100,09

*) Die Werte sind hier etwas kleiner als in einer früheren Mitteilung über den Wassergehalt von Olivin (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., 1926, 307); der Abzug entspricht einer maximalen Wirkung der Fehlerquelle

Tabelle der Molekularverhältniszahlen.

Nr.	MgO	FeO	CaO	SiO_2	H_2O
3	1,245	0,110	—	0,692	0,046
	1,355				
2	1,216	0,140	—	0,680	0,045
	1,356				
4	1,186	0,155	—	0,678	0,046
	1,341				
1	1,171	0,125	0,039	0,691	0,044
	1,335				

Die untersuchten Olivine Nr. 3, 2 und 4 enthalten also bei Vernachlässigung der H_2O-Menge etwa 10 Mol.-% Ferrosilicat, SiO_4Fe_2; das spezifische Gewicht steigt mit zunehmender Menge im allgemeinen an. Die größte Dichte besitzt allerdings der CaO-haltige Olivin, welcher etwa 9,5 Mol.-% SiO_4Fe und 3 Mol.-% SiO_4Ca_2 enthält.

Wir bilden nun das Verhältnis $V_1 = SiO_2 : Me'O$ ($Me' = Mg + Fe + Ca$) und das Verhältnis $V_2 = SiO_2 : Me''O$ ($Me'' = Mg + Fe + Ca + H_2$) und erhalten:

Nr.	3	2	4	1
V_1	1 : 1,96	1 : 1,99	1 : 1,99	1 : 1,93
V_2	1 : 2,03	1 : 2,06	1 : 2,05	1 : 2,00

[3]) Unter Mitwirkung von Herrn A. R. Tourky.

In beiden Fällen finden sich erkennbare Abweichungen von dem zu erwartenden Verhältnis 1 : 2. Bei V_1 besteht durchweg ein Überschuß an SiO_2, bei V_2 erscheint die SiO_2-Menge zu klein.

Über die Rolle, welche die geringe Wassermenge spielen soll, können wir höchstens Vermutungen hegen. Man entschließt sich wohl nur ungern dazu, in größerem Umfang eine isomorphe Vertretung $Mg = H_2$ gelten zu lassen. Sehen wir von einer solchen ab, dann ergibt sich als Schlußfolgerung aus den vier Analysen, daß im Olivin ein kleiner Überschuß von Kieselsäure vorhanden ist. Übrigens hat bereits früher H. Backlund[4]) eine größere Anzahl von Olivinanalysen berechnet; der kleine Überschuß an SiO_2 zeigt sich auch hier deutlich in seiner regelmäßigen Wiederkehr.

Ein Teil des Wassers mag wohl der isomorphen Vertretung $Mg = H_2$ seine Anwesenheit verdanken. Jedenfalls ist das Wasser selbst sehr fest gebunden, denn es entwichen nur ganz geringe Mengen, wenn das Silicatpulver ohne Sodazusatz im elektrischen Ofen auf 1100° erhitzt wurde. Welche Rolle dem Wasser im Olivin auch zukommen möge, es ergibt sich für dieses Silicat die Tatsache, daß im Verhältnis der einzelnen Oxyde Abweichungen von dem zu erwartenden einfachen Verhältnis $SiO_2 : MeO = 1 : 2$ vorkommen, welche durch einfache und bekannte isomorphe Vertretungen nicht zu erklären sind. Es sieht, um einen kurzen Ausdruck zu gebrauchen, so aus, als ob im SiO_2-Überschuß nicht die volle Gültigkeit der stöchiometrischen Gesetze gewahrt wäre.

Der Fall ist aber nicht in besonderem Maße kennzeichnend. Es handelt sich offenbar um kleinere Abweichungen, und es scheinen auch Olivine mit normalem Verhältnis häufig zu sein, solange wir den Wassergehalt unberücksichtigt lassen. Eine Statistik an neueren Analysen ergibt aber immerhin, daß anscheinend ein erkennbarer Überschuß an MgO nicht vorkommt. Die wichtigste Abweichung vom normalen Verhältnis liegt in dem kleinen, aber deutlich erkennbaren Wassergehalt.

2. Almandin.

Von diesem Glied der Granatgruppe stand uns sehr gutes Material aus dem bayerischen Wald zur Verfügung. Nr. 1 (s = 4,265) ist Almandin von Irschenrieth, O.-Pf. Dort finden sich Kristalle von der Form des Rhombendodekaeders in großen Ausmaßen auf pegmatitischer Lagerstätte. Nr. 2 und 3 stammen von Pleystein, O.-Pf. Die Kristalle finden sich eingewachsen in einer grobkristallinen granitischen Grundmasse mit viel Muskovit. Die Lagerstätte ist offenbar auch als pegmatitisch anzusprechen. Nr. 2 und 3 kommen vom gleichen Fundort, entstammen aber zwei verschiedenen Handstücken, und es ist bemerkenswert, daß sie stofflich zwar sehr ähnlich, aber doch nicht vollkommen identisch sind. Es zeigt sich dies vor allem bei der Dichtebestimmung; es ist s = 4,228 (Nr. 2), bzw. s = 4,025 (Nr. 3).

Die analysierten[5]) Granaten mit dem grundlegenden Bauplan $3SiO_3Fe . Al_2O_3$ haben einen ungewöhnlich hohen MnO-Gehalt. F. Machatschki[6]) hat neuerdings ebenfalls Almandin mit viel Manganoxyd aus pegmatitischen Lagerstätten beschrieben. Es scheint eine gewisse Regel zu bestehen, wonach MnO-reiche Almandine in größerer Häufigkeit auf pegmatitischer Lagerstätte sich vorfinden.

Tabelle der Prozentzahlen.

Almandin Nr.		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Summe
1	A_1	36,16	22,25	1,17	29,75	6,86	1,21	2,81	—
	A_2	36,05	22,19	1,31	—	—	—	—	—
	M	36,10	22,22	1,24	29,75	6,86	1,21	2,81	100,19
2		36,24	22,25	0,79	28,80	8,81	1,31	1,49	99,69
3		36,79	22,11	1,85	27,61	9,05	1,54	1,74	100,69

Ein nennenswerter Gehalt an Wasser wurde bei diesen Granaten nicht gefunden.

In der Zusammensetzung ist die Verschiedenheit nicht so groß, wie man sie angesichts der ziemlich verschiedenen Dichtewerte erwarten sollte. Die Beziehung zwischen Dichte und chemischer Zusammensetzung scheint nicht ganz einfacher Art zu sein. Im vorliegenden Falle haben die Almandine mit dem größeren FeO-Gehalt auch ein höheres spezifisches Gewicht.

Auf die Erscheinung, daß beim Almandin unzweifelhafte Abweichungen vom Verhältnis $SiO_2 : MeO : Me_2O_3 = 3 : 3 : 1$ vorkommen, hat bereits J. Uhlig[7]) hingewiesen. Die Versuche einer Deutung sind aber nicht ganz befriedigend ausgefallen. Um die Frage eingehender zu prüfen, fügen wir den drei obigen Analysen noch einige weitere bei, welche wir Dölters Handbuch der Mineralchemie entnehmen, wo sie unter Nr. 39, 40, 46, 52 und 53 angeführt sind. Für die Gesamtheit von acht Analysen ergibt sich dann folgende

Tabelle der Molekularverhältniszahlen.

Analyse Nr.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO
1	0,602	0,218	0,008	0,413	0,096	0,030	0,050
		0,226		0,589			
2	0,604	0,218	0,005	0,400	0,124	0,033	0,026
		0,223		0,583			
3	0,613	0,217	0,011	0,383	0,128	0,038	0,031
		0,228		0,580			
39	0,622	0,214	0,006	0,453	0,026	0,057	0,057
		0,220		0,593			
40	0,622	0,190	0,020	0,492	0,018	0,030	0,043
		0,210		0,583			
46	0,634	0,193	0,014	0,438	0,018	0,068	0,088
		0,207		0,614			
52	0,626	0,204	0,004	0,372	0,095	0,120	0,040
		0,208		0,627			
53	0,619	0,205	0,008	0,463	0,069	0,031	0,029
		0,213		0,592			

Aus dieser Tabelle ergibt sich eine Schlußfolgerung bezüglich des Molekularverhältnisses. Bilden wir mit der Summe (FeO + MnO + MgO + CaO) eine silicatische Komponente SiO_3Me, dann ergibt sich ein Verhältnis $SiO_3Me : Me_2O_3$ wie folgt:

[4]) Trav. Musée geolog. Pierre le Grand près L'Acad. Imp. de St. Pétersbourg 3, 77 [1909].

[5]) Mit der Durchführung der experimentellen Untersuchung waren die Herren M. Arm und F. Spielberger betraut; die folgende Analyse von Sanidin lieferte Herr O. Kraus.

[6]) Ztrbl. f. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A, 1927, 240.

[7]) Verhandl. d. naturw. Vereins d. pr. Rheinlande u. Westfalens 67, 307 [1910].

Analyse Nr.	$SiO_3Me : Me_2O_3 =$
1	0,589 : 0,226 = 2,61 : 1
2	0,583 : 0,223 = 2,61 : 1
3	0,580 : 0,228 = 2,54 : 1
39	0,593 : 0,220 = 2,70 : 1
40	0,583 : 0,210 = 2,80 : 1
46	0,613 : 0,207 = 2,96 : 1
52	0,628 : 0,208 = 3,0 : 1
53	0,592 : 0,213 = 2,78 : 1

Abgesehen von Nr. 52 ist also durchweg ein Überschuß an Al_2O_3 vorhanden. Für diese Abweichung vom normalen Verhältnis 3 : 1 finden wir eine einfache Erklärung. Es wirkt hier die bekannte isomorphe Vertretung $SiFe = Al_2$. Wir können für einige dieser Analysen die folgende Verteilung der Oxyde vornehmen:

Analyse Nr.	$3SiO_3Fe$	Al_2O_3	Überschuß SiO_2
1	0,589 SiO_3Fe 0,022 Al_2O_3 0,611	0,204	+ 0,013
2	0,583 SiO_3Fe 0,022 Al_2O_3 0,605	0,201	+ 0,021
3	0,580 SiO_3Fe 0,026 Al_2O_3 0,606	0,202	+ 0,033
39	0,593 SiO_3Fe 0,017 Al_2O_3 0,610	0,203	+ 0,029

Die Analysen entsprechen also zunächst der Zusammensetzung $3SiO_3Fe \cdot Al_2O_3$, wobei allerdings noch der zweiatomigen Vertretung $SiFe = Al_2$ eine gewisse Rolle zukommt. Ihr Umfang ist zwar nicht sehr groß, sie macht sich aber in den Molekularverhältniszahlen stark bemerkbar. Es scheint durchaus einseitig etwas Al_2 das Atompaar SiFe zu ersetzen; der maximale Betrag ist nach unserer Tabelle etwa drei Mol-Prozente. Diese durch Isomorphie zu erklärende Abweichung scheint beim Almandin ganz regelmäßig vorzukommen.

Für die weitere Abweichung in den Verhältniszahlen, angezeigt in dem Überschuß von Kieselsäure, finden wir nicht so leicht eine Deutung. Diese Abweichung zeigt sich am deutlichsten im Verhältnis $SiO_2 : MeO$ und besteht in einem zwar kleinen, aber immer — mit Ausnahme von Nr. 52 — erkennbaren Überschuß an SiO_2; man entnehme dazu der Tabelle der Molekularverhältniszahlen die Werte für SiO_2 und die Summe (FeO + MnO + MgO + CaO). Wir erkennen somit für unser Silicat die gleiche Tatsache wie für den Olivin: Im Verhältnis von SiO_2 zur Summe der Oxyde der zweiwertigen Metalle ergibt sich eine bestimmte Abweichung von dem zu erwartenden einfachen Verhältnis, welches beim Almandin 1 : 1 sein sollte. In beiden Fällen ist die Abweichung von der gleichen Art und besteht in einem kleinen Überschuß an SiO_2.

Die ziemlich beträchtlichen Abweichungen im Verhältnis $MeO : Al_2O_3 = 3 : 1$ sind durch die isomorphe Vertretung $SiFe = Al_2$ tatsächlich ausgeglichen und können darum als nicht bestehend angesehen werden. Es liegt also ein ganz ähnlicher Fall vor, wie er bei den Zeolithen oder auch beim Nephelin bekannt ist. Dort läßt sich ein konstant wiederkehrendes Verhältnis $SiO_3Na_2 : Al_2O_3 = 1 : 1$ feststellen, während in der Molekülzahl der restlichen Kieselsäure eine gewisse Abweichung von einem einfachen Verhältnis sich kundtut.

Beim Almandin ist unter Berücksichtigung der isomorphen Vertretung $SiFe = Al_2$ das konstante Verhältnis $SiO_3Fe : Al_2O_3 = 3 : 1$ erreicht. Dann bleibt aber, anscheinend regelmäßig, noch ein kleiner Überschuß an Kieselsäure. Eine solche Abweichung vom normalen Verhältnis scheint beim Almandin sehr häufig vorzukommen. Von unseren acht Analysen weisen sieben, also 90%, einen deutlich erkennbaren SiO_2-Überschuß auf; bei keiner ist ein Abweichen nach der anderen Seite, also ein Mangel an Kieselsäure, zu verzeichnen.

3. Sanidin.

Wir wollten noch den Feldspat in den Bereich unserer Untersuchungen einbeziehen und haben zunächst den schönen wasserhellen Sanidin von Wehr, Laacher See, analysiert. Nachdem sich aber hierbei ein bemerkenswertes Resultat nicht ergab, wurde die Untersuchung mit Rücksicht auf Zeitmangel nicht weiter fortgesetzt.

Wir wollen aber doch das Ergebnis der Analyse mitteilen:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	H_2O	Summe
A_1	64,52	18,91	0,37	12,70	3,22	0,30	0,40	
A_2	64,70	18,54	0,30	13,05	2,95	0,44	—	
M	64,61	18,72	0,33	12,87	3,08	0,37	0,40	100,38

Die Dichte ist s = 2,568. Bemerkenswert ist auch hier ein kleiner Wassergehalt. Die Molekularverhältniszahlen werden:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO
	0,183	0,002	0,137	0,049	
1,077	0,185		0,186		0,006

Das ergibt:

0,274 Si_3O_8AlK,
0,098 Si_3O_8AlNa,
0,006 $Si_2O_8Al_2Ca$,

oder einen Orthoklas mit etwa 25 Mol.-% Albit. Eine Abweichung vom Verhältnis SiO_2 : Alkali = 6 : 1 liegt auch hier vor. Die gefundene SiO_2-Zahl 1,077 ist beachtlich kleiner als der für die obige Zusammensetzung berechnete Wert 1,128. Bei unserem SiO_2-reichen Silicat liegt also die Abweichung jetzt nach der entgegengesetzten Seite; die Analyse ergibt einen erkennbaren Mangel an Kieselsäure.

Zusammenfassung.

Bei den Silicaten kommen gewisse Abweichungen von den einfachen Zahlen des Molekülverhältnisses vor, welche mit den üblichen Vorstellungen von den isomorphen Vertretungen nicht mehr erklärt werden können. Beim Almandin erscheint die Abweichung sehr deutlich ausgeprägt. Gegenüber dem einfachen Verhältnis $SiO_2 : MeO = 1 : 1$ zeigt sich mit großer Regelmäßigkeit ein kleiner Überschuß an SiO_2. Diese Tatsache ist analog der bei Nephelin und Zeolithen festgestellten Erscheinung, wonach im Verhältnis $SiO_2 : Na_2O$ (oder CaO) sich ein Überschuß an SiO_2 vorfindet. Beim Olivin ist der SiO_2-Überschuß nicht so deutlich erkennbar. Dafür zeigt sich die Abweichung in einem kleinen H_2O-Gehalt.

Für eine Erklärung scheinen nur zwei Möglichkeiten zu bestehen. Die erste besteht in der Annahme, daß der Silicatkristall gewisse Lücken in seinem Bau aufweist. An der Almandinanalyse Nr. 3 wollen wir diese Vorstellung erläutern. Wir nehmen an, daß der SiO_2-Überschuß in gleicher Weise, nur mit einer Lücke in seinem Bestand, im Kristallbau wirksam sei wie die Kom-

ponente $3SiO_3Fe$ und erhalten dann folgende Verteilung der Molekularverhältniszahlen:

$3SiO_3Fe$		Al_2O_3
0,033	SiO_2	
0,580	SiO_3Me	
0,018	Al_2O_3	
0,631		0,210

Ein der Zahl 0,033 entsprechender Betrag von SiO_2 wäre also nicht durch MeO abgesättigt. Es sind etwa 5 Mol.-% der Komponente $3SiO_3Fe$. An gewissen Orten im Kristall finden sich also Lücken durch Ausfallen einer kleinen Menge FeO. Diese Annahme würde nichts anderes bedeuten, als daß im Silicatkristall die stöchiometrischen Gesetze nicht streng erfüllt sind, daß hier geringe Abweichungen von ihnen vorkommen.

Eine zweite Möglichkeit einer Deutung wäre auf dem Gebiet der Isomorphie zu suchen. Die notwendigen Vertretungen brauchen allerdings nur in sehr geringem Umfang wirksam sein. Aber gerade dadurch ist ihre Auffindung erschwert oder vorerst unmöglich gemacht. Silicium und Aluminium haben beispielsweise Ähnlichkeiten in den Ionenradien und gewisse Ähnlichkeiten in ihrem chemischen Charakter. Eine gewisse engbegrenzte isomorphe Vertretung liegt damit wohl nicht ganz außerhalb jeder Möglichkeit. Wir müssen es jedoch vorerst unterlassen, bestimmte Ansichten über solche Vertretungen von sehr geringem Umfang auszusprechen und wollen uns somit mit der Feststellung begnügen, daß die Analyse von selbst einfach gebauten Silicaten Abweichungen von den Molekularverhältniszahlen ergeben, welche durch die üblichen Vorstellungen von den isomorphen Vertretungen nicht erklärt werden können, und daß bei Silicaten mit kleiner SiO_2-Zahl (Olivin, Almandin, Nephelin, auch verschiedene Zeolithe) die Abweichung in einem kleinen Überschuß an Kieselsäure zum Ausdruck gebracht werden kann. [A. 208.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Kalibestimmung in Mischdüngern.

Von A. STEIN.

Mitteilung der Kaliforschungs-Anstalt, Berlin.

(Eingeg. 1. Dezember 1928.)

Die landwirtschaftlichen Untersuchungsstellen verfügen zur Zeit noch nicht über eine allgemein anerkannte Methode zur Untersuchung von Mischdüngern, insbesondere gilt dies für die Kalibestimmung. Es handelt sich dabei nicht um eine Unsicherheit bei der Feststellung der Form, in der das Kali zur Abscheidung zu bringen ist, denn hierfür kommen im allgemeinen nur zwei Kaliumverbindungen in Frage, bekanntlich das Kaliumplatinchlorid und das Kaliumperchlorat. Der Weg bis zur Abscheidung des Kaliums in der einen oder anderen Form aber ist noch strittig, besonders dann, wenn es in Gegenwart von Ammonium-, Phosphorsäure- und Salpeterverbindungen bestimmt werden muß. Eine der zur Zeit üblichen Methoden zur Analyse der Mischdünger[1]) ist folgende[2]):

20 g Substanz werden in Wasser gelöst (evtl. unter Zusatz von etwas Salzsäure) oder mit Wasser ausgekocht. Die Lösung wird alsdann auf ein Liter gebracht und filtriert. Vom Filtrat werden 200 ccm zum Sieden erhitzt und mit Chlorbarium versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Hierauf wird Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt, das abgekühlte Gemisch auf 400 ccm gebracht, gut durchgeschüttelt und filtriert. Vom Filtrat werden 200 ccm unter Kochen mit Ammoniumcarbonat versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Durch diesen Zusatz von Reagenzien wird die Schwefelsäure, die Phosphorsäure und der Überschuß des zugesetzten Bariumhydroxydes entfernt.

„Das erkaltete Gemisch wird zu 400 ccm aufgefüllt und filtriert. 200 ccm vom Filtrat werden in einer Platinschale zur Trockne eingedampft und nach vorherigem Erhitzen auf 130—150° bis zur vollständigen Verflüchtigung der Ammoniumsalze schwach geglüht. Der Rückstand, entsprechend 1 g Substanz, wird mit heißem Wasser aufgenommen, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert, in einer Porzellanschale eingeengt, mit Überchlorsäure oder mit Platinchlorid versetzt," dann weiter eingedampft und schließlich das Kaliumperchlorat oder das Kaliumplatinchlorid filtriert, ausgewaschen und zur Wägung gebracht. Das Kaliumplatinchlorid kann auch nach der Methode von Finkener[3]) im Wasserstoffstrom, mit Leuchtgas nach Neubauer[4]) oder mit Ameisensäure oder mit Oxalsäure nach Klinkerfues[5]) reduziert und der Platinrückstand gewogen werden. Ebenso gute Resultate liefern die anderen Reduktionsmethoden mit Zinkstaub nach Feit und Bokemüller[6]) oder Diamant[7]) oder mit Magnesiumstaub nach Fabre[8]), bei denen das Chlor titriert und aus dem Chlorgehalt der Gehalt an Kali berechnet wird.

Die von uns ausgeführten Untersuchungen sollten nun Klarheit darüber bringen, ob sich bei der oben beschriebenen Methode der Analyse von Mischdüngern nicht zunächst der Zusatz von Ammoniumcarbonat und das Wegglühen der Ammoniumsalze vermeiden läßt, da hierdurch erfahrungsgemäß leicht Fehler entstehen.

Wird zu schwach geglüht, bleiben leicht Ammoniumsalze zurück, die dann als Kali bestimmt werden; bei zu starkem Glühen treten Verluste an Kali auf, und die Resultate fallen zu niedrig aus.

Die Lösung ist, nach der Ausfällung der Schwefelsäure mit Bariumchlorid und der Phosphorsäure mit Barytwasser oder Kalkmilch, wie bei der Bestimmung des wurzellöslichen Kalis nach der Keimpflanzenmethode von Neubauer, schwach alkalisch. Wird mehr als zur Fällung der Phosphorsäure benötigtes Erdalkali zugefügt, dann müßte sich durch Kochen das Ammoniak des Mischdüngers austreiben lassen. Da im Filtrat vorhandenes Barium[9]), Calcium oder Magnesium die Bestimmung des Kalis nach der Perchloratmethode nicht stören, so ließe sich gegen die Ausführung in ihrer Schnelligkeit nichts einwenden. Aber unsere nachfolgenden Untersuchungen zeigen deutlich, daß die Genauigkeit zu wünschen übrig läßt.

---

[1]) König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 2. Aufl., S. 151 [1898].

[2]) Tietjens-Römer, Laboratoriumsbuch für die Kaliindustrie, Halle a. d. S. 1910, nach den vom Verein deutscher Düngerfabrikanten herausgegebenen Analysenmethoden, S. 48.

[3]) Pogg. Ann. 29, 637 [1867].

[4]) Ztschr. analyt. Chem. 39, 481 [1900); 43, 14 [1904]; 46, 311 [1907]. Schmitz, Chem.-Ztg. 33, 1127 [1909].

[5]) Chem.-Ztg. 29, 77 u. 1085 [1905].

[6]) Tietjens-Römer, Laboratoriumsbuch für die Kaliindustrie 1910, S. 31, u. Post, Chem.Techn. Analyse, 3. Aufl., Bd. I, S. 919.

[7]) Chem.-Ztg. 22, 99 [1898].

[8]) Ebenda 20, 502 [1896].

[9]) Ztschr. angew. Chem. 1891, S. 691, u. 1892, S. 233.

Versuch I.

6 g einer Mischung von 2 g Chlorkalium mit 62,31% K_2O, 2 g kristallisiertem Natriumphosphat mit 19,89% P_2O_5 und 2 g Ammoniumsulfat wurden in Wasser gelöst. Die Lösung wurde angesäuert, aufgekocht und die Schwefelsäure unter Vermeidung eines Überschusses von Chlorbarium ausgefällt. Dann wurde Kalkmilch so lange zugesetzt, bis Phenolphthalein alkalische Reaktion anzeigte, abgekühlt und das Ganze auf 500 ccm aufgefüllt. Vom nachherigen Filtrat wurden 50 ccm = 0,6 g Substanz in einer Porzellanschale eingedampft. Der Rückstand wurde mit wässeriger Salzsäure und Überchlorsäure aufgenommen, wieder eingedampft und das $KClO_4$ filtriert und gewogen.

1a ergab 352,1 mg $KClO_4$ = 119,71 mg K_2O = 19,95% K_2O
1b ergab 349,7 mg $KClO_4$ = 118,89 mg K_2O = 19,81% K_2O

Bei 2a und 2b wurden zu 50 ccm Filtrat 0,5 g reinste kalifreie Magnesia zugegeben, um die Lösung während des Eindampfens alkalisch zu halten. Der Eindampfrückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die Magnesia abfiltriert und quantitativ ausgewaschen und das Filtrat nach Zusatz von Salzsäure und Überchlorsäure eingedampft.

2a ergab 350,6 mg $KClO_4$ = 119,20 mg K_2O = 19,87% K_2O
2b ergab 360,2 mg $KClO_4$ = 122,47 mg K_2O = 20,41% K_2O

Bei 3a und 3b wurden zu 50 ccm Filtrat 1,0 g Magnesia gegeben und weiter wie bei 2a und 2b verfahren.

3a ergab 358,5 mg $KClO_4$ = 121,89 mg K_2O = 20,32% K_2O
3b ergab 360,9 mg $KClO_4$ = 122,71 mg K_2O = 20,45% K_2O

Da die 50 ccm Filtrat = 0,6 g Substanz rechnerisch 124,62 mg = 20,77% K_2O enthielten, wurde bei allen sechs Bestimmungen der Kaligehalt zu niedrig gefunden. Kalkmilch war in gleicher Menge verwendet worden.

Um bessere Resultate zu erzielen, glaubten wir wie folgt vorgehen zu können:

40,0 g Chlorkalium mit 62,31% K_2O,
40,0 g Ammonitrat mit 17,44% NH_3,
40,0 g Natriumphosphat mit 19,89% P_2O_5 und
5,0 g Natriumsulfat
125,0 g Mischsalz mit 19,94% K_2O

wurden zu 2000 ccm Wasser gelöst. In einem aliquoten Teil wurde die Schwefelsäure gefällt und abfiltriert. Im Filtrat wurde die Phosphorsäure in einer Versuchsreihe Nr. 4 mit Kalkmilch und Nr. 5 mit Magnesiumoxyd gefällt und die Reaktionsgemische zur Trockne eingedampft.

	Einwage:	Gefunden wurden:
4a	1,5625 g	916,4 mg $KClO_4$ = 311,58 mg K_2O = 19,94% K_2O
4b	1,5625 g	922,8 mg $KClO_4$ = 313,75 mg K_2O = 20,08% K_2O
4c	1,0000 g	579,0 mg $KClO_4$ = 196,86 mg K_2O = 19,69% K_2O
4d	1,0000 g	585,7 mg $KClO_4$ = 199,14 mg K_2O = 19,91% K_2O
5a	0,4000 g	230,7 mg $KClO_4$ = 78,44 mg K_2O = 19,61% K_2O
5b	0,4000 g	228,0 mg $KClO_4$ = 77,52 mg K_2O = 19,38% K_2O
5c	1,0000 g	574,7 mg $KClO_4$ = 195,40 mg K_2O = 19,54% K_2O
5d	1,0000 g	589,7 mg $KClO_4$ = 200,50 mg K_2O = 20,05% K_2O

Wie die Resultate zeigen, sind die gefundenen Werte bei der Kalkreihe befriedigend, während diejenigen aus der Magnesiareihe starke Schwankungen aufweisen. Es liegt vor allem mit an der Schwierigkeit, daß sich der sehr schleimige Filterrückstand kaum quantitativ auswaschen läßt.

Versuch III.

Nach dem Ausfall der Versuche I und II war es nötig, die Schwierigkeiten aufzuklären, die einer genauen Bestimmungsmöglichkeit des Kalis in Mischdüngern nach diesen Methoden sich entgegenstellten. Es ergab sich daraus die Frage, ob der Kalk- oder Magnesiazusatz den Ausfall des Analysenergebnisses beeinflußt.

Zu diesem Zweck wurde eine größere Menge der Ausgangslösung mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der Phosphorsäureniederschlag wurde bis zur Chlorfreiheit ausgewaschen und danach auf Kali geprüft. In unseren Versuchen wurde jedesmal eine schwankende Menge K_2O von 20 bis 70 mg nachgewiesen. Wenn auch bei diesen Untersuchungen größere Mengen Ausgangsmaterial Verwendung fanden, so zeigen sie doch deutlich, daß Untergehaltsbefunde von Kali unausbleiblich sind, obwohl Reihe 4 in Versuch II gut übereinstimmende Zahlen ergab.

Die gefundenen K_2O-Werte schwankten hauptsächlich, wenn Magnesia verwendet wurde, und so mußte diesem eine starke Beeinträchtigung der Methode zugesprochen werden. Um hier die Verhältnisse zu klären, wurden von Ausgangslösung II entsprechende Mengen abpipettiert, mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure mit Bariumchlorid ausgefällt. Das Bariumsulfat wurde abfiltriert und quantitativ ausgewaschen. Im Filtrat wurde die Phosphorsäure mit Calciumhydroxyd gefällt, dann auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und aliquote Teile des Filtrats mit wechselnden Mengen gebrannter Magnesia eingedampft. Der Rückstand wurde in Salzsäure gelöst, aufgefüllt und aliquote Teile zur K_2O-Bestimmung verwendet. Bei 6a und 6b wurde 1 g MgO, bei 7a und 7b wurden 2 g und bei 8a und 8b wurde eine noch größere, nicht gewogene Menge MgO zugegeben. Theoretisch berechnet mußten 19,94% K_2O gefunden werden.

	Einwage:	
6a	0,625 g	359,3 mg $KClO_4$ = 122,16 mg K_2O = 19,54% K_2O
6b	0,625 g	357,1 mg $KClO_4$ = 121,41 mg K_2O = 19,42% K_2O
7a	1,250 g	728,6 mg $KClO_4$ = 247,72 mg K_2O = 19,82% K_2O
7b	1,250 g	725,2 mg $KClO_4$ = 246,57 mg K_2O = 19,73% K_2O
8a	1,000 g	593,8 mg $KClO_4$ = 201,89 mg K_2O = 20,19% K_2O
8b	1,000 g	592,0 mg $KClO_4$ = 201,28 mg K_2O = 20,13% K_2O

Wie die Tabelle zeigt, weichen die Resultate stark voneinander ab. Bei dieser Versuchsreihe zeigte sich wieder — wie bei Versuch I — eine Zunahme des Kalibefundes bei steigendem Magnesiazusatz. Aus den Arbeiten von Kober[10]) und in neuester Zeit von Täufel und Wagner[11]) ist ersichtlich, daß es nicht möglich sein soll, aus einer viel Chlormagnesium enthaltenden Lösung durch Magnesiumoxyd Ammoniak quantitativ auszutreiben. Arndt[12]) dagegen behauptet, daß dies sich wohl ermöglichen läßt, wenn besondere Versuchsanordnungen gewählt werden. Dieser Frage wurde hier nicht weiter nachgegangen, weil sie für vorliegende Arbeit nicht von Interesse erschien. Jedenfalls konnte hier beim Eindampfen von Chlorammoniumlösungen mit gebrannter Magnesia, die in genügendem Überschuß verwendet wurde, im trocknen Abdampfrückstand immer Ammoniak, wenn auch in geringen und wechselnden Mengen, nachgewiesen werden, und wenn Phosphorsäure zugegen war, wurden beträchtliche Mengen Ammoniak festgestellt.

Es zeigt sich also, daß die Zersetzung der Ammoniumsalze und das Abtreiben des Ammoniaks doch nicht immer quantitativ zu erreichen ist; es ergeben sich dann zu hohe Kaliwerte. Andererseits schließt der Phosphorsäureniederschlag Kali ein; es ergeben sich zu niedrige Werte. Beide Momente heben sich bis zu einem

[10]) Chem. Ztrbl. 1908, II 2, 1470 Ref.
[11]) Ztschr. angew. Chem. 41, 285.
[12]) Ebenda 30, 169, u. 33, 296.

gewissen Grade auf, so daß die Resultate zufriedenstellend erscheinen, oft aber fällt ein Befund trotz gleichmäßiger Arbeit in den Parallelbestimmungen ganz aus. Es mußte also versucht werden, auf einem anderen Wege zum Ziel zu kommen.

Mit Natronlauge läßt sich Ammoniak unter allen Umständen aus seinen Salzen freimachen, aber dann bleibt die Phosphorsäure gelöst. Es ist nun nicht ersichtlich, warum die umständliche Abscheidung der Phosphorsäure durchgeführt werden soll, wenn es sich nicht um eine Bestimmung der Gesamtalkalien handelt. Bei der Kalibestimmung nach der Überchlorsäuremethode stört die Phosphorsäure nicht. Treadwell (Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Auflage 1923, II) gibt bei der Trennung des Kaliums vom Natrium nach der Perchloratmethode von Schlösing-Wense[13]) an, „daß bei der Anwesenheit von Schwefelsäure diese ausgefällt werden muß, die Phosphorsäure braucht nicht entfernt zu werden". Auch in der Mitteilung von Kraut „Über die Bestimmung des Kalis in Form von überchlorsaurem Kali; nach Versuchen von L. Orrmann und Küsel[14])" ist nicht davon die Rede, daß Phosphorsäure die Kalibestimmung stört. Wense[13]) allerdings sagt in seiner Arbeit: „die Methode besteht darin, daß man die zu untersuchende Substanz, nachdem sie von Schwefelsäure und nicht flüchtigen Säuren befreit ist, durch Abdampfen mit Perchlorsäure auf dem Wasserbade in Perchlorate überführt, aus denen mit Hilfe von Alkohol das in diesen unlösliche Salz abgesondert wird". Nach ihm müßte also die Phosphorsäure als nicht flüchtige Säure entfernt werden.

Die Phosphorsäure ist aber in Wirklichkeit für die Überchlorsäuremethode ganz belanglos, wenn einige Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden, die zwar Treadwell in seinem Lehrbuch erwähnt, aber nicht genügend hervorhebt. Es ist nicht bloß geraten, das Perchlorat mit einem Überschuß von Perchlorsäure stehen zu lassen, bevor es mit Alkohol behandelt wird, sondern dies ist für einen richtigen Befund außerordentlich wichtig. Es darf nicht bis zur Trockne eingedampft werden, sondern es muß immer noch ein Überschuß von konzentrierter Perchlorsäure den Salzrückstand überdecken.

Versuch IV.

6,25 g des auch zu den früheren Versuchen benutzten Mischsalzes wurden in Wasser gelöst, durch reinstes (auf Kalifreiheit geprüftes) Ätznatron alkalisch gemacht und gekocht, bis angenommen werden konnte, daß sämtliches Ammoniak abdestilliert ist. (Das Abtreiben des Ammoniaks kann gleich im Meßkolben geschehen.) Hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert und kochend die Schwefelsäure abgeschieden, abgekühlt und auf 250 ccm aufgefüllt.

40 ccm (1 g) des Filtrates wurden zur K_2O-Bestimmung verwendet und darin gefunden:

9a	590,6 mg $KClO_4$ =	200,80 mg K_2O =	20,08%
9b	587,8 mg $KClO_4$ =	199,85 mg K_2O =	19,99%
9c	585,3 mg $KClO_4$ =	199,00 mg K_2O =	19,90%
9d	585,9 mg $KClO_4$ =	199,21 mg K_2O =	19,92%
9e	588,8 mg $KClO_4$ =	200,19 mg K_2O =	20,02%
9f	590,0 mg $KClO_4$ =	200,60 mg K_2O =	20,06%
9g	587,6 mg $KClO_4$ =	199,78 mg K_2O =	19,98%

bei 0,5 g Einwage wurden gefunden:

10a	294,4 mg $KClO_4$ =	100,10 mg K_2O =	20,02%
10b	294,0 mg $KClO_4$ =	99,96 mg K_2O =	19,99%

[13]) Ztschr. angew. Chem., S. 691 [1891], u. S. 233 [1892].
[14]) Ztschr. analyt. Chem., S. 152 [1875].

Versuch V.

Ein weiterer Versuch wurde angestellt mit einer Mischung von:

10,00 g Chlorkalium 62,31% K_2O
10,00 g Dinatriumphosphat
10,00 g Ferriammoniumsulfat

in verdünnter Salzsäure. Diese wurden zu 500 ccm aufgefüllt und davon je 100 ccm = 6 g Substanz mit Natronlauge gekocht und sonst wie vorher verfahren. Nach dem Auffüllen auf 250 ccm ergaben 50 ccm = 1,2 g Substanz (rechnerisch = 20,77%) bei der Analyse:

11a	739,1 mg $KClO_4$ =	251,29 mg K_2O =	20,94%
11b	735,6 mg $KClO_4$ =	250,10 mg K_2O =	20,84%
11c	736,9 mg $KClO_4$ =	250,55 mg K_2O =	20,88%

Weiter wurden, um zu prüfen, ob auch größere Mengen Phosphat das Resultat nicht ungünstig beeinflussen, 5 g Chlorkalium (62,31% K_2O) mit 12 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (19,89% P_2O_5) gemischt, was etwa dem Verhältnis $2K_2O : P_2O_5$ entspricht. Die Mischung enthält 18,325% K_2O. Untersucht wurde genau wie in Versuch IV.

	Einwage:	Gefunden wurden:		
12a	1,0200 g	551,8 mg $KClO_4$ =	187,61 mg K_2O =	18,39%
12b	1,0200 g	552,9 mg $KClO_4$ =	187,99 mg K_2O =	18,42%

Die Versuche unter Verwendung von Ätznatron zum Austreiben des Ammoniaks ohne Abscheidung der Phosphorsäure haben sehr befriedigende Ergebnisse gezeitigt. Nach dieser Feststellung kann die Kalibestimmung in Mischdüngern, z. B. in Nitrophoska, sehr einfach und schnell durchgeführt werden:

20 g des gut zerriebenen Musters werden unter Zusatz von wenig Salzsäure, um auch alle nur in Säure lösliche Phosphorsäure in Lösung zu bringen, zu 1 Liter in Wasser gelöst. Zu 100 ccm der Lösung (2 g) wird dann reinstes kalifreies Ätznatron bis zur bleibenden alkalischen Reaktion zugefügt; man kocht 30 Minuten (als Indikator zugesetztes Phenolphthalein darf während des Kochens nicht entfärbt werden), um sämtliches Ammoniak auszutreiben, oder man engt auf einem Wasserbade bis auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens ein. Dann wird mit Salzsäure angesäuert, und mit 2n-$BaCl_2$-Lösung in der Siedehitze die Schwefelsäure gefällt. Bei dem oft sehr geringen Gehalt der Nitrophoskasorten an SO_3 empfiehlt es sich, der Abscheidung des $BaSO_4$-Niederschlages mehrere Stunden Zeit zu lassen. Nach dem Auffüllen auf 250 ccm ist ein aliquoter Teil des Filtrates mit einem reichlichen Überschuß von Perchlorsäure zu versetzen und immer nur so weit einzudampfen, bis sämtliche Salzsäure abgedampft ist und sich starke Nebel von Überchlorsäure entwickeln. Der Salzrückstand muß aber nach dem Abkühlen der Schale immer noch feucht sein. Der Rückstand ist unter Zusatz von Alkohol sehr sorgfältig zu zerreiben, und das Kaliumperchlorat wird in einem Glasfiltertiegel von Schott & Genossen (1G 3/5—7) gesammelt. Der Rückstand muß zweimal mit Alkohol, dem etwas Überchlorsäure zugesetzt ist, und einmal mit reinem Alkohol nachgewaschen, bei 120—130° getrocknet und gewogen werden.

Einige Handmuster verschiedener Nitrophoska I. G.-Dünger ergaben bei einer Einwage von 0,4 g in je drei Parallelbestimmungen:

Nitrophoska I	260,3 mg $KClO_4$ =	88,50 mg K_2O =	22,13% K_2O
Nitrophoska I	259,8 mg $KClO_4$ =	88,33 mg K_2O =	22,08% K_2O
Nitrophoska I	259,9 mg $KClO_4$ =	88,37 mg K_2O =	22,09% K_2O
Nitrophoska II	313,0 mg $KClO_4$ =	106,42 mg K_2O =	26,61% K_2O
Nitrophoska II	313,8 mg $KClO_4$ =	106,69 mg K_2O =	26,67% K_2O
Nitrophoska II	314,4 mg $KClO_4$ =	106,90 mg K_2O =	26,72% K_2O
Nitrophoska III	257,2 mg $KClO_4$ =	87,45 mg K_2O =	21,86% K_2O
Nitrophoska III	257,8 mg $KClO_4$ =	87,65 mg K_2O =	21,91% K_2O
Nitrophoska III	257,5 mg $KClO_4$ =	87,55 mg K_2O =	21,89% K_2O

Die Ammoniak- und Salpeterbestimmung wird in üblicher Weise vorgenommen. Die Phosphorsäure kann nach Popp oder ebensogut nach Lorenz bestimmt werden. Die Nebenbestandteile werden nach bekannten Methoden ermittelt.

Zum Abschluß dieser Arbeit wurde noch eine Bestimmung des wurzellöslichen Kalis nach der Keimpflanzenmethode von Neubauer[15]) durchgeführt, aber auch hierbei die Phosphorsäure aus der Lösung der Pflanzenasche nicht vor der Bestimmung des Kalis ausgefällt. Hierdurch wird die Analyse erheblich abgekürzt. Neubauer fällt bekanntlich die Phosphorsäure mit Kalkmilch und bestimmt in einem aliquoten Teil des phosphorsäurefreien Filtrates den Kalkgehalt.

Die sorgfältig gewaschenen Keimpflanzen wurden verascht, die Kieselsäure abgeschieden, der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen, filtriert und auf 125 ccm aufgefüllt.

50 ccm des Filtrates ergaben:

1. 45,4 mg $KClO_4$ = 15,436 mg K_2O = 38,59 mg K_2O in 100 g Boden
2. 44,6 mg $KClO_4$ = 15,164 mg K_2O = 37,91 mg K_2O in 100 g Boden

[15]) Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung A 2, 1923, S. 329.

Die Phosphorsäure wurde ebenfalls in 50 ccm des Filtrates bestimmt und nach der Lorenzschen Methode unter Verwendung des Faktors 0,03295 folgendes gefunden:

1. 368,9 mg Ammonphosphormolybdat = 12,156 mg P_2O_5 = 30,39 mg
2. 372,2 mg Ammonphosphormolybdat = 12,264 mg P_2O_5 = 30,66 mg

in 100 g Boden.

Zusammenfassung.

Die Kalibestimmung in Mischdüngern in der bisherigen Form ist umständlich und führt zu unsicheren Werten. Bei der neuen Methode wird das Hinzufügen und Wegglühen von Ammoniumsalzen vermieden, das Ammoniak des Mischdüngers mit Ätznatron ausgetrieben und die Phosphorsäure nicht ausgefällt. Das Verfahren ist daher einfacher, schneller ausführbar und liefert gleichmäßige und genaue Kaliwerte. Dies wirkt sich besonders vorteilhaft aus bei der Neubauer-Analyse. [A. 220.]

Berichtigung

zu Menzel u. Kretzschmar: „Kritische Studien an gasanalytischen Bestimmungsmethoden des Stickoxyduls." Die Abb. 3 auf Seite 150 ist durch ein Versehen der Druckerei auf den Kopf gestellt worden.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Institution of Chemical Engineers.

Trockentagung.

London, 6. und 7. Dezember 1928.

Vorsitzende: Alexander Gibb, J. A. Reavell und W. Macnab.

S. T. Stillwell: *„Das Altern oder Trocknen von Holz."*

Im allgemeinen werden, wenn man die Alterung des Holzes in ihrer praktischen Bedeutung erfaßt, die Ausdrücke Alterung oder Trocknung gleichbedeutend aufgefaßt und man versteht darunter allgemein nur den Feuchtigkeitsverlust. In diesem Sinne sind auch die Ausführungen des Vortragenden gehalten, der zunächst auf die Bedeutung der Alterung hinweist. In manchen Fällen ist es empfehlenswerter, die Trocknung des Holzes nicht zu weit zu führen; so geben Holzpfähle, die vollständig ausgetrocknet sind, weniger Sicherheit. Für eine ganze Reihe von Verwendungszwecken muß aber das Holz möglichst gut getrocknet sein. Gealtertes Holz ist leichter, fester, widerstandsfähiger gegen Angriffe durch Mikroorganismen und gegen Dimensionsänderungen während der Verwendung. Die Holztrocknung durch Vakuumpumpen müßte in wärmetechnischer Hinsicht von Vorteil sein, aber wahrscheinlich werden diese Vorteile durch die hohen Kosten der Apparatur wieder aufgehoben. In neuester Zeit ist ein neues Holztrocknungsverfahren empfohlen worden. Es unterscheidet sich von allen bisher üblichen dadurch, daß die Trocknung nicht an der Oberfläche einsetzt, sondern in dem ganzen Querschnitt des Holzes. Über dieses Verfahren lassen sich zur Zeit noch keine Angaben machen. Die natürliche Holzalterung ist eingehend im Forschungsinstitut für Forsterzeugnisse im Princes Risborough sowie im forstwirtschaftlichen Laboratorium der Vereinigten Staaten in Madison untersucht worden. In der Praxis wird die Holzalterung entweder an der Luft oder in Öfen durchgeführt. Die Lufttrocknung ist ein ganz rohes Verfahren und geht sehr langsam vor sich. Die Lufttrocknung wird daher fast vollkommen durch die Trocknung in Öfen verdrängt. Vortr. erwähnt die mit natürlichem Zug arbeitenden sowie die mit Ventilatoren versehenen Öfen, um dann auf die infolge der Alterung des Holzes oft auftretenden Fehler im Holz einzugehen, so auf Risse, Sprünge, Schrumpfungen, Auftreten von Knoten und dergleichen mehr. —

B. J. Owen: *„Das Trocknen landwirtschaftlicher Erzeugnisse."*

Die meisten Früchte haben zur Zeit der Ernte einen sehr hohen Feuchtigkeitsgehalt. Gras kann bis zu 85% Wasser enthalten, Getreidekörner enthalten etwa 25%. Man muß die geernteten Erzeugnisse auf 10 bis 25% Feuchtigkeitsgehalt herabtrocknen, um sie ohne Verluste durch Gärung und bakterielle Einwirkungen lagern zu können. Nach den bisherigen Erfahrungen kann man bei der Trocknung der Erntefrüchte durch Heranziehung der in den Stoffen selbst vor sich gehenden natürlichen Reaktionen höhere Leistungsfähigkeiten erzielen, doch ist die Heranziehung dieser Reaktionen beschränkt. Sie dürfen nicht zu einem Verlust an Nährwert führen. Man muß so trocknen, daß die Produkte bestimmte Wärmegebiete durchschreiten. So tritt z. B. beim Heu bei 120° Fahrenheit Atmung ein. Zwischen 120 bis 160° wirkt eine Reihe von Bakterien. Oberhalb dieser Temperatur macht sich Oxydation bemerkbar. Sehr wichtig ist die Temperatur der trockenen Luft, und für jedes Ernteerzeugnis gibt es eine kritische Temperatur, über die hinaus die Trocknung nicht geführt werden darf. Die kritische Temperatur schwankt mit dem Feuchtigkeitsgehalt. Diese Fragen sind von großer Bedeutung für die Öle, Vitamine und für die Faserbildung. Bei Getreide beeinflussen sie die Keimung und Backfähigkeit, bei Zuckerrüben die Bildung von Invertzucker und Karamel, bei Hopfen die Harzbildung usw. Eine weitere wichtige Frage ist die Beeinflussung der Porosität des Materials oder der Luftdurchlässigkeit durch Kompression. Die Luft wird durch das Material hindurchgetrieben bei einem Druck, der ausreicht, den Widerstand gegen den Luftdurchgang zu überwinden. Vortr. erörtert die verschiedenen Methoden der Trocknung, so die Trocknung in Haufen, wie sie z. B. für Gras und Getreidekörner angewandt wird, die Trocknung in flachen Schichten und die Trocknung auf laufendem Band. Vortr. gibt an Hand von Tabellen dann eine Übersicht über die Verteilung von Fett, Kohlehydrat und Eiweiß für Gras im frischen und getrockneten Zustand und zeigt, daß künstlich getrocknetes Heu in der Zusammensetzung sich sehr dem frischen Gras nähert, insbesondere, daß alle Nährwerte des Grases erhalten bleiben und keine löslichen Kohlehydrate in unlösliche Faserstoffe übergehen, wie dies bei der natürlichen Trocknung auf dem Felde der Fall ist. Für die künstliche Trocknung ist eine Reihe von Verfahren in Anwendung, von denen Vortr. die von Tinker und von Lyon beschreibt, weiter erörtert er den Peco-Trockner, der ursprünglich für die Trocknung von Torf und Lignit bestimmt war, weiter den Mason-Conveyor sowie das Turblex- und Carrier-System. In Deutschland spielt die Kartoffeltrocknung eine große Rolle. Keines von den verschiedenen hier angewandten Systemen ist wirtschaftlich genug. Die Trocknung der Zuckerrüben reicht sehr weit zurück, schon Marggraf trocknete die Zuckerrüben. Zuckerrüben enthalten etwa 77% Wasser, das wirtschaftlich entfernt werden muß, ohne den Zuckergehalt in der Rübe zu vermindern oder zu zerstören. Der Hauptverlust an Zucker erfolgt durch die Bildung von Invertzucker. Da die Rüben immer große Mengen Wasser enthalten und für die Trocknung Wärme angewandt werden muß, so liegen hier die Hauptgründe für die Inversion, aber die Wärme verringert die Feuchtigkeit, und die wichtige

Frage ist daher, ob die Wärme imstande ist, die Feuchtigkeit zu entfernen, bevor Inversion eintritt. Weitere Zuckerverluste treten durch Caramelisierung oder Verbrennung durch Überwärmen auf. Überschreitet in fast trockenem Zustand die Temperatur 212° Fahrenheit, so tritt leicht Inversion auf. Im trocknen Material tritt Caramelisierung bei 230 bis 266° Fahrenheit auf. Halb trockenes Material invertiert nicht bis zu 230° Fahrenheit, und in feuchtem Zustand kann ohne Gefahr die Temperatur auf 260° Fahrenheit steigen. Vortr. beschreibt an Hand von Zeichnungen eine Trockenanlage für Zuckerrüben, die gut und wirtschaftlich arbeitet. Der Feuchtigkeitsgehalt der Rüben wird in etwa einer Stunde von 75% auf 5 bis 10% heruntergebracht. Der Kohleverbrauch beträgt etwa 8% des Gewichts der frischen Rüben. Die Trocknungskosten je Tonne Zuckerrüben stellen sich auf etwa 4,50 M. —

A. Ch. Barnes: *„Einige Trocknungsprobleme im tropischen Afrika."*

Für den Landwirt in den afrikanischen Kolonien spielt die Trocknung der landwirtschaftlichen und forstwirtschaftlichen Erzeugnisse, die von den Eingeborenen und anderen Nichteuropäern erzeugt, geerntet und für den Markt vorbereitet werden, eine große Rolle, so Copra, Palmkernnüsse, Gewürznelken, Erdnüsse und Kokosnüsse. In Gegenden, wo die Erntezeit der Erdnüsse mit der Trockenperiode zusammenfällt, treten keine Schwierigkeiten auf, so z. B bei der Ernte der Erdnüsse (Arachis hypogeia) in Nordnigeria. Die Hauptursache der Vernichtung der Ernte ist der überaus hohe Feuchtigkeitsgehalt der Nußkerne bei der Lagerung. Man muß daher die Erdnüsse so rasch als möglich trocknen. Dies gelingt, wenn man die Nüsse in dünnen Schichten auf dem Boden ausbreitet; nach 7 Tagen enthalten die Nußkerne nurmehr wenig Feuchtigkeit, selten über 3%. In südlichen Gebieten von Nigeria wächst die Erdnuß sehr gut, wird aber nicht exportiert infolge der Schwierigkeiten der Trocknung. Die natürliche Lufttrocknung ist infolge der Regenperiode zur Zeit der Ernte sehr schwierig. Für diese Gebiete wäre die Einführung der künstlichen Trocknung von großem Vorteil, während jetzt die Erdnüsse bei der Lagerung zum großen Teil verderben und ein minderwertigeres Öl liefern, das für Ernährungszwecke nicht geeignet ist infolge der Entwicklung von freien Fettsäuren und des raschen Ranzigwerdens. Palmkerne aus den Früchten der Ölpalme verhalten sich bei der Trocknung etwas anders. Das äußere Fruchtfleisch ist die Quelle des Palmöles des Handels. Die harte Nuß wird getrocknet und dann zur Gewinnung des Kerns aufgeknackt. Das Palmkernöl verdirbt in den Kernen sehr rasch, wenn diese zu feucht aufbewahrt werden; sie erhitzen sich dann, und das Öl wird sauer und ranzig. In regenreicheren Gebieten sieht man häufig die Nüsse über den Feuerstellen zum Trocknen ausgebreitet. Bei den Palmkernen handelt es sich um ein doppeltes Problem, das Einschrumpfen der Kerne innerhalb der Nuß, um diese aufknacken zu können und zweitens das Trocknen der Kerne bis zu dem Grad, daß sie mit dem geringsten Verlust verschifft und gelagert werden können. Der Ölkern der Kokosnuß hat im Rohzustand einen Feuchtigkeitsgehalt von 65%, der auf mindestens 9% heruntergebracht werden muß. Die beste Trockenmethode besteht darin, daß man die Nußkerne an der Luft dem Sonnenlicht aussetzt. Zur Unterstützung der infolge der Witterungsverhältnisse nicht immer möglichen Sonnentrocknung sind mehrere Verfahren der künstlichen Trocknung eingeführt worden, so das englische „Chula-Verfahren" oder andere große Trocknungsapparate verschiedener Konstruktion. In den kleineren Betrieben werden auch Trockenöfen verwendet, die aber ein sehr minderwertiges Copra liefern, wie z. B. die in Zanzibar üblichen Trockenöfen. Die Hauptsache ist, dem Rauch den Zugang zu dem zu trocknenden Material zu verlegen. Die Trockenöfen müssen dementsprechend konstruiert werden. Bewährt haben sich die Sandbad-Trockner, die auch für kleinere landwirtschaftliche Betriebe wirtschaftlich sind. Vortr. erörtert dann noch die Trocknung der Gewürznelken. Im frisch geernteten Zustand enthalten die Gewürznelken etwa 70% Wasser. Die beste Methode zur Erzielung der getrockneten Nelken mit dem geringsten Verlust an ätherischem Öl ist die natürliche Trocknung an der Luft. Die schlechten Wetterverhältnisse zur Zeit der Ernte machen aber die künstliche Trocknung zur Notwendigkeit, denn feuchte Nelken unterliegen der Vergärung, die das Aussehen und den Geruch ungünstig beeinflußt. Bei der künstlichen Trocknung muß sehr sorgfältig vorgegangen werden. Vortr. verweist auf Versuche mit einem „Chula"-Trockner mit geringem natürlichen Luftzug, die zwar nicht befriedigend ausfielen, aber doch darauf hindeuten, daß ein zweckmäßig konstruierter Heißlufttrockner mit verstärktem Zug geeignet wäre, die Gewürznelken rasch und mit geringem Verlust an ätherischem Öl zu trocknen. Bei dem Versuch sind zwar Gewürznelken von guter Farbe und geringem Wassergehalt erhalten worden, doch betrug der Ölverlust durch Verdampfung infolge Überhitzung des Materials im Trockner etwa 2%. —

Dr. S. G. Barker: *„Die hygroskopische Natur der Textilerzeugnisse."*

Nach den Untersuchungen von Fisher kann man bei der Verdampfungskurve bei Wolle vier genau voneinander verschiedene Abschnitte unterscheiden. Im ersten Teil, bei einem Feuchtigkeitsgehalt bis zu 31 bis 33%, ist die Verdampfungsgeschwindigkeit konstant und ist auf die Verdampfung des mechanisch am Material haftenden Wassers zurückzuführen. Hier hängt das Trocknen ausschließlich vom Dampfdruck der umgebenden Luft ab. Der zweite Teil der Kurve umfaßt das Gebiet zwischen 31 und 11% Feuchtigkeitsgehalt. In diesem Teil ist die Verdampfung annähernd proportional dem Feuchtigkeitsgehalt des Textilstoffs. In dem dritten Abschnitt unterhalb 11% bis zu 5% herab besteht keine direkte Proportionalität zum Feuchtigkeitsgehalt. Der letzte Teil unterhalb 5% Wassergehalt weist eine sehr geringe Verdampfungsgeschwindigkeit auf, und die letzten 2% Wasser sind chemisch gebunden und sehr schwer zu entfernen. Um die beste Methode der Trocknung von Textilstoffen festzustellen, muß man zunächst wissen, wie das Wasser in den Stoffen festgehalten wird und wie man es ohne Schädigung des Stoffes aus diesem herausbringen kann. Hedges konnte feststellen, daß im 1. Stadium der Trocknung das Adsorptionswasser von den großen Oberflächen der Fasern entfernt wird. Es bildet sich eine Molekularschicht, die Poren werden mit Wasser ausgefüllt, dadurch nimmt das Oberflächenwasser ab. Im letzten Stadium wird das Wasser ähnlich wie bei osmotischen Vorgängen entfernt. Wahrscheinlich tritt hierbei auch eine chemische Reaktion auf. Die Änderungen der physikalischen Eigenschaften mit der Änderung des Feuchtigkeitsgehalts der Textilien sind bei Wolle viel ausgesprochener als bei anderen Fasern. Die elastische Eigenschaft der Wolle stört beim Spinnen und Weben, wenn nicht der Feuchtigkeitsgehalt genau kontrolliert wird. Bei der Verarbeitung der Wolle müssen deshalb in den Arbeitsräumen verhältnismäßig hohe Feuchtigkeitsgehalte vorhanden sein. Man kann dem durch Befeuchten der Wolle abhelfen, bekommt aber dann Ungleichmäßigkeiten im fertigen Gewebe. Nach den Untersuchungen von King scheint auch die Dichte der Wolle mit dem Feuchtigkeitsgehalt zu schwanken. Wolle zeichnet sich den anderen Textilstoffen gegenüber auch durch die große Wasseraufsaugefähigkeit aus. Während bei 60° Luftfeuchtigkeitsgehalt Wolle 14,5% Wasser aufsaugen kann, saugt Seide nur 9,5 und Baumwolle 7,5% auf. Nur Viscoseseide übertrifft die Wolle durch Aufsaugung von 14,7%, bei 70% Luftfeuchtigkeit nimmt Wolle 16%, Seide 11%, Baumwolle 8,8% und Viscoseseide 16% Feuchtigkeit auf. In Baumwollkleidern ist die Absorption und Feuchtigkeitsabgabe von der menschlichen Haut mit einem Gefühl der Kälte begleitet, das in Wollkleidern fehlt. Die Geschwindigkeit, mit der Wolle Wasser aus der Luft aufnimmt oder an diese abgibt, ist viel geringer als bei Baumwolle, und deshalb hält Wolle eine der Hauttemperatur näher gelegene Temperatur. —

Elektrotechnischer Verein in Gemeinschaft mit dem Außeninstitut der Technischen Hochschule Berlin und der deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft.

Vortragsreihe: Elektrische Lichttechnik.

1. Abend: Berlin, 7. Januar 1929.

Geheimrat Prof. Dr. Wedding, Berlin: *„Rückblick über die Lichttechnik in der Vergangenheit und ein Ausblick in die Zukunft."*

Die Erzeugung der sichtbaren Strahlung, wie sie in der Lichttechnik in der Temperaturstrahlung auf der Erzeugung hoher Temperaturen beruht, gehört zu den schlechtesten

Energieübertragungen, die wir kennen, weil dabei immer auch die Erzeugung großer Wärmemengen notwendig ist. Während sich die Wärmetechnik in den letzten Jahrzehnten gewaltig entwickelt hat, ist die Lichttechnik erst in den letzten Jahren zu ihrer vollen Geltung gekommen. Bei der Umsetzung einer Energiemenge in sichtbare Strahlung wird im Gegensatz zur Umsetzung in Wärme nur ein geringer Teil der Energie ausgenutzt. Unsere heutigen Glühlampen arbeiten nur mit einem Wirkungsgrad von rund 6%. Wir müssen dahin kommen, genau so, wie wir mit dem Thermometer in jeden Raum von Punkt zu Punkt die Temperatur bestimmen können, auch im Raum, der von sichtbaren Strahlen durchflutet wird, von Stelle zu Stelle die Raumbeleuchtung bestimmen zu können. Wenn auch nicht zu verkennen ist, daß die Physis und Psyche des Menschen durch eine gute Beleuchtung stark beeinflußt werden, so glaubt Vortr., daß man den physiologischen und psychologischen Wirkungen des Lichts eine allzu große Bedeutung beimißt. Zum Schluß verweist er auf die Anfänge der Nutzbarmachung des sogenannten kalten Lichtes, das in den Leuchtröhren heute in größtem Maße für Reklamezwecke verwendet wird. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Elektrolumineszenz in Zukunft eine größere praktische Verwendung finden wird und wir dazu kommen werden, ganze Wände und Decken durch Elektrolumineszenz zum Leuchten zu bringen. Wir arbeiten in der Hauptsache bei natürlicher Beleuchtung mit der Strahlung, die vom Himmelsgewölbe kommt, und Goethe sagte: Das Auge ist nicht geschaffen, die Sonne zu sehen, sondern das Beleuchtete. Wenn wir dazu übergehen, möglichst die Beleuchtung im Raum zu schaffen, wie sie im Freien vorhanden ist, so kommen wir dem näher, was uns in der Strahlung des Himmelsgewölbes ohne Blendung gegeben ist. Außer der Elektrolumineszenz kann auch noch die Chemilumineszenz mitwirken, indem wir Stoffe schaffen, um auf chemischem Wege das Lumineszenzlicht zu erzeugen. —

Obering. L. Schneider, Berlin (Osram G. m. b. H.): *„Lichttechnische Grundgrößen; physiologische Grundlagen der Lichttechnik."*

Vortr. erörtert zunächst die wichtigsten lichttechnischen Grundbegriffe Lichtstrom, Lichtstärke, Beleuchtungsstärke und Leuchtdichte. Lichtstrom ist die Leistung der Lichtquelle, Einheit ist das Lumen. Die Lichtstärke ist eine Eigenschaft der Lichtquelle, die mit einer bestimmten Richtung verbunden ist, ihre Einheit ist die Hefner-Kerze. Die Beleuchtungsstärke ist der Quotient aus dem auffallenden Lichtstrom und der Beleuchtungsstärke, ihre Einheit ist das Lux. Die Leuchtdichte ist eine Folge der Beleuchtungsstärke und Reflexion, ihre Einheit ist das Stilb. Bei einer gleichmäßig diffus leuchtenden Fläche nimmt die Lichtstärke mit dem Cosinus des Einfallswinkels ab. Um sich darüber klar zu werden, in welcher Weise der vorhandene Lichtstrom und die Beleuchtungsstärke auf unser Auge wirken, muß man Bau und Arbeitsweise des Auges kennen. Es bedarf eines besonders sorgfältigen Studiums, um den Übergang zwischen den theoretischen Ergebnissen zu den Verhältnissen der Praxis herbeizuführen und aus der Arbeitsweise des Auges auf die Anforderungen, die an die gute Beleuchtung zu stellen sind, zu schließen. —

Deutsche Beleuchtungstechnische Gesellschaft.

Berlin, 10. Januar 1929.

Vorsitzender: Direktor K. Lempelius.

Dr. J. Flügge: *„Der Glanz und seine Messung."*

Der Glanz spielt für das Sehen eine große Rolle, denn ohne Glanz würde die Erkennung der Raumdetails sehr erschwert werden. Große Gegenstände werden dadurch leichter unterschieden, daß die verschiedenen Flächen verschieden beleuchtet werden. Feine Einzelheiten entgehen uns sehr leicht, und nur durch den optischen Glanz sind wir in der Lage, die Einzelheiten genau zu sehen. Trotz der Bedeutung des Glanzes ist eine einheitliche Behandlung erst in den letzten Jahren zur Anwendung gekommen, und es haben sich dann theoretische Verfahren zur Messung des Glanzes daraus ergeben. Eine grundlegende Diskussion der Fundamentalfragen, die mit der Glanzmessung zusammenhängen, fehlt bisher noch. Vortr. berichtet über Arbeiten, die er auf diesem Gebiete gemeinsam mit Dr. Kempf von der Chemisch-Technischen Reichsanstalt durchgeführt hat. Der Begriff Glanz wird meist von der physiologisch-psychologischen Seite beurteilt, und die üblichen Glanzmesser messen den Glanz als physiologische Eigenschaft, als Kontrasterscheinung zwischen den Glanzstellen des Körpers und der nicht glänzenden Umgebung. Der Glanz wird als Kontrasterscheinung um so deutlicher, je einseitiger die Beleuchtung ist. Auch die Beeinflussung der Glanzstärke durch die relative Bewegung zwischen Beobachter, Glanzobjekt und Lichtquelle darf nicht übersehen werden. Zweifellos besteht hier ein Zusammenhang mit einer allgemeinen physiologischen Eigenschaft, daß die Unterschiede deutlicher bei Durchbrechung der räumlichen oder Bewegungskonstanz werden. Bei Glanz haben wir aber außerdem noch eine physikalische Eigenschaft, den Einfluß der Oberfläche, der Rauhigkeit der Oberfläche zu berücksichtigen. Will man den Glanz messen, so muß man erst eine quantitative Definition des Glanzes haben. Man legt das Reflexionsvermögen oder besser noch den Reflexionsgrad als Maß zugrunde. Die Glanzmesser von Görz und Askania, die den Glanz nur als Konstrasterscheinung messen, vergleichen das regelmäßig reflektierte Licht mit dem diffus reflektierten Licht und leiten daraus Formeln für die Berechnung des Glanzes ab. An Hand von Lichtbildern beschreibt Vortr. die Arbeitsweise dieser beiden genannten Glanzmesser. Als Beispiel für die Bedeutung der Streuglanzmessung verweist Vortr. auf die Untersuchung von Farbanstrichen, die im Laufe der Zeit verwittern. Die Verwitterungsvorgänge spielen sich an der Oberfläche der Anstriche ab, das Bindemittel verwittert und das Farbpigment wird freigelegt. Es tritt dadurch das sogenannte Abkreiden auf. Frische Anstriche haben einen Glanz, der mit der Verwitterung immer geringer wird. Die Streuglanzmesser sind für diese Messungen sehr geeignet. —

Fräulein Dr. J. Runge: *„Die Farbe elektrischer Lichtquellen unter besonderer Berücksichtigung des künstlichen Tageslichts."*

Unser Auge hat die Fähigkeit, bis zu einem gewissen Grad von der Farbe der Beleuchtung abzusehen. So erscheint uns zum Beispiel ein bei Tageslicht weißes Papier auch noch bei künstlicher Beleuchtung weiß, obwohl nachweislich die Farbe gegenüber der Tageslichtfarbe verändert ist. Es ist aber falsch, anzunehmen, daß man die Farben der Körper unabhängig von der Beleuchtung betrachen könnte. Die relativen Werte der Farben können sich verschieben, wenn man eine andersfarbige Beleuchtung einschaltet. Bei stark verschiedenfarbiger Beleuchtung können die Farben in ihren Verhältnissen ganz verschieden werden. Bei Strahlung unselbständig leuchtender Flächen ist der Farbeindruck abhängig von der Strahlung der Lichtquelle. Der Farbeindruck ist nicht eine Eigenschaft des betreffenden Körpers, sondern kommt erst durch die Beleuchtung zustande. Zur Darstellung des Farbeneindrucks zieht Vortr. das Maxwell-Helmholtzsche Farbdreieck heran. Die Bezeichnung „monochromatisches Licht" ist nicht richtig. Für das Auge ist auch dieses Licht ein Gemisch von drei verschiedenen Strahlungen. Die Farben, die sich zu Weiß ergänzen, müssen in dem Farbdreieck in einem Bereich liegen, daß ihre Verbindungslinien durch den Weißpunkt gehen. Um eine exakt reproduzierbare Definition des Weiß zu haben, müßte man einen bestimmten Sonnenstand annehmen. Nun kommt der Sonnenstrahlung sehr nahe die Strahlung, die ein schwarzer Körper bei 5000° entsendet, und die durch das Plancksche Strahlungsgesetz genau bekannt ist. Man kann für jede Temperatur die Energieverteilung der Strahlung des schwarzen Körpers aufzeichnen. Praktisch versagt aber diese Methode für die Reproduktion der weißen Farbe, denn die höchsten Temperaturen, die uns bisher zu erreichen gelungen sind, gehen nicht über 4000° hinaus. Man muß also zu einem Kunstgriff greifen, wenn man das normale Weiß realisieren will. Wir können unsere elektrischen Lichtquellen in zwei Gruppen einteilen: erstens in Körper, die durch den elektrischen Strom auf hohe Temperaturen gebracht und zur Lichtaussendung angeregt werden, und zweitens in Gase, die ohne hohe Temperaturen durch elektrische Entladung direkt zum Leuchten angeregt werden. Für die elektrischen Lichtquellen der ersten Gruppe, die Temperaturstrahler, werden jetzt nur noch Kohle und Wolfram verwendet. Beide sind da-

durch besonders bequem, da sie selbst zwar nicht schwarze Körper sind, aber dem relativen Stärkeverhältnis nach mit der Strahlung des schwarzen Körpers übereinstimmen. Kohle strahlt nicht gleich viel wie der schwarze Körper, die Energieverteilung ist aber die gleiche wie beim schwarzen Körper gleicher Temperatur. Bei Wolfram ist die Energieverteilung gleich der eines schwarzen Körpers von bestimmter, etwas höherer Temperatur. Man kann daher an den Wolframlampen sehr gut die Farben, die der schwarze Körper bei verschiedenen Temperaturen durchläuft, veranschaulichen. Hierbei fällt auf, daß der schwarze Körper, wenn man über die Temperatur von 5000° hinausgeht, blau wird. Im allgemeinen bezeichnen wir blaue und grüne Farben als kalte Farben. Wir sind zwar gewohnt von einer Rotglut zu sprechen, daß es eine Blauglut gibt, mutet uns sonderbar an. Vortr. meint, man könne dies vielleicht damit erklären, daß der primitive Mensch bei rot und gelb an Feuer denkt, bei blau und grün aber an Wasser und die grünen Bäume. In Amerika soll man sich diese Gedankengänge sogar schon praktisch zunutze gemacht haben und große amerikanische Warenhäuser sollen Heizungsersparnisse dadurch erzielt haben, daß sie im Winter rote Beleuchtung anwenden, während sie im Sommer den Käufern das Gefühl der Frische durch blaue Beleuchtung vortäuschen. Alle Temperaturstrahlerlampen sind vom Weiß noch weit entfernt und für unser Auge noch deutlich als gelb anzusprechen. Wenn wir ein dem Tageslicht ähnliches künstliches Licht erzielen wollen, müssen wir durch farbige Gläser Licht so wegfiltrieren, daß als Endresultat die Farbe des Tageslichts übrigbleibt. Theoretisch muß für jedes Farbfilter sich eine Lichtverteilungskurve angeben lassen, bei der man das Tageslicht erhält. Tatsächlich läßt sich ein Lampenglas herstellen, das der Lichtdurchlässigkeitskurve des Tageslichts sehr nahe kommt. Die Schwierigkeiten, ein geeignetes Filter zu finden, das die richtige Lichtdurchlässigkeitsverteilung hat, kann man umgehen, indem man farbige Reflektoren für die Lampe verwendet, die dann das Licht als Tageslicht wiedergeben. Diese Tageslichtlampen sind jedoch unwirtschaftlich, weil ein großer Teil des Lichts durch Absorption verschluckt wird, und es würde sich praktisch meist nicht lohnen, einen Reflektor so einzurichten, daß Tageslicht übrigbleibt. Einen besseren Erfolg zur Erzielung von tageslichtartigem Licht geben die Gasentladungslampen. Es gibt Stoffe, deren Spektrum in den Gasentladungslampen sehr ähnlich dem Tageslichtspektrum ist. Das Sonnenlicht, der Temperaturstrahler bei 5000°, zeigt ein kontinuierliches Spektrum, während die anderen Spektra der Gase Linienspektren sind. Neon strahlt hauptsächlich im Rot, Helium zeigt eine große Anzahl von verschiedenen Linien, die aber spärlich durch das ganze Spektrum verteilt sind. Das Stickstoffspektrum zeigt verhältnismäßig dichte Anhäufung der Linien im Gelb. Das Kohlensäurespektrum ist zwar auch noch ein Linienspektrum, aber die Linien sind so dicht verteilt, daß sie das Spektrum ausfüllen und nahezu das Spektrum des Tageslichts geben. Eine mit Kohlensäure gefüllte Gasentladungslampe kann daher als guter Ersatz des Tageslichts gelten. Die Gasentladungslampen können sehr gut als farbige Lichtquellen dienen und werden ja für die Reklame schon vielfach benutzt. Die Leuchtröhren sind heute noch nicht als Beleuchtung im lichttechnischen Sinn anzusprechen, sie dienen vielmehr dazu, die Aufmerksamkeit auf sich zu lenken, aber sicherlich werden diese Gasentladungsröhren in Zukunft auch für die Beleuchtung eine größere Rolle spielen, da sie das Problem der Tageslichtbeleuchtung in sehr brauchbarer Weise lösen.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Verein Deutscher Kalkwerke.

40. Hauptversammlung am 22. Februar 1929, 10 Uhr vorm. im Hause des Vereins Deutscher Ingenieure.

Vorträge: Dir. Dipl.-Ing. P. Ludowigs (Rheinische Kalksteinwerke G. m. b. H., Wülfrath: *„Was kann unsere Kalkindustrie von Amerika lernen?“* — Obering., Dipl.-Ing. M. Bruckmann (Adolf Bleichert & Co., A.-G.): *„Wichtiges zur Beurteilung von Förderanlagen in Kalkwerken.“*

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Donnerstags, für „Chem. Fabrik“ Montags.)

Kommerzienrat L. Mann, Gründer der Lack- und Farbenfabrik E. Müller & Mann, Berlin-Tempelhof, feierte am 11. Februar seinen 80. Geburtstag.

Apotheker Med.-Rat Prof. Dr. P. Süß, früher Vorsteher der Nahrungsmittelkontrolle am Hygienischen Institut der Technischen Hochschule Dresden, feierte am 6. Februar seinen 70. Geburtstag.

Ernannt wurde: W. Kleinherne, Generaldirektor der Maschinenfabrik Buckau, R. Wolf A.-G., Magdeburg, von der Technischen Hochschule Braunschweig zum Dr.-Ing. E. h.

Dr. E. Stach und Dr. Quenstedt haben sich als Privatdozenten für Geologie in der philosophischen Fakultät der Universität Berlin habilitiert.

Prof. Dr. B. Lepsius wurde von der Technischen Hochschule Karlsruhe in Anerkennung seiner großen Verdienste um die Entwicklung der chemischen Industrie die Würde eines Ehrenbürgers verliehen.[1])

Prof. Dr. B. Bleyer, Weihenstephan, hat den Ruf auf den Lehrstuhl der pharmazeutischen- und Lebensmittelchemie an der Universität München als Nachfolger von Geh. Rat Th. Paul zum 1. April 1929 angenommen.[2])

Gestorben ist: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.-Ing. E. h. Dr. F. Oppenheim, Berlin, Direktor der I. G. Farbenindustrie A.-G., ehemaliger Generaldirektor der Agfa, im Alter von 77 Jahren, am 13. Februar in Kairo.

Ausland. Zu Ehrenmitgliedern der Russischen Akademie der Wissenschaften wurden gewählt: Prof. Dr. M. von Laue, Berlin, Geh. Rat Prof. Dr. A. Sommerfeld, München, und Prof. Dr. N. Bohr, Kopenhagen.

Gestorben: L. Kraft, Inhaber der Dinas- und Chamottewerke, Wörth, Ende Januar im Alter von 53 Jahren.

---

[1]) Ztschr. angew. Chem. 42, 138, 145 [1929].
[2]) Ebenda 42, 163 [1929].

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

„Chemie und Patentrecht.“ Von Dr. Emil Müller, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin 1928. 7,— RM.

Das obige neu erschienene, 123 Seiten umfassende Büchlein „Chemie und Patentrecht“ ist für jeden Chemiker, der sich mit Patentsachen beschäftigt, von großem Interesse. Bekanntlich werden Patente auf chemischem Gebiet in mancher Hinsicht anders behandelt, als die auf mechanischem Gebiet. So werden Stoffe, die auf chemischem Wege herstellbar sind, nicht als solche patentiert usw. Die erste Darstellung des Patentrechts unter Bezugnahme auf ein bestimmtes technisches Gebiet stammt von dem inzwischen leider verstorbenen Patentanwalt Dr. Julius Ephraim, Berlin. Es war betitelt „Deutsches Patentrecht für Chemiker“ und im Jahre 1907 erschienen. Eine Neuauflage ist nicht erfolgt. Es war daher eine sehr dankenswerte Aufgabe vom Verfasser der vorliegenden Arbeit, dieses Thema nochmals zu behandeln und durch die neue Rechtsprechung und die neuen Ansichten zu ergänzen, sowie das Bekannte nochmals kurz zusammenzufassen. Diese Aufgabe hat der Verfasser glänzend gelöst. Ebenso wie in seinem früheren Buche „Der Patentanspruch“ (de Gruyters Verlag), 1925, behandelt er hier sehr geschickt sein Thema.

Nach einem Artikel, betitelt „Genealogie der Erfindung“, worin er z. B. den Unterschied zwischen Methode und Verfahren erklärt, von Lehrsätzen und Theorien in ihrer Beziehung zum Patentrecht spricht und den Begriff der Prinzipien auseinandersetzt, kommt er zum Begriff des chemischen Stoffes. Er behandelt hier die Sonderstellung dieses Stoffes im Patent-

recht, der, wie bereits gesagt, als solcher vom Patentschutz ausgenommen ist. Nur das bestimmte Verfahren zu seiner Herstellung ist patentfähig. Dieser wichtige Punkt wird klar und ausführlich erörtert; ebenso die Definition des bestimmten chemischen Verfahrens, die Unterschiede zwischen physikalischen und chemischen Vorgängen, die Möglichkeit der Patentierung von Legierungen, und alle damit zusammenhängenden Fragen. Weiter wird in sehr interessanter Weise die Patentfähigkeit von Zwischenprodukten behandelt und an dem Falle des Jonon-Patentes erläutert. Auch die Untersuchungsverfahren werden in den Kreis der Betrachtungen gezogen.

Eine sehr wichtige Rolle bei Beurteilung der Patentfähigkeit von Erfindungen auf chemischem Gebiete und ein heißumstrittener Punkt in der Literatur ist die Erteilung von Patenten auf analytische Verfahren. Früher wurden derartige Verfahren nicht allgemein als patentfähig bezeichnet, da es sich bei ihnen nur um die Gewinnung einer Erkenntnis handelt, ein solches Verfahren aber nicht gewerblich verwertbar ist, wie es das Patentgesetz vorschreibt. Neuerdings erkennen Patentamt und Reichsgericht die Patentfähigkeit an, wenn es sich um einen bestimmten technischen Zweck handelt. Wichtig ist ferner die Bedeutung des „neuen Stoffes" im Patentrecht in bezug auf Nahrungs-, Genuß- und Arzneimittel. Dieser Punkt wird ebenfalls besprochen; ferner Heilverfahren, landwirtschaftliche Verfahren und Verfahren des Bergbaues.

Das Buch bietet sehr viel Interessantes und Lehrreiches; jeder Chemiker, der etwas mit Patenten zu tun hat, sollte es lesen. *Fertig.* [BB. 60.]

Die Valenzzahl und ihre Beziehungen zum Bau der Atome. Von H. Lessheim und R. Samuel. „Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie", Bd. 19, Heft 3. Verlag Gebr. Bornträger, Berlin 1927. 6,40 RM.

Als Vorstufe zur eigentlichen, mathematisch schwer zugänglichen und erst im Ausbau begriffenen „wahren Atommechanik" hat sich in den letzten zehn Jahren eine halbempirische, halb-theoretische „Quantenzahlentheorie" entwickelt, die die Ordnung und qualitative Deutung sämtlicher atomspektroskopischer Erfahrungen ermöglicht und jetzt in einem ziemlich abgeschlossenen Zustand vorliegt. Diese Theorie erinnert etwa an die Isomerie- und Strukturlehre der organischen Chemie. Ihre Beherrschung erfordert keine besondere mathematischen Hilfsmittel und ist für einen Chemiker, der theoretische Überlegungen über die Probleme der chemischen Bindung anstellen will, heutzutage als unerläßlich zu bezeichnen.

Als eine der wenigen Darstellungen dieser formalen Theorie des Atombaus ist das Buch von Lessheim und Samuel zu begrüßen. Die schon „klassisch" gewordene ausgezeichnete Darstellung dieses Gebietes in dem ebenfalls 1927 erschienenen Buch von Hund, „Linienspektren und periodisches System", ist — hauptsächlich infolge ihrer Knappheit — einem Chemiker leider schwer zugänglich. Das Buch von Lessheim und Samuel stellt dagegen einen Versuch dar, die Theorie elementar und hauptsächlich im Hinblick auf ihre chemischen Anwendungen darzustellen.

Der erste Teil des Buches gibt eine Übersicht über die Bohr-Paulische Theorie des periodischen Systems und die formale Theorie der Spektralterme auf der Grundlage der Vorstellung vom Elektronendrall und vom Verbot vollkommen äquivalenter Bahnen. Hierzu möchte ich bemerken, daß meiner Erfahrung nach die Darstellung der physikalischen Theorien gerade in den Fällen besonders sorgfältig durchgeführt werden muß, wenn sie sich an Nichtphysiker wendet. Der Fernerstehende ist stets geneigt, alle Hypothesen und besonders die anschaulichen Bilder der theoretischen Physik genauer zu nehmen, als es der Physiker selbst zu tun pflegt. Für ihn müssen daher die Unterschiede zwischen apriorischen Annahmen, mathematischen Folgerungen und „unverbindlichen" Analogieschlüssen besonders betont werden. Wenn die Verfasser etwa auf Seite 28 von der Bohrschen, modellmäßig erklärten azimutalen Quantenzahl k zur Quantenzahl l einfach mit dem Satz übergehen: „Wir werden jetzt oft an Stelle von k eine um 1 kleinere Zahl l benutzen", so stoßen solche Übergänge bei einem Nichtphysiker auf besonders starken Widerspruch und lassen ihm die ganze Theorie als etwas vollkommen Willkürliches erscheinen.

In Wirklichkeit ist aber die formale Theorie der Spektren durch unzählige Prüfungen an der Erfahrung ebenso fest fundiert wie etwa die Isomerielehre. Willkürlich sind dagegen die Bilder, wie etwa das Bohrsche Atommodell, die man zur physikalischen Begründung der formalen Theorie heranzieht; wenn zwischen der formalen Theorie und dem Modell Gegensätze auftreten, so ist das Modell und nicht die Theorie als falsch anzusehen.

Einfache und durch die Erfahrung entscheidend bestätigte formale Regelmäßigkeiten erreichen oft grundlegende Bedeutung und können mit Ruhe einer allgemein-physikalischen Begründung harren; es besteht kein Zweifel daran, daß die wahre Atommechanik die formale Quantenzahlentheorie nur neu begründen, nicht vernichten kann. Dasselbe bezieht sich auf die organische Strukturlehre, auf die Rolle der „Edelgaskonfigurationen" bei der polaren Bindung (Kossel) und auf die Bindung durch Elektronenpaare (Lewis).

Der zweite Teil des Buches von Lessheim und Samuel ist dem Versuch gewidmet, eine neue und weiter ins einzelne gehende formale Theorie der Valenz zu entwickeln. Es ist schade, daß dieser problematische Teil von der allgemein anerkannten Termsystematik nicht deutlich genug getrennt ist. Man kann nämlich nicht behaupten, daß dieser hypothetische Teil ganz überzeugend wirkt. Im Gegensatz zu den einfachen Annahmen von Kossel und Lewis ist die Grundannahme von Lessheim und Samuel relativ kompliziert und, was noch schlimmer ist, physikalisch nicht nur unbegründet (dies könnte man auch Kossel und Lewis vorwerfen), sondern der heutigen physikalischen Begründung der Termlehre direkt zuwiderlaufend: Die Verfasser gehen nämlich von einer Verteilung der Elektronen im Atom auf Gruppen, Untergruppen und Teiluntergruppen („Stonersche Verteilung") aus; nach Hund u. a. (auch nach Stoner selbst) ist aber — wie die Verfasser im Schlußabschnitt des Buches selbst zugeben — die Verteilung auf Teiluntergruppen eine rein formale, physikalisch unzulässige Rechenmethode. Diese Verteilung allein führt aber die Verfasser zur Aussonderung eines — wiederum nur rein arithmetisch — „ausgezeichneten" Atomzustandes (eine physikalische Erklärung für diese „Auszeichnung" wird nicht versucht; es handelt sich nicht immer um den energetisch tiefsten Atomzustand), der für das chemische Verhalten der Atome verantwortlich gemacht wird.

Seit dem Erscheinen des Buches sind eineinhalb Jahre verflossen; ich glaube daher, daß es wohl zu spät ist, sich eingehend mit den Hypothesen von Lessheim und Samuel auseinanderzusetzen, da sie vielleicht für die Verfasser selbst schon überholt sind. In diese Zeitspanne fallen nämlich die ersten erfolgreichen Ansätze zur strengen atommechanischen Behandlung der Valenzfragen (London, Heitler); andererseits hat die Übertragung der formalen Quantenzahlentheorie auf zweiatomige Molekeln (Birge, Mulliken, Hund), insbesondere die neuesten Arbeiten von Hund, Beweise dafür gegeben, daß man auch durch Anwendung der formalen Theorie gewisse Gesichtspunkte zur Frage der chemischen Bindung und Valenz gewinnen kann — wenn man die arithmetischen Regeln in einer physikalisch sinnvollen Weise anwendet. *Rabinowitsch.* [BB. 316.]

Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Zum Gebrauche bei den praktischen Übungen im Laboratorium von Dr. H. Hlasiwetz, weil. Professor an der Technischen Hochschule in Wien. Siebzehnte Auflage von Dr. G. Vortmann, o. ö. Professor an der Technischen Hochschule in Wien. VI u. 54 S. Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1928. 1,60 RM.

Diese Anleitung ist, wie in der Vorrede ausgeführt wird, nur für den Gebrauch am Arbeitstische zusammengestellt. Sie liefert einen kurz und übersichtlich gefaßten Gang zur Untersuchung auf die wichtigsten Anionen und Kationen nebst den hierzu erforderlichen Vorprüfungen auf trockenem Wege, wie Lötrohr-, Flammen-Reaktion u. a. Die hohe Auflagenzahl beweist, daß das Buch in Österreich gut eingeführt ist, also von Lehrern und Studierenden als eine zweckmäßige Anleitung zur Ausführung von Analysen angesehen wird.

Trotzdem kann der Referent seine Zweifel nicht unterdrücken, ob es angebracht ist, Studierenden ein so flüchtig gedrucktes und in der Nomenklatur so veraltetes Buch in die

Hand zu geben. Auf die dualistische Auffassung, in der das Buch ursprünglich abgefaßt war, ist nur an einigen Stellen die Ionenlehre aufgepfropft. So ist z. B. auf S. 9 die Silbernitratreaktion als Reaktion auf „Chlorjon" (sic!) beschrieben, auf S. 38 aber soll damit Chlor nachgewiesen werden. Übrigens sind die Ionen nur teilweise mit J, zum anderen Teil richtig mit I geschrieben. In der Formel der Salze ist abwechselnd einmal der Kationen-Bestandteil und dann wieder der Anionen-Bestandteil vorangestellt. Für Rhodan wird die längst verlassene Bezeichnung „Schwefelcyan", für Stickstoffdioxyd „Untersalpetersäure", für Thioschwefelsäure an vielen Stellen „Unterschweflige Säure" verwendet usw. Hoffentlich bringt die nächste Auflage eine sorgfältigere Umarbeitung des an sich recht brauchbaren Praktikums. *Riesenfeld.* [BB. 321.]

Verdichtete und verflüssigte Gase. Von Dr. Kurt Drews. Verlag Wilhelm Knapp, Halle 1928.
Preis brosch. 21,50 RM., geb. 23,50 RM.

Das Buch ist im Anschluß an die im Jahre 1908 von Teichmann im gleichen Verlage herausgegebene Monographie „Komprimierte und verflüssigte Gase" bearbeitet. Der Verfasser beschränkt sich nicht darauf, nur das Verdichten und die Verflüssigung technischer Industriegase sowie damit Zusammenhängendes zu beschreiben (Theorie, chemische sowie physikalische und physiologische Eigenschaften der Gase, Gasschutz, Analytisches, Lagerung, Transport, Verwendung und behördliche Sicherheitsverordnungen); es wird auch versucht, weit über den titelmäßigen Rahmen einen Überblick der entsprechenden Herstellungsverfahren zu geben. Nach dem Vorwort soll dabei die Beschreibung der Fabrikationsmethoden dem heutigen Stande der Technik angepaßt sein. Die gesteckten Ziele sind nur zum Teil erreicht worden. Es ist zu bemängeln, daß namentlich bezüglich der Herstellungsverfahren Unterlagen aus der Zeit vor und um die Jahrhundertwende ohne wesentliche Ergänzungen wiedergegeben werden (Schweflige Säure, Kohlendioxyd, Chlor, Wasserelektrolyse) und die Abschnitte vielfach Originalität stark vermissen lassen (Ammoniak, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoffdioxyd). Der Fachmann wird also aus dem Buche nicht viel Neues entnehmen können.
Bräuer. [BB. 221.]

Der Aufbau des Mörtels und des Betons. Untersuchungen über die zweckmäßige Zusammensetzung des Betons und des Zementmörtels im Beton. Hilfsmittel zur Vorausbestimmung der Festigkeitseigenschaften des Betons auf der Baustelle. Versuchsergebnisse und Erfahrungen aus der Materialprüfungsanstalt an der Technischen Hochschule Stuttgart. Von Otto Graf. Zweite, neubearbeitete Auflage. Mit 60 Textabbildungen. Verlag Julius Springer, Berlin 1927. 7,20 RM.

Die Baustoffkunde war bis vor wenigen Jahren ein an den Technischen Hochschulen sehr vernachlässigtes Gebiet, obwohl gerade die Mörtel- und Betonfestigkeit eine der Grundlagen der statischen Berechnungen bildet. Durch die zielbewußte Tätigkeit Grafs hat sich die Erkenntnis von der Bedeutung der zweckmäßigen Zusammensetzung des Betons für die Sicherheit des Bauwerkes und für die Wirtschaftlichkeit allgemein durchgesetzt. Graf hat die im In- und Auslande früher ausgeführten Versuche über die Bedingungen, welche für die Güte eines Betons von Bedeutung sind, gesichtet und zusammengestellt und hat auf Grund zahlreicher eigener Versuche in der ersten Auflage des vorliegenden Werkes die Wege zur Erzielung eines zweckmäßig zusammengesetzten Zementmörtels und Betons gewiesen.

Die zweite Auflage ist durch die Angabe zahlreicher neuer Versuchsergebnisse wesentlich erweitert worden.

In dem ersten Abschnitt wird der Einfluß der groben Zuschläge nachgewiesen. Maßgebend ist nach Graf die Mörtelfestigkeit, während die groben Zuschläge, bis zu einer solchen Menge zugesetzt, daß die Hohlräume von Mörtel ausgefüllt werden, die Festigkeit nicht verändern. In Verfolg der Bedingungen, die vor allem die Widerstandsfähigkeit des Mörtels bestimmen, wird in überzeugender Weise der Einfluß des Wassergehaltes des frischen Mörtels gezeigt.

In Anlehnung an die Arbeiten des amerikanischen Forschers Abrams bringt Graf den „Wasserzementfaktor", d. i. das Verhältnis von Wassergehalt : Zementgewicht zu der Druckfestigkeit des Mörtels in Beziehung. Graf weist ferner an Versuchsergebnissen nach, daß der Wasseranspruch von Mörtel und Beton von der Kornzusammensetzung der Zuschlagstoffe abhängig ist, so daß es unter Ausschaltung des Zuschlagstoffes möglich ist, aus der Angabe der Festigkeitseigenschaften des Zementes und der Angabe des Wassergehaltes beim Anmachen des Mörtels annähernd die voraussichtliche Druckfestigkeit zu berechnen. Anschließend folgen Ausführungen über die zweckmäßige Kornzusammensetzung der Zuschlagstoffe, über die Kornform und Korngröße, deren Auswertung zu der Grafschen Siebregel führt.

In der neuen Auflage ist der Einfluß von besonderen Steinmehlen, wie Traß, Quarzmehl, und von Lehm auf die Druck- und Zugfestigkeit von Zementmörtel näher erläutert.

Neu hinzugekommen ist ferner ein Abschnitt über den Einfluß des Wasserzusatzes auf die Druckfestigkeit des Betons, in welchem die Vorausbestimmung der Mindestdruckfestigkeit bei sachgemäßer Zusammensetzung und Behandlung durch kurvenmäßige Darstellungen erleichtert wird. Die gewonnenen Erkenntnisse werden an einem Beispiel besprochen, wodurch dem in der Praxis stehenden Bauingenieur eine empfehlenswerte Anleitung für die Herstellung und Kontrolle des Betons gegeben wird.

In weiteren Abschnitten werden die Beziehungen zwischen Raumgewicht, Hohlräumen und Druckfestigkeit des Zementmörtels und der Einfluß der Größe der Oberfläche des Sandes auf die Druckfestigkeit erörtert; in einem Anhange sind schließlich Versuche und Ergebnisse anderer Forscher erläutert und kurz besprochen.

Die Fülle von Versuchsergebnissen und Erfahrungen macht das Grafsche Buch ganz besonders wertvoll; es ist ein Wegweiser für die sachgemäße Herstellung von Mörtel und Beton und damit für die Sicherheit und Wirtschaftlichkeit im Beton- und Eisenbetonbau. [BB. 88.]

Die interferometrische Messung im Ultramikroskop sichtbar gemachter Teilchen von 200 mμ Durchmesser. Von O. von Baeyer und W. Gerhardt. Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Bd. 20, H. 1. 23 Seiten. Verlag Gebr. Bornträger, Berlin 1928. 2,80 RM.

Das in die Astronomie von Michelson eingeführte Interferenzverfahren zur Bestimmung des Winkelabstandes zweier Sterne wird unter geeigneter Abänderung übertragen auf die Ausmessung der Dimensionen ultramikroskopischer Teilchen. Dazu wird von den Verf. vor dem Dunkelfeldkondensator eine Azimutblende derart eingelegt, daß nur die beiden Enden eines Durchmessers des Teilchens als leuchtende Punkte erscheinen. Durch zwei Spalte, deren gegenseitiger Abstand sich kontinuierlich verändern läßt, wird das von den Leuchtpunkten des Teilchens ausgesandte Licht gebeugt, und es entstehen im Bilde des Teilchens Interferenzen. Diese verschwinden bzw. werden verwaschen bei einer bestimmten einfachen Beziehung zwischen der Teilchengröße, der Wellenlänge des von den Teilchen abgebeugten Lichtes und dem Abstand der beiden Spalte. Die Verfasser geben eine sehr handliche, genau zu regulierende Ausführung des Spaltes an, der als Zusatzapparat an einem Dunkelfeldmikroskop leicht angebracht werden kann und ohne besondere Umstände zu handhaben ist. Bisher wurden mit Hilfe dieser Einrichtung Teilchen bis zu 200 mμ herab gemessen. Doch ist es grundsätzlich möglich, durch Wahl kürzerer Wellenlängen des zur Beleuchtung angewandten Lichtes auch noch kleinere Partikel auszumessen. Das Verfahren bietet gegenüber den auf Auszählung beruhenden ultramikroskopischen Methoden zur Bestimmung der Teilchengrößen den Vorteil, daß man innerhalb gewisser Zerteilungsgrade den Durchmesser der Partikel unmittelbar messen kann. Das Buch ist verständlich und klar geschrieben.
Thiessen. [BB. 350.]

Glastaschenbuch 1929. 2 Bände. Verlag Keramische Rundschau, Berlin.

Das erste Bändchen ist ein Notizkalender mit einem Anhang über allgemeine Angaben. Der zweite Band ist ein Nachschlagebuch für den Glasfachmann. An Stelle der früher üblichen, allgemein gehaltenen Ausführungen über Glasherstellung ist in 75 Seiten eine recht gute Besprechung von Glasfehlern, deren Ursachen und Beseitigung gegeben. Besprochen werden insbesondere die durch Falschschmelzung entstandenen mechanischen Fehler und Farbfehler, sodann die bei

der Verformung und beim Lagern entstehenden physikalischen und Oberflächen-Fehler. In weiteren sechzehn Seiten wird das Notwendigste über die Brennstoffe und ihre Verwertung angegeben. Nach einem mit vielen Tafeln versehenen allgemeineren Teil folgt eine von Patentanwalt Dr. Hans Hirsch gegebene kurze Übersicht über Erwerb und Bekämpfung von Schutzrechten gewerblicher Art. Diese gut ausgewählten Sondergebiete dürften zusammen mit der umfassenden Übersicht über die Organisation und Bezugsquellen, die für die Industrien der Steine und Erden in Frage kommen, ein erwünschtes Taschenbuch für den Glasfachmann abgeben.

Salmang. [BB. 385.]

Emailtaschenbuch 1929. 2 Bände. Verlag Keramische Rundschau, Berlin. Lw. u. geh. 4,25 RM., Ausland 4,75 RM.

Der erste Band ist ein Notizkalender mit einem Anhang über allgemeine Angaben. Im zweiten Band gibt Dr.-Ing. W. Fischer in 110 Seiten eine kurze Übersicht über die Emailtechnik. Die Rohstoffe, deren Gattierung nebst Untersuchung, die Zusammensetzung des Emails, seine Herstellung und Fehler werden besprochen. Es folgt ein Abriß über das Meßwesen, benötigte hitzebeständige Werkstoffe und ein Tabellenanhang mit Betriebsdaten. Der nächste Abschnitt enthält einen kurzen Bericht von Patentanwalt Dr. Hans Hirsch über Erwerb und Bekämpfung von Schutzrechten gewerblicher Art. Ein allgemeiner Führer über Unterricht, Organisation und Bezugsquellen beschließt das Büchlein, das dem Emailfachmann empfohlen werden kann.

Salmang. [BB. 386.]

Mercks Index. 6. Auflage. Lex. 8°. XVI u. 642 S. Darmstadt 1929.

Vor verhältnismäßig kurzer Zeit erst wurde an dieser Stelle (Ztschr. angew. Chem. **40**, 1000 [1927]) die fünfte Auflage von Mercks Index besprochen. Die Nachfrage nach dem Werke war so stark, daß nunmehr nach kaum eineinhalb Jahren bereits die sechste Auflage vorliegt. War die fünfte Auflage gegenüber der vierten um rund 100 Seiten vermehrt worden, so ist die sechste gegenüber der fünften um fernere mehr als 160 Seiten erweitert. Dieser so erheblich vergrößerte Umfang ist vor allem auf eine Neuerung zurückzuführen: der Index enthält jetzt in einer besonderen Abteilung I b alle bisher bekannten natürlich vorkommenden Alkaloide, Bitterstoffe und Glykoside aufgeführt, mit Ausnahme der glykosidischen Gerbsäuren und der Saponine. Diese äußerst dankenswerte Zusammenstellung ermöglicht eine rasche vorbereitende Orientierung über Eigenschaften, Wirkung und Verwendung der betreffenden Stoffe und über die einschlägige Literatur und erspart so umständliches Quellensuchen. Die Firma Merck betont im übrigen ausdrücklich, daß diese in Abt. 1 b des Index aufgeführten Pflanzenstoffe im Gegensatz zu den in Abt. I a genannten Präparaten von ihr nicht geliefert werden, und daß die gemachten Angaben lediglich der Literatur entnommen sind.

Auch der übrige Teil des „Index" ist nicht unerheblich erweitert worden. Wie bei Ausgabe der vorigen Auflage bereits angekündigt, ist die technische Verwendung der einzelnen Präparate noch eingehender als bisher behandelt worden. „Die Frage, ob im Einzelfalle für die angegebenen technischen Verwendungszwecke ein purissimum-, purum-, technicum- oder crudum-Präparat zu wählen ist, muß selbstverständlich nicht nur vom theoretischen, sondern auch vom ökonomischen Standpunkt aus und nach den Erfahrungen der Praxis entschieden werden." Neu ist auch eine siebzehn Seiten umfassende, dreispaltige Synonymentabelle; dadurch ist der sonstige Teil entsprechend entlastet worden.

Was bei Besprechung der fünften Auflage an dieser Stelle gesagt worden ist, gilt in erhöhtem Maße auch für die sechste: „Mercks Index bleibt in der neuen Auflage noch mehr als in den früheren eine äußerst schätzenswerte Auskunftsquelle für jeden, der mit Chemikalien, zumal pharmazeutischen, und Arzneidrogen irgendwie zu tun hat."

Zernik. [BB. 389.]

Die Beziehungen des Phosphors zum Nucleinstoffwechsel usw. Von Gassmann. 23 Seiten. Verlag Wyss Erben, Bern 1928. 1,60 RM.

Wenn man menschlichen Harn mit konzentrierter Salzsäure versetzt, so scheidet sich bekanntlich häufig, jedoch nicht immer, ein Teil der Harnsäure in Kristallen ab, die nach der allgemeinen Annahme durch mitgerissenen Harnfarbstoff braun gefärbt sind. Verfasser hat bei drei Krebsfällen die interessante, an einem größeren Krankenmaterial nachzuprüfende Beobachtung gemacht, daß im Harn Krebskranker diese Harnsäureausscheidung stets ausblieb. An diese Feststellung wird ein umfangreiches System von Hypothesen über die Ätiologie des Krebses und der Gicht geknüpft, wobei bekannte Tatsachen der physiologischen Chemie wenig berücksichtigt werden. Dem braunen Begleiter der aus normalem Harn abgeschiedenen Harnsäure soll die Konstitution $(P_2O)_x$ zukommen, weil er Phosphor enthalten und Eigenschaften besitzen soll, die keiner bekannten Phosphorverbindung zukommen, analytische Beweise hierfür werden jedoch nicht gegeben. Die $(P_2O)_x$-Substanz soll auch im Kaminruß und in atmosphärischen Niederschlägen enthalten sein, ferner in Nukleoproteiden, Lezithin, Glykogen usw. Die Gedankengänge des Verfassers sind vom Standpunkt der heutigen Chemie undiskutabel.

Lintzel. [BB. 313.]

Allgemeine Petrographie der „Ölschiefer" und ihrer Verwandten mit Ausblicken auf die Erdölentstehung (Petrographie der Sapropelite). Von Dr. R. Potonié. 173 Seiten, 27 Abb. Erschienen bei Gebr. Borntraeger, Berlin 1928. 12,— RM., geb. 14,— RM.

Das lesenswerte Buch, vom Verfasser ursprünglich für Geologen geschrieben, bietet dem für dieses Fragengebiet interessierten Chemiker eine anregende, klar geschriebene Einführung in die Probleme und Erkenntnisse dieses Forschungszweiges. Das Buch behandelt sowohl die Vorkommensverhältnisse als auch die Genese und Verwandtschaftsbeziehungen der Bitumina. Es muß besonders hervorgehoben werden, daß der Verfasser in weitem Maße sowohl die geologische als auch die chemische Seite der Probleme berücksichtigt und reichliche Literaturangaben beigefügt hat.

E. Herlinger. [BB. 49.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Pommern. Hauptversammlung am 11. Januar 1929 in den Räumen des Vereins junger Kaufleute. Geschäftliche Sitzung. Vorstandswahl.

Vortrag Dr. Schleede, Greifswald: „*Bedeutung der Röntgenstrahlen für die chemische Forschung*[1])."

Anschließend Nachsitzung (Abendessen, Tanz). Teilnehmer: 42 Mitglieder, 1 Gast und 22 Damen.

HAUPTVERSAMMLUNG BRESLAU

Fachgruppe für anorganische Chemie.

Bei der diesjährigen Tagung der anorganischen Fachgruppe in Breslau werden gemäß einem Beschlusse des Vorstandes Vorträge über das allgemeine Thema „*Die Hydroxyde*" gehalten werden.

Die allgemeinen Referate lauten:

1. Privatdozent Dr. Kraut, München: „*Darstellung und Verwendung von Oxydhydraten, insbesondere in der Enzymchemie.*" — 2. Prof. Dr. Biltz, Hannover: „*Physikochemische und chemische Charakterisierung von Oxydhydraten.*" — 3. Dr. Böhm, Freiburg: „*Röntgenographische und optische Charakterisierung von Hydraten.*"

Zu dem Thema sind folgende Einzelvorträge angemeldet: 1. Prof. Dr. G. Hüttig, Prag (Thema vorbehalten!) — 2. Prof. Dr. R. Fricke, Münster: „*Einige Gesichtspunkte zu den Wandlungen der Oxydhydrate.*" — 3. Dr. A. Simon, Stuttgart: „*Hydroxyde.*"

Außerdem sind Vorträge von Herrn Prof. Dr. E. Jänecke: „*Über die Lösungen des reziproken Salzpaares*" und Herrn Privatdozent Dr. M. Klemm, Hannover: „*Messungen an Galliumhalogeniden, nach Versuchen von W. Tilk*", angemeldet.

Ich bitte die Herren Fachgenossen, welche Vorträge zu halten wünschen, Anmeldungen zu Vorträgen, sei es zum Verhandlungsthema, sei es beliebiger Natur, bis 1. März d. J. an meine untenstehende Adresse einzusenden. Als Zeit stehen für die einzelnen Vorträge im Durchschnitt 15 Minuten zur Verfügung.

Der Vorsitzende der anorganischen Fachgruppe
Prof. Dr. W. J. Müller,
Technische Hochschule, Wien IV, Karlsplatz 13.

[1]) Vgl. dazu Ztschr. angew. Chem. **40**, 1271 [1927] und **41**, 727, 1357 [1928].

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

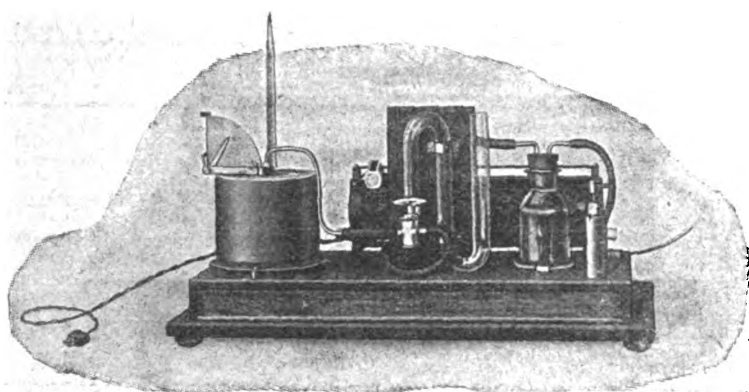
7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 8 **23. FEBRUAR 1929 * SEITE 189 - 212** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Julius Peters
Berlin NW 21, Stromstr. 39
Telegramm-Adresse: Caloriterm, Berlin



Prüfgeräte Patent Jentzsch
Modell 1929

Zündwertprüfer
mit Zündtiegeln aus Kruppschem Spezialstahl
Flammpunktprüfer
Zünddruckmesser
Erstarrungspunktprüfer
Kalorimeter
nach Berthelot-Mahler-Kroeker in patentierter Ausführung mit Verbrennungsbomben aus V2A-Stahl.

SCHAMOTTEWERKE
KLÖNNE
G. M. B. H.
VOLMARSTEIN-RUHR

*

Säurefeste Erzeugnisse
Ausführung von
Türmen, Behältern,
Flurbelag
usw.
mit Spezialsteinen und
hochsäurefestem Kitt

*

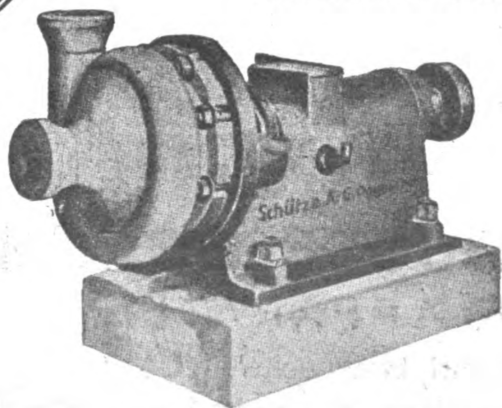
Hochfeuerfeste Steine

Schütze A.-G.
Oggersheim
(Pfalz)

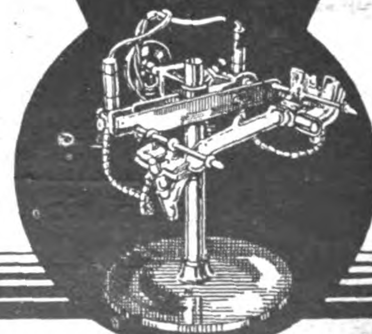
Säure-Förderung

Silicium
Säure-Pumpe

Einfach
Betriebssicher
Wirtschaftlich



Quarzglas-Quecksilberlampen,
reichste Quelle
ultravioletter, chemisch
wirksamer Strahlen,
für wissenschaftliche
und technische Zwecke.



HERAEUS-QUARZGLAS GES. M. B. H.
HANAU

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 189—212 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 23. Februar 1929, Nr. 8

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. IX.
Die Verwendung von Radioelementen als Indikatoren.

Von Prof. Fritz Paneth, Berlin.

(Eingeg. 14. Januar 1929.)

1. Das Prinzip der Methode.

Die Verwendung der Radioelemente als Indikatoren ist ein spezielles Kapitel aus der Lehre von der Radioaktivität, welches sich von allen anderen dadurch unterscheidet, daß hier die Radioelemente nicht der **Gegenstand** der Untersuchung sind, sondern nur ein **Hilfsmittel** zur Lösung von Problemen, die im allgemeinen nichts mit Radioaktivität zu tun haben. Diese Probleme können der Chemie, der Physik, oder auch der Biologie angehören, und man darf erwarten, daß die Anwendung der Radioelemente als Indikatoren um so allgemeiner werden wird, je besser gerade die Nichtradiologen mit den Vorteilen dieser Methodik vertraut werden. Da, wie aus den folgenden Beispielen hervorgehen wird, sehr verschiedene Zweige der Chemie von radioaktiven Indikatoren Nutzen ziehen können, dürfte ein kurzer Hinweis auf die Verwendbarkeit dieser „physikalischen Methode im chemischen Laboratorium" im Rahmen der vorliegenden Aufsatzreihe am Platze sein.

Zum Verständnis und sogar zur praktischen Anwendung der Methode sind nur elementare Kenntnisse auf dem Gebiete der Radioaktivität notwendig. Sie beruht auf der außerordentlichen Empfindlichkeit der radioaktiven Messungen und auf den chemischen Beziehungen der Radioelemente zu den gewöhnlichen Elementen.

Was den ersten Punkt betrifft, so ist es allgemein bekannt, daß mit Hilfe eines Elektroskops unsichtbare und unwägbare Mengen radioaktiver Substanzen festgestellt und quantitativ bestimmt werden können. Von dem Radioelement Thorium C z. B., welches sehr häufig als Indikator Anwendung finden kann, sind bereits 10^{-17} g für eine genaue quantitative Untersuchung ausreichend. Nun ist Thorium C isotop mit gewöhnlichem Wismut. Da Isotope identische chemische Eigenschaften besitzen, kann man stets das Radioelement an Stelle seines inaktiven Isotops benutzen, um über die Reaktionen des Elements Aufschlüsse zu bekommen. In dieser Weise kann also das chemische Verhalten von Wismut in extrem verdünnten Lösungen durch das Studium von Thorium C ergründet werden. In einzelnen Fällen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, eine bestimmte Menge des Radioelementes mit einer Probe des inaktiven Elementes zu vermischen, um dadurch minimale Bruchteile dieser Probe, die sich sonst jedem Nachweis entziehen würden, mit Hilfe des Elektroskops bestimmbar zu machen; Beispiele, in denen derartige unwägbare Bruchteile durch den Prozeß der Diffusion, Lösung oder Verdampfung abgetrennt worden sind, werden weiter unten besprochen werden. Durch geeignete Wahl des Mischungsverhältnisses zwischen dem inaktiven Element und dem Radioelement ist es möglich den ganzen Bereich zu überbrücken, von Mengen, die nur mit Hilfe eines Elektroskops entdeckt werden können, bis zu solchen, die bequem wägbar sind.

Bei der Auswahl des zum Indikator geeigneten Radioelementes ist es im allgemeinen wünschenswert eines zu finden, das in möglichst geringen Mengen nachgewiesen werden kann. Doch ist hierbei zu beachten, daß die Halbwertszeit (T) sich umgekehrt proportional mit der Stärke der Strahlung ändert, und daß ein Element, das in geringen Mengen meßbar ist, notwendigerweise eine kurze Halbwertszeit besitzt. Aus diesem Grunde wäre es niemals möglich, etwa Radium C′ ($T = 10^{-7}$ Sek.), oder das noch stärker aktive Thorium C′ ($T = 10^{-11}$ Sek.) als Indikatoren zu verwenden. Auch die drei einzigen Indikatoren, die für das Element Thallium zur Verfügung stehen, sind für eine Anzahl von Experimenten bereits zu kurzlebig.

Daher kann man für die uns hier interessierenden Zwecke nicht alle jene Radioelemente heranziehen, die in den bekannten Listen radioaktiver Isotope aufgeführt sind. Nur jene, die in der folgenden Tabelle stehen, können praktische Anwendung finden; die am meisten zu empfehlenden sind kursiv gedruckt. Bei jedem Radioelement ist seine Halbwertszeit (T) angegeben.

Radioaktive Indikatoren.

Ordnungszahl	Element	Indikator
81	Thallium	Radium C″ T=1,32 Min. Thorium C″ 3,20 Min. *Aktinium C″* 4,76 Min.
82	Blei	Radium B 26,8 Min. *Radium D* 16,0 Jahre *Thorium B* 10,6 Std. Aktinium B 36,0 Min.
83	Wismut	Radium C 19,7 Min. *Radium E* 4,85 Tage *Thorium C* 60,8 Min. Aktinium C 2,16 Min.
84	Polonium T = 137 Tage	Radium A 3,05 Min.
86	Radon 3,83 Tage	*Thoron* 54,5 Sek. Aktinon 3,92 Sek.
88	Radium 1580 Jahre	*Thorium X* 3,64 Tage Aktinium X 11,2 Tage
89	Aktinium 20 Jahre	Mesothorium 2 6,13 Std.
90	Thorium $1{,}65 \cdot 10^{10}$ Jahre	Ionium $7{,}6 \cdot 10^{4}$ Jahre Radiothorium 1,90 Jahre Radioaktinium 18,9 Tage *Uran X_1* 23,8 Tage
91	Protaktinium $1{,}2 \cdot 10^{4}$ Jahre	Uran X_2 1,17 Min.

Auch Radioelemente wie Ionium, Uran X_1 und Uran X_2, die keine inaktiven Isotope besitzen, sind häufig von Nutzen, um die Stärke der Strahlung ihrer zwar schon selber radioaktiven, aber länger lebenden und darum weniger aktiven und schwieriger meßbaren Isotope zu erhöhen. So ist z. B. Uran X_1 in der Tabelle als ein brauchbarer Indikator für Thorium genannt. In derselben Weise kann Thorium X als Indikator für Radium und Radium A als Indikator für Polonium Anwendung finden. Aber auch Radium und Polonium selber können bei manchen Untersuchungen „als Indikatoren" dienen, denn wenn im engeren Sinne auch die Verwendung der Radioelemente „als Indikatoren" so verstanden wird, daß sie sich nur auf Experimente bezieht, in denen ein Radioelement die Stelle seines aktiven oder inaktiven Isotops vertritt, so kann im weiteren Sinne dieser Aus-

druck doch auch für alle jene Versuche verwendet werden, bei denen ein Radioelement als Hilfsmittel dient zur Untersuchung des Verhaltens von Materie in minimaler Menge.

2. Beispiele für die Anwendbarkeit der Methode.

Besser als eine allgemein gehaltene Diskussion der Anwendungsmöglichkeiten dürfte eine kurze Aufzählung von Fällen, in denen Radioelemente bereits erfolgreich als Indikatoren benutzt worden sind, zum Verständnis beitragen.

Aus der großen Zahl von Versuchen auf dem Gebiete der analytischen Chemie möge zunächst ein besonders einfaches Beispiel erwähnt werden. Die Löslichkeit von Bleichromat bei Zimmertemperatur ist zu gering, um mit gravimetrischen Methoden genau bestimmt zu werden. Wohl ist es möglich, Leitfähigkeitsversuche heranzuziehen oder das Löslichkeitsprodukt aus Gleichgewichtskonstanten zu berechnen; bei Konzentrationen, die so tief liegen, wie die der gesättigten Lösung von Bleichromat, sind aber beide genannten Verfahren umständlich und manchen Fehlerquellen ausgesetzt. Dagegen kann man mit Hilfe eines radioaktiven Indikators die Löslichkeit von Bleichromat ebenso glatt wie mit einer einfachen Wägung bestimmen.

Zu diesem Zweck gibt man zu einer bestimmten Menge eines löslichen Bleisalzes eine bestimmte Quantität von Thorium B. Die Radioaktivität dieser Substanz kann in jeder beliebigen Einheit gemessen werden, z. B. in Zahl der Skalenteile pro Minute an dem benutzten Elektroskop. Wurden z. B. 10 000 solcher Einheiten Thorium B gründlich gemischt mit 10 mg Blei, so ist klar, daß dann eine Einheit Thorium B notwendig immer die Gegenwart von 0,001 mg Blei anzeigt. Nun kann man nach den gewöhnlichen chemischen Methoden aus diesem künstlich aktivierten Blei das Chromat herstellen. Hat man dann die gesättigte Lösung dieser Verbindung genügend lang in einem Thermostaten bei der gewünschten Temperatur gehalten, so kann man ihre Konzentration dadurch bestimmen, daß man ein paar Kubikzentimeter der Lösung zur Trockne eindampft und im Elektroskop die Aktivität des beinahe unsichtbaren Rückstandes mißt.

In diesem einfachsten Beispiel dient das Radioelement (Thorium B) als Indikator direkt für das zu bestimmende Element (Blei). Wie in letzter Zeit R. Ehrenberg in einer Reihe von Arbeiten gezeigt hat, läßt sich der Anwendungsbereich der radioaktiven Methode in der analytischen Chemie noch beträchtlich erweitern, wenn das Element (Blei), welches durch das Radioelement (Thorium B) indiziert wird, seinerseits nur das Reagens auf den interessierenden Stoff (z. B. auf Ammoniak) ist. Diese „radiometrische Mikroanalyse" hat es Ehrenberg z. B. ermöglicht, eine Bestimmung des Stickstoffgehalts organischer Substanzen in der Größenordnung von Zehntausendstel Milligrammen durchzuführen. Die Verbrennung der organischen Substanz mit Schwefelsäure und die Destillation des gebildeten Ammoniaks aus Natronlauge ist im wesentlichen dieselbe wie bei dem bekannten Mikrokjeldahl-Verfahren, nur daß entsprechend der angestrebten höheren Empfindlichkeit einige besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden müssen. Das überdestillierende Ammoniak wird in einer definierten (aber nicht radioaktiv indizierten) Lösung von Bleinitrat aufgefangen; das ausfallende Bleihydroxyd wird abzentrifugiert, und nunmehr in aliquoten Teilen der Lösung das nicht ausgefällte Blei mit Hilfe einer radioaktiven Indikatormethode bestimmt. Dies geschieht in der Weise, daß je 1 ccm der vom Niederschlag abzentrifugierten Lösung mit 0,5 ccm radioaktiv indizierter $n/_{1000}$-Bleinitratlösung beschickt und sodann mit 0,5 ccm $n/_{1000}$-Kaliumchromatlösung gefällt wird. Aus der Grundtatsache der Isotopie folgt, daß die Indikatorsubstanz Thorium B, welche mit den 0,5 ccm Bleinitratlösung zugesetzt worden ist, sich zwischen Niederschlag und Lösung nach Maßgabe der vorhandenen Menge des gesamten Bleis verteilen wird, daß also um so mehr Aktivität in der Lösung bleiben wird, je mehr Blei in der zu bestimmenden Bleilösung vorhanden, d. h. je weniger Ammoniak in sie eingeleitet worden ist. Durch Überdestillieren bekannter Ammoniakmengen kann bei Einhaltung stets gleicher Versuchsbedingungen das Elektroskop direkt auf Ammoniak geeicht werden. Die von Ehrenberg erhaltenen Resultate sind so genau, daß seine Hoffnung nicht unbegründet scheint, durch diese Verbindung eines Mikrokjeldahl mit der Methode der radioaktiven Indikatoren die Stickstoffbestimmung in kleinsten Untersuchungsobjekten, wie Einzellern, Keimen und Bakterien mit wesentlich erhöhter Genauigkeit durchführen zu können. — In ähnlicher Weise hat Ehrenberg u. a. ein Verfahren zur Bestimmung kleinster Mengen von Kohlensäure ausgearbeitet, das an die Elementaranalyse angeschlossen werden kann.

Wenn die Methode der radioaktiven Indikatoren im letzten Viertel des 19. Jahrhunderts bekannt gewesen wäre, hätte sie der damals neuen Theorie der elektrolytischen Dissoziation in ihrem Kampf um Anerkennung eine wichtige Waffe liefern können. Denn die Tatsache der Dissoziation und des gegenseitigen Austauschs der Ionen läßt sich mit Hilfe von Radioelementen, die in der eben beschriebenen Weise mit ihren inaktiven Isotopen vermischt worden sind, direkt beweisen, und man kann zeigen, daß gerade jene Atome oder Radikale, die die elektrolytische Dissoziationstheorie als frei beweglich annimmt, ihre Plätze nicht in bestimmten Atomen behalten, sondern sich zwischen verschiedenen Molekülen hin und her bewegen. Wenn man z. B. äquimolekulare Mengen von inaktivem Bleichlorid und von radiochemisch indiziertem Bleinitrat in wässeriger Lösung miteinander vermischt, und das Bleichlorid dann wieder auskristallisieren läßt, findet man, daß die aktiven Bleiatome sich proportional zwischen Chlorid und Nitrat verteilt haben, also in der Lösung vom Bleinitrat zum Bleichlorid — und zurück — gewandert sind, bis sich ein kinetisches Gleichgewicht eingestellt hat.

Des weiteren haben Radioelemente sich bei der Messung der Oberfläche von gepulverten Adsorbenzien als sehr nützlich erwiesen. Die Ausdehnung der Oberfläche muß immer dann bekannt sein, wenn man entscheiden will, ob die adsorbierte Schicht die Dicke von einem oder von mehreren Molekülen erreicht, eine Frage, die von den verschiedenen Adsorptionstheorien in verschiedener Weise beantwortet worden ist. Aber gerade in dem Fall von Pulvern, die wegen ihrer relativ sehr großen Oberfläche mit Vorliebe als Adsorbenzien verwendet werden, waren die Versuche zur Festlegung der Größe ihrer Oberfläche gescheitert. Wenn man nun in der Lage ist, als Adsorptionsmaterial Verbindungen jener Elemente zu wählen, die ein radioaktives Isotop besitzen, wird sofort eine zweckmäßige und einfache Methode zur Oberflächenbestimmung anwendbar. Sie beruht auf der Tatsache, daß das Radioelement, wenn es zur gesättigten Lösung des isotopen, pulverförmigen Adsorbenz hinzugefügt wird, sich in sehr kurzer Zeit gleichmäßig verteilen muß zwischen den Molekülen des gelösten Teiles des Ad-

sorbenz und denen der obersten Schicht des ungelösten Anteils des Pulvers. Auf diesem Wege kann aus der Abnahme der Radioaktivität der Lösung die Ausdehnung der Oberfläche des Pulvers leicht berechnet werden. In solcher Weise wurde die Oberfläche von Bleisulfat und Bleisulfid, von Wismutphosphat und von anderen Verbindungen mehr gemessen, und mit Hilfe der erhaltenen Daten war es möglich die Tatsache zu beweisen, daß bei allen diesen Adsorbenzien die Grenze der Adsorption erreicht ist, sobald der adsorbierte Stoff darauf eine Schichte von der Dicke nur eines Moleküls gebildet hat.

Aus dem Gebiete der anorganisch-präparativen Chemie mag die Entdeckung des gasförmigen Wismutwasserstoffs mit Hilfe des isotopen Radioelements erwähnt werden. Aus vielen vergeblichen Arbeiten mußte man schließen, daß diese Verbindung, wenn sie überhaupt dargestellt werden kann, nur in verschwindend kleinen Bruchteilen des Ausgangsmaterials erhalten werden würde, und sich darum den üblichen chemischen Nachweismethoden leicht würde entziehen können. Die radioaktiven Meßvorrichtungen lassen sich aber so abstufen, daß noch der zehnmillionste Teil des Ausgangsmaterials qualitativ und quantitativ gefaßt werden kann. Diese gewaltige Ausdehnung des Meßbereiches ist notwendig, wenn die Kondensation und Wiederverflüchtigung des Wismutwasserstoffs studiert werden soll; die Tatsache seiner Existenz kann aber mit relativ einfachen Mitteln, ja sogar als Vorlesungsexperiment, gezeigt werden. Magnesiaspäne, die mit den Wismut-Isotopen Thorium C oder Radium C bedeckt sind, geben bei der Zersetzung mit verdünnter Salzsäure die flüchtigen Hydride dieser Radioelemente, die bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert oder in einer heißen Glasröhre zersetzt und gemessen werden können. Nachdem mit der eben beschriebenen radioaktiven Methode Erfahrungen über die beste Darstellungsart und über die Beständigkeit des Wismutwasserstoffs gesammelt worden waren, hat sich das alte Ziel erreichen lassen, diese Verbindung auch aus inaktivem Wismut herzustellen, indem in ähnlicher Weise eine Magnesium-Wismut-Legierung durch Salzsäure zersetzt wurde. Es sei erwähnt, daß die Wismutmenge, an der zuerst die Existenz dieser flüchtigen Verbindung erkannt wurde, nur 10^{-15} g betrug, und daß es sich als möglich gezeigt hat, mit Hilfe radioaktiver Indikatoren auch die Existenz von gasförmigem Bleiwasserstoff nachzuweisen, der sich in noch geringerer Ausbeute bildet. Auch hier war der radioaktive Beweis ein Antrieb zu Versuchen mit gewöhnlichem Blei, die schließlich auch zur Darstellung der inaktiven Wasserstoffverbindung führten.

Es dürfte kaum zweifelhaft sein, daß radioaktive Indikatoren gelegentlich auch bei technologischen Untersuchungen von Vorteil sein können, wenn sie auch bisher häufiger auf wissenschaftliche Probleme angewendet worden sind. Eine Frage technischer Art war die Prüfung gummierter Stoffe auf ihre Gasdurchlässigkeit. Als während des Krieges im Zusammenhang mit der Auswahl des zweckmäßigsten Materials für Gasmasken die Aufgabe gestellt wurde, die Durchlässigkeit der Stoffproben, die von verschiedenen Firmen angeboten waren, numerisch zu bestimmen, hat es sich als praktisch erwiesen, als Prüfungsgas Luft zu verwenden, die mit einer Spur von Radon (Radium-Emanation) versetzt war. Der Bruchteil des Gases, der durch die Stoffprobe hindurchging, konnte dann elektroskopisch festgestellt werden.

Eine beträchtliche Anzahl physikalischer Probleme kann mit Hilfe radioaktiver Indikatoren gelöst werden. Unter diesen ist die experimentelle Untersuchung der „Selbst-Diffusion" von besonderer Bedeutung. Man versteht darunter die von der kinetischen Theorie der Materie vorausgesagte Tatsache, daß die Atome eines homogenen Gases oder einer Flüssigkeit sich untereinander nach denselben Gesetzen bewegen, die für den Fall der Diffusion eines Elementes in ein anderes gelten. Da bei der Selbstdiffusion aber die äußeren Eigenschaften des untersuchten Elementes völlig unverändert bleiben, konnte dieser Prozeß früher nur als ein „Gedanken-Experiment" ausgeführt werden. Erst v. Hevesy, von dem zahlreiche Versuche mit radioaktiven Indikatoren herrühren, ist es gelungen, den Vorgang der Selbstdiffusion der Beobachtung zugänglich zu machen. Er schmolz in eine Hartglasröhre einen Bleizylinder ein, von dem drei Viertel aus gewöhnlichem, und ein Viertel aus aktiviertem Blei bestanden; für kurz dauernde Experimente wurde als Indikator Thorium B verwendet, während für länger ausgedehnte Versuche das langlebige Radium D gewählt wurde. Wenn nun das Blei in der Röhre vorsichtig geschmolzen und mehrere Tage auf dieser Temperatur gehalten wurde, war es möglich, nach der Wiedererstarrung die Verteilung der Aktivität zu untersuchen, die sich während der Versuchsdauer in der Bleisäule hergestellt hatte. In diesem Falle sind gekennzeichnete Bleiatome zwischen andere Bleiatome hineindiffundiert, und die Konstante der Selbstdiffusion konnte nach den üblichen Methoden berechnet werden.

Unter anderen Anwendungen zu physikalischen Untersuchungen, die hier nur ganz kurz erwähnt werden können, befindet sich die Bildung von Legierungen bei tiefen Temperaturen, die Lösungsgeschwindigkeit außerordentlich dünner Schichten, die Verdampfungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Menge der flüssigen Phase, und die Diffusion in unendlich verdünnten Lösungen.

Da in letzter Zeit aus therapeutischem Interesse die Möglichkeit eines Ersatzes von Arsen durch Wismut in einer großen Anzahl von Verbindungen untersucht worden ist, war es für die Physiologen von Wichtigkeit, zu erfahren, in welchem Verhältnis das eingeführte Wismut in den verschiedenen Organen des Körpers sich ansammelt, oder durch Urin oder Fäces ausgeschieden wird. Da es sich immer um sehr geringe Mengen handelt, kann die Bestimmung am besten mittels radioaktiver Methoden erfolgen. Als Indikator für Wismut wurde an Stelle des gewöhnlich verwendeten Thorium C Radium E gewählt, weil sich die Versuche über mehrere Tage erstreckten. Das Radium E wurde mit den Wismutverbindungen vermischt und den zu den Experimenten benutzten Meerschweinchen intramusculär injiziert. Die Ausscheidungsprodukte wurden verascht und die Asche elektroskopisch gemessen, und nach Abschluß der Versuchsreihe die Organe des Tieres in derselben Weise behandelt. Aus der erhaltenen Tabelle, die die genaue Verteilung des Wismuts darstellt, kann man den Schluß ziehen, daß die Ansammlung dieses Elementes mit Vorliebe in den Nieren erfolgt. Analoge Experimente mit Bleiverbindungen zeigten eine bevorzugte Absorption in der Leber. In ähnlicher Weise wurde die Absorption und Verteilung von Blei in Wurzeln, Blättern und Früchten von Pflanzen untersucht.

Endlich sei noch eine Verwendung radioaktiver Indikatoren zur Bestimmung der Blutmenge lebender Tiere erwähnt, die von Ehrenberg an Kaninchen ausprobiert worden ist.

Etwas defibriniertes Blut des Tieres wurde mit einer schwach alkalischen Lösung von Thorium B versetzt und ein genau bekanntes Volumen davon dem Tier in eine Vene eingespritzt. Dieses aktive Blut vermischt sich sehr rasch so gleichmäßig mit dem Blut des gesamten Kreislaufs, daß man schon nach wenigen Minuten aus der Aktivität, die das aus einer Arterie entnommene Blut zeigt, berechnen kann, auf eine wie große Flüssigkeitsmenge sich das eingeführte mit Thorium B versetzte Blut verteilt hat, also wie groß die am Kreislauf beteiligte Gesamtmenge Blutes in dem Tier ist.

Diese ausgewählten Beispiele dürften genügen, um zu zeigen, daß die Methode der radioaktiven Indikatoren vielseitiger Anwendung fähig ist. Es ist zu hoffen, daß in Zukunft eine immer steigende Zahl von Forschern sich ihrer bedienen und sich dadurch die Lösung vieler Probleme erleichtern wird.

3. Präparate und Instrumente.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, eigens zu betonen, daß die apparativen Erfordernisse für die Durchführung solcher Experimente durchaus nicht besonders hohe Kosten verursachen. Wie aus den obigen Beispielen ersichtlich, ist die Mehrzahl aller Untersuchungen mit Thorium B oder Thorium C als Indikatoren ausgeführt worden. Diese beiden Substanzen sind selber recht kurzlebig ($T_{ThB} = 10{,}6$ Std.; $T_{ThC} = 60{,}5$ Min.), und die in den einzelnen Versuchen verbrauchten radioaktiven Substanzmengen repräsentieren daher praktisch keinen Geldeswert; denn diese Mengen werden vor jedem Experiment frisch gewonnen aus der Muttersubstanz Radiothor, die selber vollständig unverändert bleibt und nur entsprechend ihrer Halbwertszeit ($T = 1{,}90$ Jahre) zerfällt. Da eine Quantität Radiothor, deren γ-Strahlung der von 1 mg Radium äquivalent ist, eine zu fast allen Indikatorversuchen reichlich genügende Menge von Thorium B und Thorium C liefert, und diese Menge immer 24 Stunden nach der Entnahme wieder zum größten Teil nachgebildet ist, kann man mit 1 mg Radiothor mehrere Jahre hindurch täglich einen Indikatorversuch sowohl mit Thorium B wie mit Thorium C machen. 1 mg Radiothor kostet gegenwärtig ungefähr 100 Mark. Bei sehr vielen Versuchen wird man auch mit wesentlich geringeren Radiothormengen das Auslangen finden; andererseits gibt es natürlich auch Experimente, bei denen größere Aktivitäten erwünscht sind, ebenso wie sich auch gelegentlich die Heranziehung anderer und schwerer zugänglicher Indikatoren, wie etwa Radium D oder Radium E, nicht vermeiden läßt.

Auch die Kosten für das zu den Messungen notwendige Instrument können in der Regel sehr gering gehalten werden. Ein einfaches Elektroskop, das für fast alle Zwecke völlig ausreichend ist, kann von jedem Institutsmechaniker aus billigem Material (Messingblech, Schwefel, Ebonit usw.) hergestellt werden. Eine Anleitung dazu findet sich z. B. im „Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie“ (2. Band, 2. Hälfte, de Gruyter 1925, S. 1041) in einem Artikel von Paneth und Bothe, der auch über die Gewinnung aller als Indikatoren verwendeten Radioelemente sowie über das — sehr rasch erlernbare — Meßverfahren nähere Angaben bringt. Etwas ausführlicher werden die Meßmethoden behandelt und Bezugsquellen für die käuflichen Elektrometer-Typen angeführt im Beitrag derselben Autoren im „Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen“ von Ostwald-Luther-Drucker (Akademische Verlagsgesellschaft [1925], S. 643).

Die Literaturnachweise für die meisten der oben erwähnten Experimente sind zu finden in dem eben genannten Artikel im „Handbuch der Arbeitsmethoden“. Die neuen Arbeiten von Ehrenberg sind erschienen in der Biochem. Ztschr. **164**, 183 [1925], **172**, 10 [1926], **183**, 63 u. 68 [1927], **197**, 467 [1928], in der Ztschr. ges. exp. Medizin **56**, 466 [1927], und in der Klin. Wchschr. **7**, 847 [1928]. [A. 7.]

Zur Kenntnis des Jodes in Boden und Pflanze.

Von Dr. R. Köhler, Berlin.
Preußische Geologische Landesanstalt, Berlin.

(Eingeg. 15. November 1928.)

Von den verschiedensten Seiten sind im letzten Jahrzehnt Veröffentlichungen über das Jod, und zwar vor allem über seine biogenen Eigenschaften, herausgegeben worden. Alle diese Arbeiten haben letzten Endes ihren Ursprung in dem Bestreben, Wege zu finden, um den besonders der Bevölkerung der Schweiz und Österreichs durch das massenhafte Auftreten der Kropfkrankheiten drohenden Gefahren vorzubeugen, zumal auf Grund mannigfacher Versuche sich die Möglichkeit nicht von der Hand weisen ließ, daß das in der gesamten Natur seltenere Element Jod mit der Erscheinung des Kropfes in irgendeiner Beziehung steht. In Deutschland[1]) selbst nahmen die Kropferkrankungen hauptsächlich seit dem Weltkrieg mehr und mehr überhand, wobei besonders die Bewohner der höhergelegenen Landschaften, namentlich Süddeutschlands, davon befallen sind.

Die bisherigen Arbeiten beschäftigten sich teils mehr rein chemisch mit dem qualitativen und quantitativen Nachweis des zumeist in äußerst geringen Mengen vorhandenen Jods unter Zuhilfenahme verschiedener Arbeitsmethoden, teils behandelten sie die wichtige Frage der Jodaufnahme seitens der Pflanzen.

Weiter lassen die vor allem auch von medizinischer Seite angestellten Untersuchungen heute wohl mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß die pathologische Erscheinung der Schilddrüsenvergrößerung, der endemische Kropf und weiterhin der Kretinismus mit einer mangelnden Jodaufnahme des Körpers in Verbindung zu bringen sind, daß aber auch noch andere Faktoren, zum Teil individueller Natur, wenn auch erst in zweiter Linie, eine Rolle spielen. Dabei ist der Kropf aufzufassen als eine Reaktion der Schilddrüse auf eine zu geringe Jodaufnahme durch die Nahrung. Die Schilddrüse kann nur normal arbeiten bei einer täglichen Jodzufuhr von 0,04—0,08 mg; sinkt das Jodniveau längere Zeit unter 0,04 mg Jod täglich, so ist hierdurch ein Anlaß zu Kropfendemien gegeben.

Fast gleichzeitig mit der Erkenntnis dieser Tatsachen trat eine weitere wichtige Frage an die Wissenschaft heran. Es handelte sich nunmehr darum, zu untersuchen, in welcher Form und in welcher Menge dem Körper das prophylaktisch wichtige Jod zuzuführen ist. Die beteiligten Länder haben auf verschiedenem Wege diese Frage zu lösen versucht. So stellt man in der

[1]) Veröffentlichungen aus dem Gebiete der Medizinalverwaltung Bd. 23, 1927 Heft 6 (Sitzungsbericht des Landesgesundheitsrates am 19. Juni 1926).

Schweiz in den stark verseuchten Kantonen den Bewohnern neben dem gewöhnlichen Kochsalz das sogenannte „Vollsalz" zur Verfügung, das pro 1 kg Salz 5 mg Kaliumjodid zugesetzt enthält, was bei einem täglichen Verbrauch von etwa 20 g Kochsalz eine Zufuhr von ungefähr 0,07 mg Jod bedeuten würde[2]). In Württemberg dagegen verabreicht man den Schulkindern, bei denen die Prophylaxe die günstigsten Wirkungen erzielen soll, wöchentlich mehrere Jodtabletten[3]), die einen Gehalt von 0,005 mg Jod teils anorganisch, teils organisch gebunden enthalten. Durch Zugabe bestimmter Mengen von Natrium- oder Kaliumjodid zum Trinkwasser sucht man in Amerika und zum Teil auch in England[4]) das Auftreten des Kropfes zu verhindern.

Da aber durch eingehende Untersuchungen bald festgestellt wurde, daß der weitaus größte Teil des künstlich zugeführten anorganischen Jodes den Körper unbeeinflußt relativ schnell wieder verläßt, und nur sehr geringe Mengen von den Organen des Körpers aufgenommen werden, ging man dazu über, dem Körper das Jod in organischer Bindung zu reichen. Neben den rein pharmazeutischen Präparaten, die organisch gebundenes Jod enthalten, versuchte man vor allem, durch geeignete Düngung des Ackerbodens mit Kaliumjodid oder Jod enthaltenden Düngemitteln[5]) das Jod in den verschiedensten Pflanzen anzureichern und diese jodreicheren Pflanzen dem menschlichen Körper entweder direkt oder auf dem Umwege über das Tier zuzuführen[6]).

Während die zu der eingangs erwähnten ersten Gruppe gehörigen Arbeiten, die den Nachweis des Jodes in der Umwelt endemischer Kropfgebiete vor allem in Luft, Wasser und Boden bezweckten, häufig mehr lokalen Charakter besitzen, soll es der Grundgedanke der folgenden Zeilen sein, unabhängig vom Auftreten des Kropfes und auch unabhängig zunächst von jeglicher Kritik irgendeiner Prophylaxe Aufschluß zu geben über die im Boden vorhandenen Jodmengen eines größeren Gebietes von Deutschland, und zwar vollkommen unabhängig von der Art der Bindung des Jodes selbst, worüber die Meinungen überdies noch auseinandergehen[7]), und unabhängig von der Löslichkeit des Jodes in Wasser, Pottasche, Salzsäure u. a. Viel brennender erscheint die Frage nach der Menge und der Bestimmung des pflanzenphysiologisch wichtigen Jodes, insbesondere die Frage, ob das in natürlichem Zustande im Boden vorhandene Jod für die Pflanzen verfügbar ist.

Als Grundlage für die Joduntersuchung der Böden diente die bereits von Chatin[8]) angegebene und von Th. v. Fellenberg[9]) wesentlich verbesserte Methode der alkalischen Behandlung, die nur in wenig Punkten kleine Änderungen erfuhr. Da bei den Untersuchungen wohl stets größere Mengen des Bodens zur Verfügung stehen, so ist zunächst nicht ohne weiteres einzusehen, warum man mit einer so geringen Ausgangsmenge von 1—2 g arbeiten soll. Es ist klar, daß bei einer wesentlich größeren Menge an Ausgangsmaterial zunächst eine viel bessere Durchschnittsprobe zu erzielen ist und daß weiterhin sich die ohnehin relativ große Fehlergrenze hierbei etwas einschränken läßt.

Erwähnt sei noch, daß Kontrollanalysen mit und ohne Boden bzw. mit oder ohne Jodzusatz gemacht wurden, und daß nur jodfreie Reagenzien bei der Untersuchung Verwendung fanden.

In Anlehnung an das oben Erörterte und auf Grund des gesteckten Zieles, das vor allem den Pflanzen zur Verfügung stehende Jod im Boden in seiner Gesamtheit zu erfassen, wurden im allgemeinen 25 g des zu untersuchenden Bodens als Ausgangsmenge genommen. Zur Untersuchung gelangte stets der nach den Angaben des hiesigen Laboratoriums vorbereitete, durch ein 2-mm-Sieb gegebene lufttrockene Feinboden.

Der Boden wurde in einem größeren Eisentiegel mit Pottaschelösung bekannten Gehaltes gut durchtränkt, so daß stets noch Flüssigkeit überstand. Nach einigem Stehen wurde vorsichtig auf dem Babublech unter öfterem Umrühren mit einem reinen Nickelstab, wodurch ein Zusammenbacken vermieden wird, erhitzt. Sollte die Masse sich dennoch zu größeren Klumpen zusammenballen, so zerkleinert man diese vor dem weiteren Erhitzen mit einem Achatpistill, befeuchtet eventuell nochmals mit wenig Pottaschelösung und erhitzt über dem Pilzbrenner allmählich auf höhere Temperatur, immer unter öfterem Umrühren, bis der Boden des Tiegels zur Glut gelangt. Nach dem Abkühlen in der bedeckten Eisenschale dekantiert man mit jodfreiem destillierten Wasser, erwärmt gelinde, wiederholt diese Operation 2- bis 3mal und filtriert schließlich. Die gereinigten Extrakte wurden sodann in der von Th. v. Fellenberg angegebenen Weise weiterbehandelt.

Die dünnwandigen Jodausschüttelungsröhrchen, in die der geringe Eindampfrückstand mit möglichst wenig Wasser quantitativ überzuführen ist, waren oben trichterförmig etwas erweitert, besaßen eine Länge von 8 cm, einen Durchmesser von 3,5—4 mm und faßten ungefähr 1,4 ccm. Diese Röhrchenform wurde nach längeren Versuchen gewählt, weil hierbei eine bessere Gewähr für die quantitative Überführung gegeben war. Durch peinliches Arbeiten und gutes, mehrfaches Extrahieren konnte die sich auch hier anfangs zeigende Trübe nach Zugabe von Nitrit-Schwefelsäure, die als Kieselsäuregallerte anzusehen ist, stark zurückgedrängt werden, so daß sie in den allermeisten Fällen nicht störend wirkte.

Ein Colorimeter zur Jodbestimmung wurde bei sämtlichen Untersuchungen nicht benutzt; es zeigte sich nämlich, daß eine sehr einfache Anordnung die gleichen Dienste leistete. Stellt man die natürlich gleichmäßig gefüllten zu vergleichenden Röhrchen, die die zu untersuchende Lösung und die Typflüssigkeit enthalten, in einen plangeschliffenen mit reinem Wasser gefüllten Glastrog nebeneinander und beobachtet dann von oben — den Glastrog stellt man zweckmäßig auf eine Unterlage von Filtrierpapier —, so sieht man in den beiden Röhrchen zwei je nach der vorhandenen Jodmenge verschieden stark gefärbte rote Scheiben dicht beieinander liegen, die sich sehr gut vergleichen lassen.

An die colorimetrische Ermittlung des Jodes schloß sich meist nach der Oxydation mit Chlorwasser noch eine titrimetrische Bestimmung nach Winkler[10]), so daß stets eine gewisse Kontrolle vorhanden war. Für jede Titration wird die $n/_{250}$-Natriumthiosulfatlösung neu hergestellt bzw. neu eingestellt.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Jodes sei noch erwähnt, daß bei vorliegenden Jodmengen von 10 γ an und mehr die Extraktion durch Chloroform durchaus nicht quantitativ vor sich geht, was durch zahlreiche Parallelversuche bestätigt werden konnte. Die über dem gefärbten Chloroformtropfen nach dem Zentrifugieren stehende Flüssigkeit färbt sich bei Zugabe eines Tropfens Stärkelösung sofort blau, wenn mehr als 20 γ durch zwei bis drei Tropfen extrahiert wurden. Überhaupt läßt sich sagen, daß die colorimetrische Me-

[2]) Th. v. Fellenberg, Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jodes. München 1926.

[3]) Ministerialrat v. Scheurlen, Reichsgesundheitsblatt 1926, Heft 13, S. 327.

[4]) Steffens, Ztschr. angew. Chem. 1926, S. 1098.

[5]) K. Scharrer und Mitarbeiter, Biochem. Ztschr. 180, 313, 338 usw. [1927], s. a. Fortschr. d. Landwirtsch. II, 1927, Zur Biochemie des Jodes I u. II.

[6]) Wilke-Dörfurt, Ztschr. angew. Chem. 40, 1478 [1927].

[7]) Meerburg, Ztschr. physikal. Chem. 130, 105 [1927].

[8]) Chatin, Ztschr. analyt. Chem. 1876, S. 458.

[9]) Th. v. Fellenberg, s. o.

[10]) L. W. Winkler, Ztschr. angew. Chem. 28, 496 [1915].

thode im allgemeinen nur bei sehr geringen Mengen bis etwa 20 γ einigermaßen genau ist, während bei größeren Jodmengen stets der größere Wert auf die Titration zu legen ist.

In Anlehnung an die Befunde von Veil und Sturm[11]) konnte auch hier bewiesen werden, daß die erhaltenen colorimetrischen Werte um so mehr differieren, je höher der gefundene Wert an Jod war. Je geringer der Gehalt an Jod ist, um so erschöpfender gestaltet sich die Extraktion mittels Chloroform.

Die Jodbestimmung in den relativ viel organische Substanz enthaltenden Torfen und Mooren geschah in der gleichen Weise wie die in einem späteren Abschnitt zu behandelnde Untersuchung von Pflanzenmaterial; es wurde hierbei im wesentlichen nach der von v. Fellenberg angegebenen Methode der Zerstörung organischer Substanz gearbeitet.

Bemerkt sei hier nur, daß bei diesen mehr oder weniger organischen Materialien natürlich von vornherein ein höherer Gehalt an Jod zu erwarten war, weshalb hier geringere Ausgangsmengen zur Analyse gelangten. Es ist empfehlenswert, auch bei silikatischen Böden, bei denen der Jodgehalt sich zu mehr als 200 γ/% ergab, die Untersuchung mit einer geringeren Menge als 25 g Ausgangsmaterial zu wiederholen, da bei diesen größeren Jodmengen die Extraktion in der üblichen Weise nicht genügen dürfte, wodurch ein Verlust an Jod unvermeidbar ist.

Zur Prüfung der Methode auf ihre Genauigkeit und Brauchbarkeit wurde ein in größerer Menge vorhandener Boden in verschiedener Weise auf seinen Jodgehalt hin untersucht. Zunächst wurden wechselnde Mengen mit Pottaschelösung durchtränkt, dann geringere Quantitäten nach Th. v. Fellenberg mit Kalilauge 1 : 1 aufgeschlossen, und weiterhin dem Boden bestimmte Mengen von anorganisch und organisch gebundenem Jod in geeigneten Lösungsmitteln zugesetzt.

Als Resultat dieser Vorversuche zeigte sich jedenfalls, wie aus einer früheren Arbeit[12]) ersichtlich ist, daß die in unserem Laboratorium benutzte Methode der Jodbestimmung in Böden durchaus brauchbare und vergleichbare Werte ergibt, und daß sowohl anorganisch wie organisch gebundenes Jod in gleicher Weise erfaßt wird.

Wie aus den nachstehenden Zusammenstellungen ersichtlich ist, handelte es sich nicht allein um die bloße Bestimmung des Gesamtjodgehaltes der Böden. Es sollten vielmehr gleichzeitig einige Fragen, die sich im Verlaufe der Arbeit ergeben hatten, einer Prüfung unterzogen werden: Wie unterscheiden sich Oberkrume und Untergrund hinsichtlich ihres Gehaltes an Jod? Inwieweit sind die Bodenart, die Reaktion und der Nährstoffgehalt des Bodens von Einfluß auf die Menge des vorhandenen Jodes, und wie macht sich gegebenenfalls die Entfernung der Entnahmestelle des Bodens vom Meer bemerkbar?

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Joduntersuchung nach der Bodengattung und innerhalb dieser nach der ungefähren Entfernung vom Meer geordnet.

Unterzieht man zunächst die Verteilung des Jodes auf die verschiedenen Bodenarten einer näheren Betrachtung, so ergeben sich aus den angeführten Zahlenbeispielen für die einzelnen Gattungen folgende ungefähren, mittleren Jodgehalte: Löß 848 γ/kg, Lehm 1198 γ/kg, Ton 1378 γ/kg, Schlick, Torf, Moor 5459 γ/kg.

Hieraus erhellt, daß der Unterschied im Jodgehalt zwischen Lehm- und Tonböden nur verhältnismäßig gering ist, während zwischen Löß einerseits und Lehm und Ton andererseits ein etwas deutlicheres Intervall zu verzeichnen ist. Unverkennbar höher jedoch ist der Jodgehalt der durch große Mengen an organischer Substanz gekennzeichneten Bodengattungen allen anderen gegenüber.

Setzt man in Parallele zu den mittleren Jodgehalten der einzelnen Bodenarten noch die mittleren Gehalte an Humus, so ergeben sich für Löß 1,5%, für Lehm 1,9% und für Ton 3,9% bzw. unter Ausschaltung von Probe Nr. 30 2,9% Humus. Unter allem Vorbehalt könnte hieraus der Schluß gezogen werden, daß bei durchschnittlich höherem Gehalt an organischen Materialien im Boden auch meist ein höherer Gehalt an Jod zu erwarten sei.

Die von vornherein naheliegende Vermutung, daß mit der Entfernung vom Meer ein geringerer Gehalt an Jod im Boden verbunden sei, kann aus diesen wenigen Resultaten nicht bestätigt werden. Aus Tabelle 1 läßt sich nur beim Löß ein verhältnismäßig deutlicheres Abklingen der Jodmengen mit der Meeresferne ersehen, während bei allen anderen Bodengattungen eine derartige Gesetzmäßigkeit sich nicht auffinden läßt. Für eine allgemeine und eindeutige Beantwortung dieser Frage müßten noch an einer großen Menge geologisch und klimatisch vollkommen gleichartiger Böden zahlreiche Untersuchungen vorgenommen werden, wobei es zweifelhaft ist, ob diese äußerst mühsame und zeitraubende Arbeit zu einem einwandfreien, klaren Ergebnis führen würde, da viele, zum Teil unbekannte Faktoren die Höhe des Jodgehaltes beeinflussen werden.

Übergehend zu der Beziehung zwischen dem Jodgehalt und der Reaktion der Böden — die p_H-Zahlen wurden mittels des Trénelschen[13]) Apparates bestimmt — ergeben sich für die in der vorstehenden Zusammenstellung angeführten Lösse, Lehme und Tone unter Ausschaltung der Proben 30 und 61 folgende Mittelwerte, die erhalten werden durch Gegenüberstellung einmal der Böden mit dem p_H-Wert über und unter 7, das andere Mal mit dem p_H-Wert über und unter 5,5.

Böden über p_H 7 . .	1360 γ J/kg i. M.	2,3% Humus i. M.
Böden unter p_H 7 . .	1020 γ J/kg i. M.	1,9% Humus i. M.
Böden über p_H 5,5 .	1450 γ J/kg i. M.	2,6% Humus i. M.
Böden unter p_H 5,5 .	1110 γ J/kg i. M.	1,6% Humus i. M.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die mehr neutralen und alkalischen Böden den sauren gegenüber einen etwas höheren durchschnittlichen Jodgehalt aufweisen, und daß gleichzeitig auch hier wieder mit einem höheren Gehalt an Jod ein höherer Gehalt an organischer Substanz parallel geht.

Es wäre aber unrichtig, diese Befunde nun etwa zu verallgemeinern oder vielleicht auf eine bestimmte Bodenart beschränken zu wollen, denn auch hier gilt das bereits oben Angeführte, daß zu viele Begleitumstände den Jodgehalt eines Bodens beeinflussen.

Um die Jodverhältnisse von Oberkrume und Untergrund der Böden zu erörtern, sollen zunächst noch einige Erläuterungen zu den in Tabelle 1 angezogenen Profilen gegeben werden. Eine besondere Zusammenstellung, die die Jodgehalte dieser Profile (durch eine Klammer gekennzeichnet) unter gleichzeitiger Angabe

[11]) Veil u. Sturm, Dtsch. Arch. klin. Med. 147, 169 [1925].

[12]) R. Köhler, Untersuchungen über den Jodgehalt der Böden und die Aufnahme von Jod durch Pflanzen; Mitteilungen aus dem Laboratorium der Preuß. Geol. Landesanstalt Berlin, 1928, Heft 7.

[13]) M. Trénel, Mitteilungen aus dem Laboratorium der Preuß. Geol. Landesanstalt 1926, Heft 6.

Tabelle 1.

Nr.	Analysen-Nr.	Bodengattung	Entnahmetiefe	Herkunft des Bodens (Geol. Blatt; Grad, Abt. u. Nr.)	Jodgehalt*) in γ pro kg lufttrocknen Bodens	P_H	% Humus	Ungefähre mittlere Entfernung vom Meer
1	10 560	Lößlehm (Acker)	Oberfläche	Minden 40/46 (westl. Hannover)	1840	6,3	3,12	ca. 180 km
2	10 561	„	0,5 m	„ „	1460	6,5	1,97	„
3	10 472	„ (Acker)	0—0,3 m	Hildesheim 41/52	1320	7,4	2,28	ca. 200 km
4	10 545	„ „	Oberfläche	Vechelde 42/43 (westl. Braunschw.)	625	6,2	2,08	ca. 210 km
5	10 546	„	0,5 m	„ „	760	6,0	0,31	„
6	—	Humoser Sand (Gartenerde)	Oberfläche	Berlin 45/25 (Geolog. Landesanst.)	440	6,7	2,05	ca. 220 km
7	10 436	Vulkanischer lehmiger Sand	„	Neuwied 67/31 (Rhein)	760	6,6	2,31	ca. 360 km
8	10 482	Lößlehm (Acker)	„	Marklissa 60/60 (Niederschlesien)	640	5,2	1,93	ca. 380 km
9	10 483	„	0,5 m	„ „	190	4,9	0,15	„
10	10 530	„	Oberfläche	Höchst (Main) 68/55	600	7,7	1,08	ca.400-420km
11	10 531	„	0,5 m	„ „	1200	7,75	0,56	„
12	10 237	Löß	0,5 m	Münsterberg 76/23 (Oberschlesien)	520	6,0	1,38	ca. 450 km
13	10 265	„	0,5 m	Teplivoda 76/22 (Oberschlesien)	670	6,4	0,19	„
14	10 429	Geschiebelehm (Acker)	Ackerkrume	Bremerhaven 23/26	800	4,7	3,25	ca. 10 km
15	10 565	„ „	0,5—0,7 m	Köhlen 23/25 (östl. Bremerhaven)	920	4,0	0,92	ca. 30 km
16	10 566	„	0,7—0,9 m	„ „	840	4,1	0,98	„
17	10 541	„	Ackerkrume	Vegesack 23/50 (Unterwes., b. Oldbg.)	960	4,3	1,84	ca. 50—60 km
18	10 542	„	0,5 m	„ „	1120	4,35	0,60	„
19	10 528	„ (Viehweide)	Ackerkrume	Ottenstein 38/58 (westl. Münster)	1040	3,6	—	ca. 170 km
20	10 529	„	0,5 m	„ „	1800	3,8	2,32	„
21	10 469	Lehm (Acker)	0—0,3 m	Hildesheim 41/52	480	6,7	1,82	ca. 200 km
22	10 470	„ (Gemüseland)	0—0,3 m	„	2800	7,65	3,39	„
23	10 471	„ (Acker)	0—0,3 m	„	1200	6,2	2,10	„
24	10 473	„ „	0—0,3 m	„	1080	6,9	3,98	„
25	10 484	Lehmboden (auf Messenkalk)	Ackerkrume	Alme 54/32 (Kr. Brilon, Westfalen)	2000	5,1	2,40	ca.250-270km
26	10 485	„	0,5 m	„ „	1960	5,0	2,10	„
27	10 234	Oberer Geschiebemergel	0,2—0,3 m	Lindenau 76/29 (Schlesien)	380	7,1	Spur	ca. 450 km
28	10 490	Verwitterungslehm des	0—0,3 m	Groß-Strehlitz 77/30 (Schlesien)	1080	6,5	1,52	ca. 480 km
29	10 491	unteren Muschelkalkes	0,5 m	„ „	720	6,3	1,18	„
30	10 315	Humoser Ton (auf Niederungsmoor) Wiese	Oberfläche	Weener 22/49 (westl. Oldenburg)	2300	4,9	12,00	ca. 10 km
31	10 461	Toniger Lehm (Acker)	0—0,3 m	Hildesheim 41/52	1400	6,9	1,65	ca. 200 km
32	10 462	„ „ „	0—0,3 m	„	2800	7,3	1,83	„
33	10 463	Strenger Ton „	0—0,3 m	„	1520	7,1	2,10	„
34	10 464	Ton „	0—0,3 m	„	1440	6,6	2,67	„
35	10 465	„ „	0—0,3 m	„	600	6,9	3,41	„
36	10 466	„ „	0—0,3 m	„	760	7,0	2,44	„
37	10 467	Brauner Jura-Ton (Obstanlage)	0—0,3 m	„	880	7,1	7,06	„
38	10 468	Weißer Jura-Ton „	0—0,3 m	„	1360	7,2	2,60	„
39	10 375	Toniger Boden (Acker)	0—0,3 m	Tost 78/32 (Schlesien)	720	—	—	ca. 500 km
40	—	Schlick	—	Norderney (Nordsee)	2000	—	1,23	0
41	10 322	Schlick (Weideland)	Oberfläche	Westrhauderfehn 22/50 (westl. Oldenburg)	27 500 bis 28 000	6,7	12,00	ca. 20—30 km
42	10 532	Elbschlick (Acker)	Ackerkrume	Torgau-Ost 58/29	1320	7,1	2,88	ca.320-340km
43	10 533	„	0,4—0,5 m	„	1040	6,75	1,80	„
44	—	Diatomeenschlamm	—	Ludwigshof b. Ahlbeck (Kr. Uckermünde)	2000	—	21,90	0
45	10 543	Marschboden (Weide)	Oberkrume	Vegesack 23/50 (Unterweser)	4720	6,8	—	ca. 50—60 km
46	10 544	„	0,5 m	„	2700	7,0	—	„
47	10 563	Torfboden (Wiese)	Oberfläche	Grünfließ 35/31 (b. Lykusen, Ostpr.)	7800	6,1	—	ca. 140 km
48	10 564	„	0,4—0,6 m	„ „	5200	5,9	—	„
49	10 547	Flachmoortorf (Wiese)	Ackerkrume	Vechelde 42/43 (Westl. Braunschw.)	7650	6,6	—	ca. 210 km
50	10 548	„	0,5 m	„ „	7000	6,3	—	„
51	10 569	Flachmoor (Weide)	0—0,3 m	Bederkesa 23/22 (östl. Bremerhaven)	3600	4,5	—	ca. 30 km
52	10 570	„	0,3—0,6 m	„ „	1800	4,6	—	„
53	10 558	Niederungsmoor	Oberfläche	Oeynhausen 40/45 (Prov. Hannover)	6600	5,5	—	ca. 180 km
54	10 559	„	0,5 m	„ „	3400	5,5	—	„
55	10 488	Moorerde	0—0,3 m	Groß-Strehlitz 77/30 (Schlesien)	1360	5,5	5,01	ca. 480 km
56	10 489	Flachmoortorf	0,5 m	„ „	2850	5,5	26,39	„
57	10 567	Hochmoor (Weide)	0—0,3 m	Bederkesa 23/22 (östl. Bremerhaven)	6800	3,0	—	ca. 30 km
58	10 568	„ „	0,3—0,6 m	„ „	2800	2,9	—	„
59	—	„	—	Wiesmoor (Ostfriesland)	5000	—	—	—
60	—	Moorboden	—	Bad Reinerz 76/31 (Schlesien)	10—11 000	4,4	—	ca. 460 km
61	10 420	Tropischer Boden	Oberkrume	Neu-Guinea II	4000	4,8	3,75	—

*) 1 γ Jod = 0,000001 g J = 0,001 mg J.

des Humusgehaltes zeigt, ist hier der Kürze halber fortgelassen; die folgenden Zahlen geben die Nummern der in der Tabelle verzeichneten Böden.

4 und 5: Das Jod der hier angewandten jodreichen Düngemittel (Stalldung und Superphosphat) ist wahrscheinlich durch Regen in dem verhältnismäßig lockeren Löß zum Teil nach der Tiefe weggeführt worden.

10 und 11: Daß trotz niedrigeren Humusgehaltes höherer Gehalt an Jod hier im Untergrund vorliegt, findet möglicherweise seine Erklärung dadurch, daß das

Land der Probeentnahme seit Jahren brach liegt. Es findet keine Durchmischung des Bodens durch den Pflug statt, so daß durch den Regen im Laufe der Zeit das aus der organischen Substanz allmählich in Freiheit gesetzte Jod mehr und mehr in die Tiefe gelangt und dort vielleicht an mineralische Gele gebunden wird.

19 und 20: Boden von der Oberfläche war zur Humusbestimmung nicht mehr vorhanden. Der Untergrund zeigt jedenfalls einen relativ hohen Gehalt an organischen Materialien, wodurch die Gleichheit des Jodgehaltes von Oberfläche und Untergrund verständlich wird.

55 und 56: Die Oberfläche unterliegt als Acker (Moorerde) der Bewirtschaftung. Der deutlich größere Gehalt des Untergrundes an Jod findet seine natürliche Erklärung durch den sehr hohen Gehalt an Humus desselben.

Aus der Tabelle und den angeführten Argumenten läßt sich folgern, daß in den meisten Fällen der Jodgehalt der Oberfläche ein höherer ist als der des Untergrundes, wenn nicht besonderer Umstände halber abweichende Bedingungen vorliegen. Es hat demnach den Anschein, als ob normalerweise der Jodgehalt des Bodens nach der Tiefe zu abnimmt.

Aber eine Tatsache tritt auch hier wieder hervor und scheint für das gesamte Jodproblem im Boden überhaupt eine nicht zu unterschätzende Rolle zu spielen, der Gehalt an organischer Substanz.

Zuletzt sei die Beziehung des Jodgehaltes der Böden zu den Daten des Salzsäureextraktes noch einer kurzen Betrachtung unterworfen. Auf die Wiedergabe der ausführlichen Tabelle, die 13 Böden der Umgebung von Hildesheim und 6 Bodenproben anderer, verschiedener Entnahmestellen enthält, mußte hier verzichtet werden. Die in der Zusammenstellung angegebenen Zahlen erhält man nach der an der Geologischen Landesanstalt gebräuchlichen Methode[14]) durch Kochen von 25 bzw. 50 g lufttrockenen Feinbodens mit 100 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,15) während einer Stunde auf dem Sandbade.

Die Feststellungen besagen jedenfalls, daß die Tatsache, daß mit einem hohen Gehalt an Humus und Kalk bei Gegenwart von wenig Eisenoxyd teilweise ein höherer Jodgehalt zu verbinden sei, sich besonders bei den Mineralböden keineswegs verallgemeinern läßt. Eine bestimmte Gesetzmäßigkeit zwischen dem Nährstoffhaushalt des Bodens und dessen Gehalt an Jod läßt sich ebenfalls nicht erkennen. Es sprechen eben doch noch zu viele andere Momente für den im Boden vorhandenen Jodgehalt mit, die durch die Analyse nicht ohne weiteres erfaßt werden können, wie klimatische Faktoren, Stellung des Bodens im Profil, Durchlässigkeit und Humusgehalt des Bodens, die Art der Bewirtschaftung, insbesondere Düngung usw.

Vorläufiges Ergebnis:

1. Bei den Mineralböden ist keine bestimmte Gesetzmäßigkeit bezüglich der Abhängigkeit des Jodgehaltes von anderen Faktoren mit Sicherheit zu erkennen.

2. Der Jodgehalt der Moor- und Torfböden ist, unabhängig von der Entfernung vom Meer, gleichmäßig relativ sehr hoch.

3. Auf Grund dieser Erkenntnis erscheint es wichtiger zu prüfen, in welcher Höhe der natürliche Jodgehalt der Böden für die Pflanzen aufnehmbar ist, als den unregelmäßig wechselnden Jodgehalt der Böden zu bestimmen.

Die im vorangehenden Abschnitt behandelten Fragen und angeführten Argumente ließen bereits klar erkennen, daß es bis auf den heutigen Tag noch nicht möglich ist, irgendwelche allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten über das Vorkommen des Jodes im Boden aufzustellen. Um die gesamte Jodfrage auf eine möglichst breite Basis zu stellen, erscheint es angebracht, auch von der pflanzenphysiologischen Seite an das Problem heranzutreten.

Bis zur Ernte durchgeführte Gefäß- und Feldversuche über die Aufnahme dem Boden in wechselnder Bindung und Menge zugesetzten Jodes durch verschiedene Pflanzen und dadurch erzielte Erhöhung der Erträge sind schon von vielen Forschern[15]) angestellt worden und werden auch jetzt noch weitergeführt; die Ergebnisse dieser Arbeiten stimmen aber keineswegs überein, vor allem widersprechen sie sich hinsichtlich der ertragssteigernden Wirkung der Joddüngung. Aus der Fülle der bereits vorliegenden Analysenbefunde erhellt jedenfalls, wie wichtig es ist, möglichst eindeutige Resultate über die Stellung des Elementes Jod zur Pflanzenwelt zu erzielen.

Wie bereits eingangs erwähnt, soll hier keinerlei Kritik ausgeübt werden an den bisherigen Arbeiten, vor allem denen der ertragsteigernden Wirkung der verschiedenen Jodgaben als Dünger, sondern es soll nur durch objektive Versuche und frei von allen spekulativen Interessen der Frage nachgegangen werden, inwieweit die Pflanzen überhaupt befähigt sind, größere Mengen ihnen dargebotenen Jodes aufzunehmen.

Erste Versuche in dickwandigen, zylindrischen Glasgefäßen mit der infolge ihres hohen Jodgehaltes zunächst als besonders geeignet angesehenen Brunnenkresse mußten nach einiger Zeit infolge unüberwindlicher Schwierigkeiten wieder aufgehoben werden. Die Keimfähigkeit des Samens war unter den mehrfach variierten Bedingungen sehr gering, und auch die Pflänzchen selbst entwickelten sich zu kümmerlich, so daß nie genügend Ausgangsmaterial zu vergleichenden Analysen vorhanden war.

Als weiteres Versuchsobjekt wurde sodann Roggen gewählt, der als eine der wichtigsten Getreidearten, die für die menschliche Ernährung in Frage kommen, angesehen werden kann und bisher auf seine Aufnahmefähigkeit für Jod noch nicht untersucht worden ist. Als Arbeitsmethode wurde die auch für andere Zwecke in unserem Laboratorium benutzte, von **Neubauer**[16]) angegebene Keimpflanzenmethode herangezogen.

Die Versuchsanordnung ist kurz folgende: 100 g lufttrockener Feinboden werden mit 70 g gewaschenem, nährstofffreiem Glassand vermischt, auf dem Boden des Glasgefäßes ausgebreitet und mittels Pipette 25 ccm destilliertes Wasser zugeführt, welches gegebenenfalls eine bekannte Menge von Kaliumjodid enthält. Nachdem man weitere 100 g Sand und 25 ccm Wasser eingebracht hat, legt man 100 ausgelesene und

[14]) R. Ganßen, Jahrb. Preuß. Geol. Landesanstalt 1902, Bd. 33; Mitteilungen aus dem Laboratorium der Preuß. Geol. Landesanstalt 1920, Heft 1; 1922, Heft 4. Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A, 1925, Bd. VIII.

[15]) Stoklasa, Fortschr. Landwirtsch. **1**, 13 u. 597 [1926]. — M. v. Wrangel, Naturwiss. **15**, 70. — Winterstein, Ztschr. physiol. Chem. **104**, 54 [1919]. — Dafert u. Brichta, Fortschr. Landwirtsch. **1**, 531 [1926]. — v. Feilitzen u. Egnér, Chem.-Ztg. 1924, S. 325. — v. Scheurlen, Reichsgesundheitsblatt 1926, S. 327. — Strobel u. Scharrer, Fortschr. Landwirtsch. **1**, 649 [1926]. — Scharrer u. Strobel, Angewandte Botanik **9**, 187 [1927]; dasselbe in Biochem. Ztschr. **185**, 405 [1927]. — v. Fellenberg, s. o.; außerdem Mitt. Lebensmitteluntersuch. Hygiene XVIII 3/4, 150 [1927].

[16]) Neubauer u. Schneider, Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A, 1923, S. 343; s. a. Benade, Sitzungsber. der Preuß. Geol. Landesanstalt 1927, Heft 2, S. 65.

gebeizte Roggenkörner in möglichst gleichmäßiger Verteilung auf, gibt als Deckschicht noch 130 g Sand und 25 ccm Wasser zu, so daß sich 100 g Boden, 300 g Sand, 75 ccm destilliertes Wasser und 100 Körner in jedem Gefäß befinden.

Zur Aussaat gelangte Original-Petkuser-Roggen mit einem 100-Körner-Gewicht von 3,8—3,9 g. Die Art und Menge der täglichen Wassergabe ist aus den angezogenen Arbeiten zu ersehen. Die Keimfähigkeit betrug durchschnittlich 97—98%.

Die Pflanzen wurden nach einer Vegetationsperiode von 18 Tagen geerntet, durch Abspritzen mit gewöhnlichem und später mit destilliertem Wasser gut von anhaftenden Bodenresten befreit und der Analyse unterworfen.

Um genügend Ausgangsmaterial für die Jodbestimmung zu erhalten, wurden stets vier Gefäße vollkommen gleichmäßig angesetzt und dann zusammen analysiert. Da man als Trockenmasse der Pflanzen pro Gefäß mit ca. 65% des Körnergewichtes rechnen kann, lagen zur Untersuchung jedesmal ungefähr 10 g Trockenmaterial vor.

Der Keimpflanzenmethode entsprechend wurden noch sogenannte Bildversuche angesetzt, bei denen man die Pflanzen nur in nährstofffreiem Sand wachsen läßt, wodurch gleichzeitig das aus den Körnern selbst von den Pflanzen aufgenommene Jod erfaßt wird.

Wie Tabelle 2 zeigt, wurden zunächst Versuche mit demselben Boden unter Zugabe wechselnder Mengen von Kaliumjodid und weiterhin mit noch einigen Böden verschiedenen natürlichen Jodgehaltes unternommen.

Tabelle 2.

Gruppe	Nr. des Bodens (vgl. Tab. 1)	γ = Jod in 100 g Boden (je Gefäß)	γ = Jod pro Gefäß nach Zugabe von KJ	Gefunden γ = Jod je Gruppe (= 4 Gefäße)
I.	Blindversuch (nur Sand)	—	—	6—7
II.	6	44	—	8
III.	6 + 1 KJ*)	44	544	64
IV.	6 + 4 KJ**)	44	2044	93
V.	6	44	—	8
VI.	8	64	—	12,4
VII.	25	200	—	15,7

*) Pro Gefäß 0,5 mg J als KJ-Lösung zugegeben.
**) Pro Gefäß 2,0 mg J als KJ-Lösung zugegeben.

Zu den Versuchen selbst sei noch erwähnt, daß Wachstumsunterschiede zwischen den einzelnen Pflanzengruppen innerhalb dieser kurzen Vegetationszeit kaum in Erscheinung traten. Nur die Pflanzen der Gruppe IV, die dem höchsten Jodgehalt von 2 mg Jod pro Gefäß ausgesetzt waren, zeigten sich den übrigen gegenüber in den Blättern etwas weniger entfaltet und im Stengel etwas schwächer. Die Höhe der Halme war jedoch überall die gleiche.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Pflanzen der Gruppe II dem Blindversuch gegenüber nur äußerst geringe Mengen von Jod aus dem sehr wenig Jod enthaltenden Boden aufgenommen haben, daß also der größte Teil der gefundenen Jodmenge dem eigenen Vorrat der Roggenkörner entstammt. Die Gruppen III und IV, bei denen Kaliumjodid im Verhältnis 1 : 4 zu dem bei II angewandten Boden zugegeben wurde, zeigen beide jedoch beträchtlich höhere Jodgehalte, die sich demjenigen des Blindversuches gegenüber wie 1 : 9 : 13 verhalten. Wie zu erwarten war, ist von einer genauen Proportionalität nicht die Rede.

Geht man zu den letzten Versuchen der Tabelle 2 über, so erkennt man zunächst die vollkommene Übereinstimmung zwischen den zeitlich auseinanderliegenden Versuchsgruppen II und V. Die Pflanzengruppen V, VI und VII, die auf Böden verschiedenen Jodgehaltes gewachsen waren, ohne daß durch Düngung eine Jodzufuhr stattfand, lassen diese Unterschiede in den gefundenen Jodwerten deutlich hervortreten. Allein durch Anwendung eines jodreicheren Bodens konnte die ursprünglich von dem Roggen aufgenommene Jodmenge glatt verdoppelt werden.

Diese Gefäßversuche beweisen jedenfalls einwandfrei, daß der Roggen imstande ist, je nach der im Nährboden vorhandenen natürlichen Jodmenge, diesem mehr oder weniger Jod zu entziehen. Wird jedoch der Jodhaushalt eines Bodens durch äußere Zufuhr labiler gebundenen Jods wesentlich erhöht, so steigt hierdurch der Jodgehalt der Pflanzen um ein Beträchtliches. Gleichzeitig lassen die Untersuchungen noch erkennen, daß auch von Roggen während dieser kurzen Vegetationsperiode von 18 Tagen nur ein verhältnismäßig geringer Prozentsatz des im Boden vorhandenen Jods aufgenommen wird, auch wenn durch Joddüngung die normalen Bodenverhältnisse wesentlich überschritten werden.

Für die Anwendung der Neubauer-Methode zur Untersuchung der durch Roggen aufnehmbaren Jodmengen ist für uns maßgebend gewesen, daß es durch ihre Benutzung möglich wird, innerhalb kürzerer Zeit bereits greifbare Resultate zu erzielen, während Versuche über die Jodaufnahme bis zur Reife des Roggens erheblich mehr Zeit erfordern und sich über Jahre hinziehen würden. Außerdem war zu erwarten, was ja auch durch die Ergebnisse der vorliegenden Versuche bestätigt wurde, daß schon die Neubauer-Methode uns wertvolle Fingerzeige bezüglich der Ausnutzung der verschiedenen Jodformen geben würde. Es ist natürlich selbstverständlich, daß diese Untersuchungen nur als Vorversuche gewertet werden können, die für die Praxis durch Feldversuche noch ihre Bestätigung erhalten müssen. Die letzteren auszuführen, ist uns leider nicht möglich, da uns Versuchsfelder fehlen. Es ist weiter zu erwarten, daß auch bei längerer Vegetationsdauer bis zur Ernte den jodreicheren Böden durch Roggen mehr Jod entzogen wird als den jodärmeren, und daß nicht nur in Wurzeln und Halmen, sondern auch in den reifen Körnern dann ein höherer Jodgehalt zu verzeichnen sein wird. —

Am Schlusse möchte ich nicht verfehlen, Herrn R. Ganßen für die vielfachen Anregungen und freundlichst erteilten Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. [A. 213.]

Chemischer Unsinn in der volkstümlichen Literatur.

Von Dr. Hans Wagner.
Dozent an der staatlichen Kunstgewerbeschule in Stuttgart.

(Eingeg. 23. Dezember 1928.)

Die wissenschaftliche Durchdringung der technisch-chemischen Betriebe hat in den letzten Jahren ungeheure Fortschritte gemacht. Nicht zuletzt ist das der aufklärenden Tätigkeit des Vereins deutscher Chemiker zu verdanken, und im besonderen der durch ihn ins Leben gerufenen Karl-Goldschmidt-Stelle für wissenschaftliche Betriebsführung. Dazu verhalf auch aufklärende Literatur, z. B. Liesegangs kolloidchemische Technologie, und so dürfen wir heute sagen, daß das „Wursteln" des Empirikers in der Großindustrie ganz verschwunden und auch in den weniger bedeutenden Seitenzweigen der chemisch-technischen Fabrikation gewaltig zurückgegangen ist.

Auf einem Gebiet aber sieht es noch heute schlimm aus. Das ist die Literatur, die sich mit den Grenzgebieten zwischen Wissenschaft und Praxis, zwischen Chemie und Handwerk befaßt. Mag es nun die Malerei und der Anstrich, die Seifen- und Parfümeriefabrikation, die Töpferei und Metallfärbung, die Textilfärberei und die Waschmittelgewinnung, die Fleckentfernung, die Vergolderei oder sonst ein Grenzgebiet sein, das der chemischen Kenntnisse nicht entraten kann — allüberall dasselbe Bild: auf der einen Seite ein paar wenige, meist hochwissenschaftlich gehaltene und dem Laien nicht verständliche Fachwerke, auf der anderen eine Unsumme volkstümlicher Bücher, die sehr oft praktisch durchaus Wertvolles bieten, aber aller wissenschaftlichen Erkenntnis bar sind.

Überall aber die bodenlose Nichtachtung des Empirikers der Wissenschaft gegenüber! Was wir in mühevoller Arbeit aufgebaut, wird mit Füßen getreten, was zäher Forscherwille aufgeklärt hat, darüber wird mit einem Lächeln hinweggegangen, als ob es nicht mehr sei als ein lustiges Feuerwerk, das vergessen ist, wenn es vorüber ist. Wenn ein Chemiker in einem technologischen Buch die handwerkliche Seite etwas ungeschickt darstellt, so findet er Widerspruch. Jeder Empiriker aber, der Bücher schreibt, hält es für sein selbstverständliches Recht, sich auf dem Gebiet der Chemie herumzutummeln und an der Diskussion über wissenschaftliche Fragen zu beteiligen.

Einige Beispiele auf dem Gebiet der Farbentechnik mögen das Gesagte illustrieren:

In dem Buch „Technik der Malerei" von Professor Albertus Wirth, Lehrer an der Akademischen Hochschule der bildenden Künste zu Berlin, einem Buch, das dem Chemiker die Lektüre eines Witzblattes ersetzt, steht u. a. folgendes:

1. Chromgelb. Bestandteile: Blei, Schwefel.
2. Terra di Siena. Bestandteile: Erdteile, Eisen.
3. Ultramarinblau. Bestandteile: Soda und Schwefel.
4. Carbonicum heißt Sauerstoff.
5. Chlorblei, mit Bleizuckerlösung in Verbindung gebracht, gibt Chlor, und durch dieses entsteht ein Bleiweiß.
6. Glycerin ist eine Fettsäure.
7. Hydrat ist eine chemische Bezeichnung für Verbindungen von Basen mit Säuren.
8. Volumengewicht, spezifisches Gewicht, ist ein vergleichendes, chemisches Verfahren zur Feststellung der Verhältnisse gasförmiger Körper zueinander.
9. Zinn: ein silberweißes Oxyd von Zinnstein.

So faustdick aufgetragen findet sich nun allerdings der chemische Unsinn doch selten. Aber immerhin nennt Hermann Sachs in seiner Maltechnik Guignetgrün ein „Chromoxydat", behauptet, daß Lasurfarben infolge ihres feineren Korns mehr Bindemittel brauchen als Deckfarben, daß Neapelgelb, um mit anderen Farben mischbar zu sein, bleifrei sein müsse, und daß Schwerspat sich an der Luft „weniger" schwärze als Bleiweiß. Den Begriff Substrat erklärt er dahin, daß darunter natürliche oder künstliche Farbstoffe zu verstehen seien, die ursprünglich als Tinte gewonnen und auf einem weißen Körper chemisch niedergeschlagen werden.

In einem Buch, das teils von Chemikern, teils von Nichtchemikern geschrieben ist, und dessen Titel ich mit Rücksicht auf den sehr schätzenswerten chemischen Mitherausgeber nicht nennen will, steht: „Florentinerbraun ist ein ferrocyanwasserstoffsaures Kupfer — also durch Calcinieren von Pariserblau hergestellt."

Cornelius Hebing nennt in seinem Buch „Die Materialien des Maler- etc. Gewerbes"

> den Asphalt eine Verbindung der drei Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, mit wenig Stickstoff und etwas Asche, gibt als Unterscheidung zwischen Carmin und Krapplack die Alkohollöslichkeit des ersteren und als Reaktion auf Gips in Körperfarben dessen Salzsäureunlöslichkeit an.

Diesen an sich nicht so schlimmen Fehlern gesellen sich aber in dem neueren, sehr gewandt aufgemachten und daher äußerlich bestechenden Büchlein „Die praktische Prüfung der Farben und Bindemittel des Malers" weniger harmlose hinzu. Hier befaßt sich ja der Autor mit einer Materie, die von vornweg dem Chemiker überlassen sein müßte. In dem Kapitel über das spezifische Gewicht (S. 18) gibt er zu dessen Ermittlung das bekannte Verfahren zur Feststellung des Schüttgewichts an und weist darauf hin, daß man die Farbe fest ins Gefäß eindrücken müsse, damit keine Lufträume bleiben. Diese naive Darstellung hindert ihn nicht, auf der folgenden Seite zu sagen: „Von Theoretikern ist der Satz aufgestellt worden, daß die Deckkraft einer Farbe mit zunehmendem spezifischen Gewicht größer werde. Die Zahlen zeigen klar, wie wenig Wert diesem Satz beizumessen ist, denn — es gibt doch auch leichtere, die nicht minder gut decken, z. B. die deckendste aller Farben, Kienruß." Man nimmt dem Verfasser gewiß nicht übel, daß er von Deckfähigkeit durch Lichtreflexion und durch Absorption nichts weiß, aber die Geste der Überlegenheit den „Theoretikern" gegenüber scheint doch nicht so ganz angebracht.

Weiter ist zu lesen: „Die Mischkraft einer Farbe wird häufig als gleichbedeutend mit ihrer Deckkraft angesehen. Manche Farben, z. B. Pariserblau — sind ausgesprochene Lasurfarben, haben aber dennoch ziemlich starke Mischkraft." Auch hier hat der Verfasser vom Wesen der optischen Eigenschaften keine Ahnung und so wundert man sich nicht, später zu lesen: „daß reine, unverschnittene Farben besser decken als verfälschte." Schließlich wird behauptet, daß zwar Deckkraft und Lasurfähigkeit häufig in einem bestimmten Verhältnis stehen, daß aber manche Farben mit guter Lasurfähigkeit zugleich auch von guter Deckfähigkeit sind. Und schließlich wird als Probe auf Kalkechtheit das Kochen mit Sodalösung angeführt.

Diese zufällig herausgegriffenen Beispiele sollen genügen. Aber damit ist es nicht getan. Es müssen Wege gefunden werden, um dem chemischen Unsinn im Schrifttum entgegenzutreten. Da gibt es als einfachsten natürlich den negativen, die Brandmarkung der nicht einwandfreien Werke seitens eines wissenschaftlichen Zentrums, etwa des Vereins deutscher Chemiker. Aber dieser Weg weckt auch auf der Gegenseite negative Kräfte und wirkt damit der von allen ernsten Männern hier und dort angestrebten Zusammenarbeit von Chemie und Praxis entgegen. Deshalb erscheint der schwierigere, positive Weg der aussichtsreichere. Die Wissenschaft muß sich mehr der volkstümlichen Literatur annehmen. Sie darf es nicht, wie das leider heute vielfach geschieht, unter ihrer Würde betrachten, leichtfaßlich, unkompliziert, den Bedürfnissen des Praktikers angepaßt, also populär zu schreiben..

Wenn wir auf den technologischen Grenzgebieten durchweg volkstümliche, jedoch vom Chemiker verfaßte

Literatur haben, wird sich von selbst auch der Praktiker dieser zuwenden und dem volkstümlich-irreführenden Gefasel der Nichtchemiker den Rücken drehen. So mancherlei zeigt, daß schon jetzt das Bedürfnis nach wissenschaftlich gediegenen Fachbüchern auf vielen Gebieten dringend ist, daß der Praktiker versucht, die vorhandenen wissenschaftlichen Werke durchzuarbeiten, daß er aber immer wieder an der dem Laien nicht verständlichen Sprache der Wissenschaft scheitert. Und ich kann der Mehrzahl unserer Wissenschaftler den Vorwurf nicht ersparen, daß die diesbezüglichen Vorwürfe der Praxis nicht unberechtigt sind.

Es ist natürlich nicht zum mindesten damit getan, daß man die wissenschaftliche Namengebung in eine deutsche „Normalübersetzung" überträgt. Ich bin ein Gegner der Verdeutschungssucht, soweit sie die Wissenschaft betrifft. Man mißversteht sich nur, wenn man verdeutscht. Wozu würde es führen, wenn man etwa dem Vorschlag des Herrn Lenne aus Berlin (Farben-Ztg. 34, 679) folgend, „Emulsion" mit Mischung, „Katalyse" mit chemischer Prozeß, „diffus" mit ausgedehnt und „reziprok" mit gleichwertig übersetzte! Das Resultat stände in reziprokem Wert zu dem, was Herr L. erhofft! Die wissenschaftliche Sprache kann nie allgemeinverständlich sein und keine Allgemeinübertragung ins Deutsche finden. Wenn sich unlängst in „Form und Farbe" ein Ungenannter darüber beschwerte, daß in Wagner, „Körperfarben" die Anreibung einer Körperfarbe in Lack eine „Dispersion" und in Scheiber, „Lacke und ihre Rohstoffe" das „Gegenteil", nämlich die Lösung eines Harzes in einem flüchtigen Lösungsmittel, ebenfalls eine Dispersion genannt werde, so läßt sich da sehr wenig machen und eine Erklärung des Dispersionsbegriffs diesem Herrn gegenüber erscheint fast aussichtslos. Von Fall zu Fall aber läßt sich verdeutschen, bzw. was viel wichtiger ist, für die prägnante chemische Ausdrucksweise eine leichtfaßliche Erläuterung geben. Und für sie wird der aufrichtige Praktiker, der bereit ist, vom Chemiker etwas zu lernen, dankbar sein.

Mögen diese Zeilen manchen Chemiker anregen, sich dieser verachteten Seite des Schrifttums zu erbarmen! Dann wird der chemische Unsinn aus der volkstümlichen Literatur bald verschwinden. [A. 9.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Zur Bestimmung der Stärke mit Hilfe des Interferometers nach Dr. O. Wolff.

Von B. Elema.

Laboratorium des „Aardappelmeelverkoopbureau" in Veendam, Holland

(Eingeg. 18. Dezember 1928.)

1. Einleitung.

Vor einigen Jahren wurde von Dr. O. Wolff (1) ein neues Verfahren zur Bestimmung der Stärke in Pflanzenteilen auf optischem Wege mit Hilfe des Interferometers veröffentlicht. Das Prinzip dieses Verfahrens ist folgendes.

In einer gewogenen und sehr fein zerriebenen Menge des Pflanzenmaterials wird die vorher verkleisterte Stärke bei 40° der Wirkung der Diastase ausgesetzt. Zur selben Zeit wird auch ein blinder Versuch angestellt; jetzt aber wird die Stärke nicht verkleistert, und man läßt die Einwirkung der Diastase bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Die beiden Lösungen werden filtriert und im Interferometer miteinander verglichen. Für die genauen Angaben möge auf die Arbeit von Wolff verwiesen werden.

Auffallend ist es, daß in nahezu allen veröffentlichten Vergleichsanalysen das Verfahren nach Wolff Zahlen gibt, welche oft außerordentlich viel niedriger sind als die nach anderen Methoden erhaltenen (2). Es wäre also wichtig, aufzufinden, welche die Ursachen dieser großen und schwankenden Differenzen sind, um so mehr, weil versucht worden ist, die Betriebskontrolle der Reiben in der Kartoffelstärkefabrik nach diesem Verfahren durchzuführen (3).

Ein wichtiger Punkt des Verfahrens ist, daß das zu untersuchende Material sehr fein zerrieben wird, bevor man zur Verkleisterung schreitet. Nach Wolff sollen die Stärkekörner vollständig freigelegt werden, so daß die Diastase in kurzer Zeit auf dieselben einwirken kann. Die erforderliche Reibedauer ist abhängig von der Widerstandsfähigkeit des Pflanzenmaterials. Daher werden bei Kartoffelpülpe z. B. 10 g, entsprechend etwa 0,5—1,5 g Trockensubstanz, mit 10 g Seesand (von Kahlbaum, mit Salzsäure gereinigt) und 20 ccm Wasser in einer Reibschale 10 Minuten lang äußerst sorgfältig verrieben. Hinsichtlich meiner weiter unten folgenden Betrachtungen ist es wichtig zu beachten, daß man nach Wolff in einzelnen Fällen bei dem blinden Versuch das Zerreiben unterlassen kann. Für Kartoffelpülpe wird offenbar anfangs auch beim blinden Versuch das Zerreiben bevorzugt, später (4) aber wird angegeben, daß das Zerreiben „sogar unterbleiben kann".

Wolff nimmt hier offenbar an, daß das Zerreiben der Pülpe beim blinden Versuch keinen Einfluß auf den gefundenen Stärkegehalt hat, und dies ist doch nicht ohne weiteres anzunehmen. Von vornherein würde man sogar eher erwarten, daß bei dem äußerst sorgfältigen Zerreiben Stärke gelöst wird (5), und daher — falls bei dem blinden Versuch das Material zerrieben worden ist — der Stärkegehalt zu niedrig gefunden werden wird. Vielleicht ist hierin die Ursache der außergewöhnlich hohen Differenzen der nach dieser Methode und nach anderen Methoden gefundenen Stärkegehalte zu suchen. Da mir leider kein Interferometer zur Verfügung steht, konnte ich nur die Frage zu lösen versuchen, ob wirklich unter genannten Verhältnissen Stärke in Lösung geht.

Die Einwirkung der Diastase bei gewöhnlicher Temperatur auf die eventuell gelöste Stärke wird eine andere sein, als bei 40° auf die vorher verkleisterte Stärke. Es ist nicht unmöglich, daß im ersterwähnten Fall die Abbauprodukte der Stärke, welche nur sehr wenig hydrolysiert worden ist, im Interferometer eine spezifisch größere Ablenkung geben werden; der Fehler würde sich alsdann noch entsprechend vergrößern. Außerdem ist zu beachten, daß beschädigte Stärkekörner nach vielen Angaben der Wirkung der Diastase leicht zugänglich sind (6). Daß durch das Reiben mit Sand tatsächlich

viele Körner beschädigt worden sind, ist nach Scheffer (7) durch Färbung mit Jod nachzuweisen.

Es müßten also folgende Fragepunkte untersucht werden:

I. Wird beim Zerreiben stärkehaltiger Pflanzenteile nach Wolff ein Teil der Stärke gelöst, und wenn ja, ist die gelöste Menge verhältnismäßig groß?

II. Ist die Einwirkung der Diastase bei gewöhnlicher Temperatur auf die beschädigten Stärkekörner wahrnehmbar?

Bei den Untersuchungen wurden Kartoffelpülpe und Kartoffelstärke verwendet.

2. Wird beim Zerreiben Stärke gelöst?

Von einer Pülpe von etwa 18% Trockensubstanz und 65% Stärkegehalt wurden 7 g während 10 Minuten verrieben mit 10 g Sand und 20 ccm Wasser. Die zerriebene Probe wurde in einen 100-ccm-Maßkolben gespült, zur Erzielung blanker Filtrate 1 g Kieselgur zugefügt, zur Marke aufgefüllt und filtriert (Filtrierpapier Schleicher und Schüll 602, hart). Das Filtrat wurde von Jodlösung dunkelblau gefärbt.

Die gelöste Stärke wurde bestimmt nach von Fellenberg (8) mit einigen Abänderungen, welche die Analysendauer beträchtlich abkürzen, wie folgt.

50 ccm der Lösung werden mit 5 ccm einer Chlorcalciumlösung (spez. Gew. 1,3) versetzt und nachher mit so viel einer $n/_{50}$-Jodlösung, daß alle Stärke sich nach einigen Stunden als schwarze flockige Jodstärke absetzt. Die Jodstärke wird von der Lösung abzentrifugiert und die oben stehende klare gelbe Lösung vorsichtig abgegossen oder abgehebert. Man rührt den Niederschlag mit einer 5%igen $CaCl_2$-Lösung, der einige Tropfen Jodlösung zugesetzt sind, auf und zentrifugiert abermals. Dies wiederholt man noch einige Male. Nun füllt man die Zentrifugengläser mit 60%igem Alkohol, rührt auf, läßt 5—10 Minuten einwirken und zentrifugiert; der Alkohol wird wiederum abgehebert. Dies wiederholt man mit kaltem 90%igem Alkohol und öfters mit heißem 90%igem Alkohol durch Erhitzen im Wasserbade bei 75—80°, bis die Stärke ganz weiß geworden ist. Hiernach wird der Inhalt der Zentrifugengläser in einen Porzellanfiltriertiegel gespült, abgesogen, getrocknet, gewogen, geglüht und abermals gewogen. Die Gewichtsdifferenz entspricht der Stärke in 50 ccm der Lösung.

In drei verschiedenen Fällen wurden in dieser Weise 20, 15 und 15 mg Stärke gefunden. Das Volumen von 10 g Sand im Kolben von 100 ccm wurde zu 3,89 ccm bestimmt. Die Menge der durch das Zerreiben in Lösung gebrachten Stärke war also im ganzen beziehungsweise 38, 29 und 29 mg, während die abgewogene Pülpeprobe etwas mehr als 800 mg Stärke enthielt. Durch diese Verluste würde also der Stärkegehalt nach der Wolffschen Methode um ein erhebliches niedriger gefunden sein! Zu beachten ist dabei, daß für die Stärkebestimmung in Kartoffelpülpe nach Wolff die zu bestimmende Stärkemenge meist viel weniger als 800 mg beträgt, und die Stärkeverluste daher relativ größer sein können. Dies geht noch hervor aus den folgenden Versuchen.

Eine abgewogene Menge Superior-Kartoffelstärke wurde zusammen mit stärkefreier Kartoffelzellwandsubstanz verrieben[1]). Auf diese Weise wurden die Verhältnisse, wie sie bei der Verreibung der Kartoffelpülpe selber auftreten, möglichst gut nachgeahmt. Wird nämlich reine Stärke mit Sand und Wasser verrieben, so entmischen diese sich leicht wieder, während aus Pülpe eine homogene Masse entsteht[2]).

Die in Lösung gegangene Stärke wurde diesmal nicht nach von Fellenberg bestimmt, sondern durch Behandlung mit Diastase, nachherige Inversion und Bestimmung der gebildeten Glucose mit Fehlingscher Lösung auf jodometrischem Wege nach Schoorl (9). Auf diese Weise wäre es vielleicht möglich, falls die erhaltenen Zahlen verhältnismäßig viel größer sein sollten als die erstgefundenen, zu entscheiden, ob wirklich die Einwirkung der Diastase auf die beschädigten Stärkekörner großen Einfluß ausüben könnte. Zu diesem Zweck wurden also 0,5 g Superiorstärke (79,4 Trockensubstanz) mit 3,478 g Kartoffelzellwandsubstanz (14% Trockensubstanz), 10 g Sand und 20 ccm Wasser 10 Minuten verrieben. Die Probe wurde in einen 100 ccm fassenden Maßkolben gespült, mitsamt 20 ccm einer 2%igen filtrierten Diastaselösung, und bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach einer Stunde wurde 1 g Kieselgur hinzugefügt, zur Marke aufgefüllt und filtriert. 20 ccm vom Filtrat A wurden noch mehrere Stunden bei 50° der Einwirkung der Diastase unterworfen, mit Salzsäure invertiert, neutralisiert, und der Gehalt an reduzierenden Substanzen als Glucose bestimmt zu 73,4 mg.

Zu gleicher Zeit wurden zwei blinde Versuche angestellt. Bei dem einen wurde die Stärke *nach* dem Zerreiben zugesetzt, bei dem anderen wurde weder Stärke noch stärkefreie Zellwandsubstanz, wohl aber Diastase hinzugefügt. In diesen beiden Fällen war der Gehalt an reduzierenden Stoffen als Glucose berechnet in 20 ccm der Lösung respektive 58,1 und 56,2 mg[3]).

Die Differenz zwischen den Zahlen 73,4 und 58,1 gibt jetzt die Glucose in 20 ccm vom Filtrat A, welche durch Hydrolyse der vom Verreiben mit Sand gelösten, bzw. beschädigten Stärke gebildet worden ist. Unter Berücksichtigung des Volumens, das vom Sand und von der Stärke eingenommen wird (4,14 ccm), ist also im Filtrat A $95{,}86 \cdot 0{,}765 = 73{,}3$ mg Glucose anwesend. Dies entspricht einer Stärkemenge von 66,0 mg, welche durch Zerreiben von 397 mg Stärke und nachheriger Behandlung mit Diastase gelöst worden ist.

Der Versuch wurde noch zweimal wiederholt, wobei aber weniger Stärke angewendet und die Filtrationsdauer viel kürzer genommen wurde, nämlich etwa eine Stunde. Zwei Stunden, nachdem Diastaselösung hinzugefügt worden war, wurden also 20 ccm vom Filtrat genommen, und wie oben die Glucose bestimmt. Von 198,5 mg der verwendeten Stärke waren in diesen beiden Versuchen respektive 15,5 und 16,7 mg in Lösung gegangen.

Beim Verreiben der beiden letzten Proben wurde weniger kräftig gerieben als bei der ersten. Zweifelsohne wird die Menge der gelösten Stärke auch davon abhängig sein, inwiefern der Analytiker meint, der An-

[1]) Letztere wurde bereitet aus bei niedriger Temperatur getrockneter und zermahlener Kartoffelpülpe, durch wiederholtes Aufkochen und nachherige Behandlung mit Diastase. Nach jeder Behandlung mit Diastase wurde der nicht in Lösung gegangene Rest nochmals zermahlen; zuletzt wurde mit heißem Wasser ausgewaschen.

[2]) Allerdings könnte sich, weil alle Stärkekörner schon von vornherein frei sind, mehr Stärke lösen als dies bei der Kartoffelpülpe der Fall sein würde.

[3]) Das etwas höhere beim ersten blinden Versuch gefundene Reduktionsvermögen ist nicht durch Einwirkung der Diastase auf die nicht zerriebene Stärke verursacht worden (vgl. S. 201). Das wahrscheinlichste ist, daß beim Verreiben der Zellwandsubstanz mit Sand ein Teil gelöst wird, welcher nach der Inversion mit Salzsäure zur Bildung reduzierender Stoffe Anlaß gibt.

forderung „äußerst sorgfältig verreiben" Folge geleistet zu haben. Wolff (1) gibt dagegen an, bei einer dreimaligen Ausführung einer Analyse aus demselben Material eine absolute Übereinstimmung erhalten zu haben. Nicht angegeben aber ist, ob auch drei blinde Versuche ausgeführt worden sind; daß mit einem blinden Versuch auf diese Weise dieselben Zahlen erhalten sind, dürfte wohl nicht wundernehmen. Außerdem ist es möglich, daß beim Verreiben desselben Materiales durch denselben Analytiker stets etwa dieselbe Stärkemenge gelöst wird. Daß die Menge aber von Pülpe zu Pülpe wechselt, spricht wohl für sich, und dies könnte die großen Schwankungen in den Differenzen der gefundenen Stärkegehalte nach der Wolffschen und anderen Methoden erklären.

Aus den letzterhaltenen Ergebnissen ist im Vergleich zu den ersterhaltenen nicht ohne weiteres zu schließen, welche Einwirkung die Diastase auf die beschädigten Stärkekörner hat. Daher wurde gesucht, diese Frage in einem anderen Versuche zu lösen.

3. Die Einwirkung der Diastase auf beschädigte Stärkekörner.

Zur Lösung dieser Frage könnte man mit Sand verriebene Stärke nach dem Auswaschen der löslichen Stärke der Einwirkung der Diastase aussetzen. Weniger umständlich aber ist es, das zerriebene Material im ganzen zu verwenden und dann die Versuche derartig zu gestalten, daß die Einwirkungsdauer der Diastase auf die beschädigten Körner variiert, dagegen auf die gelöste Stärke immer dieselbe ist. Dies wird erreicht, indem man eine Suspension von zerriebener Stärke, welcher Diastase hinzugefügt worden ist, nach verschiedenen Einwirkungszeiten filtriert. Weil die Filtration einer Suspension mit Sand zerriebener Stärke sehr langsam fortschreitet, geht man am besten in der Weise vor, daß man nach verschiedenen Zeiten eine bestimmte Menge des Filtrats auffängt. Die im Filtrat vorhandene gelöste Stärke ist nun fortwährend der Einwirkung der Diastase ausgesetzt, während die neben der restierenden Flüssigkeit auf dem Filter zurückbleibenden beschädigten Stärkekörner eventuell ebenfalls von der Diastase angegriffen werden. Die verschiedenen Portionen des Filtrats werden dann nach weiterer Einwirkung der Diastase, jetzt unter optimalen Temperaturbedingungen und nachheriger Hydrolyse durch Säurebehandlung, analysiert.

Es wurden also 1 g Superior-Kartoffelstärke (79,4% Trockensubstanz) mit 10 g Sand und 20 ccm Wasser 10 Minuten in einer Reibschale verrieben. Eine zweite Probe wurde in gleicher Weise behandelt, und beide Proben wurden mit 600 mg Diastase in einem 200 ccm fassenden Maßkolben gespült. Nach einer halben Stunde wurden 2 g Kieselgur zugefügt, zur Marke aufgefüllt und filtriert; das Filtrat der ersten 20 Minuten wurde zurückgegossen. Anderthalb Stunden nach dem Moment, wo Diastase hinzugefügt worden war, wurden 20 ccm vom Filtrat genommen und beiseite gestellt: Filtrat IA. Nach weiteren zwei Stunden wurden wiederum 20 ccm genommen: Filtrat IB. Jetzt wurden nochmals 20 ccm filtriert, aber durch ein frisches Filter: Filtrat IIA. Während der Filtration, auch falls man das Filtrat der ersten 20 Minuten zurückgibt, wird nämlich die Flüssigkeit immer noch etwas klarer. Es wäre also nicht ganz ausgeschlossen, daß im Anfang der Filtration das Filtrat mehr kolloid gelöste Stoffe enthielt, welche die Ergebnisse beeinflussen könnten. Die Verhältnisse für die Filtrate IA und IIA sind aber, abgesehen von der Einwirkungsdauer der Diastase, nahezu gleich. Das Filtrat IIA wurde eine Stunde später als IB beiseite gestellt. Nach mehreren Stunden wurden von der zweiten Filtration noch 20 ccm genommen: Filtrat IIB. Zusammenfassend haben wir also die Filtrate aus der Tabelle I.

Tabelle 1.

Filtrate	Dauer d. Diastasebehandlung am Ende d. Filtration	Alter des Filters	Reduktionsvermögen als Glukose berechn. in 20 ccm
I A	$1^1/_2$ Stunden	1 Stunde	62,5 mg
I B	$3^1/_2$ Stunden	3 Stunden	66,6 mg
II A	$4^1/_2$ Stunden	1 Stunde	66,8 mg
II B	mehr als 9 Std.	mehr als $5^1/_2$ Std.	68,7 mg

In diesen Filtraten wurde, wie dies unter 2 angegeben worden ist, die gelöste und hydrolysierte Stärke in Glucose umgewandelt und bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Es geht hieraus deutlich hervor, daß die beschädigten Stärkekörner mit der Zeit von der Diastase angegriffen werden, nach 3½ Stunden sind im ganzen etwa 33 mg Stärke mehr in Lösung gegangen als nach 1½ Stunden der Einwirkung. Das Alter des Filters hat offenbar wenig oder gar keinen Einfluß auf das Reduktionsvermögen von dem Filtrat; vgl. IB und IIA.

Es wurde bei diesen Versuchen also angenommen, daß die unbeschädigten Körner von der Diastase unter diesen Verhältnissen nicht angegriffen werden. Für die von mir verwendete Superiorstärke habe ich gefunden, daß dies auch wirklich zutrifft. Nach einer Einwirkung während vier Stunden bei gewöhnlicher Temperatur von 600 mg Diastase auf 2 g Stärke wurde keine Zunahme des Reduktionsvermögens der filtrierten Lösung gefunden. Ein ähnliches Resultat berichtet auch Wolff (1). Allerdings würden die Verhältnisse sich ändern können bei einer Stärkeprobe, welche viele korrodierte Körner enthält.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß bei der Bestimmung der Stärke nach Wolff durch das Verreiben des zu untersuchenden Pflanzenmaterials mit Sand ein erheblicher Teil der Stärke in Lösung gehen kann, in einzelnen Fällen von 8 bis 16%. Wird also nach dem Verfahren von Wolff beim blinden Versuch das Material auch mit Sand verrieben, so wird mit dem Interferometer zu wenig Stärke gefunden. Die Möglichkeit wurde erwähnt, daß mit dem Interferometer die Differenzen noch größer gefunden werden könnten, als die wirklich gelöste Stärke beträgt. Wo möglich, soll also bei der Stärkebestimmung mit dem Interferometer das Verreiben mit Sand bei dem blinden Versuch vermieden werden.

Es wurde gezeigt, daß Stärkekörner, welche durch das Verreiben während 10 Minuten mit Sand beschädigt worden sind, durch Diastase bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen werden. [A. 229.]

Literaturverzeichnis.

1. O. Wolff, Ztschr. angew. Chem. **37**, 206 [1924].
2. Vgl. auch Ztschr. Spiritusind. **1928**, 219.
3. Sprockhoff, ebenda **1928**, 180, 188.
4. O. Wolff, ebenda **1928**, 251.
5. O. Saare, Die Fabrikation der Kartoffelstärke, S. 22. R. P. Walton, A comprehensive survey of starch chemistry 1928, S. 90—92.
6. R. P. Walton, l. c.
7. Scheffer, Chem. Ztrbl. **1919**, 4, 749.
8. Vgl. König, Unters. landwirtsch. u. landw. gewerblich wichtiger Stoffe, 5. Aufl., I, S. 379.
9. N. Schoorl, Chem. Weekbl. **9**, 687 [1912] u. **12**, 482 [1915].

viele Körner beschädigt worden sind, ist nach Scheffer (7) durch Färbung mit Jod nachzuweisen.

Es müßten also folgende Fragepunkte untersucht werden:

I. Wird beim Zerreiben stärkehaltiger Pflanzenteile nach Wolff ein Teil der Stärke gelöst, und wenn ja, ist die gelöste Menge verhältnismäßig groß?

II. Ist die Einwirkung der Diastase bei gewöhnlicher Temperatur auf die beschädigten Stärkekörner wahrnehmbar?

Bei den Untersuchungen wurden Kartoffelpülpe und Kartoffelstärke verwendet.

2. Wird beim Zerreiben Stärke gelöst?

Von einer Pülpe von etwa 18% Trockensubstanz und 65% Stärkegehalt wurden 7 g während 10 Minuten verrieben mit 10 g Sand und 20 ccm Wasser. Die zerriebene Probe wurde in einen 100-ccm-Maßkolben gespült, zur Erzielung blanker Filtrate 1 g Kieselgur zugefügt, zur Marke aufgefüllt und filtriert (Filtrierpapier Schleicher und Schüll 602, hart). Das Filtrat wurde von Jodlösung dunkelblau gefärbt.

Die gelöste Stärke wurde bestimmt nach von Fellenberg (8) mit einigen Abänderungen, welche die Analysendauer beträchtlich abkürzen, wie folgt.

50 ccm der Lösung werden mit 5 ccm einer Chlorcalciumlösung (spez. Gew. 1,3) versetzt und nachher mit so viel einer $n/_{50}$-Jodlösung, daß alle Stärke sich nach einigen Stunden als schwarze flockige Jodstärke absetzt. Die Jodstärke wird von der Lösung abzentrifugiert und die oben stehende klare gelbe Lösung vorsichtig abgegossen oder abgehebert. Man rührt den Niederschlag mit einer 5%igen $CaCl_2$-Lösung, der einige Tropfen Jodlösung zugesetzt sind, auf und zentrifugiert abermals. Dies wiederholt man noch einige Male. Nun füllt man die Zentrifugengläser mit 60%igem Alkohol, rührt auf, läßt 5—10 Minuten einwirken und zentrifugiert; der Alkohol wird wiederum abgehebert. Dies wiederholt man mit kaltem 90%igem Alkohol und öfters mit heißem 90%igem Alkohol durch Erhitzen im Wasserbade bei 75—80°, bis die Stärke ganz weiß geworden ist. Hiernach wird der Inhalt der Zentrifugengläser in einen Porzellanfiltriertiegel gespült, abgesogen, getrocknet, gewogen, geglüht und abermals gewogen. Die Gewichtsdifferenz entspricht der Stärke in 50 ccm der Lösung.

In drei verschiedenen Fällen wurden in dieser Weise 20, 15 und 15 mg Stärke gefunden. Das Volumen von 10 g Sand im Kolben von 100 ccm wurde zu 3,89 ccm bestimmt. Die Menge der durch das Zerreiben in Lösung gebrachten Stärke war also im ganzen beziehungsweise 38, 29 und 29 mg, während die abgewogene Pülpeprobe etwas mehr als 800 mg Stärke enthielt. Durch diese Verluste würde also der Stärkegehalt nach der Wolffschen Methode um ein erhebliches niedriger gefunden sein! Zu beachten ist dabei, daß für die Stärkebestimmung in Kartoffelpülpe nach Wolff die zu bestimmende Stärkemenge meist viel weniger als 800 mg beträgt, und die Stärkeverluste daher relativ größer sein können. Dies geht noch hervor aus den folgenden Versuchen.

Eine abgewogene Menge Superior-Kartoffelstärke wurde zusammen mit stärkefreier Kartoffelzellwandsubstanz verrieben[1]). Auf diese Weise wurden die Verhältnisse, wie sie bei der Verreibung der Kartoffelpülpe selber auftreten, möglichst gut nachgeahmt. Wird nämlich reine Stärke mit Sand und Wasser verrieben, so entmischen diese sich leicht wieder, während aus Pülpe eine homogene Masse entsteht[2]).

Die in Lösung gegangene Stärke wurde diesmal nicht nach von Fellenberg bestimmt, sondern durch Behandlung mit Diastase, nachherige Inversion und Bestimmung der gebildeten Glucose mit Fehlingscher Lösung auf jodometrischem Wege nach Schoorl (9). Auf diese Weise wäre es vielleicht möglich, falls die erhaltenen Zahlen verhältnismäßig viel größer sein sollten als die erstgefundenen, zu entscheiden, ob wirklich die Einwirkung der Diastase auf die beschädigten Stärkekörner großen Einfluß ausüben könnte. Zu diesem Zweck wurden also 0,5 g Superiorstärke (79,4 Trockensubstanz) mit 3,478 g Kartoffelzellwandsubstanz (14% Trockensubstanz), 10 g Sand und 20 ccm Wasser 10 Minuten verrieben. Die Probe wurde in einen 100 ccm fassenden Maßkolben gespült, mitsamt 20 ccm einer 2%igen filtrierten Diastaselösung, und bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach einer Stunde wurde 1 g Kieselgur hinzugefügt, zur Marke aufgefüllt und filtriert. 20 ccm vom Filtrat A wurden noch mehrere Stunden bei 50° der Einwirkung der Diastase unterworfen, mit Salzsäure invertiert, neutralisiert, und der Gehalt an reduzierenden Substanzen als Glucose bestimmt zu 73,4 mg.

Zu gleicher Zeit wurden zwei blinde Versuche angestellt. Bei dem einen wurde die Stärke *nach* dem Zerreiben zugesetzt, bei dem anderen wurde weder Stärke noch stärkefreie Zellwandsubstanz, wohl aber Diastase hinzugefügt. In diesen beiden Fällen war der Gehalt an reduzierenden Stoffen als Glucose berechnet in 20 ccm der Lösung respektive 58,1 und 56,2 mg[3]).

Die Differenz zwischen den Zahlen 73,4 und 58,1 gibt jetzt die Glucose in 20 ccm vom Filtrat A, welche durch Hydrolyse der vom Verreiben mit Sand gelösten, bzw. beschädigten Stärke gebildet worden ist. Unter Berücksichtigung des Volumens, das vom Sand und von der Stärke eingenommen wird (4,14 ccm), ist also im Filtrat A $95{,}86 \cdot 0{,}765 = 73{,}3$ mg Glucose anwesend. Dies entspricht einer Stärkemenge von 66,0 mg, welche durch Zerreiben von 397 mg Stärke und nachheriger Behandlung mit Diastase gelöst worden ist.

Der Versuch wurde noch zweimal wiederholt, wobei aber weniger Stärke angewendet und die Filtrationsdauer viel kürzer genommen wurde, nämlich etwa eine Stunde. Zwei Stunden, nachdem Diastaselösung hinzugefügt worden war, wurden also 20 ccm vom Filtrat genommen, und wie oben die Glucose bestimmt. Von 198,5 mg der verwendeten Stärke waren in diesen beiden Versuchen respektive 15,5 und 16,7 mg in Lösung gegangen.

Beim Verreiben der beiden letzten Proben wurde weniger kräftig gerieben als bei der ersten. Zweifelsohne wird die Menge der gelösten Stärke auch davon abhängig sein, inwiefern der Analytiker meint, der An-

[1]) Letztere wurde bereitet aus bei niedriger Temperatur getrockneter und zermahlener Kartoffelpülpe, durch wiederholtes Aufkochen und nachherige Behandlung mit Diastase. Nach jeder Behandlung mit Diastase wurde der nicht in Lösung gegangene Rest nochmals zermahlen; zuletzt wurde mit heißem Wasser ausgewaschen.

[2]) Allerdings könnte sich, weil alle Stärkekörner schon von vornherein frei sind, mehr Stärke lösen als dies bei der Kartoffelpülpe der Fall sein würde.

[3]) Das etwas höhere beim ersten blinden Versuch gefundene Reduktionsvermögen ist nicht durch Einwirkung der Diastase auf die nicht zerriebene Stärke verursacht worden (vgl. S. 201). Das wahrscheinlichste ist, daß beim Verreiben der Zellwandsubstanz mit Sand ein Teil gelöst wird, welcher nach der Inversion mit Salzsäure zur Bildung reduzierender Stoffe Anlaß gibt.

forderung „äußerst sorgfältig verreiben" Folge geleistet zu haben. Wolff (1) gibt dagegen an, bei einer dreimaligen Ausführung einer Analyse aus demselben Material eine absolute Übereinstimmung erhalten zu haben. Nicht angegeben aber ist, ob auch drei blinde Versuche ausgeführt worden sind; daß mit einem blinden Versuch auf diese Weise dieselben Zahlen erhalten sind, dürfte wohl nicht wundernehmen. Außerdem ist es möglich, daß beim Verreiben desselben Materiales durch denselben Analytiker stets etwa dieselbe Stärkemenge gelöst wird. Daß die Menge aber von Pülpe zu Pülpe wechselt, spricht wohl für sich, und dies könnte die großen Schwankungen in den Differenzen der gefundenen Stärkegehalte nach der Wolffschen und anderen Methoden erklären.

Aus den letzterhaltenen Ergebnissen ist im Vergleich zu den ersterhaltenen nicht ohne weiteres zu schließen, welche Einwirkung die Diastase auf die beschädigten Stärkekörner hat. Daher wurde gesucht, diese Frage in einem anderen Versuche zu lösen.

3. Die Einwirkung der Diastase auf beschädigte Stärkekörner.

Zur Lösung dieser Frage könnte man mit Sand verriebene Stärke nach dem Auswaschen der löslichen Stärke der Einwirkung der Diastase aussetzen. Weniger umständlich aber ist es, das zerriebene Material im ganzen zu verwenden und dann die Versuche derartig zu gestalten, daß die Einwirkungsdauer der Diastase auf die beschädigten Körner variiert, dagegen auf die gelöste Stärke immer dieselbe ist. Dies wird erreicht, indem man eine Suspension von zerriebener Stärke, welcher Diastase hinzugefügt worden ist, nach verschiedenen Einwirkungszeiten filtriert. Weil die Filtration einer Suspension mit Sand zerriebener Stärke sehr langsam fortschreitet, geht man am besten in der Weise vor, daß man nach verschiedenen Zeiten eine bestimmte Menge des Filtrats auffängt. Die im Filtrat vorhandene gelöste Stärke ist nun fortwährend der Einwirkung der Diastase ausgesetzt, während die neben der restierenden Flüssigkeit auf dem Filter zurückbleibenden beschädigten Stärkekörner eventuell ebenfalls von der Diastase angegriffen werden. Die verschiedenen Portionen des Filtrats werden dann nach weiterer Einwirkung der Diastase, jetzt unter optimalen Temperaturbedingungen und nachheriger Hydrolyse durch Säurebehandlung, analysiert.

Es wurden also 1 g Superior-Kartoffelstärke (79,4% Trockensubstanz) mit 10 g Sand und 20 ccm Wasser 10 Minuten in einer Reibschale verrieben. Eine zweite Probe wurde in gleicher Weise behandelt, und beide Proben wurden mit 600 mg Diastase in einem 200 ccm fassenden Maßkolben gespült. Nach einer halben Stunde wurden 2 g Kieselgur zugefügt, zur Marke aufgefüllt und filtriert; das Filtrat der ersten 20 Minuten wurde zurückgegossen. Anderthalb Stunden nach dem Moment, wo Diastase hinzugefügt worden war, wurden 20 ccm vom Filtrat genommen und beiseite gestellt: Filtrat IA. Nach weiteren zwei Stunden wurden wiederum 20 ccm genommen: Filtrat IB. Jetzt wurden nochmals 20 ccm filtriert, aber durch ein frisches Filter: Filtrat IIA. Während der Filtration, auch falls man das Filtrat der ersten 20 Minuten zurückgibt, wird nämlich die Flüssigkeit immer noch etwas klarer. Es wäre also nicht ganz ausgeschlossen, daß im Anfang der Filtration das Filtrat mehr kolloid gelöste Stoffe enthielt, welche die Ergebnisse beeinflussen könnten. Die Verhältnisse für die Filtrate IA und IIA sind aber, abgesehen von der Einwirkungsdauer der Diastase, nahezu gleich. Das Filtrat IIA wurde eine Stunde später als IB beiseite gestellt. Nach mehreren Stunden wurden von der zweiten Filtration noch 20 ccm genommen: Filtrat IIB. Zusammenfassend haben wir also die Filtrate aus der Tabelle I.

Tabelle 1.

Filtrate	Dauer d. Diastasebehandlung am Ende d. Filtration	Alter des Filters	Reduktionsvermögen als Glukose berechn. in 20 ccm
I A	$1^1/_2$ Stunden	1 Stunde	62,5 mg
I B	$3^1/_2$ Stunden	3 Stunden	66,6 mg
II A	$4^1/_2$ Stunden	1 Stunde	66,8 mg
II B	mehr als 9 Std.	mehr als $5^1/_2$ Std.	68,7 mg

In diesen Filtraten wurde, wie dies unter 2 angegeben worden ist, die gelöste und hydrolysierte Stärke in Glucose umgewandelt und bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Es geht hieraus deutlich hervor, daß die beschädigten Stärkekörner mit der Zeit von der Diastase angegriffen werden, nach 3½ Stunden sind im ganzen etwa 33 mg Stärke mehr in Lösung gegangen als nach 1½ Stunden der Einwirkung. Das Alter des Filters hat offenbar wenig oder gar keinen Einfluß auf das Reduktionsvermögen von dem Filtrat; vgl. IB und IIA.

Es wurde bei diesen Versuchen also angenommen, daß die unbeschädigten Körner von der Diastase unter diesen Verhältnissen nicht angegriffen werden. Für die von mir verwendete Superiorstärke habe ich gefunden, daß dies auch wirklich zutrifft. Nach einer Einwirkung während vier Stunden bei gewöhnlicher Temperatur von 600 mg Diastase auf 2 g Stärke wurde keine Zunahme des Reduktionsvermögens der filtrierten Lösung gefunden. Ein ähnliches Resultat berichtet auch Wolff (1). Allerdings würden die Verhältnisse sich ändern können bei einer Stärkeprobe, welche viele korrodierte Körner enthält.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß bei der Bestimmung der Stärke nach Wolff durch das Verreiben des zu untersuchenden Pflanzenmaterials mit Sand ein erheblicher Teil der Stärke in Lösung gehen kann, in einzelnen Fällen von 8 bis 16%. Wird also nach dem Verfahren von Wolff beim blinden Versuch das Material auch mit Sand verrieben, so wird mit dem Interferometer zu wenig Stärke gefunden. Die Möglichkeit wurde erwähnt, daß mit dem Interferometer die Differenzen noch größer gefunden werden könnten, als die wirklich gelöste Stärke beträgt. Wo möglich, soll also bei der Stärkebestimmung mit dem Interferometer das Verreiben mit Sand bei dem blinden Versuch vermieden werden.

Es wurde gezeigt, daß Stärkekörner, welche durch das Verreiben während 10 Minuten mit Sand beschädigt worden sind, durch Diastase bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen werden. [A. 229.]

Literaturverzeichnis.

1. O. Wolff, Ztschr. angew. Chem. **37**, 206 [1924].
2. Vgl. auch Ztschr. Spiritusind. **1928**, 219.
3. Sprockhoff, ebenda **1928**, 180, 188.
4. O. Wolff, ebenda **1928**, 251.
5. O. Saare, Die Fabrikation der Kartoffelstärke, S. 22. R. P. Walton, A comprehensive survey of starch chemistry 1928, S. 90—92.
6. R. P. Walton, l. c.
7. Scheffer, Chem. Ztrbl. **1919**, 4, 749.
8. Vgl. König, Unters. landwirtsch. u. landw. gewerblich wichtiger Stoffe, 5. Aufl., I, S. 379.
9. N. Schoorl, Chem. Weekbl. **9**, 687 [1912] u. **12**, 482 [1915].

Erfahrungen mit physikalischen Methoden bei der Untersuchung von Milch.

Von Ing. J. Krenn.
Landw.-chem. Bundesversuchsanstalt Wien.

Vorgetragen am 15. Dezember 1928 anläßlich der Jahresversammlung des Verbandes der österreichischen landwirtschaftlichen Versuchsstationen.

(Eingeg. 18. Dezember 1928.)

Mir wurde der Auftrag, kurz über die Erfahrungen zu berichten, die mit einigen physikalischen Untersuchungsmethoden für Milch gemacht wurden, die an der hiesigen Anstalt in den Untersuchungsgang der Milch neu aufgenommen wurden. Es sind dies vor allem die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung zum Zwecke des Nachweises einer Verwässerung der Milch und die Messung der elektrischen Leitfähigkeit zur Feststellung von krankhaft veränderter Milch.

Eine der vielen Aufgaben der Molkereilaboratorien der landwirtschaftlichen Versuchsstationen ist die Feststellung einer eventuell stattgefundenen Verwässerung der von den einzelnen ländlichen Produzenten abgelieferten Milch. Bis vor kurzem waren die zur Beurteilung herangezogenen Kriterien die fettfreie Trockensubstanz, die aus Fettgehalt und spezifischem Gewicht berechnet wird, und besonders die Refraktionszahl des Chlorcalciumserums nach Ackermann. Ein Herabsinken dieser Zahlen unter eine bestimmte Grenze galt als Beweis für eine Verwässerung der Milch. Da aber diese Zahlen bei Milch einzelner Kühe einen großen Schwankungsbereich aufweisen, ist für ein einwandfreies Gutachten stets die Erhebung einer Stallprobe erforderlich. Der Vorstand des hiesigen Molkereilaboratoriums, Ing. Weich, hat in Nr. 13 der „Fortschritte der Landwirtschaft" eine umfangreiche Untersuchung von über 3000 amtlich erhobenen Stallproben veröffentlicht, worin er zeigt, daß bei unverfälschter Milch einzelner Tiere die fettfreie Trockensubstanz von 8,0 bis über 10% und die Refraktionszahl von 36 bis über 41 schwanken kann. Ripper hatte bereits im Jahre 1903 auf dem Milchwirtschaftlichen Weltkongresse in Brüssel die Ansicht ausgesprochen, daß bei Erkrankungen des Milchtieres die Refraktionszahl eine weitgehende Erniedrigung erfahren kann. Diese Auffassung wurde von verschiedenen Seiten arg bekämpft und die Refraktionszahl als ein fast unfehlbares Mittel zur Erkennung einer Verwässerung der Milch hingestellt. Ich habe nun umfangreiche Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt, und zu Ehren Rippers sei gesagt, daß seine Behauptung voll und ganz bestätigt wurde und die Refraktionszahl keine konstante, sondern im Gegenteil unter Umständen sogar eine sehr schwankende Größe darstellt.

Aus der Arbeit von Weich ist wohl einwandfrei zu entnehmen, daß solchen Zahlen allein keine Beweiskraft innewohnt und die Erhebung einer Stallprobe unerläßlich ist. Da es aber aus technischen Gründen nicht möglich ist, die Stallprobe schon vom nächsten Tage zu erhalten, sondern immer einige Tage bis zur Ziehung der Stallprobe vergehen, ist es nicht ausgeschlossen, daß unter Umständen bereits während dieser Zeit eine Verschiebung der einzelnen Analysenwerte stattgefunden hat und man zu einem falschen Urteil kommt. Dies kann ich durch eine große Anzahl von Beispielen beweisen. Ich habe längere Zeit hindurch, in den gleichen Intervallen, wie sie zwischen Kontroll- und Stallprobe meistens liegen, Stallproben von verschiedenen Kühen untersucht und manchmal recht beträchtliche Unterschiede in den Analysenwerten, besonders in der Refraktionszahl gefunden. Die Ergebnisse meiner Untersuchungen werden in der nächsten Zeit veröffentlicht werden, und will ich nur einige Fälle zur Illustration herausgreifen. Bei einer Kuh betrug z. B. die Refraktionszahl 35,2 — es handelte sich um eine kranke Kuh —, und einige Tage später zeigte die Milch eine solche von 38,7. Oder es wurden gefunden 37,8 gegen 39,6 oder 38,2 gegen 39,4 usw. Da aber in allen diesen Fällen auch Unterschiede im spezifischen Gewicht und der fettfreien Trockenmasse auftraten, würde sich einwandfrei eine Wässerung der Milch ergeben, die aber tatsächlich nicht stattgefunden hat. Diese Feststellungen sind aber von großer Bedeutung für die Beurteilung der Milch. In zahlreichen Untersuchungen in diesem Jahre konnte ich die Feststellung machen, daß bei den geringsten Sekretionsstörungen der Milchdrüse, die manchmal nur vorübergehenden Charakters sind, die Refraktionszahl in ungünstigem Sinne beeinflußt wird. Und solche Sekretionsstörungen sind viel häufiger, als man bisher vermutet hat, und sind sowohl für den Tierbesitzer selbst als auch für den Untersucher der Milch mit den üblichen Methoden nicht erkennbar. Da somit die Refraktionszahl sowohl durch Verwässerung als auch durch abnormale Sekretion in gleichem Sinne verändert wird, nämlich eine Herabsetzung erfährt, ergibt sich deutlich, daß dieser Zahl bei der Milchbeurteilung eine Bedeutung beigelegt wird, die ihr gar nicht zukommt.

Dagegen hat die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung überraschende Ergebnisse geliefert[1]).

Die Gefrierpunktserniedrigung der Milch stellt eine konstante Größe dar, die sich im Laufe einer Lactationsperiode nicht ändert. Es wurde bei mehreren unserer Kühe nach drei Monaten noch eine unveränderte Gefrierpunktserniedrigung festgestellt. Die Gefrierpunktserniedrigungen der einzelnen Viertelsgemelke sind untereinander stets gleich. Bei zahlreichen Kühen, welche an Sekretionsstörungen litten, wurde in der Regel stets bei der Milch eine normale, manchmal eine erhöhte, aber niemals eine erniedrigte Gefrierpunktserniedrigung festgestellt. Aus diesem Grunde kann daher niemals eine Wässerung der Milch vorgetäuscht werden, wie dies z. B. bei der Refraktionszahl der Fall sein kann, und darin liegt eben die überragende Bedeutung dieser Methode. Zur Begutachtung von Einzelmilchen ist die Gefrierpunktserniedrigung unerläßlich[2]), auch dann, wenn eine Stallprobe zum Vergleiche zur Verfügung steht.

Der Grund der Konstanz der Gefrierpunktserniedrigung liegt darin, daß ja bei dieser Bestimmung eigentlich der osmotische Druck der Milch gemessen wird. Nun ist aber die Aufrechterhaltung des osmotischen Druckes die Grundbedingung für eine einwandfreie Zellfunktion, daher ist der tierische Organismus unter allen Umständen bestrebt, den osmotischen Druck konstant zu er-

[1]) Unsere Anstalt hat seit Oktober 1927 gleichfalls diese Methode eingeführt, siehe meine Publikation in den „Milchwirtschaftlichen Forschungen".

[2]) Mit Recht sagte Prof. König in der 24. Hauptversammlung Deutscher Nahrungsmittelchemiker im Jahre 1927: „Ich kann mir heute keine Beanstandung einer Milch wegen Wässerung mehr denken, ohne daß die kryoskopische Methode ausgeführt ist."

halten und damit auch zwangsläufig die Gefrierpunktserniedrigung der Milch. Ein Beispiel hierfür sei kurz erwähnt. Bei einer Kuh mit guter Milchleistung wurden zu Beginn der neuerlichen Lactationsperiode die rückwärtigen Viertel atrophisch und sezernierten nur eine wässerige Flüssigkeit. Die beiden Vorderviertel gaben 13 Liter einer unveränderten, normal aussehenden Milch. Die Gefrierpunktserniedrigung der Milch wurde mit 54,9 bestimmt, aber auch das wässerige Sekret wies eine solche von 54,8 auf. Ich möchte daher diese Methode nicht nur als eine physikalische, sondern direkt als eine biologische Methode bezeichnen.

Die in Verwendung kommende Apparatur ist eine etwas modifizierte Beckmannsche Anordnung. Die Milch wird zunächst in den Gefrierröhren in einem Vorkühlbade, das eine Temperatur von 3—6° besitzt, vorgekühlt. Das eigentliche Kühlbad hat eine Temperatur von —3 bis —6°. Der Gefrierpunkt wird mittels eines Beckmannschen Thermometers auf Hundertstel Grade abgelesen, die Tausendstel werden geschätzt. Wir verwenden ein Thermometer mit variablem Nullpunkt, da solche genauere Ergebnisse liefern als jene mit fixem Nullpunkt. Als erste und letzte Bestimmung wird der Nullpunkt mittels destillierten Wassers bestimmt. Bei einer großen Serie von Bestimmungen finde ich es angezeigt, nach etwa sieben bis zehn Bestimmungen immer neuerlich eine Nullpunktsbestimmung einzuschalten. In die vorgekühlte Gefrierröhre mit der Milch wird das Thermometer eingesenkt, die Gefrierröhre in das Kühlbad gebracht und die Milch zwecks gleichmäßiger Abkühlung mittels eines elektrisch betriebenen Rührwerkes gerührt. Die Milch unterkühlt sich, der Quecksilberfaden sinkt. Wenn der Faden ungefähr einen halben Grad unter den vermutlichen Gefrierpunkt der Milch herabgesunken ist, wird durch einen eingeimpften Milchkristall die Unterkühlung aufgehoben. Der Quecksilberfaden bleibt einen Augenblick stehen, um dann rasch emporzusteigen. An einem Punkte bleibt nun der Faden stehen. Durch leises Klopfen des Thermometers mit einem Klopfer — nicht mit dem Finger — wird beobachtet, ob derselbe noch steigt und, wenn nicht, der Stand des Fadens durch eine Lupe abgelesen und notiert. Es ist dies der Gefrierpunkt der betreffenden Milch. Vor Ingebrauchnahme des Thermometers ist der Korrektionsfaktor desselben mittels einer $n/_{10}$-Kaliumchloridlösung zu bestimmen. Die Berechnung erfolgt folgendermaßen: Man bildet zunächst die Differenz aus Nullpunkt und Gefrierpunkt der Milch und erhält so die Gefrierpunktserniedrigung. Durch Multiplikation mit dem Korrektionsfaktor erhält man die wahre Gefrierpunktserniedrigung. Pritzker hat vorgeschlagen, zur leichteren Übersicht das erhaltene Resultat mit hundert zu multiplizieren, und erhält so das $\Delta \cdot 10^2$, die übliche Ausdrucksweise für die Gefrierpunktserniedrigung. Der Gefrierpunkt der Milch wird aber beeinflußt durch den Säuregrad und durch zugesetzte Konservierungsmittel. Daher muß bei jeder Bestimmung gleichzeitig der Säuregrad nach Soxhlet-Henkel bestimmt werden. Der Gefrierpunkt der Milch wird auf 7° S. H. bezogen. Ein höherer Säuregrad erhöht die Gefrierpunktserniedrigung, ein niedrigerer Säuregrad setzt sie herab. Und zwar beträgt die anzuwendende Korrektur für einen Säuregrad rund 0,008°, welche also bei höheren Säuregraden abzuziehen, bei niedrigeren hinzuzuzählen ist. Hat die zur Untersuchung gelangende Milch einen höheren Säuregrad als 12° S. H., so stimmt die angewendete Korrektur nicht mehr und bekommt man zu niedrige Resultate, so daß es angezeigt erscheint, bei Proben mit derart hohem Säuregrad die Bestimmung nicht mehr auszuführen.

Ein Schmerzenskind bildet die Konservierung der zur Untersuchung gelangenden Milch. Es kommt hier ausschließlich das Formalin in Betracht, welches aber den Gefrierpunkt äußerst stark beeinflußt. Wir helfen uns damit, daß die von unseren Revisoren zur Untersuchung gebrachte Milch mit einer genau vorgeschriebenen Menge Formalin konserviert und eine entsprechende Korrektur angewendet wird. Meiner Ansicht nach ist es daher ganz zwecklos, wenn Milchproben mit einer unbekannten Menge Formalin konserviert zur Untersuchung gelangen. Ein brauchbares Konservierungsmittel wäre eine Sublimatlösung von bestimmter Stärke, die den gleichen Gefrierpunkt wie Milch besitzt. Doch bestehen gegen deren Verwendung wegen ihrer Giftigkeit Bedenken. Es wird somit Aufgabe der weiteren Forschung sein, ein brauchbares Konservierungsmittel zu finden.

Bis zu Beginn des Jahres 1928 wurde bei 188 Stallproben die Gefrierpunktsbestimmung durchgeführt und als niedrigster Wert in je einem Falle 51,5 und 51,6 gefunden. Der aus diesen Stallproben errechnete Mittelwert liegt bei 54,8[3]). Bis Ende Oktober 1928 wurden 462 Stallproben auf ihren Gefrierpunkt untersucht und in zwei Fällen als niedrigster Gefrierpunkt ein solcher von 51,5 gefunden. Der Mittelwert aus diesen 462 Stallproben ist 54,3. Im ganzen wurden bisher 650 Stallproben auf ihren Gefrierpunkt untersucht und ein Mittelwert von 54,5 errechnet. Da somit unter 650 Stallproben der niedrigste bisher gefundene Wert 51,5 beträgt, so kann ohne Bedenken jede Milchprobe, die von einzelnen Kühen stammt und einen Gefrierpunkt unterhalb dieses Wertes aufweist, als bestimmt verwässert erklärt werden. In allen solchen Fällen ist die Erhebung einer Stallprobe vollkommen überflüssig.

In meiner bereits erwähnten Arbeit „Die Gefrierpunktsbestimmung im Dienste der Milchkontrolle" habe ich als Richtlinien für die Beurteilung von Einzelmilchproben angeführt, daß bei einer Gefrierpunktserniedrigung unter 50,0 eine Beanstandung ohne Stallproben bedenkenlos erfolgen kann, aber bereits auch erwähnt, daß bei weiterem Studium dieser Methode es möglich sein wird, die notwendigen Stallproben noch mehr einzuschränken. Nun glaube ich auf Grund der 650 ausgeführten Bestimmungen an Stallproben mitteilen zu können, daß bei einer Gefrierpunktserniedrigung von unter 51,0 die Milch unbedingt verwässert sein muß.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, und die hier mitgeteilten Ergebnisse sind nur vorläufige. Das bisher Ausgeführte bezieht sich auf Milch einzelner Kühe. Aber auch bei Mischmilch von Genossenschaften, Sammlern, Molkereien usw. leistet die Methode sehr gute Dienste, wenn sie auch zu deren Beurteilung nicht so unbedingt erforderlich ist wie bei Einzelmilch. In vielen Fällen, wo bei Mischmilch auf Grund der üblichen Untersuchung nur ein Verdacht einer Verwässerung ausgesprochen werden kann, wird die Gefrierpunktserniedrigung entscheiden, ob der Verdacht gerechtfertigt ist oder nicht.

Zum Schlusse dieses Abschnittes sei noch erwähnt, daß die Ausführung dieser Bestimmung große Aufmerksamkeit und Übung verlangt, besonders die angegebenen Temperaturen eingehalten werden müssen, da sonst nur zu leicht Fehlresultate erhalten werden. Trotzdem ist die Einführung dieser Methode eine Notwendigkeit.

Eine weitere, neu eingeführte Untersuchungsmethode ist die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Milch.

Bei der Untersuchung von Milch einzelner Kühe wurde die Beobachtung gemacht, daß viele Proben ein niedriges spezifisches Gewicht, eine niedere fettfreie Trockenmasse und eine niedrige Refraktionszahl aufweisen. Aus diesen niederen Werten war der Verdacht einer Wässerung gegeben. Die ausgeführte Gefrierpunktsbestimmung ergab aber einen normalen oder etwas erhöhten Wert, so daß eine Verwässerung als aus-

[3]) Siehe meine demnächst erscheinende Arbeit in „Milchwirtschaftliche Forschungen".

geschlossen gelten konnte. Diese niederen Werte mußten somit eine andere Ursache haben. Es zeigte sich nun, daß alle diese Milchproben eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit besaßen. Ich habe nun mit Unterstützung der Klinik für Bujatrik an der Tierärztlichen Hochschule in Wien an 10 kranken Kühen den Nachweis erbracht, daß normal sezernierte Milch eine elektrische Leitfähigkeit von höchstens $46,0 \times 10^{-4}$ zeigte, während bei abnormal sezernierter Milch dafür stets höhere Werte beobachtet wurden. Es wurde dann bei einigen hundert Kühen die Milch auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht, und ergab sich dabei, daß stets eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit Milchen von abnormaler Zusammensetzung entsprach, und umgekehrt Milche mit abnormaler Zusammensetzung stets eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit aufwiesen. Die Ergebnisse dieser umfangreichen Untersuchungen werden in einer Reihe von Mitteilungen veröffentlicht werden, von denen die erste demnächst in der Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel erscheinen wird. Es ergab sich einwandfrei, gestützt auf die tierärztlichen, klinischen Untersuchungen, daß wir in der elektrischen Leitfähigkeit ein verläßliches Mittel besitzen, um krankhaft veränderte Milch zu erkennen.

Da der osmotische Druck bedingt wird durch die in Lösung befindlichen Stoffe, also bei Milch durch die Salze und den Milchzucker, so würde bei einer Störung der Sekretion, die stets eine verminderte Produktion von Milchzucker zur Folge hat — daher auch stets eine verminderte Refraktionszahl —, der osmotische Druck verringert werden. Der tierische Organismus ist aber aus dem obenerwähnten Grund unter allen Umständen bestrebt, das Gleichgewicht des osmotischen Druckes aufrechtzuerhalten und reagiert auf die verminderte Produktion von Milchzucker sofort durch eine stärkere Abscheidung von Chlornatrium aus dem Blute in die Milch. Die Folge davon ist, daß der osmotische Druck und daher auch die Gefrierpunktserniedrigung konstant erhalten bleiben, aber durch die Verminderung des nicht ionisierten Milchzuckers und der Vermehrung des ionisierten Chlornatriums die Ionenkonzentration in der Milch vermehrt und daher die elektrische Leitfähigkeit erhöht wird.

Als Beispiel sei wieder die schon früher erwähnte Kuh angeführt, bei der die Milch der beiden Vorderviertel eine schwach erhöhte Leitfähigkeit von $46,47 \times 10^{-4}$ zeigte, was ja nicht wundernehmen darf, während das Sekret der beiden rückwärtigen Viertel eine solche von $105,08 \times 10^{-4}$ zeigte.

Zur Ausführung dieser Messungen kann jede Apparatur zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Flüssigkeiten verwendet werden. Nur müssen der Vergleichswiderstand und die Kapazität der Elektrode so gewählt werden, daß die Ablesung in der Brückenmitte erfolgt und ein scharfes Tonminimum erhalten wird. Die Messung erfolgt nach deutschem Muster bei 18° und erfolgt am besten in einem Thermostaten. Bei der Messung ist besonders auf die Temperatur zu achten und auch darauf, daß der Säuregrad der Milch sich in normalen Grenzen bewegt. Eine höhere Temperatur und ein Säuregrad über 8,5° S. H. beeinflussen bereits merklich die erhaltenen Resultate nach oben.

Die Bedeutung dieser Methode für die Praxis konnte sich bisher noch nicht so recht auswirken, da wir aus mir unerklärlichen Gründen noch keine hygienische Milchkontrolle besitzen. Da aber krankhafte Veränderung der Milch in den meisten Fällen die Ursache von Qualitäts- und Fabrikationsfehlern der Milch und Milchprodukte ist, beginnen bereits mehrere Molkereien von selbst eine Kontrolle in dieser Richtung auszuüben. Sie verwenden dazu verschiedene sogenannte Schnellmethoden, wie z. B. die Alizarolprobe oder die Chlorofunkprobe usw., die aber alle nur eine geringe Sicherheit aufweisen und von der elektrischen Leitfähigkeit weitaus übertroffen werden.

Diese Methode wäre von unschätzbarem Wert nicht nur für den Untersucher sondern auch für jeden einzelnen Viehbesitzer, für Molkereien und Käsereien sowie auch für den Tierarzt. Ein Hindernis ist aber die umständliche und kostspielige Apparatur. Daher hat an der hiesigen Anstalt Dr. Uhl einen einfachen Apparat zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit konstruiert, der es jedermann, auch dem ungeschulten Laien, ermöglichen soll, rasch und einfach derartige Messungen auszuführen. Der Apparat ist bereits fertig durchkonstruiert. Alles Nähere über diese Methode wird aus den bereits angekündigten Mitteilungen zu erfahren sein.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, daß seit ganz kurzer Zeit Versuche mit der Elektrolyse der Milch ausgeführt werden. Z. v. Marikovsky und E. Lindner der Chemischen und Lebensmittel-Untersuchungsanstalt Budapest haben diese Methode ausgearbeitet zur Bestimmung des Alkalitätswertes der Milch zum Nachweise einer erfolgten Neutralisation. Diese Versuche wurden von mir aufgenommen und die Elektrolyse auch in anderer Richtung studiert; ein einwandfreies Urteil kann noch nicht abgegeben werden. Es scheint aber, daß diese Methode nicht nur zum Nachweis eines Sodazusatzes zur Milch verwertbar ist, sondern auch betreffs der Wässerung von Mischmilch wertvolle Aufschlüsse geben wird.

Nun noch kurz einige Worte über die Ausführung einer solchen Elektrolyse. Die Anode ist ein Platinstreifen, die Kathode eine Quecksilberelektrode. Als Diaphragma dient ein gehärtetes Filter Schleicher und Schüll 575. Über dem Quecksilber befinden sich 10 ccm $n/_{10}$-Schwefelsäure. Nach Einschaltung des Stromes beginnt eine lebhafte Gasentwicklung, die nach etwa 40 Minuten aufhört. Damit ist die Elektrolyse beendet. Die Schwefelsäure wird zurücktitriert und daraus folgt der Alkalitätswert. [A. 227.]

Bemerkungen zur Mitteilung: Tetrafeuerlöscher und Phosgenbildung von Dr. J. Voigt, Bitterfeld.

Von Prof. Dr. med. et phil. Erhard Glaser.

Chemisches Laboratorium des pharmakognostischen Instituts der Universität Wien.

In dieser Zeitschrift, 41, 263 [1928], veröffentlichte ich mit Dr. S. Frisch einen Artikel: „Zum Phosgennachweis in chemischen Feuerlöschern." Seite 501 nahm J. Voigt unter obigem Titel zu unseren Ausführungen Stellung. Besondere Umstände brachten es mit sich, daß mir die Stellungnahme Voigts erst jetzt zu Händen kam, womit meine etwas verspätete Entgegnung wohl genügende Erklärung findet.

Der von mir verfaßte Artikel befaßt sich in seiner Einleitung kurz referierend mit den herrschenden Ansichten über chemische Feuerlöscher, die speziell durch Tetrachlorkohlenstoff getätigt werden, wie sie sich aus den bisher vorliegenden Literaturangaben ergeben, enthält Günstiges wie Ungünstiges und ist niemand zu Freude und niemand zu Leide geschrieben. Aus der Abhandlung geht eindeutig hervor, daß dem Tetrachlorkohlenstoff bei guter Löschwirkung technische Mängel insofern anhaften, als durch das Metallösungsvermögen dieser Verbindung im entscheidenden Augenblick unter Umständen die Betriebsfähigkeit in Frage gestellt sein kann. Überdies wurde aus der Literatur festgestellt, daß Tetrachlorkohlenstoff, der ja an und für sich nicht ungiftig ist, bei seiner Verwendung zu Feuerlöschzwecken das sehr giftige Phosgen zu bilden vermag und dazu auch schon Veranlassung gegeben hat. Der Gegenstand wurde, wie es ja selbstverständlich ist, vollkommen objektiv und in keiner Weise tendenziös behandelt.

Wenn Voigt zu den bisher erschienenen Arbeiten, wozu reichlich Zeit war, Stellung genommen und neue Gesichtspunkte vorgebracht hätte, so wäre sicher in vorliegender Mitteilung davon auch Notiz genommen worden.

Es ist daher nicht nur auffallend, sondern höchst merkwürdig, wenn Dr. Voigt in seinem oben zitierten Artikel also sagt: „Auch ist es ihnen trotz aller Bemühungen nicht gelungen, auch nur ein einziges neues oder wichtiges Moment für die Beurteilung der Tetrafeuerlöscher in ihrer Bedeutung für die Praxis in die Angelegenheit hineinzubringen. Auch sie bringen wieder einzig und allein nur den — beinahe sagenhaft gewordenen — Fall im amerikanischen Unterseeboot aus dem Jahre 1919 als Beweis aus der Praxis." Aus dieser Kritik geht hervor, daß Voigt unseren Artikel aufmerksam gelesen hat. Nachdem dies nun feststeht, muß Voigt entgegengehalten werden, daß er all die Unfälle, die von Wirth, Lehmann bezüglich der Essener Feuerwehr, der Hawag in Köln, Hamburg, den Bränden in Hermsdorf u. a. mitgeteilt wurden, und die wir ausdrücklich anführten, ohne sie jedoch breitzutreten, verschweigt.

Als Wissenschaftler schrieb ich ja auch keinen Reklameartikel für das Für und Wider, ließ daher auch die Propagandaschriften konkurrierender Feuerlöschfirmen unberücksichtigt und gab lediglich die vorhandenen Quellenangaben wieder. Ich bin daher für Voigts Vorbringungen überhaupt nicht die richtige Adresse. Neues Tatsächliches gegen das oben kurz skizzierte, schwerwiegende Ergebnis der Literaturübersicht hat Voigt übrigens gar nicht vorzubringen vermocht, wie er auch durch diese Polemik keinen anderen Gesichtspunkt gebracht hat, denn die weite Verbreitung der Tetrafeuerlöscher ist ja, wie Voigt selbst zugibt, von uns hervorgehoben worden. Unser Schluß bzw. Forderung, den Tetrakohlenstoff durch eine weniger gefährliche Löschflüssigkeit zu ersetzen, hat sich zwangsläufig aus den Literaturangaben ergeben und nicht, wie Voigt „ganz unlogisch" anzunehmen beliebt, aus dem Ergebnis der von uns zur Prüfung auf pyrogenes Phosgen verfeinerten Kling-Schmutzschen Methode.

Was unsere eigentliche Arbeit anlangt, so fühlt sich Voigt, ohne irgendwelche Versuche anzustellen, berufen, dieselbe kritisch in der Weise zu zergliedern, daß er anführt, es sei außer einer nicht recht verständlichen Bemerkung auf Seite 264, links unten, letzter Absatz, von einer Modifikation der Kling-Schmutzschen Analysenmethode im ganzen Artikel keine Rede. Auch diese Behauptung ist tendenziös unrichtig! Von dem etwa 4 Spalten fassenden Artikel befassen sich nahezu zwei mit der Kling-Schmutzschen Methode zum Nachweis der pyrogenen Phosgenbildung, wie sie Biesalski angebahnt hat, und wie wir sie verbesserten. Unsere diesbezüglichen Erfahrungen mitzuteilen, war ja schließlich der eigentliche Zweck unseres Artikels. Dies kam auch für einen mit dieser Methode nicht Vertrauten in der Zusammenfassung deutlich zum Ausdruck; dort wurde nämlich an erster Stelle die Verbesserung dieser Methode durch Verlängerung der Kontaktröhre und durch Beschickung mit wasserfreiem Eisenchlorid, dem kleine Bimssteinstücke beizumischen sind, angegeben. Damit wurden eben die günstigen Versuchsbedingungen erreicht, was selbst Herr Voigt anerkennen muß. Es bleibt ja Herrn Voigt unbenommen, mit der von ihm empfohlenen Phosgenbestimmungsmethode Versuche anzustellen, um noch größere Ausbeuten zu erhalten. Vielleicht gelingt es ihm, da es bei Prüfung der in Betracht kommenden Mischflüssigkeiten nicht immer leicht ist, die Bestandteile durch fraktionierte Destillation zu trennen, den Tetrachlorkohlenstoff auf diese Weise quantitativ zu bestimmen. Was Herrn Voigt bezüglich der Kontaktsubstanzen unverständlich erscheint, darüber dürfte er sich in jedem Handbuch über Katalysatoren leicht unterrichten können.

Herr Voigt findet auch den Titel: „Phosgennachweis in chemischen Feuerlöschern" unklar. Wenn er unseren Artikel wirklich bis zu Ende gelesen hat, so findet er, daß wir fünf verschiedene, von hier aus erreichbare, unter Phantasienamen im Handel befindliche chemische Feuerlöscher untersucht haben, bei denen wir schon aus dem von uns geübten Phosgennachweis allein, noch vor der weiteren chemischen Untersuchung auf das Vorhandensein oder Fehlen und schätzungsweise auf die Menge des Tetrachlorkohlenstoffs geschlossen haben. Zu einer so irrtümlichen Auffassung wie Herr Voigt, es sei Phosgen von vornherein vorhanden, konnte wohl kein Leser sonst kommen, da bereits in der Einleitung unseres Artikels die Art des Zustandekommens der Phosgenbildung, für die meisten Leser wohl überflüssigerweise, noch besonders angeführt wurde. Übrigens dürfte man dabei richtiger von einer Oxydation des Tetrachlorkohlenstoffs, weniger entsprechend von einer Synthese des Phosgens sprechen.

Wenn Voigt unseren Artikel wirklich objektiv und nicht mit der Voreingenommenheit des scheinbar durch diese Mitteilung in seinen Interessen geschädigten Praktikers gelesen hätte, so wäre er zu den Fehlschlüssen, zur Unlogik, die er uns unterstellte und die er glaubte berichtigen zu müssen, gar nicht gekommen. Wir sagen bezüglich der Feuerlöscher Seite 265, letzter Absatz, vor der Zusammenfassung ausdrücklich: „Bei ihrer (der Feuerlöscher) Verwendung können unter Umständen sehr große Mengen von Phosgen entstehen, welche nach den eingangs erwähnten Mitteilungen (d. i. das Referat über den gegenwärtigen Stand der Ansichten bezüglich der durch Tetrachlorkohlenstoff getätigten Feuerlöscher) zu den schwersten gesundheitlichen Bedenken Anlaß geben müssen." Weiter steht klipp und klar in der Zusammenfassung: „Durch die von uns modifizierte Methode „erscheint es möglich, bei der Prüfung der verschiedenen Feuerlöschmittel an die gefährliche Phosgenbildung einen strengeren Maßstab, als es bisher der Fall war, anzulegen."

Bei einer Prüfung auf die Gefährlichkeit, die ja schließlich zu dem Zwecke geschieht, um dieselbe durch entsprechende Maßnahmen zu vermeiden, dürfen nach allgemein anerkannten und auch leicht begreiflichen Grundsätzen nicht die schlechtesten Bedingungen für das Gefahrenmoment in Betracht gezogen werden, sondern man muß darauf Rücksicht nehmen, daß bei der Anwendung für die Entstehung von giftigen Substanzen, wie hier z. B. des Phosgens, optimale Umstände vorhanden sein können.

Wir haben als wissenschaftliches Laboratorium gelegentlich des Auftretens eines Todesfalles beim Abfüllen von Löschflüssigkeiten, den ich an anderer Stelle[1]) analysiert habe, Gelegenheit gehabt, den Gefahren, die sich bei chemischen Feuerlöschern ergeben können, nachzugehen. Dabei gelang es, speziell die Methode zum Nachweis der pyrogenen Phosgenbildung zu verfeinern, was Anlaß geben soll, den aus der Phosgenbildung etwa entstehenden Gefahren besser zu begegnen. Es ist nun Sache der Praxis, die entsprechenden Nutzanwendungen zu ziehen und auf Verbesserungen hinzuarbeiten. Durch Fehlschlüsse und irreführenden Bemerkungen kann man dieses Ziel allerdings nicht erreichen. Nach den von Herrn Voigt in seinem Artikel diesbezüglich gelieferten, oben skizzierten Proben lehne ich jede weitere Aussprache mit ihm ein für allemal ab.

Zu den vorstehenden Ausführungen des Herrn Prof. Dr. Glaser bemerke ich folgendes:

Die Methode zur quantitativen Bestimmung von Phosgen nach Kling und Schmutz besteht darin, daß man das Phosgen mit Hilfe von Anilinwasser in Diphenylharnstoff überführt und dessen Menge durch Wägung ermittelt. Inwiefern diese Methode durch „die Verlängerung einer Kontaktröhre", in welcher sich Phosgen bildet, verbessert werden kann, ist nicht einzusehen.

Die Annahme, daß ich nicht bereits anderen, früheren Artikeln über den fraglichen Gegenstand entgegengetreten bin, ist unzutreffend. Man vergleiche hierzu Chem.-Ztg. **1925**, S. 937.

Im übrigen werde ich mich gern mit dem Urteil, das sich jeder Fachgenosse aus der Diskussion selbst bilden kann, zufrieden geben. Dr. J. Voigt.

„Aldehydreagens".

Ergänzung zu der Bemerkung auf Seite 48 dieser Zeitschrift.

Es fehlt folgender Hinweis: Die Tatsache, daß man durch Zusatz von Natriumsulfit die alkoholische Gärung in andere Bahnen lenken und den für gewöhnlich nicht auftretenden Acetaldehyd isolieren kann, haben auch schon K. Lüdecke und W. Connstein gefunden. Diese Erkenntnis haben sie in einem im April 1916 angemeldeten Patent, das die Gewinnung von Glycerin zum Gegenstand hat, niedergelegt. Aus Gründen der Landesverteidigung durfte diese Entdeckung erst 1919 der Öffentlichkeit übergeben werden. *C. Neuberg.*

[1]) Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 12, 470 [1928].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

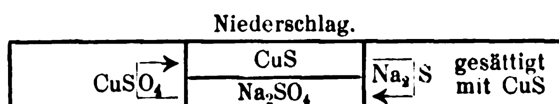
Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Berlin, 3. Dezember 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Freundlich.

Dr. K. Söllner: *„Erklärung des ‚elektrocapillaren' Becquerel-Phänomens."*

Darunter versteht man die von M. Edm. Becquerel zuerst beschriebene Erscheinung, daß sich an porösen Wänden, die zwei geeignete Lösungen (z. B. $Na_2S — CuSO_4$) voneinander trennen, auf der einen Seite Metall in kristallisierter Form abscheidet, während auf der anderen Seite Schwefel in Freiheit gesetzt wird. Ältere Erklärungsversuche sind wenig befriedigend. — Metallabscheidung findet nur statt, wenn beim Zusammentreffen der beiden Salzlösungen ein metallisch leitender Niederschlag, beispielsweise ein Schwermetallsulfid oder -selenid gebildet wird. Derartige Niederschlagsmembranen sind mehr oder weniger semipermeabel. Es entsteht also ein System der folgenden Art:



Wie man sieht, ein kurzgeschlossenes Konzentrationselement: eine Lösung von $CuSO_4$ reich an $Cu^{··}$-Ionen; eine von CuS, die $Cu^{··}$-Ionen nur in minimaler Konzentration enthält ($[Cu^{··}]$, $[S^{··}] \approx 3.10^{-42}$). Die beiden Lösungen sind miteinander einerseits durch einen metallischen Leiter, das CuS, andererseits durch einen elektrolytischen, die in den Poren des CuS befindliche Lösung von Na_2SO_4 verbunden. Falls also die Kette eine hinreichende elektromotorische Kraft liefert, um auf der einen Seite Anionen ($S^{··}$ oder $OH^{'}$), auf der anderen Kationen zu entladen, so muß ein Kreisstrom im Sinne der in die Figur eingezeichneten Zeile fließen, und die Metallabscheidung auftreten. Tatsächlich beträgt die EMK der genannten Kette etwa 1,3 Volt, während die nötige Zersetzungsspannung etwa 0,1 Volt beträgt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den anderen mit positivem Erfolg geprüften Fällen (Hg, Pb, Co, Ni, Fe). — Fehlt der metallische Mittelleiter, wie im Falle des Lösungspaares $CuSO_4 — K_4[Fe(CN)_6]$, so kommt es trotz einer hinreichenden EMK niemals zu einer Metallabscheidung. —

Dr. K. Söllner: *„Erklärung der oligodynamischen Wirkung."*

Der Botaniker Nägeli hat beobachtet, daß scheinbar die bloße Anwesenheit selbst edler Metalle in Wasser auf anwesende Mikroorganismen (Algen, Bakterien) schädigend einwirkt; er hat dies auf Grund der Annahme erklärt, daß Metall spurenweise aufgelöst und dann von den Mikroorganismen aufgenommen wird und sie so vergiftet. Ein direkter Beweis dafür ist ihm aber nicht geglückt, da es sich um Metallmengen handelt, die mit den gewöhnlichen analytischen Hilfsmitteln nicht faßbar sind. Dieser Umstand hat manche spätere Autoren veranlaßt, für die oligodynamische Wirkung keine stoffliche Ursache, sondern spezielle, sonst völlig unbekannte Kräfte anzunehmen. — Dank einem von Haber und Mitarbeitern ausgearbeiteten, dem sogen. mikrodokimastischen Verfahren ist man seit kurzem in der Lage, Silbermengen von $^1/_{1000}$ mg und weniger mit beträchtlicher Genauigkeit nachzuweisen. — Es gelang nun, zu zeigen, daß von einer Oberfläche chemisch reinen Silbers im Laufe mehrerer Tage gut nachweisbare Mengen Silber in Lösung gingen. Weiter wurde gezeigt, daß Algen in solchem Wasser in der gleichen Weise geschädigt werden, wie in einer $AgNO_3$-Lösung gleichen Gehaltes. Die Analyse der abgestorbenen Algen zeigte, daß sie die Hauptmenge des Silbers an sich gezogen haben. Daraus wird gefolgert, daß es sich bei der oligodynamischen Wirkung bloß um eine Wirkung des in Wasser gelösten und von den Mikroorganismen in nachweislichen Mengen aufgenommenen Silbers handelt. — Die vielfach beschriebene Vergiftung von Glasgefäßen durch Silbersalze wird durch eine Austauschadsorption zwischen Glas und Silberion erklärt und diese Auffassung durch Versuche bestätigt.

Elektrotechnischer Verein.

Berlin, 14. Januar 1929.

Im Rahmen der vom Elektrotechnischen Verein in Gemeinschaft mit der Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft und dem Außeninstitut der Technischen Hochschule Berlin veranstalteten Vortragsreihe über elektrische Lichttechnik sprach Prof. Dr. M. Pirani, Berlin, über: *„Wissenschaftliche Probleme der Lichterzeugung."*

Von dem Ideal, weißes Licht herzustellen, ist man technisch noch weit entfernt. Die Erreichung dieses Ideales wird dadurch erschwert, daß man nicht nur Strahlungen bekommt, die nichts beitragen zu dem Gebiet, das wir haben wollen, man hat auch noch Wärmeverluste. Die Technik benutzt die Temperaturstrahler, die eine gelbliche Farbtönung des Lichtes geben. Die Verluste liegen hauptsächlich im ultraroten Gebiet. Derjenige Temperaturstrahler wird der beste sein, den man auf die höchste Temperatur erhitzen kann, ohne daß er sich hierbei zersetzt. Er darf nicht schmelzen, sich nicht verbiegen und muß mechanisch widerstandsfähig sein. Man hat gefunden, daß das Wolframmetall am besten ist, es besitzt den höchsten Schmelzpunkt von allen Metallen, die wir kennen. Das Wolfram hat zufällig die Eigenschaft, daß es chemisch empfindlich ist, es wird von Sauerstoff leicht angegriffen und verbrannt, es muß also in eine Atmosphäre gebracht werden, in der es nicht verbrennen kann. Die zuerst hergestellten Vakuumlampen zeigten den Nachteil, daß sie allmählich schwarz wurden und an Lichtstärke abnahmen. Der Dampfdruck des Wolframs bei 2400° absolut, der Temperatur, bei der die Vakuumlampe betrieben wird, beträgt 10^{-11} Atmosphären. Dieser geringe Dampfdruck genügt aber schon, um die Lampen dahin zu bringen, daß sie in 100 Stunden um etwa 20% an Lichtstärke abnehmen, das bedeutet, daß der Dampf von Wolfram an die Wände der Lampenglocke geht. Langmuir hat einen Weg gefunden, um das Wolfram noch auf höhere Temperaturen zu bringen, indem er feststellte, daß man den Dampfdruck eines Körpers zurückdrängen kann durch Anwesenheit eines indifferenten Gases. Nach diesem Prinzip sind dann die gasgefüllten Lampen hergestellt worden. Die Technik möchte zu noch besseren Temperaturstrahlern gelangen. Man muß nach Körpern suchen, die höhere Temperaturen vertragen und weniger verdampfen. Die Wahrscheinlichkeit, derartige Körper zu finden, ist nicht sehr groß. Ein anderes Gebiet, das noch vielfältigere Probleme stellt und noch nicht ausgeschöpft ist, ist die Ausnutzung der elektrischen Entladung der Gase. Die Gase sind im normalen Zustand nicht leitend. Wenn man durch äußere Energiequellen in der Lage ist, das Gas anzuregen, dann geht eine Entladung vor sich. Man bekommt eine selbständige Entladung, wenn man im Gas Elektroden hat und an diese Spannungen anlegt. Die Stromleitung bedeutet noch nicht leuchten. Wenn die Atome angeregt werden, kommen sie in elastische Spannungen, wenn sie aus diesen zurückschnellen, geben sie Energie ab und senden elektro-magnetische Schwingungen aus, diese brauchen noch nicht Licht zu sein. Das abgespaltene Elektron dient als Stromleiter, wenn diese Elektronen zurückschwingen, geben sie Licht. Die Elektronen können mit dem Strom wandern oder sie vagabundieren. Wenn sie Atome finden, die sie ablenken, dann gehen sie an die Glaswand und diese wird heiß. Das Licht wird also dadurch erzeugt, daß sich die elastischen Spannungen ausgleichen. Eine zweite Möglichkeit, Licht zu bekommen, ist die Vereinigung von Elektron und Ion, wobei Energie frei wird, und das Wiedervereinigungsleuchten auftritt. Die Farbe des auftretenden Lichtes ist abhängig vom Elektrodenmaterial, von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode, von der Form der Gefäße, von der Gasart, von etwa vorhandenen Verunreinigungen usw.; so wird das rote Neon-Licht durch etwas Kohlensäure verfärbt, die Farbe schlägt sehr bald über Violett in Weiß um. Es gibt noch eine Kombination von Temperaturstrahlern und Gasentladung, das sind die Bogenlampen, mit welchen man hinsichtlich der Leuchtdichte große Effekte erzielen kann. Während man bei Glühlampen in der Leuchtdichte auf höchstens 30 HK/mm^2 kommt, erzielt man bei den Bogenlampen, bei denen die Anode heiß wird, 180 HK/mm^2 und wenn man die Bogenlampen noch besonders stark belastet, kann man auf 1250 HK/mm^2 kommen. Andererseits ist aber die Bogenlampe ein sehr unvollkommenes

Objekt, sie verzehrt sich, und das Bestreben geht danach, Lampen herzustellen, die wohl die großen Leuchtdichten haben, sich aber nicht verzehren. Zum Schluß verweist Vortr. noch auf Vorgänge, die lichtwirtschaftlich aber noch nicht ausgenutzt sind. So gibt die amerikanische Leuchtfliege eine Energiestrahlung ab, die bis zu 90% sichtbares Licht ist. Es wäre eine reizvolle Aufgabe, diese Leuchtfliegen zu züchten und sie dann etwa in großen Glocken als Lichtquellen zu benutzen. Man hat schon versucht, Leuchtbakterien zu züchten. Vortr. weist darauf hin, daß man noch vor 40 Jahren darüber gelacht hätte, wenn man gesagt hätte, daß man die Geißlerröhre zu Leuchtzwecken verwenden will. Die große Verwendung der Geißlerröhre in der Praxis ist nicht durch die Lichttechnik gekommen, sondern durch die Entwicklung der elektrischen Maschinen. Heute beginnt sich die Hochfrequenztechnik stark zu entwickeln. Die Übertragung von Hochfrequenzenergie in großen Mengen ist jedoch noch nicht sehr weit, vielleicht wird dies in absehbarer Zeit aber wirtschaftlich werden. Wenn man die Idee von Tesla verfolgt und die Hochfrequenzenergie zur Beleuchtung heranziehen wird, wird man neue physikalische Phänomene zu Beleuchtungszwecken haben, und man wird vielleicht damit Erfolge erzielen, über die man sich noch wundern wird.

Verein österreichischer Chemiker.

Vollversammlung am 26. Januar 1929 in Wien. Dr. A. Chwala: *„Chemie und Pflanzenschutz"* (mit besonderer Berücksichtigung der Kolloidchemie).

Vortr. hebt die wirtschaftliche Bedeutung des Pflanzenschutzes hervor. Das französische Ackerbauministerium hat 1913 berechnet, daß der jährlich durch pflanzliche und tierische Schädlinge verursachte Verlust 5 Milliarden Goldfrancs erreicht. In den Vereinigten Staaten, die den Pflanzenschutz am intensivsten betreiben, wurde 1922 durch den Baumwollkapselkäfer um nicht weniger als für 700 Millionen Dollar Baumwolle vernichtet; amtlich wird der durch Pflanzenkrankheiten (d. h. durch tierische und pflanzliche Parasiten) verursachte Schaden in den U. S. A. mit einer Billion Dollar beziffert! Es gibt Pflanzen, die heute ohne Pflanzenschutz überhaupt nicht mehr fortkommen könnten.

Das wichtigste Pflanzenschutzmittel ist Kalkarseniat; 1922 erzeugten die Vereinigten Staaten davon 12 Millionen Tonnen. Als Pflanzenschutzmittel kommen in Frage: Arsen-, Barium- und Kieselfluorwasserstoffprodukte (gegen Insekten); ferner Kupfer-, Quecksilber-, Schwefel- und organische Verbindungen. Diese Mittel werden entweder nach Aufschwemmung im Wasser verspritzt oder — z. B. in den Vereinigten Staaten beim Kampf gegen die Nonne und andere Forstschädlinge — von Aeroplanen aus zerstäubt.

Die Pflanzenschutzmittel sollen möglichst giftig sein, doch ist es wichtig, die Mittel in ihrer Giftwirkung so selektiv zu machen, daß sie z. B. wohl auf das Tier, nicht aber auf die Pflanze wirken. Man muß eine Reihe von Faktoren berücksichtigen: 1. Das Mittel muß praktisch unlöslich sein, z. B. Blei- oder Calciumarseniat, Teer, Kupferhydroxyd. Die einzelnen Staaten haben Vorschriften über den Gehalt an Löslichem erlassen; Bleiarseniat darf z. B. 0,5% Lösliches enthalten. Für diese Bestimmungen sind in den Vereinigten Staaten und in Holland — merkwürdigerweise nicht in Deutschland — Vorschriften bekanntgegeben worden, 2. Lösungsgeschwindigkeit. 3. Dispersität des Mittels; je feiner verteilt die Teilchen sind, um so größer ist die Giftigkeit — allerdings auch gegenüber der Pflanze. Der kolloide Zustand hat sich als der beste erwiesen, doch nicht jener der klassischen Kolloide — die würden auch die Pflanzen töten —, sondern die sogenannte „kolloide Trübe". Man muß also knapp vor Erreichung des Zustandes der klassischen Kolloide stehen bleiben; auf diese Weise erhält man Teilchen von 1—5 μ. 4. Emulsionsfähigkeit. 5. Benetzungsfähigkeit; es ist interessant, daß Produkte gleichprozentiger Zusammensetzung je nach Art der Fällung und der hierbei beobachteten Temperatur sich oft sehr verschieden verhalten. Man hilft sich vielfach durch Zusatz von Netzmitteln, wie wir sie aus der Färberei und Druckerei kennen. Im Zusammenhang mit der Benetzungsfähigkeit steht 6. die reine Haftfähigkeit; hydratarme Stoffe haften im allgemeinen schlecht. 7. Konstitution; Kalkarseniat — heute einfach aus überschüssigem Kalk und Arsensäure erzeugt — verhält sich sehr verschieden, je nachdem, ob es bei der Fabrikation gekocht oder nur auf 30° erwärmt wurde; obwohl man in beiden Fällen ein perzentuell ganz gleichartiges Produkt erhält, kann das eine überhaupt nicht verwendet werden, während sich das andere ausgezeichnet bewährt! Vortr. bespricht noch andere Faktoren und auch die für ihre Bestimmung bekannten Methoden; die meisten von ihnen sind ungeeignet. Chemie und im besonderen die physikalische Chemie könnten gerade in dieser Hinsicht sehr viel wertvolle Arbeit leisten.

Unter allen bekannten Pflanzenschutzmitteln entspricht die Kupferkalkbrühe — aus Kupfersulfat und Kalk hergestellt — am besten allen Anforderungen. Trotzdem sich hunderte Chemiker seit Jahrzehnten mühen, geeignete Pflanzenschutzmittel herzustellen, konnte das genannte, seit 60 Jahren bekannte Präparat bisher durch kein anderes übertroffen werden.

Im Laboratorium läßt es sich kaum entscheiden, ob ein Mittel im Freiland wirksam sein wird. Am besten gelingt der Entscheid bei den Teeremulsionen; diese sind dann am wirksamsten, wenn die Koagulation am leichtesten ausführbar ist.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Die 12. Ausstellung für chemische Industrien in New York

(Twelfth Exposition of Chemical Industries) findet vom 8. bis 11. Mai 1929 in dem dortigen Grand Central Palace statt. Die Ausstellung wird internationalen Charakter haben und sich auf das Gebiet chemischer Rohmaterialien, chemischer Maschinen und Apparate sowie chemischer Produkte erstrecken. Auf die Ausstellung deutscher Erzeugnisse wird, wie uns mitgeteilt wurde, besonderer Wert gelegt. In der Zeitschrift „Die chemische Fabrik" erschien kürzlich (Heft 5, S. 58 [1929]) ein ausführlicher Artikel über diese Ausstellung. Auskünfte erteilt die Achema-Geschäftsstelle der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., Seelze bei Hannover, die mit der Organisation der New-Yorker Ausstellung Beziehungen unterhält.

Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Die diesjährige, 34. Hauptversammlung findet vom 9. bis 12. Mai 1929 in Berlin statt.

Als Hauptthema wurde gewählt: *„Heterogene Katalyse."* Vorbereitet von Herrn M. Polanyi, Berlin. Anmeldungen zu Vorträgen werden rechtzeitig an die Geschäftsstelle erbeten. Die Vortragenden sind gehalten, spätestens sechs Wochen vor der Versammlung ein kurzes Referat ihres Vortrages einzureichen.

Zum Vortrag werden nur diejenigen Mitglieder zugelassen, die diese Bedingung erfüllt haben. Es ist wiederum beabsichtigt, diese Referate im Druck sämtlichen Teilnehmern an der Hauptversammlung vorher zuzustellen, damit dieselben über den Inhalt der einzelnen Vorträge unterrichtet sind. — Es ist erwünscht, daß auch nicht besonders aufgeforderte Herren zu dem Hauptverhandlungsthema in den anschließenden Vorträgen sprechen.

RUNDSCHAU

Ein Kursus für Lederfärberei findet vom 22. April bis 11. Mai an der Deutschen Gewerbeschule zu Freiberg i. Sa. statt. Der Kurs bietet auf modernster Grundlage theoretisch und praktisch eine vollständige Übersicht über die Färberei und Zurichtung der wichtigsten Ledersorten. Da die Anzahl der Teilnehmer beschränkt ist, empfiehlt sich möglichst baldige Anmeldung bei der Direktion der Deutschen Gerberschule, die alle nähere Auskunft erteilt. (9)

Eine Bernhard-Lepsius-Stiftung ist zu Ehren von Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. B. Lepsius, Berlin, gelegentlich seiner 75. Geburtstagsfeier errichtet worden, deren Zinsen dazu verwendet werden sollen, bedürftigen Studierenden der Chemie an deutschen Hochschulen Beihilfen zur Beschaffung wichtiger Lehrbücher zu gewähren.

Den Grundstock haben gezeichnet: Geh. Rat. Prof. Dr. Anschütz, Darmstadt; Prof. Dr. Bodenstein, Berlin; Direktor Dr. Buchner, Hannover; Direktor H. Degener, Berlin; Direktor Prof. Dr. Duden, Frankfurt a. M.; Geh. Rat Prof. Dr. Marckwald, Berlin; Dr. Plieninger, Frankfurt a. M.; Hofrat Prof. Dr. Schlenk, Berlin; Direktor Dr. Specketer, Frankfurt a. M.; Prof. Dr. Stock, Karlsruhe; Geh. Rat Prof. Dr. Thoms, Berlin; Geh. Rat Prof. Dr. Wieland, München; ferner: Verein deutscher Chemiker; Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen; I. G. Farbenindustrie A.-G.; Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands; Verlag Chemie, G. m. b. H. Es ergeht nun an alle Chemiker, insbesondere an die Bekannten und Freunde des Jubilars die Aufforderung, einmalige Beiträge zu zeichnen, um ein möglichst großes Kapital zusammenzubekommen, dessen Verwaltung von einem besonderen Kuratorium besorgt werden wird. Zeichnungen werden erbeten unter „Bernhard-Lepsius-Stiftung" an den „Verlag Chemie", G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3, Postscheckkonto: Berlin NW 7, No. 152 75; Bankkonto: Deutsche Länderbank, Berlin NW 7, Unter den Linden 78. (10)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Prof. Dr. E. Egger, Kassel, früher langjähriger Assistent Pettenkofers an der nahrungsmittelchemischen Abteilung des Hygienischen Instituts München, später Direktor des Untersuchungsamtes für die Provinz Rheinhessen, Mainz, feierte am 12. Februar sein goldenes Doktorjubiläum.

Dr. P. Brigl, o. Prof. für Agrikulturchemie, wurde als Rektor der Landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim für das Studienjahr 1929/30 wiedergewählt und bestätigt.

Geh. Rat Prof. Dr. Willstätter, München, wurde zum korrespondierenden Mitglied der Leningrader Akademie gewählt.

M. Crone, Generaldirektor der Vereinigten Elektrizitätswerke Westfalen G. m. b. H., wurde von der Technischen Hochschule Hannover die Würde eines Dr.-Ing. E. h. verliehen.

Prof. Dr. R. Zsigmondy, Göttingen, ist wegen Erreichung der Altersgrenze zum 1. März 1929 von seinen amtlichen Verpflichtungen entbunden worden.

Gestorben sind: E. R. L. Blumer, Chemische Fabrik, Zwickau, vor kurzem. — Prof. Dr. Th. Bokorny, München, am 14. Februar 1929. — Apotheker E. E. Hänsler, Seniorchef der Nährsalzfabrik Henselwerke, Cannstatt, am 5. Februar 1929. — Direktor J. Heinrich des Deutschen Allgemeinen Spritzgußwerkes „Daspi", Nürnberg. — Dr. W. Kolb, Mannheim, Chemiker und Betriebsleiter a. D., am 17. Februar. — Dr., Dr.-Ing. E. h. H. Krey, Aufsichtsratsmitglied, früheres Vorstandsmitglied der A. Riebeckschen Montanwerke A.-G., Halle/Saale, Altvorsitzender und Ehrenmitglied des Vereins deutscher Chemiker, im 78. Lebensjahre am 18. Februar 1929. — Dr. C. Laar, a. o. Prof. der Chemie an der Universität Bonn, im Alter von 76 Jahren. — Dr. H. Lewe, Geschäftsführer des Verbandes Deutscher Elektrotechnischer Porzellanfabriken, Berlin, am 14. Februar 1929. — M. Neustadt, Seniorchef der Chemischen Fabrik Kantorowicz & Co., Breslau, im Alter von 81 Jahren.

Ausland. Gestorben: Prof. Dr. W. N. Nagai, Prof. der Chemie an der kaiserlichen Universität Tokio, früher Assistent von A. W. v. Hofmann, Präsident der Japanischen pharmazeutischen Gesellschaft, im Alter von 84 Jahren am 10. Februar.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Chemiker-Kalender 1929. Begründet von R. Biedermann, fortgeführt von W. A. Roth, herausgegeben von J. Koppel. 50 Jahrgang. J. Springer, Berlin. Geb. RM. 20,—.

Dem diesjährigen Chemiker-Kalender, der als 50jähriges Geburtstagskind erscheint, gebührt entsprechend ein besonders herzlicher Glückwunsch. Äußerlich präsentiert er sich festtäglich durch sein Titelbild, eine Wiedergabe eines vortrefflichen Bildes von W. A. Roth, dem der Chemiker-Kalender so besonders viel verdankt, und ferner durch ein geschichtlich gehaltenes Vorwort des Herausgebers, das schlicht, aber eindrucksvoll über die Mission des Werkes und deren bisherige Erfüllung berichtet. Was die buchmäßige Einteilung anbetrifft, so hat man in diesem Jahre, wie im Vorjahre, den ersten Teil als Kalender besonders gebunden, aber die beiden übrigen Teile zusammen, was sich unter Verwendung von Dünndruckpapier technisch bewerkstelligen ließ. Das Papier ist gut, aber der Druck, wie vordem, notgedrungen so klein, daß vielleicht mancher Fachgenosse, wie der Referent, genötigt ist, eine besondere „Chemiker-Kalender-Brille" zu benutzen. Das Zusammenbinden von Teil 2 und 3 dürfte sehr zweckmäßig sein, weil eine Aufteilung in mehrere Bände natürlich das Nachschlagen erschwert

Das Vorwort nennt eine große Zahl von Umarbeitungen, Neubearbeitungen und Neuerungen. Sehr erfreulicher Weise erscheint der Artikel „Aufbau der Materie", der im letzten Jahre fortgefallen war, aufs neue, diesmal bearbeitet von Swinne. Freilich dürfte es fraglich sein, wieweit man hier der von seiten der theoretischen Physik einströmenden Flut sich überstürzender neuer Erkenntnisse und Formulierungen folgen soll. Kein Chemiker wird in der Lage sein, der Tagesgeschichte der Quantenmechanik mit tieferem Verständnisse zu begegnen; man wird schon froh sein, „wenn man sich wenigstens einbilden kann, man hätte etwas davon verstanden". Neu ist eine Sammlung physikalisch-chemischer Rechenformeln (Herz) und ein Abschnitt über Gesteine (Barth); der neue Abschnitt über Papier, Zellstoff und Kunstseide (Rein) entspricht sicherlich dem Bedürfnisse der Praxis, der über spezifische Reaktionen (Feigl) eilt der praktischen Verwendung wohl etwas voraus; keinesfalls kann man sich mit der in der Ztschr. Mikrochemie (N. F.) 1, 161 [1929] bei Gelegenheit der Besprechung des neuen Chemiker-Kalenders erhobenen Forderung einverstanden erklären, den Absatz über Lötrohrprobierkunst zugunsten dieser „spezifischen Reaktionen" zu kürzen. Der sorgsamen Pflege der altbekannten Hauptkapitel gebührt der besondere Dank der Allgemeinheit; hinsichtlich der Neubearbeitung der Kolloidchemie wird man vielleicht in Einzelheiten immer noch verschiedener Meinung sein können. Von allgemeinster Bedeutung für unseren Beruf ist das Kapitel: „Statistisches über Beruf und Berufsaussichten der Chemiker". Der Unterzeichnete stellt mit Freude fest, daß statt einer „Warnung vor dem Studium der Chemie" jetzt endlich der breiten Oeffentlichkeit die folgenden Tatsachen mitgeteilt werden: „In den letzten Jahren hat der Andrang zum Chemiestudium nachgelassen, an einzelnen Hochschulen so stark, daß man dort den wünschenswerten Nachwuchs an wirklich tüchtigen Chemikern zu vermissen beginnt," und fernerhin: „wird von den Hochschullehrern betont, daß für über den Durchschnitt Begabte, zu schöpferischer Arbeit befähigte Chemiker auch jetzt lebhafteste Nachfrage ist". Was eine etwaige „Eignungsprüfung für Chemiker" anbetrifft, so scheint hier das Entscheidenste die Prüfung der Bewährung im Praktikum der allerersten Semester, und die Wahrnehmung dieser Aufgabe ist wohl seit je eine der vornehmsten Pflichten der Unterrichtsleiter gewesen. *W. Biltz.* [BB. 383.]

Über den gemeinsamen Ursprung aller Atome. I. Die Bausteine. Von Richard Reinicke. Selbstverlag. München, 1928.

Der Autor beschwert sich in der Einleitung darüber, daß in der Physik die „dynamische Anschauung (über den Bau der Atome) als derartig unanfechtbare Grundlage der ganzen Weiterentwicklung gilt, daß damit nicht irgendwie zu vereinbarende andersartige Lösungsversuche der entgegenstehenden Schwierigkeiten von den zuständigen Zeitschriftenherausgebern einfach ganz systematisch abgelehnt werden". Eine Erwähnung dieser Publikation in einer chemischen Zeitschrift kann nur den Zweck haben zu betonen, daß heute auch die Chemiker einen „Lösungsversuch", wie ihn der Autor bringt, genau so ablehnen müssen, wie die Physiker. Die Zeiten für solche inhaltsarmen, rein qualitativen Überlegungen sind nun einmal vorüber. Sachliche Unrichtigkeiten, wie etwa die Behauptung, daß sich „bei radioaktiven Körpern der chemische Charakter im Laufe des Zerfalls nicht oder jedenfalls nur minimal verändert", was dem Autor eine ausgezeichnete Bestätigung seiner Grundvorstellung scheint, kommen gegenüber der Zwecklosigkeit des ganzen Versuchs nicht in Betracht. *Paneth.* [BB. 333.]

„Vom Wasser“, Band II. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3. Brosch. RM. 14,—, geb. RM. 16,—.

Im Anschluß an den an die Sitzung in Kiel 1926 herausgegebenen ersten Band „Vom Wasser“ hat die sehr rührige Fachgruppe für Wasserchemie jetzt einen zweiten Band folgen lassen, der die Vorträge umfaßt, die gelegentlich der Hauptversammlung in Dresden gehalten worden sind. Wenn auch viele unserer Leser die einzelnen Vorträge gehört oder in der „Angewandten“ gelesen haben, so dürfte es sich doch für alle Chemiker, die mit Trinkwasser, Kesselspeisewasser und Abwasser zu tun haben, empfehlen, auch diese Bände anzuschaffen, denn der Text der Vorträge ist vielfach durch die Verfasser erweitert und ergänzt worden, und auch in den Diskussionsbemerkungen findet sich ein großes wertvolles Material von Erfahrungen und Anregungen niedergelegt.

Zu erwähnen wäre ferner, daß die Fachgruppe einen Ausschuß eingesetzt hat, der „Deutsche Einheitsverfahren für Wasseruntersuchung“ schaffen wird. Eine solche Normung der Untersuchungsmethoden entspricht dem Interesse aller beteiligten Kreise, weil dadurch die sonst unvermeidlichen Mißverständnisse und Streitigkeiten von vornherein ausgeschaltet werden.

Der vorliegende Band ist vorzüglich ausgestattet, und die Absicht der Fachgruppe, derartige Jahresberichte regelmäßig herauszugeben, ist sehr dankenswert. *Rassow.* [BB. 37.]

Das Anthracen und die Anthrachinone mit den zugehörigen vielkernigen Systemen. Von J. Houben. XXIII u. 890 Seiten, 17×26 cm. Georg Thieme, Leipzig. Geb. RM. 90,—.

Nach Ansicht weiter Kreise der Fachgenossen ist die organische Chemie in den letzten Jahren an das Ende einer Entwicklungsperiode gelangt. Darum erscheint es unbedingt erforderlich, daß all das Großartige, was in der Strukturchemie erreicht wurde, nicht nur in den bekannten Sammelwerken (Beilstein, Stelzner u. a.) registriert wird, sondern noch bedeutsamer ist vielleicht die Zusammenfassung aller Forschungsergebnisse eines bestimmten Zweiges in Form einer Einzeldarstellung oder eines Handbuches. Aus diesem Grunde ist es aufs wärmste zu begrüßen, daß der Verfasser sich der Mühe unterzogen hat, das „Anthrachinon“ und seine Nachbarsysteme in einem grundlegenden und ausführlichen Werke abzuhandeln. Der Verfasser glaubte sich, wie er in dem Vorwort erzählt, auf Grund eigener, allerdings lange Jahre zurückliegender praktischer Beschäftigung und auch späterer Verbundenheit mit diesem Zweige der Farbstoffchemie dazu berufen, und er hat sich in seiner Eignung zur Abfassung von Sammelwerken auch in diesem Falle aufs neue sehr bewährt. Dabei war die aufzuwendende Arbeit eine besonders schwierige und mühevolle. Denn das Hauptverdienst an der großartigen Entwicklung der Anthrachinonchemie hat die deutsche Farbstoffindustrie, deren Publikationen bestehen aber so gut wie immer nur in den häufig recht knappen Patentschriften. Deshalb war dem Verfasser seine frühere praktische Tätigkeit bei der Verwertung dieses Quellenmaterials gewiß von großem Vorteil, und er hat mit viel Geschick den Inhalt der Patentschriften aufs beste gedeutet und den darin vorliegenden Stoff so gut wie restlos und fast ohne Irrtümer erfaßt.

Aufbau und Einteilung des Buches sind vorbildlich. Besonders wertvoll wird es aber durch die fast jedem Kapitel angefügten tabellarischen Übersichten mit Literaturhinweis und durch das ausführliche Sachregister am Schluß des Buches. Darin prägt sich zugleich auch der anerkennenswerte Unterschied aus gegenüber dem einzigen überhaupt zum Vergleich heranzuziehenden vorangegangenen Buchwerke über dasselbe Gebiet, de Barry-Barnetts: Anthracene and Anthraquinone.

Selbstverständlich bringt es nun die Eigenart der hauptsächlichen Herkunft der Unterlagen eben aus den Patentschriften mit sich, daß hier und da kleine Unstimmigkeiten, besonders bei den Farbstoffbezeichnungen vorhanden sind. Denn die chemische Großindustrie hat heute weniger als je ein Interesse daran, ihre Ergebnisse der Allgemeinheit zunächst in ausführlicherer Form als in ihren Patentschriften mitzuteilen, da im letzten Dezennium eine nicht zu unterschätzende Farbstoffindustrie sich im Ausland entwickelt hat und auch auf dem Gebiet der besonders wertvollen Anthrachinonfarbstoffe als Konkurrenz auftritt. Ob die in den Privatmitteilungen von Prof. Iljinsky enthaltenen Betriebsvorschriften und -analysen in ihrer zum Teil sehr ausführlichen Form sich gut in den Rahmen eines Handbuches einfügen, sei dahingestellt. Sie hätten in einer periodischen Druckschrift auch in ihrem historischen Teile gewiß einen weiteren Leserkreis gefunden, und dort wäre auch eher der geeignete Ort gewesen, um zu der nachträglichen Beanspruchung von Prioritäten Stellung zu nehmen.

Vielleicht gibt das Erscheinen dieses ersten Handbuches der Anthrachinonchemie in deutscher Sprache nunmehr Veranlassung, daß die Studenten auf Anregung ihrer Lehrer sich mehr als bisher mit diesem Gebiete der organischen Chemie beschäftigen. Auch können Literaturpräparate aus diesem Gebiete die fortgeschrittenen Studenten besonders anregen und den großen Wert stetiger Anwendung auch physikalischer Hilfsmittel, wie des Mikroskopes, Spektroskopes u. a. m., dartun.

Die druck- und buchtechnische Ausgestaltung entspricht ganz dem inneren Werte des Buches, das den auf diesem oder verwandten Gebieten tätigen Fachgenossen ein sehr wertvolles Hilfsmittel sein wird. Es kann aber ebenso allen der reizvollen Anthrachinonchemie Fernstehenden aufs beste zur Lektüre empfohlen werden, zumal bei dem allgemeinen Interesse für die Herkunft der in unserer Zeit zu überragender Stellung sich entwickelnden Indanthrenfarbstoffe, die zum großen Teil Derivate des Anthrachinons und der vielkernigen Systeme sind.

B. Stein. [BB. 278.]

Seifen-Industrie-Kalender 1929 von Dr. J. Davidsohn. 36. Jahrgang. Leipzig. Eisenschmidt & Schulze.

Dieser bekannte Kalender erscheint in der bewährten Form eines Taschenbuches für den täglichen Gebrauch und eines (besonderen) 2. Teiles, der vorwiegend wirtschaftlichen Inhalt hat. Neu aufgenommen wurden folgende Aufsätze: Davidsohn, Patentübersicht für 1928, Stadlinger, Tagesfragen über Glycerin, Davidsohn, Fortschrittsbericht aus der Seifenindustrie, Davidsohn, Das Bleichen der Öle mit Bleicherden (hierin befinden sich einige kleine Irrtümer; so ist namentlich die auf Seite 132 mitgeteilte Methode zur Bestimmung der Entfärbungskraft nicht exakt, wie schon Loeb nachgewiesen hat); schließlich gibt Rietz einen Bericht über die „Wizöff“. Ist somit der Kalender allen wesentlichen Fortschritten gerecht geworden, so möchte ich doch meine Bitte nach einer gründlichen Revision der künftigen Ausgabe wiederholen, damit einige leicht vermeidbare Schönheitsfehler des sonst so schönen und brauchbaren Büchleins verschwinden. So wären in der Atomgewichtstabelle tatsächlich die „letzten“ Angaben der Kommission mitzuteilen, nicht die von 1921 (das A.-G. von Antimon wird mit 129,2 statt richtig 121,76 genannt); der schon seit früheren Ausgaben vorhandene Druckfehler bei Arachinsäure (S. 11) sollte ausgemerzt werden; endlich erscheint die Mitteilung des Molekulargewichtes von Methylorange bis auf die zweite Stelle hinter dem Komma entbehrlich. — Ich betone, daß dies Kleinigkeiten sind im Verhältnis zu dem sonstigen praktischen und vielseitigen Inhalt des empfehlenswerten Kalenders. *H. Heller.* [BB. 24.]

Die natürlichen Harze. (Band X der „Monographien zur Fettchemie“.) Von Dr. Hans Wolff. Herausgegeben von Prof. Dr. K. H. Bauer, Leipzig. Mit 5 Abb., 4 Tafeln und 5 Tabellen. 384 Seiten Großoktav. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1928. Ganzleinen geb. RM. 28,—.

Seit dem Erscheinen der 2. Auflage des Standardwerkes von Tschirch über die „Harze und Harzbehälter“ im Jahre 1906 hat das allgemeine Interesse für die natürlichen Harze zahlreiche neue Forschungen veranlaßt, über deren Ergebnisse eine zusammenfassende Darstellung bislang fehlte. Es ist deshalb ein großes Verdienst des als Kenners des Gebietes bekannten Autors, das vorliegende Buch geschaffen zu haben, welches den ungefähren Stand der Harzerforschung darzustellen versucht. Die Natur des Gegenstandes bringt es mit sich, daß wirklich abschließende Ergebnisse auch jetzt noch fehlen. Desto mehr ist es zu begrüßen, nunmehr leichter erkennen zu können, wo die weitere Arbeit in erster Linie einzusetzen hat.

Soweit es sich um spezielle Mitteilungen über die einzelnen Harze handelt, was den Hauptteil des Werkes ausmacht, ist die Stoffgliederung nach botanischen Gesichtspunkten erfolgt.

Dies kann zunächst überraschen, da an sich vielleicht eine Einteilung nach praktischen Grundsätzen näher gelegen hätte. Allerdings bieten ja gerade die Harze mangels der Tatsache des Fehlens engerer Beziehungen zwischen chemischem Aufbau und der typischen Beschaffenheit keine Anhaltspunkte für rationelle Anordnung. Deshalb aber muß man die Betonung der botanischen Herkunft als mindestens ebenso berechtigt anerkennen, wie jedes andere Einteilungsprinzip.

Abgesehen davon, daß die Literatur in zeitlicher Hinsicht etwas mehr hätte ausgedehnt werden müssen, ist die Darstellung des Stoffes übersichtlich und hinreichend erschöpfend. Für viele Harze kann ja auch heute kaum mehr als eine bloße Beschreibung gegeben werden; bei anderen sind daneben nur ältere und zweifellos nicht immer zutreffende Forschungsergebnisse zu referieren. Wirkliche Fortschritte sind nur bei verhältnismäßig wenig Harzen zu konstatieren. Diese Sonderfälle haben eine entsprechende Berücksichtigung gefunden.

Ob das Werk allerdings, wie der Autor im Vorwort meint, gerade auch als Laboratoriumsbuch für die Zwecke der Harzuntersuchung geeignet sein mag, erscheint fraglich. Denn für diesen Zweck hätten doch wohl die speziell analytischen Angaben noch straffer zusammengefaßt werden müssen. Manchen Methoden scheint auch ein zu breiter Raum gewährt zu sein, der leicht zu einer Überschätzung der sonst nicht uninteressanten Verfahren führen kann. Dies gilt vor allem bezüglich der Capillaranalyse und der Prüfung von Harzen mit Hilfe der Analysenquarzlampe.

Im übrigen kann das Werk jedem nur empfohlen werden, der sich über Harze näher zu orientieren wünscht.

Johs. Scheiber. [BB. 300.]

Sprechsaal-Kalender für Keramik, Glas und verwandte Industrien. Herausgegeben von Dr. J. Koerner. Verlag des Sprechsaal Müller & Schmidt, Coburg 1929. RM. 2,50, Ausl. RM. 3,—.

Wie seit vielen Jahren ist wieder der in den Kreisen der Keramiker und Glastechniker beliebte Sprechsaal-Kalender, herausgegeben vom Hauptschriftleiter des Sprechsaal, erschienen. Er weist die bewährte Anordnung und Bearbeitung auf. An das Kalendarium reiht sich ein nach Stichworten alphabetisch geordnetes Nachschlagebüchlein, das eine große Anzahl wichtiger Daten, von Auszügen aus grundlegenden Experimentaluntersuchungen, sowie von bewährten Vorschriften und Regeln für die behandelten Sondergebiete enthält. Dieser Jahrgang wird dem Sprechsaal-Kalender zu den vielen alten, neue Freunde erwerben. *G. Keppeler.* [BB. 369.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Weltkraft-Teilkonferenz Barcelona.

Das Londoner Zentralbüro der Weltkraftkonferenz gibt bekannt, daß die Konferenz vom 15. bis 23. Mai 1929 zugleich mit der Weltausstellung in Barcelona stattfindet. Im Anschluß daran finden am 4. oder 5. Juni Besichtigungen und Exkursionen statt.

Das Zentralbüro der Weltkraftkonferenz in London fragt an, welche Herren für die Teilnahme an der Konferenz aus Deutschland in Frage kommen.

Wir bitten unsere Mitglieder um Mitteilung an die Geschäftsstelle, damit wir das Entsprechende veranlassen können.

Vorstandssitzung

am 2. Dezember 1928, 10 Uhr,

in der Geschäftsstelle, Berlin, Potsdamer Straße 103 a.

Anwesend: vom Vorstand die Herren Stock, Vorsitzender (Teil I), Duden, Vorsitzender (Teil II), Buchner, Dressel, Fürth, Goldschmidt, Klages, Pfeiffer, Urban; von der Geschäftsführung die Herren Klages, Scharf, Rassow; von der Schriftleitung die Herren Binz, Foerst; vom Verlag Chemie Herr Degener.

I.

Der Vorsitzende begrüßt die Erschienenen, insbesondere Herrn Urban, den er zu seiner Wiederherstellung beglückwünscht. Er bedauert das Fernbleiben des Herrn Hofmann, der sich auf einer Vortragsreise in Amerika befindet. Schließlich bringt er nochmals mündlich die Wünsche des Vorstands zum 60. Geburtstage des Herrn Binz und zum 50. Geburtstage des Herrn Scharf zum Ausdruck.

Die Herren Binz und Rassow danken für die ihnen zuteil gewordenen Aufmerksamkeiten.

1. Gründung eines „Verbandes Deutscher Chemischer Vereine."

Herr Stock berichtet ausführlich über die Notwendigkeit einer solchen Zusammenschließung des Vereins deutscher Chemiker mit der Deutschen Chemischen Gesellschaft und der Bunsen-Gesellschaft zur gemeinschaftlichen Bearbeitung der die gesamte deutsche Chemie betreffenden Fragen gemäß der angeschlossenen Satzung. Sie sei — unabhängig von der Frage des etwaigen Beitritts zur Union Internationale de la Chimie pure et appliquée — so wünschenswert, daß er dringend empfehle, der Gründung zuzustimmen. Nachdem die beiden anderen Gesellschaften ihre Zustimmung erteilt haben, werde mit Annahme der Satzung durch unseren Verein die Gründung des Verbandes vollzogen sein.

Der Vorstand beschließt nach längerer Aussprache, an der die Herren Buchner, Duden, Goldschmidt, Klages und Pfeiffer teilnehmen, die Gründung des Verbandes und benennt neben dem jeweiligen Vorsitzenden Herrn Stock als Vertreter im Vorstand des Verbandes.

2. Satzungsänderung. Herr Stock teilt mit, daß Abänderungsvorschläge zu dem Satzungsentwurf lediglich von Herrn Quincke eingegangen sind. Dessen Bedenken richten sich gegen den wesentlichsten Teil der Änderung, der in der Abschaffung der Mitgliederversammlung als beschließenden Organs zu erblicken ist. Herr Dressel macht sich die Bedenken des Herrn Quincke zu eigen.

In der Aussprache, an der sich die Herren Buchner, Duden, Fürth, Pfeiffer, Rassow, Stock und Urban beteiligen, werden die geäußerten Bedenken mit dem Hinweis zerstreut, daß die Mitgliederversammlung als beratendes und beschließendes Vereinsorgan schon seit der Satzung von 1919 tatsächlich bedeutungslos geworden ist. Diese Tatsache kam auch in dem auf der letzten Hauptversammlung aus der Mitte der Versammlung gestellten Antrage auf eine entsprechende Satzungsänderung zum Ausdruck. Es kommt darauf an, die Befugnisse des Vorstandsrates, der als das Parlament des Vereins das zweckmäßigste Beratungs- und Beschließungsorgan darstellt, zu erweitern. Der Verein Deutscher Ingenieure und die Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte sind den gleichen Weg gegangen. Dem einzelnen Vereinsmitglied bleibt es weiter unbenommen, seine Wünsche über Bezirksvereine, Vorstandsrat oder auch in der Mitgliederversammlung zu äußern.

Herr Dressel zieht seine Bedenken zurück und wird auch Herrn Quincke über die einstimmige Anschauung des Vorstandes unterrichten.

Nach Besprechung einzelner Punkte des Entwurfes wird dieser in der nunmehr den Bezirksvereinen zu unterbreitenden Form angenommen.

3. Voraussichtliches Ergebnis der Jahresabrechnung. Herr Goldschmidt erläutert die dem Vorstand vorgelegten Ziffern des Voranschlages und der Schätzung des Jahresergebnisses. Er kommt zu dem Schluß, daß die Geldlage einigermaßen angespannt ist.

Der Vorstand beschließt, daß künftig jede Überschreitung auch einzelner Posten des Voranschlags dem Schatzmeister sofort mitgeteilt werden soll. Die Aufstellung des Haushaltsplanes für 1929 wird im Januar, sobald die Abschlußziffern für 1928 feststehen, vorgenommen werden. Der Vorsitzende, der Schatzmeister, Herr Degener und die Geschäftsführung werden hiermit beauftragt. Der Haushaltsplan soll dann dem Vorstand schriftlich unterbreitet werden.

4. Vereinszeitschrift. Zur engeren Verbindung zwischen den Leitungen der beiden Teile der Vereinszeitschrift wird Herr Buchner künftig sofort bei Eingang von Beiträgen deren Titel der Schriftleitung der „Angewandten" mitteilen, damit diese noch vor Druckbenachrichtigung der Verfasser Gelegenheit zur Äußerung hat.

Herr Degener beantragt, im Hinblick auf die Steigerung der Druckpreise die Bezugspreise für Vereinszeitschrift und „Chemische Industrie" wie folgt festzusetzen: „Zeitschrift für

angewandte Chemie" 38,— (bisher 36,—) M., „Die Chemische Fabrik" 28,— (bisher 25,—) M., „Die Chemische Industrie" 36,— (bisher 32,—) M. Mit der Erhöhung des Bezugspreises für die letztgenannte Zeitschrift hat sich der Verein zur Wahrung einverstanden erklärt.

Dem Antrage wird zugestimmt.

Ein dem Vorstand vorgelegter neuer Entwurf für den Kopf der „Angewandten" findet keine Billigung. Herr Degener wird beauftragt, weitere Entwürfe — unter Hinzuziehung eines hierfür berufenen Künstlers — vorzulegen. Eine Änderung soll daher frühestens am 1. Januar 1930 erfolgen.

Herr Degener berichtet über die Entwicklung des Anzeigengeschäftes, das in Anbetracht der durch das vom Reichsverband der deutschen Industrie beschlossene Propaganda-Sperrjahr und durch den Ruhrarbeitskampf hervorgerufenen Schwierigkeiten als günstig angesehen werden kann.

Der Vorstand nimmt zur Kenntnis, daß der erste Teil des Generalregisters (Namenregister) vorliegt und zum Versand kommt, während das Sachregister im März erscheinen wird.

5. Dechema. Einem Vertragsentwurf, der die Benutzung des für den Verein eingetragenen Zeichens durch die Hersteller genormter Laboratoriumsapparate regelt, wird zugestimmt.

Die Geschäftsführung wird beauftragt, über einen Antrag des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker auf Mitbenutzung des Verbandszeichens mit diesem Verbande zu verhandeln. Die Bedenken des Herrn Fürth wegen der in dem Satzungsentwurf vorgesehenen Beschränkung des Benutzungsrechtes auf Reichsdeutsche sollen hierbei berücksichtigt werden.

6. Verschiedenes.

a) Dankschreiben an Geheimrat Sommer, Gießen. Der Vorstand beschließt, Herrn Sommer in Anerkennung seiner außerordentlichen Verdienste um das Liebig-Museum eine Ehrung zuteil werden zu lassen, indem ihm ein Dankschreiben in Form einer Adresse übersandt wird.

b) Liebighaus-Gesellschaft. Der Vorstand beschließt, der Liebighaus-Gesellschaft in Darmstadt mit einem Jahresbeitrage von 300,— M. beizutreten. Vertreter ist der Vorsitzende.

Herr Rassow weist auf die von Herrn Professor Berl besorgte Ausgabe bisher unbekannter Liebig-Briefe hin, die für alle Chemiker von größtem Interesse sind.

c) Berufsbezeichnung „Chemiker". An der Aussprache beteiligen sich die Herren Buchner, Duden, Fürth, Goldschmidt, Klages, Pfeiffer, Rassow, Stock und Scharf. Wenn auch der Vorstand einen gesetzlichen Schutz der Berufsbezeichnung „Chemiker" nicht für dringend hält, wird doch, einem Antrage der Geschäftsführung entsprechend, beschlossen, die Angelegenheit den Bezirksvereinen zur Äußerung vorzulegen.

d) Der Vorstand nimmt von der „Dr. C. Duisberg-Stiftung für das Auslandsstudium deutscher Studenten" Kenntnis und ernennt den jeweiligen Vorsitzenden zum Vertreter im Kuratorium der Stiftung. Eine Mitteilung darüber soll in der Vereinszeitschrift erfolgen (vgl. S. 1327 [1928]).

e) Die Eingabe des Bundes angestellter Akademiker, betreffend Hochschulstudium, wird zur Kenntnis genommen. Falls es zur Bildung des in der Eingabe geforderten Beirates kommt, muß darin auch der Verein deutscher Chemiker vertreten sein.

Schluß des ersten Teiles der Sitzung 13.30 Uhr.

II.

Herr Duden übernimmt als stellvertretender Vorsitzender den Vorsitz mit Dank an Herrn Stock für seine kluge, überlegte, von Initiative getragene Geschäftsführung.

1. Verteilung der Vorstandsämter: Zum Vorsitzenden wird Herr Duden gewählt, zum stellvertretenden Vorsitzenden Herr Fürth. Das Schatzmeisteramt behält Herr Goldschmidt. Der Vorstand setzt sich demnach für 1929 folgendermaßen zusammen:

Vorsitzender: Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. Paul Duden, Direktor der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Höchst am Main, Frankfurt a. M., Zeppelinallee 8 (31. 12. 1930).

Stellvertreter: Dr. Arthur Fürth, Köpsen bei Weißenfels, Abteilungsdirektor der Werschen-Weißenfelser Braunkohlen A.-G., Mineralölwerke, Halle a. d. S. (31. 12. 1930).

Schatzmeister: Dr. Theo Goldschmidt, Generaldirektor der Th. Goldschmidt A.-G., Essen-Bredeney, Hohe Buchen 14 (31. 12. 1929).

Geschäftsführendes Vorstandsmitglied: Prof. Dr. August Klages, Berlin W 35, Potsdamer Str. 103a (31. 12. 1931).

Beisitzer: Dr. Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Geschäftsführer der „Ring"-Gesellschaft für chemische Unternehmungen m. b. H., Hannover-Kleefeld, Schellingstraße 1 (31. 12. 1931); Dr. Dr. med. h. c. Oskar Dressel, Chemiker der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, Köln-Mülheim, Buchheimerstr. 68 (31. 12. 1931); Prof. Dr. med. h. c. Fritz Hofmann, Breslau, Novastr. 15. (31. 12. 1930); Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. Paul Pfeiffer, Bonn a. Rh., Meckenheimer Allee 98 (31. 12. 1929); Dr. Wilhelm Urban, Chemiker der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Treptow-Berlin, röntgentechn. Abteilung, Berlin SW 61, Großbeerenstr. 63a (31. 12. 1929).

Mit der Vertretung bei anderen Organisationen werden betraut:

Siemens-Ring-Stiftung: die Herren Duden, Urban;
Verlag Chemie: die Herren Duden, Klages;
„Damnu": die Herren Klages, Pfeiffer;
„Datsch": die Herren Duden, Klages;
Deutscher Verband: Herr Klages;
Kaiser Wilhelm-Gesellschaft: Herr Duden;
Weltkraftkonferenz: Herr Klages;
Deutsches Museum: Herr Duden:
Verein Liebig-Museum: Herr Rassow.

Für den Fall der Verschmelzung des Vereins Liebig-Museum mit der Liebighaus-Gesellschaft fällt die Vertretung des Herrn Rassow im Verein Liebig-Museum fort.

2. Hauptversammlung 1929 und folgende. Herr Stock berichtet über die Vorarbeiten zur Hauptversammlung in Breslau. Das von ihm vorgetragene Programm wird gutgeheißen. Die Geschäftsführung wird beauftragt, darauf hinzuwirken, daß der Begrüßungsabend seiner eigentlichen Bestimmung, die Begrüßung und den Meinungsaustausch der Mitglieder zu erleichtern, gerecht wird. Musikalische und andere Darbietungen sind daher zu beschränken.

Auf Anregung des Herrn Dressel wird die Geschäftsführung beauftragt, mit der Luft-Hansa wegen verbilligter Beförderung der Hauptversammlungsteilnehmer[1]) nach und von Breslau zu verhandeln.

Herr Duden berichtet über seine Vorverhandlungen mit dem Magistrat der Stadt Frankfurt wegen Abhaltung der Hauptversammlung 1930 sowie Unterbringung der Achema. Herr Buchner dankt Herrn Duden im Namen der Achema für seine Bemühungen. Er wird noch im Dezember die Verhandlungen mit Frankfurt persönlich aufnehmen und Herrn Duden von dem Ergebnis Mitteilung machen.

Es liegen weiterhin Einladungen von Königsberg und Wien vor. Da die Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte im Jahre 1930 in Königsberg tagt, erscheint es wünschenswert, die Hauptversammlung dort erst für ein späteres Jahr in Aussicht zu nehmen und dementsprechend Wien für 1931 zu wählen. Eine Verständigung mit der Bunsen-Gesellschaft über Zusammenlegung der Hauptversammlungen wird vom Vorstand gutgeheißen. Dem Vorschlage des Herrn Scharf, mit der Hauptversammlung in Königsberg eine solche in Danzig in der Weise zu verbinden, daß die Versammlung hier ihren Abschluß findet, wird allseitig zugestimmt.

3. Ehrungen. Über die 1929 zu verleihenden Ehrungen wird Beschluß gefaßt.

4. Neuwahlen in den Vorstand für 1930. Der Vorstand beschließt, die Wiederwahl der Ende 1929 ausscheidenden Herren Goldschmidt, Pfeiffer und Urban in Vorschlag zu bringen.

5. Verschiedenes.

a) Herr Pfeiffer macht auf die im nächsten Jahre stattfindende Feier des 100. Geburtstages von Kekulé aufmerksam, zu der auch das Ausland eingeladen werden soll. Er wird das Weitere mit der Deutschen Chemischen Gesell-

[1]) Nach eingezogener Erkundigung leider unmöglich. — Anmerk. d. Geschäftsstelle.

schaft verabreden. Er bittet den Vorsitzenden, den Verein bei dieser Feier zu vertreten.

Herr Degener berichtet über die demnächst in Druck gehende Kekulé-Biographie. Der Vorstand ist der Ansicht, daß rein geschäftsmäßige Bedenken keinesfalls die Kürzung eines so wichtigen Werkes rechtfertigen. Angesichts des hohen Wertes müßten sich beispielsweise Mittel bei der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft flüssig machen lassen.

b) Auf Vorschlag des Herrn Urban wird beschlossen, zur Siemens-Ring-Stiftung auf die Dauer von drei Jahren einen Jahresbeitrag von 200,— M. zu leisten.

c) Herr Klages berichtet über die Weltkraftkonferenz, die 1930 in Berlin stattfinden soll. Der Vorstand behält sich endgültige Stellungnahme wegen der Beteiligung des Vereins und der hierfür aufzuwendenden Kosten vor.

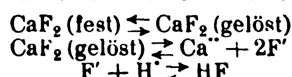
Schluß der Sitzung 15.15 Uhr.

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Österreich. Hauptversammlung am 13. Dezember 1928, Technische Hochschule Wien. Vorsitzender (in Vertretung): Prof. Dr. A. Franke. Anwesend: Die Mitglieder des Vorstandes und 64 Mitglieder und Gäste. Dozent Dr. F. Feigl: *„Reaktionshemmung und Reaktionsbeschleunigung bei analytischen Arbeitsmethoden."*

Die Reaktionsfähigkeit eines Stoffes ist durch Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage, die bei einer chemischen Umsetzung besteht, bzw. erreicht wird, charakterisierbar. Sowohl die Geschwindigkeit als auch die Konzentration eines Stoffes in der Gleichgewichtslage sind nach den dafür bestehenden mathematischen Ausdrücken bestimmt durch konstante Größen (Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante) und durch die Konzentration der an der Umsetzung beteiligten Stoffe. Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsfähigkeit einer Verbindung läßt nun eine bewußte Beeinflussung in einem analytisch auswertbaren Sinne zu. Die sogenannte „Maskierung" einer Verbindung gegenüber Reaktionen, die normalerweise verlaufen, beruht auf der Bildung von Komplexverbindungen, deren Dissoziation in bezug auf die ursprünglich vorhandene Ionenart weitgehend herabgesetzt ist. Hierfür werden eine Reihe von Versuchen vorgeführt. (Verhinderung von Reaktionen der Fe(III)-Salze, Molybdaten und der Oxalsäure.)

Als Beispiel für die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit kann ein Vergleich über das Ausmaß der Auflösung von Calciumfluorid in Säuren und in Komplexbildnern für Fluor dienen. Die Auflösung von Calciumfluorid in Säuren ist gemäß:



$$CaF_2\,(\text{fest}) \rightleftarrows CaF_2\,(\text{gelöst})$$
$$CaF_2\,(\text{gelöst}) \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + 2F'$$
$$F' + H^{\cdot} \rightleftarrows HF$$

nur sehr unbedeutend, weil die Gleichgewichtslage in bezug auf die Konzentration der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen sehr ungünstig liegt. Wird aber in eine schwach angesäuerte Aufschwemmung von Calciumfluorid in Wasser ein Komplexbildner für das Fluor-Ion eingetragen (Beryllium-, Aluminium-, Zirkonsalze oder Borax), so erfolgt bei gefälltem Calciumfluorid in gelinder Wärme quantitative Auflösung; bei natürlichem Flußspat hinterbleibt lediglich die sogenannte „Gangart". Ursache für diese Auflösung ist die Verschiebung der Gleichgewichtslage durch Bildung von Komplexen $[BeF_4]'$- $[AlF_6]'''$- $[FeF_6]'''$- $[ZrF_6]''$-Ion, bzw. komplexen Borfluor-Ion. Vortr. weist darauf hin, daß Untersuchungen im Gange sind, diesen „nassen Aufschluß" von Calciumfluorid für die Flußspatanalyse auszuwerten.

Die leichte Bildung von komplexen Zirkonflouriden gestattet unter Anwendung des von Boers und später von Pavelka beschriebenen Fluornachweises mittels einer löslichen Zirkon-Alizarinverbindung auch den schnellen Nachweis von Fluor in Gesteinen. Wird z. B. Flußspat oder eine andere Metallfluoride enthaltene Gesteinsprobe mit einer Zirkon-Alizarinlösung angetüpfelt, so färbt sich der aufgetragene rote Tropfen von Zirkon-Alizarinat honiggelb, indem $[ZrF_6]''$ und freies Alizarin entsteht.

Von einer erhöhten Reaktionsfähigkeit kann auch gesprochen werden, wenn durch den Einbau eines Reaktionsteilnehmers in einer Komplexverbindung eine normalerweise langsam verlaufende Reaktion eine Beschleunigung erfährt. Als Beispiele hierfür kann der vom Vortr. schon früher beschriebene Phosphorsäurenachweis dienen, der auf der Umsetzung der im $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ komplex gebundenen MoO_3-Moleküle mit Benzidin beruht. Dieser Nachweis sowie der vom Vortr. empfohlene Sulfidnachweis, durch die von Sulfiden induzierte Reaktion zwischen Jod und Natriumazid, stellen Katalysenreaktionen dar, die insbesondere für mikrochemische Nachweise von Bedeutung sind, was auch durch die von Hahn und Leimbach aufgefundene Katalyse der Umsetzung zwischen Fe(III)-Salzen und Natriumthiosulfat demonstriert werden kann. Es wird gezeigt, daß auch Rhodanide die Jodazidreaktion auszulösen vermögen und dieser Umstand sich zum Nachweis von Spuren Rhodaniden neben Jodiden verwerten läßt, wenn Sulfide abwesend oder entfernt worden sind.

Vortr. weist schließlich auf die eigenartige OH'-Ionenempfindlichkeit der von Hoffmann und Wagner aufgefundenen Komplexverbindungen $HgCy_2,AgNO_3,2H_2O$ hin; dieselbe läßt sich zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Silbermengen neben Blei und Thallium verwenden, sowie zur Titerstellung von Laugen durch Silbernitratlösung und umgekehrt. —

Geschäftliches: 1. Jahresbericht. 2. Satzungsänderung: Die vom Vorstand vorgeschlagene Satzungsänderung des § 6 der Statuten des Bezirksvereins wurde einstimmig angenommen. 3. Vorstandswahl für 1929.

Nachsitzung im „Braunen Hirschen" mit 8 Teilnehmern.

Bezirksverein Frankfurt am Main. Sitzung am 20. Dezember 1928 im Chemischen Institut der Universität. Vorsitzender: Prof. Dr. F. Mayer. 1. Geschäftliche Sitzung: a) Jahres- und Kassenbericht; b) Vorstandsergänzungswahl. 2. Vortrag Dr. Otto Ambros, Ludwigshafen-Oppau: *„Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Enzymchemie."*

An dem Beispiel der Chlorophyllase und ihrer Rolle bei der Bildung der Borodinschen Kristalle im alkoholischen Blattextrakt führte Vortr. in die Enzymchemie ein und betonte dabei unter Hinweis auf entsprechende Ausführungen Willstätters[1]) die schonende Wirkungsweise der enzymatischen Reagentien. In großen Zügen wird die Definition der Enzyme als stoffliche Katalysatoren mit spezifischem Reaktionsvermögen bewiesen und anderen Anschauungen, wonach Enzyme z. B. als Kolloide von besonderer Dispersität aufgefaßt werden, gegenübergestellt. Dabei wurde speziell auch auf die präparative Arbeitsweise der Enzymchemie eingegangen und unter Erwähnung der enzymchemischen Maßeinheiten die Methoden der selektiven Adsorption für die Enzymreinigung bei Peroxydase und Invertin und die Enzymtrennung an den Gemischen von Carbohydrasen und Proteasen vorgetragen.

Weiter wurden die theoretischen Vorstellungen über den Mechanismus der Enzymreaktionen entwickelt, welche nach Art der anorganischen Katalyse unter Annahme der Bildung und des Zerfalles von labilen Zwischenverbindungen aus Enzym und Substrat vor sich geht. Die Spaltprodukte reagieren jedoch ihrerseits mit dem Enzym und konkurrieren mit dem Substrat um die aktiven Stellen des Katalysators, was Michaelis und Menten bei ihrer Ableitung der enzymatischen Reaktionskonstanten K_M berücksichtigt haben. Für das Reaktionsoptimum ist u. a. auch die elektrochemische Natur der Zwischenverbindungen bzw. ihrer Komponenten von wesentlichem Einfluß. Sie kann für einen Enzymtyp charakteristisch sein, wenn es sich um ein einheitliches Enzym handelt und der Einfluß aktivierender oder hemmender Begleiter ausgeschlossen ist. An dem System tierischer und pflanzlicher Proteasen wurden die Ergebnisse der letzten Jahre behandelt und in diesem Zusammenhang auch eine eigene mit A. Harteneck durchgeführte pflanzenphysiologische Untersuchung vorgetragen, welche Einblick in die Wirkungen der Enzyme in der Pflanze während verschiedener Entwicklungsstadien gab. Als neueste Ergebnisse der Proteasenchemie folgten die Arbeiten von E. Waldschmidt-Leitz und W. Graßmann, die an synthetischem Peptidmaterial wertvolle Beiträge über den Angriffsmechanismus von Proteasen ergaben. Zum Schluß wurde wegen ihrer methodischen Eigenart der Forschungen von O. Warburg gedacht, welche vor kurzem zur bekannten Aufklärung des Atmungsfermentes führten.

Nachsitzung im Restaurant des Hauptbahnhofes.

[1]) R. Willstätter, Untersuchungen über Enzyme (Springer 1928) Vorwort Seite VII.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

		Inland	Ausland
1)	Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2)	Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ 38.—	„ 46.—
3)	Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ 28.—	„ 35.—
4)	„Die Chemische Industrie" allein	„ 36.—	„ 43.—
5)	Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ 66.—	„ 80.—
6)	alle drei Zeitschriften zusammen	„ 84.—	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — BEILAGEN nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.

Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin Mitte.

NR. 9 | 2. MÄRZ 1929 * SEITE 213—240 | 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

schaft verabreden. Er bittet den Vorsitzenden, den Verein bei dieser Feier zu vertreten.

Herr Degener berichtet über die demnächst in Druck gehende Kekulé-Biographie. Der Vorstand ist der Ansicht, daß rein geschäftsmäßige Bedenken keinesfalls die Kürzung eines so wichtigen Werkes rechtfertigen. Angesichts des hohen Wertes müßten sich beispielsweise Mittel bei der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft flüssig machen lassen.

b) Auf Vorschlag des Herrn Urban wird beschlossen, zur Siemens-Ring-Stiftung auf die Dauer von drei Jahren einen Jahresbeitrag von 200,— M. zu leisten.

c) Herr Klages berichtet über die Weltkraftkonferenz, die 1930 in Berlin stattfinden soll. Der Vorstand behält sich endgültige Stellungnahme wegen der Beteiligung des Vereins und der hierfür aufzuwendenden Kosten vor.

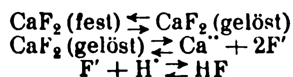
Schluß der Sitzung 15.15 Uhr.

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Österreich. Hauptversammlung am 13. Dezember 1928, Technische Hochschule Wien. Vorsitzender (in Vertretung): Prof. Dr. A. Franke. Anwesend: Die Mitglieder des Vorstandes und 64 Mitglieder und Gäste. Dozent Dr. F. Feigl: *„Reaktionshemmung und Reaktionsbeschleunigung bei analytischen Arbeitsmethoden.“*

Die Reaktionsfähigkeit eines Stoffes ist durch Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage, die bei einer chemischen Umsetzung besteht, bzw. erreicht wird, charakterisierbar. Sowohl die Geschwindigkeit als auch die Konzentration eines Stoffes in der Gleichgewichtslage sind nach den dafür bestehenden mathematischen Ausdrücken bestimmt durch konstante Größen (Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante) und durch die Konzentration der an der Umsetzung beteiligten Stoffe. Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsfähigkeit einer Verbindung läßt nun eine bewußte Beeinflussung in einem analytisch auswertbaren Sinne zu. Die sogenannte „Maskierung“ einer Verbindung gegenüber Reaktionen, die normalerweise verlaufen, beruht auf der Bildung von Komplexverbindungen, deren Dissoziation in bezug auf die ursprünglich vorhandene Ionenart weitgehend herabgesetzt ist. Hierfür werden eine Reihe von Versuchen vorgeführt. (Verhinderung von Reaktionen der Fe(III)-Salze, Molybdaten und der Oxalsäure.)

Als Beispiel für die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit kann ein Vergleich über das Ausmaß der Auflösung von Calciumfluorid in Säuren und in Komplexbildnern für Fluor dienen. Die Auflösung von Calciumfluorid in Säuren ist gemäß:



$$CaF_2\,(\text{fest}) \rightleftarrows CaF_2\,(\text{gelöst})$$
$$CaF_2\,(\text{gelöst}) \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + 2F'$$
$$F' + H^{\cdot} \rightleftarrows HF$$

nur sehr unbedeutend, weil die Gleichgewichtslage in bezug auf die Konzentration der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen sehr ungünstig liegt. Wird aber in eine schwach angesäuerte Aufschwemmung von Calciumfluorid in Wasser ein Komplexbildner für das Fluor-Ion eingetragen (Beryllium-, Aluminium-, Zirkonsalze oder Borax), so erfolgt bei gefälltem Calciumfluorid in gelinder Wärme quantitative Auflösung; bei natürlichem Flußspat hinterbleibt lediglich die sogenannte „Gangart“. Ursache für diese Auflösung ist die Verschiebung der Gleichgewichtslage durch Bildung von Komplexen $[BeF_4]'$- $[AlF_6]'''$- $[FeF_6]'''$- $[ZrF_6]''$-Ion, bzw. komplexen Borfluor-Ion. Vortr. weist darauf hin, daß Untersuchungen im Gange sind, diesen „nassen Aufschluß“ von Calciumfluorid für die Flußspatanalyse auszuwerten.

Die leichte Bildung von komplexen Zirkonflouriden gestattet unter Anwendung des von Boers und später von Pavelka beschriebenen Fluornachweises mittels einer löslichen Zirkon-Alizarinverbindung auch den schnellen Nachweis von Fluor in Gesteinen. Wird z. B. Flußspat oder eine andere Metallfluoride enthaltene Gesteinsprobe mit einer Zirkon-Alizarinlösung angetüpfelt, so färbt sich der aufgetragene rote Tropfen von Zirkon-Alizarinat honiggelb, indem $[ZrF_6]''$ und freies Alizarin entsteht.

Von einer erhöhten Reaktionsfähigkeit kann auch gesprochen werden, wenn durch den Einbau eines Reaktionsteilnehmers in einer Komplexverbindung eine normalerweise langsam verlaufende Reaktion eine Beschleunigung erfährt. Als Beispiele hierfür kann der vom Vortr. schon früher beschriebene Phosphorsäurenachweis dienen, der auf der Umsetzung der im $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ komplex gebundenen MoO_3-Moleküle mit Benzidin beruht. Dieser Nachweis sowie der vom Vortr. empfohlene Sulfidnachweis, durch die von Sulfiden induzierte Reaktion zwischen Jod und Natriumazid, stellen Katalysenreaktionen dar, die insbesondere für mikrochemische Nachweise von Bedeutung sind, was auch durch die von Hahn und Leimbach aufgefundene Katalyse der Umsetzung zwischen Fe(III)-Salzen und Natriumthiosulfat demonstriert werden kann. Es wird gezeigt, daß auch Rhodanide die Jodazidreaktion auszulösen vermögen und dieser Umstand sich zum Nachweis von Spuren Rhodaniden neben Jodiden verwerten läßt, wenn Sulfide abwesend oder entfernt worden sind.

Vortr. weist schließlich auf die eigenartige OH'-Ionenempfindlichkeit der von Hoffmann und Wagner aufgefundenen Komplexverbindungen $HgCy_2, AgNO_3, 2H_2O$ hin; dieselbe läßt sich zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Silbermengen neben Blei und Thallium verwenden, sowie zur Titerstellung von Laugen durch Silbernitratlösung und umgekehrt. —

Geschäftliches: 1. Jahresbericht. 2. Satzungsänderung: Die vom Vorstand vorgeschlagene Satzungsänderung des § 6 der Statuten des Bezirksvereins wurde einstimmig angenommen. 3. Vorstandswahl für 1929.

Nachsitzung im „Braunen Hirschen“ mit 8 Teilnehmern.

Bezirksverein Frankfurt am Main. Sitzung am 20. Dezember 1928 im Chemischen Institut der Universität. Vorsitzender: Prof. Dr. F. Mayer. 1. Geschäftliche Sitzung: a) Jahres- und Kassenbericht; b) Vorstandsergänzungswahl. 2. Vortrag Dr. Otto Ambros, Ludwigshafen-Oppau: *„Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Enzymchemie.“*

An dem Beispiel der Chlorophyllase und ihrer Rolle bei der Bildung der Borodinschen Kristalle im alkoholischen Blattextrakt führte Vortr. in die Enzymchemie ein und betonte dabei unter Hinweis auf entsprechende Ausführungen Willstätters[1]) die schonende Wirkungsweise der enzymatischen Reagentien. In großen Zügen wird die Definition der Enzyme als stoffliche Katalysatoren mit spezifischem Reaktionsvermögen bewiesen und anderen Anschauungen, wonach Enzyme z. B. als Kolloide von besonderer Dispersität aufgefaßt werden, gegenübergestellt. Dabei wurde speziell auch auf die präparative Arbeitsweise der Enzymchemie eingegangen und unter Erwähnung der enzymchemischen Maßeinheiten die Methoden der selektiven Adsorption für die Enzymreinigung bei Peroxydase und Invertin und die Enzymtrennung an den Gemischen von Carbohydrasen und Proteasen vorgetragen.

Weiter wurden die theoretischen Vorstellungen über den Mechanismus der Enzymreaktionen entwickelt, welche nach Art der anorganischen Katalyse unter Annahme der Bildung und des Zerfalles von labilen Zwischenverbindungen aus Enzym und Substrat vor sich geht. Die Spaltprodukte reagieren jedoch ihrerseits mit dem Enzym und konkurrieren mit dem Substrat um die aktiven Stellen des Katalysators, was Michaelis und Menten bei ihrer Ableitung der enzymatischen Reaktionskonstanten K_M berücksichtigt haben. Für das Reaktionsoptimum ist u. a. auch die elektrochemische Natur der Zwischenverbindungen bzw. ihrer Komponenten von wesentlichem Einfluß. Sie kann für einen Enzymtyp charakteristisch sein, wenn es sich um ein einheitliches Enzym handelt und der Einfluß aktivierender oder hemmender Begleiter ausgeschlossen ist. An dem System tierischer und pflanzlicher Proteasen wurden die Ergebnisse der letzten Jahre behandelt und in diesem Zusammenhang auch eine eigene mit A. Harteneck durchgeführte pflanzenphysiologische Untersuchung vorgetragen, welche Einblick in die Wirkungen der Enzyme in der Pflanze während verschiedener Entwicklungsstadien gab. Als neueste Ergebnisse der Proteasenchemie folgten die Arbeiten von E. Waldschmidt-Leitz und W. Graßmann, die an synthetischem Peptidmaterial wertvolle Beiträge über den Angriffsmechanismus von Proteasen ergaben. Zum Schluß wurde wegen ihrer methodischen Eigenart der Forschungen von O. Warburg gedacht, welche vor kurzem zur bekannten Aufklärung des Atmungsfermentes führten.

Nachsitzung im Restaurant des Hauptbahnhofes.

[1]) R. Willstätter, Untersuchungen über Enzyme (Springer 1928) Vorwort Seite VII.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland	RM. 57.—,	Ausland	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„	„ 38.—,	„	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„	„ 28.—,	„	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„	„ 36.—,	„	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„	„ 66.—,	„	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„	„ 84.—,	„	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin Mitte.

NR. 9 — **2. MÄRZ 1929 * SEITE 213—240** — **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 213—240 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 2. März 1929, Nr. 9

Am 18. Februar verschied im hohen Alter von fast 78 Jahren

Herr Dr. phil. Dr. Ing. E. h.

HERMANN KREY

langjähriges Vorstandsmitglied und Mitglied des Aufsichtsrates der
A. Riebeck'schen Montan-Werke Akt. Ges., Halle a. d. S.

Ein Chemiker der älteren Generation ist wiederum von uns gegangen, ein Mann großen Formates, der mit wissenschaftlichem Geiste die nach Rezepten empirisch arbeitende Braunkohlen-Teerindustrie erfüllte und sie durch seine Führereigenschaften und sein Organisationstalent einer machtvollen Entwicklung entgegenführte. Am 70. Geburtstage *Kreys* sind seine Verdienste um die Braunkohlenschwelerei in dieser Zeitschrift gewürdigt worden. Die Trauerkundgebungen am Schluß dieses Heftes legen Zeugnis ab von den Empfindungen, die der Tod dieses vortrefflichen, ritterlichen Mannes hervorgerufen hat. Mit uns betrauern zahlreiche Fachgenossen, nicht zuletzt die Männer, die aus der Schule *Hermann Kreys* hervorgegangen sind, diesen Verlust.

Unauslöschliche Dankbarkeit wird der Verein deutscher Chemiker seinem Ehrenmitgliede *Hermann Krey* bewahren. Er war es, der 1891 den damals erst drei Jahre bestehenden und nur 600 Mitglieder zählenden Verein organisierte, die Geschäftsstelle und Schriftleitung des Vereins nach Leipzig verlegte und als Vorsitzender den Aufbau des Vereins in hervorragender Weise förderte. 1902 bis 1910 berief ihn das Vertrauen der Mitglieder erneut in den Vorstand, von 1913 bis 1915 übernahm er, als Nachfolger *C. Duisbergs*, noch einmal den Vorsitz.

Hermann Krey hat für die Hebung des Chemikerstandes, für das innere Leben unseres Vereins, für die Vertiefung der Ausbildung der Chemiker unendlich viel getan: durch Wort und durch Beispiel. Vornehm, sachlich, in sich gefestigt, ein Freund alles Großen, — dem Kleinlichen abhold — treu und beständig, deutsch in seinen Empfindungen, ein ganzer Mann, das ist und bleibt uns *Hermann Krey*.

In tiefer Dankbarkeit werden wir seiner gedenken.

Verein deutscher Chemiker.

DER CHEMISCHE FEUERSCHUTZ

BEMERKUNGEN ZUR REICHS-UNFALLVERHÜTUNGS-WOCHE

VON DR. A. EICHENGRÜN, BERLIN

Der abnorm strenge Winter dieses Jahres hat — so widerspruchsvoll dies klingen mag — die Zahl der Brandkatastrophen in ganz ungewöhnlichem Maße erhöht. Sieht man nur die Tageszeitungen der letzten vier Wochen durch, so findet man allein fünf große Warenhausbrände, bei denen Gebäude und Waren bis auf den letzten Rest vernichtet wurden, man stellt den Verlust alter Kulturdenkmäler fest, wie der Rathäuser in Leyden und Lindau, des Schlosses in Golnitz, des historischen Gasthauses Friedrichs des Großen bei Leuthen, des Justizpalastes von Padua, weiterhin den Brand zahlreicher Hotels, Theater, Kinos, Fabriken, Krankenhäuser, Schulen, ja sogar eines ganzen Bahnhofsgebäudes in Avignon. Alles Brandkatastrophen größten Stiles, neben den üblichen Wohnhaus- und Dachstuhlbränden, deren Anzahl ebenfalls die Norm weit überschreitet.

Diese ununterbrochene Reihe von Brandkatastrophen hat die Bevölkerung stark beunruhigt und läßt die Frage auftauchen: Was wird geschehen, wenn ein Warenhaus nicht in der Nacht vom Keller bis zum Dachgeschoß in Brand gerät, sondern bei Tage, während sich darin zwanzig-, dreißig- oder gar vierzigtausend Menschen befinden, wie dies zur Weihnachtszeit in den großen Berliner Warenhäusern tatsächlich der Fall ist? Und was wird geschehen, wenn in einem Ballsaal, in welchem sich fünftausend Menschen in drangvoll fürchterlicher Enge bewegen, die Fahnen, die Girlanden und Dekorationen in Brand geraten? Wird nicht bei dem unbedeutendsten Brande die Panik unzählige Opfer fordern, wie dies noch vor wenigen Tagen bei dem an sich ganz geringfügigen Brande in der New Yorker Untergrundbahn der Fall war? Diese Frage tauchte kurz nach dem großen Berliner Warenhausbrande, der sich ja glücklicherweise in der Nacht ereignete, wiederholt in der Tagespresse auf und ist in dankenswerter Weise von den zuständigen Behörden in mehrfachen Pressekonferenzen zu beantworten gesucht worden.

Die Resultate haben die Öffentlichkeit nicht ganz befriedigt. Denn es wurde im wesentlichen nur die Frage beantwortet: Wie löscht man Feuer? nicht aber: Wie verhütet man es?

Daß ein modernes Warenhaus mit seinen Feuerlöscheinrichtungen, seiner geschulten Hausfeuerwehr und seinen Sprinkleranlagen die Lebensgefahr für die Besucher wesentlich verringert, unterliegt keinem Zweifel. Aber was geschieht, wenn, wie bei dem letzten großen Warenhausbrand, sich das Feuer mit Riesenschnelle an den das ganze Gebäude durchziehenden Stoffdekorationen fortpflanzt und alle Stockwerke gleichzeitig in Brand geraten?

Was geschieht in älteren Warenhäusern, die überhaupt keine Sprinkleranlage haben, dafür aber Holzfußböden, Holztreppen und Holzpfeiler? Was nützen Wasserschläuche und Feuerlöschapparate, wenn sie beim schnell ausbrechenden Brande nicht ohne Lebensgefahr erreicht oder in Tätigkeit gesetzt werden können? Was nutzen Trockenfeuerlöscher, Minimaxapparate, Tetrakohlenstoffspritzen, Schaumlöscher, wenn in einem Theater das Feuer an allen Galerien hochzüngelt, wenn in einem Festsaale die Deckenbespannungen Feuer fangen und brennend herabfallen? Durch Vergrößerung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen läßt sich die Brandgefahr nicht mehr wesentlich verringern. Abgesehen davon, daß in vielen Gebäuden weder die Apparate noch die Bedienungsmannschaften zur Verfügung stehen.

Bleibt also nur der Ausweg, alle leicht entzündbaren Materialien unverbrennbar zu machen, und hierdurch das Ausbrechen, resp. vor allem die Fortpflanzung eines Brandes zu verhüten. Derartige Feuerschutzmittel gibt es in großer Menge, und sie werden auch vielfach angewandt, wenn sie auch größtenteils neben ihrer feuerschützenden Wirkung erhebliche Nachteile besitzen. Unzählige chemische Präparate, insbesondere fast alle löslichen Salze, sind als Flammenschutzmittel empfohlen und ausprobiert worden. Vom Alaun, den schon die Römer in Form einer Mischung von Essig und Tonerde zum Feuersichermachen von Holz benutzten, bis zu den Wolframaten und zur Titansäure, die erst seit wenigen Jahren zugänglich ist, gibt es wohl kaum ein Metallsalz, das nicht in irgendeiner Literaturstelle oder irgendeiner Patentschrift als sicheres Mittel empfohlen worden wäre. Zum Teil mit Unrecht, zum Teil mit Recht. Mit Unrecht Verbindungen, wie beispielsweise die Borsäure und die borsauren Salze, das Ammoniumcarbonat, das Calciumchlorid, Ferrosulfat, Kaliumsulfat, Kupfersulfat, Magnesiumchlorid, Natriumcarbonat resp. -chlorid oder -sulfat, Natriumthiosulfat, oxalsaures Ammonium, Zinkacetat und viele andere. Die Wirkung dieser Salze ist eine minimale, resp. nur bei Anwendung hochkonzentrierter Lösungen überhaupt vorhanden.

Eine andere Klasse anorganischer Salze besitzt eine starke Flammenschutzwirkung, welche für viele Fälle ausreicht, jedoch nur für solche Anwendungsgebiete, bei welchen eine Dauerwirkung nicht gefordert wird. So ist z. B. das Ammoniumsulfat infolge seines niedrigen Preises ein viel benutztes Schutzmittel, zerstört aber in relativ kurzer Zeit, insbesondere in warmen Räumen, nicht nur die Färbung der Gewebe und Papiere sondern auch deren Faser, ja sogar die Holzfaser, so daß die Materialien zwar feuersicher sind, aber nach kurzer Zeit morsch und brüchig werden.

In noch stärkerem Maße ist dies der Fall beim Zinkchlorid, welches Farben und Gewebe sehr stark angreift, ebenso bei Alaun, Aluminiumsulfat, Magnesiumsulfat und ähnlichen Salzen, welche insbesondere beim Bügeln der Gewebe Säure absondern und die Gewebe zerstören. Die am meisten benutzten Flammschutzmittel dürften das Ammoniumphosphat, das Ammoniummagnesiumphosphat und das Magnesiumchlorid sein, welchen eine sehr gute Feuerschutzwirkung zukommt und welche auch die Gewebe nicht angreifen. Aber auch diese Produkte kommen für eine Dauerimprägnierung nicht in Frage, sondern sie können nur da benutzt werden, wo die Feuerschutzwirkung nur kurze Zeit anzuhalten braucht, also z. B. für Dekorationen in Festsälen, für Papierguirlanden, Lampions, Kulissen in Liebhabertheatern und vielen anderen Fällen, in welchen die imprägnierten Materialien nach kurzer Zeit entfernt werden oder außer Gebrauch kommen.

Eine Dauerwirkung ist nur bei wenigen Feuerschutzmitteln vorhanden, besonders bei den wolfram-

sauren und zinnsauren Salzen, und zwar insbesondere dem Natriumstannat, dem sogenannten Präpariersalz, und dem Natriumwoframat, welches vielfach mit dem ersteren gleichzeitig angewendet wird. Aber diese durchaus feuersichere und dauernde Imprägnierung, bei welcher das gebildete Zinnoxyd das eigentliche Schutzmittel darstellt, eignet sich nicht für allgemeine Verwendung wegen ihres Preises und der Notwendigkeit, die Imprägnierung in besonderen Apparaturen vornehmen zu müssen.

Es bleibt demnach als Dauerpräparat nur das Wasserglas, welches vielfach in Mischung mit Mineralpulvern, wie Schlämmkreide, Asbest, Gips, oder mit Mineralfarbstoffen, wie Zinkweiß, Ocker usw., in den Handel kommt, zur Erhöhung der Geschmeidigkeit mit Kochsalz oder Natronlauge oder Casein versetzt. Aber diese Wasserglaspräparate sind Anstrichfarben, welche sich naturgemäß für die Imprägnierung von biegsamen Stoffen, Geweben, Papieren nicht eignen, sondern nur eine nicht brennbare Umkleidung resp. Überkleidung von Holzwänden, Pfosten usw. darstellen. Die angetrocknete, glasige Silicatschicht leistet einem schwachen Feuer guten Widerstand. Bei einem starken Brande platzt aber naturgemäß das Holz auf und gerät dann ebenso in Brand, als sei es gar nicht behandelt worden.

Es ist selbstverständlich, daß zahlreiche dieser verschiedenartigen Feuerschutzmittel in Mischung miteinander von einzelnen Firmen in den Handel gebracht und vielfach verwendet worden sind. Auf diese Handelspräparate stützen sich auch in der Hauptsache die zum Teil sehr strengen Feuerpolizeivorschriften, nach denen wenigstens in den Theatern alle brennbaren Gegenstände, vor allem die Vorhänge und Kulissen, imprägniert sein müssen.

Warum treten dann trotz dieser Vorschriften und trotz des Vorhandenseins so vieler Feuerschutzmittel immer wieder Theaterbrände auf und haben beispielsweise in Berlin in den letzten vierzehn Tagen zwei Brände der Kulissen von Lichtspieltheatern und einer eines Liebhabertheaters stattgefunden? Auch hierüber geben die erwähnten Pressekonferenzen Aufschluß. In einer derselben hat der Leiter der Berliner Baupolizei, Herr Oberbaurat Clouth sowie der Oberbranddirektor Gempp erklärt, daß man bei ihren Behörden in der Imprägnierung das beste Vorbeugungsmittel gegen Brände erblicke, daß für die Imprägnierung auch strenge Vorschriften bestünden, daß dieselben aber nicht innegehalten würden, so daß von dreißig Berliner Theatern nur elf alle brennbaren Materialien, wie Vorhänge, Kulissen, und vor allem auch die sehr brennbaren Rundhorizonte, imprägniert hätten.

Demgemäß liegt der eine Grund für die fehlende Feuersicherheit nicht auf chemischem Gebiete, sondern auf moralischem, d. h. auf der Gleichgültigkeit gegen die Gefahr und fehlendem Verantwortlichkeitsgefühl.

In einer weiteren Pressekonferenz wurde dann der andere Grund betont, resp. eingestanden, daß die Behörden selbst zu ihren Vorschriften kein Vertrauen haben, weil sie an die Wirksamkeit der von ihnen angeordneten Imprägnierung nicht glauben, und zwar deshalb, weil dieselbe „verfliege" und durch unkontrollierbare chemische Zusammenstellungen keine Gewähr für die Unbrennbarkeit biete. Daß dieser Standpunkt an sich berechtigt sein kann, unterliegt keinem Zweifel, denn, wie vorstehend ausgeführt, haben die meisten der empfohlenen chemischen Präparate eine vollkommen ungenügende Wirkung, und die wenigen Produkte, welche tatsächlich eine gute Feuerschutzwirkung besitzen, verlieren dieselbe, weil sie, wie der Salmiak, sich mit der Zeit vollkommen verflüchtigen oder, wie das Ammoniumphosphat, aus den Geweben wieder auskristallisieren und dann bei jeder Bewegung der Kulissen, jedem Aufziehen des Vorhangs, jeder Benutzung eines Polstersitzes aus den Geweben herausstäuben, so daß nach relativ kurzer Zeit eine Feuerschutzwirkung nicht mehr vorhanden ist. Diese Tatsache hat sich vor einigen Jahren bei dem Brande der Kleinkunstbühne am Theater des Westens, welche vorschriftsmäßig, und zwar mit einem in Berliner Theatern viel benutzten Präparat imprägniert war, gezeigt. Noch einen weiteren Grund hat der betreffende Dezernent zu nennen unterlassen, nämlich denjenigen, daß selbst Gegenstände, welche nur für kurze Zeit feuersicher zu sein brauchen, wie beispielsweise Papier- und Stoffdekorationen in Sälen, in welchen nur auf kurze Zeit Festlichkeiten, Bälle, Ausstellungen stattfinden, nur ganz ungenügend imprägniert werden. Aus Sparsamkeitsgründen oder um nur formell den Vorschriften der Bau- und Feuerpolizei zu genügen, wird die Imprägnierung teils nur mit ganz niedrigprozentigen, gar nicht mehr feuerschützenden Lösungen vorgenommen, teils nur in Reichhöhe der kontrollierenden Organe, so daß gerade die in der Nähe der Beleuchtungskörper gespannten oder hängenden Gewebe überhaupt nicht imprägniert sind, teils wird die Gesamtimprägnierung so flüchtig und in solch kurzer Zeit vorgenommen, daß nur ein Bruchteil der tatsächlich notwendigen Salzmenge aufgebracht werden kann.

In dieser Hinsicht kann nur eine strenge Kontrolle und eine scharfe Überwachung der Ausführung bestehender Vorschriften Abhilfe schaffen. Dies ist Aufgabe der Polizei.

Aufgabe der Chemie ist es, für zuverlässige, dauernde, für alle Zwecke und in allen Fällen gleich wirksame Feuerschutzmittel zu sorgen.

Ein großes Berliner Abendblatt hat schon vor einigen Wochen die Frage aufgeworfen: Gibt es nicht ein chemisches Verfahren, das Brennbares unbrennbar macht, durch welches die Brandgefahr durch eine Verhinderung des Entstehens und der Fortpflanzung der Flamme zu bannen ist? Und es hat diese Frage mit Ja beantwortet unter Hinweis auf ein von mir schon im Jahre 1922 im Märkischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker demonstriertes neues Feuerschutzmittel, den Cellon-Feuerschutz.

Wenn ich an dieser Stelle, selbst auf die Gefahr hin, daß mir der Vorwurf gemacht wird, pro domo zu sprechen, auf dieses Produkt näher eingehe, so glaube ich dazu eine gewisse Berechtigung zu haben. Denn seit über zwanzig Jahren habe ich die Frage der Herabsetzung der Feuergefährlichkeit, also ein Gebiet der Unfallverhütung, das jetzige Ziel der „RUWO", zu meiner Lebensaufgabe gemacht. Ich habe im Verein deutscher Chemiker im Jahre 1907 den unbrennbaren Kinematographenfilm vorgeführt, im Jahre 1909 das unbrennbare Celluloid „Cellon" und im Jahre 1911 den nicht feuergefährlichen Flugzeuglack „Cellon-Spannlack" sowie später den unbrennbaren „Cellon-Lack" geschaffen. Bei diesen Arbeiten habe ich gelernt, daß wir in bezug auf die Aufhebung der Entflammbarkeit von brennbaren Stoffen aller Art vor

einem absoluten „Ignoramus" stehen, daß manche chemische Körper in dem einen Falle wirken, in dem anderen vollkommen versagen, daß manche Glieder einer Reihe unbrauchbar sind, andere aber ohne sichtlichen Grund eine starke Feuerschutzwirkung besitzen, daß sogar Substanzen, denen eine hervorragende Herabsetzung der Brennbarkeit zugeschrieben wird, unter gewissen Bedingungen selbst eine starke Brennbarkeit erlangen.

Es besteht ein großer Unterschied zwischen der Einwirkung einer einfachen Flamme, selbst eines Bunsenbrenners, und derjenigen einer kräftigen Flamme, z. B. einer Lötlampe oder eines richtigen starken Feuers. Darum ist es sehr leicht möglich, daß chemische Imprägnierungsmittel als feuerschützend betrachtet werden und vor allem in der Literatur als solche angegeben werden auf Grund von Kleinversuchen, während sie einem Großfeuer gar nicht standhalten. Ich habe sämtliche Feuerschutzmittel, welche in der Literatur und in Patentschriften erwähnt sind, einer vergleichenden Prüfung unterworfen und hierbei gefunden, daß wohl keines den Ansprüchen genügt, die an ein Produkt gestellt werden müssen, mit welchem Gegenstände imprägniert werden, die nicht verändert oder beschädigt werden, nicht Farbe, Glanz, Weichheit, Biegsamkeit verlieren dürfen durch eine Imprägnierung, die weder Geruch noch Ätzwirkung besitzen darf und trotzdem eine dauernde, jahrelang unveränderte Schutzwirkung gegen Feuer und gegen Glimmen besitzen muß. Insbesondere die letztere Eigenschaft ist von äußerster Wichtigkeit, da fast alle im Handel befindlichen Flammenschutzmittel das Nachglimmen nicht hindern, es im Gegenteil befördern, und da dieses Glimmen nicht nur eine Zerstörung der imprägnierten Materialien hervorruft, sondern ein Wiederaufflammen des Feuers durch die Entzündung der gebildeten Dämpfe und Gase bewirken kann.

Bei meinen Versuchen zur Auffindung eines Feuerschutzmittels von größerer Zuverlässigkeit als die bekannten wurde ich unterstützt durch die oben erwähnten Arbeiten über Cellon, d. h. über die Aufhebung der Brennbarkeit plastischer, brennbare Erweichungsmittel enthaltender Materialien. Bei diesen Arbeiten hat es sich gezeigt, daß, wenn man eine derartige plastische Schicht, beispielsweise also Acetylcellulose, welche unbrennbar oder kaum brennbar war, auf ein ebenfalls kaum brennbares Gewebe aufklebte, diese Doppelschicht — wohl infolge einer Dochtwirkung — stark brannte, und daß diese Brennbarkeit mit den bekannten Präparaten nicht oder nur mit Hilfe eines sehr großen Überschusses aufgehoben werden konnte. Auf diese an sich höchst überraschende Erscheinung gründet sich nun eine vergleichende Untersuchungsmethode, durch die ich, ebenfalls im Anschluß an Cellonversuche, auf die Verwendung bromhaltiger Substanzen geführt wurde, die bis dahin niemals, oder höchstens in nebensächlicher Weise, zur Aufhebung der Brennbarkeit benutzt worden waren. Es ergab sich, daß verschiedene B r o m d e r i v a t e, vor allem das A m m o n i u m b r o m i d, als Feuerschutzmittel allen anderen Produkten überlegen waren und beispielsweise schon in einer fünfprozentigen Lösung eine vollkommene Feuerschutzwirkung zeigten, während eine dreifach stärkere Chlorammoniumlösung bei einzelnen Materialien gar keine, bei anderen nur eine schwache, nach dem scharfen Trocknen (Bügeln) vollkommen verlorengehende Wirkung besaß. Überhaupt zeigte es sich, daß die Wirksamkeit bei den gleichen Feuerschutzmitteln und den gleichen Konzentrationen bei verschiedenartigen Materialien vollkommen verschieden ist. Der Unterschied zwischen Baumwolle und Leinen, ja sogar zwischen grauem und weißem Leinen, der Unterschied zwischen dünnem und dickem, geleimtem und ungeleimtem Papier, zwischen Jute und Rupfen, zwischen Baumwollplüschen und Teppichstoffen, zwischen Tannenholz und Buchenholz ist oft überraschend groß, und die Nichtbeachtung dieser Unterschiede kann zu erheblichen Fehlschlägen führen. Es war deshalb mein Bestreben, das in dem D. R. P. 355 107 vom 20. Juni 1922 niedergelegte Feuerschutzverfahren, welches sich im wesentlichen auf die Anwendung von Ammoniumbromid bezog, so auszubilden, daß mit einem einzigen Präparat die Feuersicherheit aller in Frage kommender Materialien, vom feinsten Schleiertüll der Bühnentänzerinnen bis zum stärksten Dachbalken, gewährleistet sei. Die Erreichung dieses Zieles ist mir einige Jahre später durch das Verfahren des D. R. P. 390 840 vom 23. Februar 1924 gelungen, nach welchem durch gleichzeitige Verwendung von Ammoniumbromid mit anderen schwerflüchtigen Ammoniumsalzen organischer oder anorganischer Säuren ein Feuerschutzmittel erhalten wurde, welches sowohl das Brennen wie das Glimmen der imprägnierten Materialien vollkommen verhindert, die Stoffe weich und geschmeidig hält, die Farben in keiner Weise beeinträchtigt, welches weder verdunstet noch ausblüht, noch ausstäubt und jahrelange, ja unbeschränkte Feuerschutzwirkung besitzt.

Die Unveränderlichkeit der Imprägnierung ist durch das Staatliche Materialprüfungsamt nachgewiesen, welches Stoffe und andere Materialien, die im Jahre 1922 im Amte imprägniert und als vollkommen unbrennbar festgestellt worden sind, im November 1928 einer Nachprüfung unterzogen und eine vollkommen unveränderte Nichtbrennbarkeit festgestellt hat. Auch im Großen Schauspielhause (Reinhardt-Bühne) lagern imprägnierte Gegenstände aus dem Jahre 1923, welche vor wenigen Tagen einer Feuerprobe unterworfen wurden und ebenfalls als noch vollkommen unbrennbar sich erwiesen haben.

Es genügt aber leider nicht, daß ein Mittel — selbst das beste Mittel — vorhanden ist, es muß a u c h g e b r a u c h t werden. Und nur, wenn das Mittel — ganz gleichgültig, ob es sich um Cellon-Feuerschutz oder ein anderes, vielleicht gleichwertiges oder vielleicht auch besseres Mittel, welches vielleicht gefunden werden wird, handelt — tatsächlich überall da angewendet wird, wo leicht brennbare Stoffe Brände herbeiführen, und wo Brände Menschenleben gefährden, kann von einer Unfallverhütung gesprochen werden.

Von diesem Ziele sind wir aber weit entfernt, obschon die A n w e n d u n g d e s F e u e r s c h u t z e s e i n e ü b e r a u s e i n f a c h e ist. Es genügt, die Salzmischung in Wasser aufzulösen, je nach der Art des zu imprägnierenden Stoffes zu einer 10-, 15- oder 20%igen Lösung. Es genügt, die Stoffe einfach zu benetzen mit Schwamm, mit Bürste, mit Gießkanne, mit Blumenspritze, mit Feuerspritze oder, wie bei großen Objekten, mit elektrisch betriebenen Kompressoren. Schwer aufsaugefähige Materialien wie Bretter, Balken, Holzstämme werden in die Imprägnierlösung hineingelegt, Papierbahnen und Gewebestreifen läßt man in derselben Weise wie durch Färbebäder durch Feuerschutzlösungen hindurchlaufen. Es genügt sogar, die Salze den Farblösungen sowie auch den Anstrichfarben den Appreturmitteln, den Klebestoffen, hinzuzusetzen, es sind also die denkbar einfachsten Vorrichtungen und Handreichungen ausreichend — und trotzdem

stößt dieses Mittel zur Unfallverhütung überall und allenthalben nur auf Widerstände. Zwar ist Cellon-Feuerschutz in zahlreichen Theatern, Kinos, Warenhäusern, staatlichen Gebäuden, Fabriken, Kabaretts, Restaurants und Ausstellungen in Gebrauch, aber fast in keinem Falle ist die Verwendung eine freiwillige gewesen, sondern fast stets eine durch die Baupolizei, die Feuerpolizei oder die Feuerwehr veranlaßte. Die Abneigung, irgend etwas für die Feuersicherheit zu tun, nimmt oft direkt groteske Formen an, und es dürfte genügen, wenn ich hier mitteile, daß wenige Tage vor dem Brande, welcher ein Berliner Warenhaus vollkommen in Asche legte, ein großer westdeutscher Warenhauskonzern mir antwortete, man wisse nicht, was man in seinem Betriebe mit Feuerschutz anfangen solle, und zwei Tage nach dem großen Warenhausbrand in Berlin erklärte ein süddeutsches Warenhaus, daß es zwar die Wirkung des Cellon-Feuerschutzes vollkommen anerkenne, aber nicht daran dächte, ihn anzuwenden, solange es nicht von den Behörden dazu gezwungen würde.

Diese Beispiele vollkommenster Gleichgültigkeit gegen Feuersgefahr, die sich auf so leichte Weise und mit ganz niedrigen Kosten verhindern oder einschränken ließe, könnten beliebig vermehrt werden. Ich möchte mich darauf beschränken, hier zu erwähnen, daß diejenige Industrie, bei welcher in Laboratorien und Betrieben durch einfaches Besprengen der Fußböden, Regale, Zwischenwände, Arbeitsgerätschaften und Dachböden und Treppen die so vielfach bestehende Feuersgefahr mit Leichtigkeit beseitigt werden könnte, nämlich die chemische Industrie, den geringsten Gebrauch von Cellon-Feuerschutz macht.

Das größte Hindernis einer weitgehenden Unfallverhütung, d. h. einer umfangreichen Imprägnierung, dürfte aber die Tatsache sein, daß viele Behörden vorwiegend aus formalen Gründen Widerstand leisten und über die Gutachten des Staatlichen Materialprüfungsamtes und anderer maßgebenden Stellen hinweggehen. Hoffentlich wird die Reichsunfallverhütungswoche auch in dieser Beziehung aufklärend wirken. [A. 32.]

Die rechtliche Bedeutung der Betriebsgefahren für die chemische Industrie.

Von Rechtsanwalt Dr. PAUL REIWALD, Berlin.

Vorgetragen in der Sitzung des Bezirksvereins Groß-Berlin und Mark des Vereins deutscher Chemiker am 18. Februar 1928.

(Eingeg. am 19. Februar 1929.)

Mit besonderer Freude bin ich der Aufforderung des Bezirksvereins Groß-Berlin und Mark des Vereins deutscher Chemiker nachgekommen, ein Thema zu behandeln, das gerade die unmittelbare Arbeit des Chemikers und der chemischen Industrie betrifft, das aber auch dem Juristen eine Fülle von Anregungen bietet. Denn sobald man über die Grenzen der eigenen, festumrissenen Wissenschaft hinausschaut und die Berührungspunkte mit anderen Gebieten sucht, ergeben sich fruchtbare Fragen, deren Beantwortung beiden Gebieten zugute kommt. Ganz besonders wird das aber der Fall sein, wenn die eine Wissenschaft sich mit der Arbeitsweise der anderen beschäftigt, wenn sich, wie hier, der Jurist fragt: unter welchen Bedingungen arbeiten der Chemiker und die chemische Industrie? Sind diese Bedingungen vielleicht so besondere, daß doch bei der Beurteilung ihrer Arbeit, soweit sich die Zivil- und Strafgerichte mit ihr zu beschäftigen haben — z. B. bei Unfällen —, besondere Maßstäbe anzulegen sind, die sich nur aus der genauen Kenntnis der eigentümlichen Bedingungen der chemischen Industrie ergeben?

Damit bin ich schon bei dem Punkt angelangt, der vielfach eine Kritik der gerichtlichen Urteile herausfordert. Der Richter kann selbstverständlich nur seine allgemeine Lebenskenntnis und Bildung haben, spezielle Fachkenntnisse nur auf vereinzelten Gebieten. Im übrigen muß er eben seinen gesunden Menschenverstand gebrauchen und versuchen, sich in ihm fernliegenden Stoff zurechtzufinden. Eine andere Möglichkeit gibt es nicht. Der „gesunde Menschenverstand“ wird aber zu einer Gefahr, wo er glaubt, von allgemeinen Gesichtspunkten aus, über die Besonderheiten eines einzelnen Gebietes hinwegsehen zu können. Diese Gefahr ist für die chemische Industrie besonders groß.

Der moderne Mensch ist gern geneigt, an die Allmacht von Wissenschaft, Technik und Organisation zu glauben. Er hat die Vorstellung, daß ihre außerordentliche Entwicklung geeignet ist, jede Gefahrenquelle bei der Arbeit auszuschalten. Der Betrieb steht nach seiner Idee völlig in der Gewalt seines Leiters, wenn nur alle Vorsichtsmaßregeln angewendet werden. Sehr deutlich veranschaulicht diese Vorstellung ein Reklamebild für ein Telephonunternehmen. Da steht ein Mann mit dem Ohr am Hörer und legte seine Hand auf fünf Fabriken, die durch den Telephonapparat verbunden sind. „So haben Sie Ihre Fabriken in der Hand“, lautet die Reklameaufschrift. Eine Reklame nur, aber eine höchst bezeichnende. So sieht auch die moderne Anschauung den Unternehmer oder den Mann, der für sich im Laboratorium arbeitet. Höchst schmeichelhaft fürwahr, aber auch höchst gefährlich. Chemiker und chemische Industrie sollten sich für eine solche Auffassung, nach der der Leiter nur auf den Knopf zu drücken braucht, damit alles funktioniert, bedanken. Denn nicht zuletzt auf dieser Vorstellung von der absoluten Herrschaft des Menschen über Elemente und Betrieb beruht die Idee, die — wenn auch unausgesprochen — so vielen Entscheidungen zugrunde liegt, daß, wo ein Unfall erfolgt ist, auch ein Verschulden vorhanden sein muß, und daß, je größer der Unfall ist, je größer auch das Verschulden sein muß. Zwar wird kein Gericht diesem Satze zustimmen. In allen Entscheidungen findet man sorgfältig begründet, worin die Schuld im einzelnen zu finden ist. Aber gleichzeitig stellen die Gerichte zum Teil derartig hohe Anforderungen an Sorgfalt und Aufmerksamkeit, daß wohl kaum jemand imstande ist, ihnen Genüge zu tun. Aus dieser Überspannung der Anforderungen spricht eben der Glaube, daß eine hochentwickelte Technik und Wissenschaft in der Lage ist, jede Gefahrenquelle bei Anwendung aller Sorgfalt zu verstopfen.

Ich gestehe offen, daß ich früher auch diese Ansicht teilte. Aus einer näheren Bekanntschaft mit den Bedingungen der chemischen Industrie und des Chemikers, der im Laboratorium arbeitet, habe ich aber die Überzeugung gewonnen, daß sie sich in keiner Weise mit den Tatsachen deckt. Ich glaube vielmehr, daß mit der Entwicklung von Wissenschaft und Technik, mit der immer größer werdenden Komplikation, mit den An-

forderungen, die sie an Nerven und geistige Beweglichkeit stellen, auch die Gefahren wachsen. Als wir noch keine Automobile hatten, sondern Pferdedroschken, gab es bedeutend weniger Unfälle, aber wir kamen nicht so schnell vorwärts. Auch im Automobilverkehr wird der Begriff der Betriebsgefahr viel zu wenig in die Urteile einkalkuliert. Für den Chemiker und die chemische Industrie läßt sich in der überwiegenden Mehrzahl ein bestimmter Prozentsatz Betriebsgefahr überhaupt nicht ausschalten. Der Chemiker leistet, in bezug auf Sicherheit, gemessen an anderen Berufen und gemessen an den Gefahrenquellen, die ihn umdrohen, mehr als der Durchschnitt in anderen Berufsklassen, im Vergleich mit den übrigen Industrien sind Unfälle in der chemischen Industrie sogar geringer. Aber es gibt auch hier Gefahrenquellen, gegen die auch er machtlos ist, wie es denn nirgends eine hundertprozentige Sicherheit gibt. Zum mindesten scheint mir häufig die Schuldfeststellung getragen zu sein von dem Gedanken, daß eben eine Schuld vorhanden sein muß. Ein Urteil des Reichsgerichts ist hierfür außerordentlich bezeichnend.

In einer großen chemischen Fabrik explodierte eine Wasserstoffflasche Nr. 12 527, wobei ein Arbeiter der Fabrik getötet und auch sonst erheblicher Sachschaden angerichtet wurde. Der Fabrik sollte verdichteter Wasserstoff geliefert werden. Die Wasserflasche Nr. 12 527 enthielt aber Wasserstoff mit einer starken Beimischung von Sauerstoff. Dieses Knallgas hat sich bei Öffnung der Flasche entzündet und so die Explosion hervorgerufen. Die Flasche selbst hatte die Lieferantin wieder in einer anderen Fabrik zugleich mit drei weiteren Flaschen mit Wasserstoff füllen lassen. Es wurde festgestellt, daß bei der Füllung der Flaschen die eine Flasche, Nr. 19 321, als die Füllung begann, noch 120 Atm. Gas enthielt. Dieses Gas ist beim Füllen in die an den Füllstand mit angeschlossenen Flaschen gedrungen. Wie der Sauerstoff in die Flasche Nr. 19 321 gelangen konnte, konnte nicht aufgeklärt werden. Es ist offenbar, daß, soweit ein Verschulden in Frage kommt, es sich nur beziehen kann auf die Flasche Nr. 19 321. Das Gericht stellt nur fest, daß bei allen Eventualitäten, die überhaupt in Frage kommen, ein Verschulden vorgelegen haben muß, ohne doch naturgemäß in der Lage zu sein, eben weil es sich um Eventualitäten handelt, die Einzelheiten genügend aufzuklären. Gerade eine solche Feststellung scheint mir überaus bedenklich.

Die Betriebsgefahr liegt aber nicht etwa allein in dem Charakter der chemischen Stoffe begründet, sondern in den großen Schwierigkeiten, die Organisation so durchzuführen, daß der Wille des Unternehmers sie restlos beherrscht. An sich klingt es ja sehr einleuchtend, daß der Unternehmer sich im Betriebe um alles zu kümmern hat und für alles verantwortlich ist. An wen sollte man sich sonst halten? Nur die Verantwortlichkeit scheint den nötigen Druck auszuüben. Sobald man sich aber vergegenwärtigt, wie die modernen Konzerne organisiert sind, sobald man sich insbesondere vor Augen hält, daß eine weitgehende Arbeitsteilung stattfinden muß, so muß man sich sagen, daß es einfach unmöglich ist, die Verantwortlichkeit in dieser Weise durchzuführen.

Sehr klar und deutlich hat das Reichsgericht in einer Entscheidung bei Warneyer, 1918, Nr. 174, diesen Gesichtspunkt dargestellt. „Die Abwartung und Beaufsichtigung der im Betriebe eines gewerblichen Unternehmers aufgestellten Maschinen muß regelmäßig sachverständigen Technikern überlassen werden. Die Kenntnis der einzelnen Teile und Funktionen einer Maschine setzt technisches Wissen und technische Erfahrungen voraus, die dem Unternehmer oder den Vertretern einer Unternehmer-Gesellschaft nicht regelmäßig eigen, und wofür sie technisch geschulte Fachleute einstellen. Ihr Verschulden kann nur darin bestehen, daß sie bei der Auswahl der technischen Angestellten die im Verkehr erforderliche Sorgfalt vermissen lassen oder die gebotene allgemeine Aufsicht über diese vernachlässigen."

Dies ist meines Erachtens auch der einzig mögliche Standpunkt, den man hinsichtlich der Verantwortlichkeit des Unternehmers einnehmen kann. Von ganz besonderer Bedeutung ist dieser Gesichtspunkt deshalb, weil außerordentlich häufig die Angestellten selbst ganz bestimmten Weisungen zuwiderhandeln und dadurch das Unglück veranlassen. Die Gerichte begnügen sich hier nicht damit, deutliche Anweisungen und deutliche Verbote zu fordern, sondern sie verlangen wieder eine Überwachung dieser Verbote, die sich zum Teil außerordentlich schwierig gestaltet.

In einer großen deutschen Sprengstoffirma ließ der Betriebsassistent unter seiner Leitung einen mittleren Wurfminenzünder zerlegen. Als er plötzlich aus der Werkstatt abgerufen wurde, gab er dem Vorarbeiter, mit dem er gemeinschaftlich die Zerlegung vornahm, den ausdrücklichen Auftrag, während seiner Abwesenheit die Arbeit einzustellen. Entgegen dieser Weisung versuchte der Vorarbeiter den Zünder weiter zu zerlegen. Hierbei explodierte der Zünder und verletzte den Vorarbeiter und einen anderen anwesenden Arbeiter tödlich. Es handelte sich um eine Wurfmine deutscher Herkunft, deren Konstruktion bekannt war und sich in der Originalpackung befand. Ein Sachverständiger führte in dem Prozeß aus, daß aus diesem Grunde es nicht erforderlich gewesen sei, besondere Sicherungsmaßnahmen zu treffen. Der Assistent habe daher den Zünder in der Werkstatt zerlegen lassen können, auch in Gegenwart anderer Arbeiter, ohne seine Sorgfaltspflicht zu verletzten. Trotzdem hat das Gericht verurteilt. Es ging dabei von einem Satz aus, der für die Stellungnahme zahlreicher Gerichte außerordentlich bezeichnend ist. „Die Erfahrung des täglichen Lebens lehrt, daß Verbote selten innegehalten werden. Der Beklagte durfte sich daher keinesfalls nur damit begnügen, dem Vorschlosser die Weisung zu geben, in seiner Abwesenheit nicht weiter an der Zerlegung der Wurfmine zu arbeiten. Er hätte vielmehr den Zünder, mit dessen Zerlegung der Vorschlosser bereits begonnen hatte, ordnungsmäßig verwahren müssen. Dies bedeutet keine Überspannung des Sorgfaltsbegriffes, sondern versteht sich ganz von selbst." (Urteil des LG. Breslau vom 18. November 1926 — 12./8. O. 28. 24. —)

Wenn der Unternehmer nach dieser Auffassung des Gerichts von vornherein damit rechnen muß, daß Verbote nicht innegehalten werden, so wird es allerdings nur wenige Fälle geben, wo der Unternehmer nicht verantwortlich ist. Es ist natürlich ausgeschlossen, ohne die Einzelheiten der Urteile, auf die ja für die Entscheidung alles ankommt, kritisch darzustellen, sich darüber schlüssig zu machen, ob das Urteil zutrifft oder nicht. Aber nicht darum handelt es sich, ob das einzelne Urteil dem Fall gerecht wird, sondern ob nicht

prinzipiell in einer derartigen Stellungnahme eine Überspannung der Sorgfaltspflicht liegt.

Ein anderes Unglück war folgendermaßen entstanden: In einem unserer größten Konzerne wird die Entfettung von Knochen derart vorgenommen, daß die Extraktionskessel mit Knochen gefüllt, dann Benzol eingelassen und die Knochen mit Dampf bearbeitet werden. Als bei der Leerung und Reinigung des Kessels ein Arbeiter in den Kessel stieg, wurde er von den Benzoldämpfen benommen. Ein anderer Arbeiter versuchte ihn zu retten, was ihm auch gelang. Der Retter selbst aber verlor das Bewußtsein und verstarb nach kurzer Zeit. Es mag sein, daß die erforderlichen Schutzapparate hier nicht vorhanden waren und ein genügender Abzug für die Benzoldämpfe fehlte. Was aber die Unternehmung in dem Prozeß zu ihrer Verteidigung vorbrachte, trifft für alle größeren Betrieb zu. Einmal wandte sie ein, daß nicht die Leitung des Unternehmens, sondern nur die örtliche Betriebsleitung verantwortlich gemacht werden könnte. Gerade für diesen Punkt möchte ich noch einmal auf die oben zitierte Reichsgerichtsentscheidung verweisen, die davon ausgeht, daß dem Unternehmer, der ja unmöglich die einzelnen technischen Kenntnisse haben kann, ein wirklicher Vorwurf nur dann gemacht werden kann, wenn er ungeeignete Kräfte für die technische Leitung angenommen hat.

Ein zweiter Einwand verdient ganz besondere Beachtung, weil es sich um eine Klage der Unternehmungen handelt, die man immer wieder hört, und deren Berechtigung ich nur in vollem Umfang bestätigen kann. Es heißt dort: „Gegen die Gleichgültigkeit und Nachlässigkeit der Arbeiter in Befolgung der Unfallverhütungsvorschriften kämpft aber auch die beste Organisation vergeblich. Es werden der Werkmeister X. und der Betriebsleiter Y. als Zeugen dafür benannt, daß auch die jetzt vorhandenen Gasmasken und Sauerstoffapparate von den Arbeitern trotz aller Befehle und Anordnungen nicht benutzt werden, weil es den Arbeitern zu lästig ist, und weil sie die Ventilation, welche durch die Anordnung der Öffnungen im Kessel künstlich hervorgerufen wird, für ausreichend halten." Übrigens waren die Arbeiter, wie sich aus einem beigefügten Gutachten ergab, vorher darauf aufmerksam gemacht, daß an dem Kessel etwas nicht in Ordnung sei.

Auch in einem anderen Fall — es handelt sich um ein Urteil des OLG. Celle vom 15. 10. 1920 — 1. U. 415. 19. — ist das Gericht davon ausgegangen, daß, trotzdem der Unternehmer ausdrücklich und zu wiederholten Malen sämtlichen Arbeitern das Besteigen der Behälter, die Benzoldämpfe entwickelten, verboten und bei Ausnahmefällen die Anstellung und Beobachtung der zum Befahren bestimmten Personen angeordnet, und obwohl sein Vertreter, wie das Gericht unterstellte, nach seiner Vorbildung und seiner ganzen Persönlichkeit geeignet gewesen ist, den Unternehmer während seiner Abwesenheit in der Leitung des Unternehmens zu vertreten, damit doch nicht die Fahrlässigkeit entfällt.

Es ist klar, daß bei der Schwierigkeit der Fragen und dem Gegensatz der sich kreuzenden Interessen die Rechtsprechung der Gerichte nicht einheitlich sein kann. Bald wird der eine Gesichtspunkt in den Vordergrund gestellt, bald der andere. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Strafgerichte bei der Feststellung der Schuldfrage zurückhaltender sind als die Zivilgerichte. Der Grund liegt darin, daß bei der Verurteilung eines Angeklagten, evtl. zu einer Freiheitsstrafe, doch die Strafgerichte sich mit Vermutungen und Wahrscheinlichkeiten nicht begnügen dürfen, sondern einen wirklich 100%igen Schuldbeweis verlangen müssen. Hier ist es viel eher möglich, dem Richter die Schwierigkeit in der Stellung des Unternehmers, insbesondere auch gerade die Schwierigkeit in der Überwachung der Betriebe, deutlich zu machen und einen Entlastungsbeweis zu führen. Hier kann auch berücksichtigt werden, wenn den Verunglückten oder den einzelnen Betriebsleiter nachweisbar die Schuld trifft, während z. B. nach den Bestimmungen der Reichsversicherungsordnung das mitwirkende Verschulden des Geschädigten von dem Betriebsinhaber überhaupt nicht geltend gemacht werden kann.

Wie schwankend die Rechtsprechung der Zivilgerichte, ja des Reichsgerichts selbst in diesen Fragen ist, mag noch durch den Hinweis auf eine neuere Reichsgerichtsentscheidung dargetan werden. Während die oben zitierte Entscheidung des Reichsgerichts bei W a r n e y e r in treffender Weise festsetzt, welches Maß an Sorgfaltspflicht vom Unternehmer verlangt werden kann, und betont, daß ihm die Kenntnis technischer Einzelheiten jedenfalls nicht ohne weiteres zugemutet werden darf, nimmt eine neuere Reichsgerichtsentscheidung vom 27. 3. 1928 — I. D. 35. 26. 26. VIII. 53. — genau den entgegengesetzten Standpunkt ein. Die Forderungen, die das Reichsgericht hier an den Unternehmer stellt, können in ihrer Schärfe kaum überboten werden. Es heißt dort:

„Wer als oberster Leiter eines Industrieunternehmens, mag es auch noch so groß sein, in einem Zweigbetrieb, sei es nur gelegentlich, wahrnimmt, daß Arbeiter unvorschriftsmäßig und unter Außerachtlassung der Unfallverhütungsvorschriften arbeiten, weiß, daß derartiges unsachgemäßes Arbeiten zu Unglücksfällen führen kann, und ist verpflichtet, sein Augenmerk auf diese Ordnungswidrigkeiten zu richten und für Abstellung zu sorgen."

Meines Erachtens ist diese Entscheidung, die, wie auch die übrigen angeführten Entscheidungen, für den Chemiker als Betriebsleiter genau so bedeutsam ist wie für den Unternehmer selbst, gefällt worden, ohne daß sich die Richter irgendeine Vorstellung von dem Betrieb einer größeren Unternehmung mit ihrer Organisation und Arbeitsteilung gemacht haben. Man braucht sich bloß auszumalen, welche Folgen die wörtliche Anwendung eines derartigen Grundsatzes für einen Konzern wie z. B. die I. G. Farbenindustrie hätte. Jedes Vorstandsmitglied müßte sich danach um alles kümmern.

Andererseits muß auch energisch verlangt werden, daß der Unternehmer einen wirklich tüchtigen Chemiker an den Posten stellt, der einen Chemiker erfordert. Das gilt insbesondere für die sogenannten Werkmeisterindustrien, wo vielfach gar kein leitender Chemiker vorhanden ist. Es entstehen vielfach Unfälle gerade dort, wo der Unternehmer den Betrieb nur in seiner Eigenschaft als Kaufmann führt, ohne von Chemie eine Ahnung zu haben.

Es wäre dringend zu wünschen, daß eine wirkliche Kenntnis vom Leben und Wesen des modernen Betriebes mit seinen großen Schwierigkeiten die Gerichte zu einer verständigen und wirtschaftlichen Auslegung der Anforderungen an die Sorgfaltspflicht führt. Möglich ist das nur, wenn die Trennungswand, die zwischen den einzelnen Gebieten klafft, soweit es irgend geht, niedergerissen wird, wenn die Vertreter des einen wie des anderen Gebietes versuchen, sich eine lebendige Anschauung von den Erfordernissen des anderen zu bilden. [A. 27.]

Unfall- und Krankheitsverhütung in der chemischen Industrie.

Von Dr.-Ing. RHEINFELS,
Technischer Aufsichtsbeamter der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Köln.

(Eingeg. 8. Februar 1929.)

Im Gegensatz zu den anderen Gewerbezweigen ist für die chemische Industrie nicht der Maschinenschutz typisch, sondern neben besonderen Einrichtungen zum Schutze der Gesundheit die Betriebsregelung, welche also mehr Verhaltungsmaßnahmen, Arbeitsregeln und persönliche Schutzmittel umfaßt.

Die Bezeichnung „Chemische Industrie" deckt sich nicht völlig mit dem Umfange des Begriffes „Chemie", und noch weniger die Abgrenzung „Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie" gegen die anderen Zweige der Reichsunfallversicherung. Während große Industrien, die auf chemischen Vorgängen beruhen, wie die des Glases und die der Metallverhüttung, bei der Gründung der Unfallgenossenschaften von ihrem Rechte des freiwilligen Zusammenschlusses und Anschlusses Gebrauch machten, weil sie wirtschaftlich andere Belange oder bereits Verbände solcher Art hatten, umfaßt die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie einzelne Gewerbezweige, bei denen chemische Vorgänge eine untergeordnete Rolle spielen, wie beispielsweise bei der Gummiindustrie, den Fabriken zur Herstellung von Wärmeschutzmasse, gewissen Kunststoffen und den Abdeckereien.

Noch bunter wird das Bild, wenn man die Maschinen betrachtet, die alle im Bereiche unserer Berufsgenossenschaft vorkommen, von der feinmechanischen Bohrmaschine und der Schwachstromwerkstatt bis zum Röhrenwalzwerk, und die Kölner Sektion zählt sogar das fünftgrößte Kraftstromwerk zu den Hilfsbetrieben einer großen Carbidfabrik. Aber nicht nur in „Hilfsbetrieben", also solchen, die der Erzeugung des Hauptbetriebes ganz dienen, und in den „Nebenbetrieben", jenen, die überwiegend Waren nicht chemischer Art für den Verkauf erzeugen, finden sich die verschiedensten Maschinen, sondern auch dort im Hauptbetriebe selbst, wo es sich um die Verfeinerung der auf chemischem Wege erzeugten Ware handelt, oder gar darum, sie überhaupt erst verkäuflich zu machen. Die Kunstseidemasse z. B. muß erst zu Fäden ausgezogen und textilmäßig weiterverarbeitet werden; ein Teil sogar bis zum zusammengenähten Gewebe, dem Kartuschebeutel, der aus „nicht denitrierter" Baumwolle hergestellt wird und daher noch selbst ein Sprengstoff ist. Ohne mich weiter in Einzelheiten verlieren zu müssen, glaube ich sagen zu können, daß es kaum eine Maschine geben wird, die nicht irgendwo in Betrieben unserer Berufsgenossenschaft vorkäme.

Es kann daher nicht die Aufgabe sein, Schutzvorrichtungen an mechanischen Werkzeug- oder auch Arbeitsmaschinen zu besprechen, wenn über den Unfallschutz in der chemischen Industrie zu berichten ist, sondern es gilt, jene Gefahren und ihre Meisterung zu erörtern, die der chemischen Industrie im besonderen Maße eigen sind.

In der chemischen Industrie werden eine ganze Reihe von Stoffen verarbeitet, die unter Umständen schädliche Wirkungen haben können. Falsch aber ist der vielfach daraus gezogene Schluß, daß darum auch für den Arbeiter ganz besondere Gefahren bestünden, ein Schluß, der zu manchem ungerechtfertigten Vorwurf geführt hat, denn es ist der chemischen Industrie nicht nur gelungen, der meisten Gefahren Herr zu werden, sondern sie hat auch von jeher einen gewissen Stolz darin gesehen, die von der Berufsgenossenschaft erlassenen Unfallverhütungsvorschriften — im Folgenden kurz UVV. — besonders sorgfältig durchführen zu lassen. Die Berufsgenossenschaft selbst aber ist allzeit bemüht gewesen, die Unfallverhütung nicht nur auf dem eigenen Arbeitsgebiete voranzubringen, sondern sie auch allgemein zu fördern. Der Zusammenschluß aller gewerblichen Berufsgenossenschaften zu einem Verbande ist ihrer Initiative zu verdanken; die Anregung zu „Normal-Unfallverhütungsvorschriften", zu einer „Zentralstelle für Unfallverhütung" gingen von ihr aus, und zum Studium der Berufskrankheiten schuf sie eine Organisation der Fabrikärzte unserer Industrie.

Wo die soziale Gerechtigkeit es forderte, hat sich die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie schon 1913 zur Entschädigung der Berufskrankheiten auf gesetzlicher Grundlage bereit erklärt, beraten hierbei durch die Fabrikärzte. Dabei hat sie aber stets die Forderung aufgestellt, daß es sich um wirkliche Berufskrankheiten handeln muß, d. h. um solche, die lediglich durch berufseigentümliche Gefahr bedingt sind. Die UVV. sind ein fast 400 Seiten starker Band, in dem, der Eigenart entsprechend, auch viel über die unfallsichere Arbeitsweise gesagt ist; hierzu werden demnächst noch Krankheitsverhütungsvorschriften — KVV. — kommen, in denen die Maßnahmen, welche sich an den Arbeitenden selbst wenden, noch mehr hervortreten.

Typische Fälle, d. h. solche, die in anderen Gewerbezweigen wenig oder kaum vorkommen, sind die durch Dampf- und Druckgefäße, durch heiße und ätzende, giftige, feuer- und explosionsgefährliche Stoffe; sie machten 1926 (Amtliche Nachrichten des Reichsversicherungsamtes vom 20. Februar 1928) nur 11% (228) aller erstmalig entschädigten Unfälle (2011) aus, während die übrigen 89% gleicher Art sind wie in den mechanischen Industrien, also an Maschinen, beim Transport, durch Fall und Herabfallen, Einsturz usw. Die Transportunfälle (228) waren in etwa gleicher Zahl, die durch Maschinen (343) und die durch Fall von Leitern usw. (383) um mehr als die Hälfte höher, so daß diese sogenannten „typischen Unfälle", selbst mit Einschluß der 34 „Betriebskrankheiten" (entschädigungspflichtige Berufskrankheiten) und der 48 Unfälle bei der Sprengstoffherstellung, die sehr dem Zufall unterliegen, nur 15% der entschädigungspflichtigen Unfälle und gewerblichen Berufskrankheiten ausmachen.



(UVB. 122)

Im folgenden habe ich mit den Unfallbildern die Sondergefahren der chemischen Industrie nach Möglichkeit dargestellt, ein Versuch, dem naturgemäß ein Gebundensein an das Vorhandene als Nachteil anhaftet.

Die Verarbeitung **feuergefährlicher Stoffe** mahnt allgemein zur Vorsicht, und die UVV. ergänzen das Rauchverbot noch, indem sie auch „die Benutzung von offenem Feuerzeug und Licht" untersagen. Das ist nicht über-

flüssig, da die Gedankenlosigkeit oft so groß ist, und trotz der Vorschrift zwei Leute zu Tode gekommen sind, weil einer von ihnen mit dem Feuerzeug in einen Benzinkessel geleuchtet hatte, ein Vorgang, der eigentlich zu dem Verbot, Feuer- und Rauchzeug in gefährliche Betriebe mitzunehmen, führen müßte, das z. B. in England für Sprengstoffabriken besteht. Abb. 1 zeigt eine Anzahl geeigneter Warnungsschilder der bekannten Firma Wunderle, Mainz, die gleichzeitig hier zur Kürzung des Textes auf einige Gefahren hinweisen.



Abb. 1.

Vorsicht geboten ist für jeden Arbeiter, dessen Kleidung mit leich brennbaren Stoffen beschmutzt oder gar mit Sauerstoffträgern, wie Chlorat oder Salpeterstaub, durchsetzt ist, denn schon oft haben Leute aus geringfügigem Anlaß in Flammen gestanden und waren nicht mehr zu retten, weil die Gegenwart des Sauerstoffspenders den Brand beschleunigte oder das Löschen erschwerte. Vor der Benutzung von Filtertüchern aus solchen Betrieben als Schürze oder zu Fußlappen kann daher nicht genug gewarnt werden, da ein kleiner Funken vom Ofen, ein abspringender Streichholzkopf usw. sie zu heller Flamme entfachen kann. In den Jahresberichten unserer Berufsgenossenschaft ist sogar wiederholt zu lesen, daß Holzschaufeln, Besen usw., die mit solchen Stoffen durchsetzt waren, sich von selbst, besonders in der Nähe von Heizkörpern (nicht Öfen!) entzündet haben. Auch Celluloid ist ein Stoff, der in sich die erforderliche Sauerstoffmenge trägt und daher äußerst schwer zu löschen ist; es sollte daher in feuergefährlichen Betrieben weder Celluloidwäsche noch -schmuck getragen werden, und für jene Betriebe, die es verarbeiten, sei erwähnt, daß brennendes Celluloid außerdem durch die hierbei entstehenden nitrosen Gase gefährlich werden kann. Umgekehrt sollte daher die Kleidung mit Ammonsulfat, Cellon oder ähnlichen Stoffen schwer entflammbar gemacht werden.



Wo ist der Feuermelder!

(UVB. 262)

Die Mahnung des Bildes 262 ist daher in gleiche Weise an die Werksleitung (Anschlag) wie auch an die Arbeiter gerichtet. Außerdem sind Feuerlöscher griffbereit aufzustellen, deren Eignung von Fall zu Fall geprüft und auch allen Arbeitern bekannt sein muß, da durch einen Versuch mit untauglichen Mitteln kostbare Zeit verloren geht.

Für viele Zwecke sind die einfachsten „Feuerlöscher“ (Eimer mit Sand oder Wasser, Eimerspritze der Abb. 2) am geeignetsten und man sollte z. B. nicht versäumen, eine Decke bereit zu halten, wo die Gefahr besteht, daß die Kleidung des Arbeiters in Brand gerät, wenn nicht in der Nähe eine durch einen Griff zu bedienende Brause vorhanden ist. Bei der Bereithaltung von Schläuchen ist zu beachten, daß sie „doppelt gerollt“, mit Mundstück und an die Leitung angeschlossen sein und häufig auf Dichtigkeit hin untersucht werden müssen.

Die Auswahl der Handfeuerlöscher ist heute so groß, daß man bei ihrer Aufstellung wissen muß, welche besondere Gefahr bekämpft werden soll; z. B. für Brände von Flüssigkeiten, die auf Wasser schwimmen, kommen an erster Stelle Schaumlöscher, gegebenen Falles auch Tetralöscher und vielleicht solche mit Kohlensäureschnee in Frage; für Brände, bei deren Löschung Teile von Hochspannungsanlagen getroffen werden können, eignen sich nur Pulverlöscher oder solche Flüssigkeiten, die den Strom nicht leiten, z. B. Tetrachlorkohlenstoff. Dieser aber darf in kleinen, geschlossenen Räumen und Kellern nur benutzt werden, wenn auch der Giftigkeit seiner Dämpfe Rechnung getragen ist. Schaumlöscher wiederum eignen sich nicht für Spritbrände, da Alkohol den Schaum vernichtet, und gewöhnliche, mit wässerigen Lösungen oder Wasser gefüllte Löscher dürfen nicht gegen Ölbrände benutzt werden, weil das Wasser explosionsartig verdampfen kann.

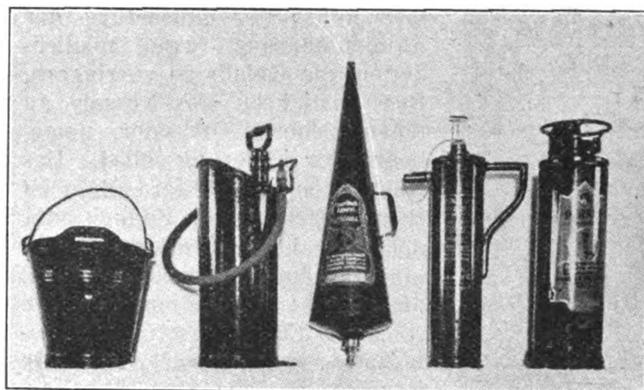


Abb. 2.

Auf selbsttätige Feuermelder und -löscher, z. B. Sprinkleranlagen, zur Verhütung von Sachschaden kann nur hingewiesen werden, ebenso auf die Heinisch-Riedl-Schalter zur selbsttätigen Stromabschaltung.

Besonderes Unheil können leicht verdampfende, brennbare Flüssigkeiten bringen, die brennbaren Gasen an Gefährlichkeit um so weniger nachstehen, je weiter die Explosionsgrenzen des Dampf-Luft-Gemisches und je größer ihre eigene Dampfspannung ist.

Die UVV. geben daher in § 18 für **„explosionsgefährliche Räume“** besonders strenge Vorschriften. Da man zwischen Brand- und Explosionsgefahr scharf unterscheidet, würde hier das oberste Schild von Abbildung 3 daher besser mit dem Worte „Explosionsgefahr“ beginnen, denn die weiteren Schilder handeln von dieser größeren Gefahr. Das auf dem zweiten Schilde erkennbare Verbot, in explosionsgefährlichen Räumen, funkengebende elektrische Armaturen, wie Schalter, Sicherungen usw., anzubringen, erstreckt sich sogar auf



(UVB. 85)

Unfall- und Krankheitsverhütung in der chemischen Industrie.

Von Dr.-Ing. RHEINFELS,
Technischer Aufsichtsbeamter der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Köln.

(Eingeg. 8. Februar 1929.)

Im Gegensatz zu den anderen Gewerbezweigen ist für die chemische Industrie nicht der Maschinenschutz typisch, sondern neben besonderen Einrichtungen zum Schutze der Gesundheit die Betriebsregelung, welche also mehr Verhaltungsmaßnahmen, Arbeitsregeln und persönliche Schutzmittel umfaßt.

Die Bezeichnung „Chemische Industrie" deckt sich nicht völlig mit dem Umfange des Begriffes „Chemie", und noch weniger die Abgrenzung „Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie" gegen die anderen Zweige der Reichsunfallversicherung. Während große Industrien, die auf chemischen Vorgängen beruhen, wie die des Glases und die der Metallverhüttung, bei der Gründung der Unfallgenossenschaften von ihrem Rechte des freiwilligen Zusammenschlusses und Anschlusses Gebrauch machten, weil sie wirtschaftlich andere Belange oder bereits Verbände solcher Art hatten, umfaßt die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie einzelne Gewerbezweige, bei denen chemische Vorgänge eine untergeordnete Rolle spielen, wie beispielsweise bei der Gummiindustrie, den Fabriken zur Herstellung von Wärmeschutzmasse, gewissen Kunststoffen und den Abdeckereien.

Noch bunter wird das Bild, wenn man die Maschinen betrachtet, die alle im Bereiche unserer Berufsgenossenschaft vorkommen, von der feinmechanischen Bohrmaschine und der Schwachstromwerkstatt bis zum Röhrenwalzwerk, und die Kölner Sektion zählt sogar das fünftgrößte Kraftstromwerk zu den Hilfsbetrieben einer großen Carbidfabrik. Aber nicht nur in „Hilfsbetrieben", also solchen, die der Erzeugung des Hauptbetriebes ganz dienen, und in den „Nebenbetrieben", jenen, die überwiegend Waren nicht chemischer Art für den Verkauf erzeugen, finden sich die verschiedensten Maschinen, sondern auch dort im Hauptbetriebe selbst, wo es sich um die Verfeinerung der auf chemischem Wege erzeugten Ware handelt, oder gar darum, sie überhaupt erst verkäuflich zu machen. Die Kunstseidemasse z. B. muß erst zu Fäden ausgezogen und textilmäßig weiterverarbeitet werden; ein Teil sogar bis zum zusammengenähten Gewebe, dem Kartuschebeutel, der aus „nicht denitrierter" Baumwolle hergestellt wird und daher noch selbst ein Sprengstoff ist. Ohne mich weiter in Einzelheiten verlieren zu müssen, glaube ich sagen zu können, daß es kaum eine Maschine geben wird, die nicht irgendwo in Betrieben unserer Berufsgenossenschaft vorkäme.

Es kann daher nicht die Aufgabe sein, Schutzvorrichtungen an mechanischen Werkzeug- oder auch Arbeitsmaschinen zu besprechen, wenn über den Unfallschutz in der chemischen Industrie zu berichten ist, sondern es gilt, jene Gefahren und ihre Meisterung zu erörtern, die der chemischen Industrie im besonderen Maße eigen sind.

In der chemischen Industrie werden eine ganze Reihe von Stoffen verarbeitet, die unter Umständen schädliche Wirkungen haben können. Falsch aber ist der vielfach daraus gezogene Schluß, daß darum auch für den Arbeiter ganz besondere Gefahren bestünden, ein Schluß, der zu manchem ungerechtfertigten Vorwurf geführt hat, denn es ist der chemischen Industrie nicht nur gelungen, der meisten Gefahren Herr zu werden, sondern sie hat auch von jeher einen gewissen Stolz darin gesehen, die von der Berufsgenossenschaft erlassenen Unfallverhütungsvorschriften — im Folgenden kurz UVV. — besonders sorgfältig durchführen zu lassen. Die Berufsgenossenschaft selbst aber ist allzeit bemüht gewesen, die Unfallverhütung nicht nur auf dem eigenen Arbeitsgebiete voranzubringen, sondern sie auch allgemein zu fördern. Der Zusammenschluß aller gewerblichen Berufsgenossenschaften zu einem Verbande ist ihrer Initiative zu verdanken; die Anregung zu „Normal-Unfallverhütungsvorschriften", zu einer „Zentralstelle für Unfallverhütung" gingen von ihr aus, und zum Studium der Berufskrankheiten schuf sie eine Organisation der Fabrikärzte unserer Industrie.

Wo die soziale Gerechtigkeit es forderte, hat sich die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie schon 1913 zur Entschädigung der Berufskrankheiten auf gesetzlicher Grundlage bereit erklärt, beraten hierbei durch die Fabrikärzte. Dabei hat sie aber stets die Forderung aufgestellt, daß es sich um wirkliche Berufskrankheiten handeln muß, d. h. um solche, die lediglich durch berufseigentümliche Gefahr bedingt sind. Die UVV. sind ein fast 400 Seiten starker Band, in dem, der Eigenart entsprechend, auch viel über die unfallsichere Arbeitsweise gesagt ist; hierzu werden demnächst noch Krankheitsverhütungsvorschriften — KVV. — kommen, in denen die Maßnahmen, welche sich an den Arbeitenden selbst wenden, noch mehr hervortreten.

Typische Fälle, d. h. solche, die in anderen Gewerbezweigen wenig oder kaum vorkommen, sind die durch Dampf- und Druckgefäße, durch heiße und ätzende, giftige, feuer- und explosionsgefährliche Stoffe; sie machten 1926 (Amtliche Nachrichten des Reichsversicherungsamtes vom 20. Februar 1928) nur 11% (228) aller erstmalig entschädigten Unfälle (2011) aus, während die übrigen 89% gleicher Art sind wie in den mechanischen Industrien, also an Maschinen, beim Transport, durch Fall und Herabfallen, Einsturz usw. Die Transportunfälle (228) waren in etwa gleicher Zahl, die durch Maschinen (343) und die durch Fall von Leitern usw. (383) um mehr als die Hälfte höher, so daß diese sogenannten „typischen Unfälle", selbst mit Einschluß der 34 „Betriebskrankheiten" (entschädigungspflichtige Berufskrankheiten) und der 48 Unfälle bei der Sprengstoffherstellung, die sehr dem Zufall unterliegen, nur 15% der entschädigungspflichtigen Unfälle und gewerblichen Berufskrankheiten ausmachen.



(UVB. 122)

Im folgenden habe ich mit den Unfallbildern die Sondergefahren der chemischen Industrie nach Möglichkeit dargestellt, ein Versuch, dem naturgemäß ein Gebundensein an das Vorhandene als Nachteil anhaftet.

Die Verarbeitung **feuergefährlicher Stoffe** mahnt allgemein zur Vorsicht, und die UVV. ergänzen das Rauchverbot noch, indem sie auch „die Benutzung von offenem Feuerzeug und Licht" untersagen. Das ist nicht über-

flüssig, da die Gedankenlosigkeit oft so groß ist, und trotz der Vorschrift zwei Leute zu Tode gekommen sind, weil einer von ihnen mit dem Feuerzeug in einen Benzinkessel geleuchtet hatte, ein Vorgang, der eigentlich zu dem Verbot, Feuer- und Rauchzeug in gefährliche Betriebe mitzunehmen, führen müßte, das z. B. in England für Sprengstoffabriken besteht. Abb. 1 zeigt eine Anzahl geeigneter Warnungsschilder der bekannten Firma Wunderle, Mainz, die gleichzeitig hier zur Kürzung des Textes auf einige Gefahren hinweisen.



Abb. 1.

Vorsicht geboten ist für jeden Arbeiter, dessen Kleidung mit leich brennbaren Stoffen beschmutzt oder gar mit Sauerstoffträgern, wie Chlorat oder Salpeterstaub, durchsetzt ist, denn schon oft haben Leute aus geringfügigem Anlaß in Flammen gestanden und waren nicht mehr zu retten, weil die Gegenwart des Sauerstoffspenders den Brand beschleunigte oder das Löschen erschwerte. Vor der Benutzung von Filtertüchern aus solchen Betrieben als Schürze oder zu Fußlappen kann daher nicht genug gewarnt werden, da ein kleiner Funken vom Ofen, ein abspringender Streichholzkopf usw. sie zu heller Flamme entfachen kann. In den Jahresberichten unserer Berufsgenossenschaft ist sogar wiederholt zu lesen, daß Holzschaufeln, Besen usw., die mit solchen Stoffen durchsetzt waren, sich von selbst, besonders in der Nähe von Heizkörpern (nicht Öfen!) entzündet haben. Auch Celluloid ist ein Stoff, der in sich die erforderliche Sauerstoffmenge trägt und daher äußerst schwer zu löschen ist; es sollte daher in feuergefährlichen Betrieben weder Celluloidwäsche noch -schmuck getragen werden, und für jene Betriebe, die es verarbeiten, sei erwähnt, daß brennendes Celluloid außerdem durch die hierbei entstehenden nitrosen Gase gefährlich werden kann. Umgekehrt sollte daher die Kleidung mit Ammonsulfat, Cellon oder ähnlichen Stoffen schwer entflammbar gemacht werden.



(UVB. 262)

Die Mahnung des Bildes 262 ist daher in gleiche Weise an die Werksleitung (Anschlag) wie auch an die Arbeiter gerichtet. Außerdem sind Feuerlöscher griffbereit aufzustellen, deren Eignung von Fall zu Fall geprüft und auch allen Arbeitern bekannt sein muß, da durch einen Versuch mit untauglichen Mitteln kostbare Zeit verloren geht.

Für viele Zwecke sind die einfachsten „Feuerlöscher" (Eimer mit Sand oder Wasser, Eimerspritze der Abb. 2) am geeignetsten und man sollte z. B. nicht versäumen, eine Decke bereit zu halten, wo die Gefahr besteht, daß die Kleidung des Arbeiters in Brand gerät, wenn nicht in der Nähe eine durch einen Griff zu bedienende Brause vorhanden ist. Bei der Bereithaltung von Schläuchen ist zu beachten, daß sie „doppelt gerollt", mit Mundstück und an die Leitung angeschlossen sein und häufig auf Dichtigkeit hin untersucht werden müssen.

Die Auswahl der Handfeuerlöscher ist heute so groß, daß man bei ihrer Aufstellung wissen muß, welche besondere Gefahr bekämpft werden soll; z. B. für Brände von Flüssigkeiten, die auf Wasser schwimmen, kommen an erster Stelle Schaumlöscher, gegebenen Falles auch Tetralöscher und vielleicht solche mit Kohlensäureschnee in Frage; für Brände, bei deren Löschung Teile von Hochspannungsanlagen getroffen werden können, eignen sich nur Pulverlöscher oder solche Flüssigkeiten, die den Strom nicht leiten, z. B. Tetrachlorkohlenstoff. Dieser aber darf in kleinen, geschlossenen Räumen und Kellern nur benutzt werden, wenn auch der Giftigkeit seiner Dämpfe Rechnung getragen ist. Schaumlöscher wiederum eignen sich nicht für Spritbrände, da Alkohol den Schaum vernichtet, und gewöhnliche, mit wässerigen Lösungen oder Wasser gefüllte Löscher dürfen nicht gegen Ölbrände benutzt werden, weil das Wasser explosionsartig verdampfen kann.

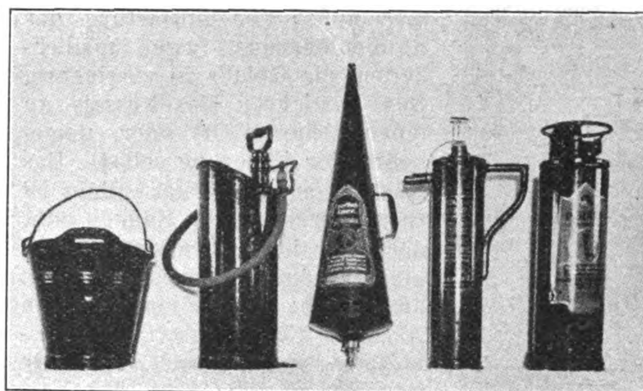


Abb. 2.

Auf selbsttätige Feuermelder und -löscher, z. B. Sprinkleranlagen, zur Verhütung von Sachschaden kann nur hingewiesen werden, ebenso auf die Heinisch-Riedl-Schalter zur selbsttätigen Stromabschaltung.

Besonderes Unheil können leicht verdampfende, brennbare Flüssigkeiten bringen, die brennbaren Gasen an Gefährlichkeit um so weniger nachstehen, je weiter die Explosionsgrenzen des Dampf-Luft-Gemisches und je größer ihre eigene Dampfspannung ist.

Die UVV. geben daher in § 18 für **„explosionsgefährliche Räume"** besonders strenge Vorschriften. Da man zwischen Brand- und Explosionsgefahr scharf unterscheidet, würde hier das oberste Schild von Abbildung 3 daher besser mit dem Worte „Explosionsgefahr" beginnen, denn die weiteren Schilder handeln von dieser größeren Gefahr. Das auf dem zweiten Schilde erkennbare Verbot, in explosionsgefährlichen Räumen, funkengebende elektrische Armaturen, wie Schalter, Sicherungen usw., anzubringen, erstreckt sich sogar auf



(UVB. 85)

Nebenräume, „die mit solchen durch Türen, Riemenöffnungen usw. in Verbindung stehen oder gebracht werden können". Wenn derartige Armaturen aber in den Räumen selbst untergebracht werden sollen, müssen sie „schlagwettersicher" sein; welche Anforderungen für diesen Fall an die Bauart solcher Teile zu stellen sind, sagen die Vorschriften des Verbandes deutscher Elektrotechniker.



Abb. 3.

Da nun oft geschmolzene Harze, Fette usw. mit solchen Stoffen verdünnt werden müssen, hat man außer der Einrichtung der „Außenfeuerung" zwei Möglichkeiten, die Gefahr zu verringern. Das Fortfahren des Kessels an einen sicheren Ort oder, umgekehrt, der Feuerung selbst. Das Auslöschen der Feuer allein ist zu unzuverlässig, da Funken oder auch nur heiße Brocken zurückbleiben können, die zur Zündung ausreichen; am einfachsten in solchen Fällen ist die Gasheizung, vorausgesetzt, daß alle Feuerstellen zur Zeit der Verdünnung gelöscht und abgekühlt sind.

Nicht allgemein bekannt ist, daß solche Dämpfe nur in einem bestimmten Mischungsverhältnis mit Luft explodieren, z. B. Benzindämpfe nur zwischen den Explosionsgrenzen 2 und 6% in Luft, und daß meist zuviel Dampf in der Luft war, wenn ein hiernach zu erwartender Unglücksfall ausblieb. Daher sind auch entleerte Benzinfässer noch gefährlicher als volle, während mit Benzindampf gesättigte Luft ein wie Leuchtgas verwendbares Gas liefert (Gasolin-Apparate).

Aus dem gleichen Grunde ist es gefährlich, derartige Flüssigkeit mit Druckluft oder gar Sauerstoff — was vorgekommen ist — fortzudrücken, zumal, da man nicht nur das Mischungsverhältnis gefährlicher macht, sondern auch im Explosionsfalle eine verstärkte Wirkung zu erwarten hat.



(UVB. 248)

Schließlich können derartige Fässer auch Wasserstoff enthalten, z. B. wenn Säure darin war, oder, was weniger bekannt ist, Kali-(Natron-)lauge die mit dem Zinküberzug der Eisenfässer Wasserstoff bildet.

Noch weniger wissen viele von denen, die mit solchen Stoffen täglich umgehen, daß z. B. Benzin und Äther elektrisch erregbar sind, und daß ihre Behälter sich wie eine Leydener Flasche, moderner Kondensator genannt, aufladen können, deren Entladung schon oft scheinbar ungeklärte Explosionen herbeigeführt hat. Daher die Vorschrift des § 21, der in seiner neuen Fassung lautet:

„Zur Verhütung von Bränden beim Umfüllen und Verarbeiten elektrisch erregbarer Flüssigkeiten wie Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Benzol usw. sind Maschinen, Apparate, Standgefäße, Transportgefäße oder deren Unterlagen, Rohrleitungen, Heber und Trichter, soweit sie aus Metall hergestellt sind, was in allen Fällen am zweckmäßigsten ist, zu erden.

Isolierende Verbindungen zwischen Gefäßen und Rohrleitungen oder in Rohrleitungen und Hebern sind zu vermeiden.

Beim Abfüllen leicht entzündlicher Flüssigkeiten in Glasballons oder Tonkrüge müssen, falls eiserne Trichter zur Verwendung kommen, diese zur Verhinderung der Funkenbildung durch Aufstoßen beim Einsetzen in den Flaschenhals außen mit Kupfer oder einem andern weichen Metall verkleidet und geerdet sein."

Kleine Gasexplosionen kommen oft in Feuerungen, Reaktionsöfen, Retorten usw. vor und äußern sich in herausschlagenden Flammen; auch sie entstehen meist im Augenblicke der Öffnung und als Folge der Verdünnung der explosiblen Gase durch eintretende Luft, oder sonst infolge eines Überdruckes. Hiergegen schützt meist Beobachtung aus der Ferne und seitliche Aufstellung bei der Arbeit; oft ist ein fahrbahrer Asbestschirm verwendbar und zum Schutz der Augen eine farbige Brille erforderlich.



(UVB. 108)

Die Behandlung von Gasleitungen zeigt UVB. 84. Das Anzünden von Gasfeuerungen muß mit Hilfe einer besonderen Zündflamme geschehen, die vor Öffnung des Hauptgashahnes bereits brennend einzuführen ist; hierauf ist durch Anschlag hinzuweisen, da es immer wieder einmal falsch gemacht wird, wie häufige Unfälle zeigen. Aus Kesselfeuerungen herausschlagende Flammen, die ihre Ursache in zu stark vermindertem Zug haben, stellen keine Sondergefahr der chemischen Industrie dar.


„NICHT ABLEUCHTEN!"


„SEIFENWASSER BENUTZEN!"

(UVB. 84)

Die größte Gefahr bietet naturgemäß die Herstellung der Sprengstoffe. Hier hilft sich der Unfallschutz in ganz eigenartiger Weise, die man kurz nur andeuten kann:

Isolierte Lage, Auseinanderziehen der Gebäude, Umwallung, leichte Bauweise, auch das einer Explosion wenig Widerstand bietende „Ausblasesystem" und guter Blitzschutz, denn trotz aller Vorsicht kann ein hochgehendes Gebäude andere mitreißen; dazu nur einzelne und bei Kraftbetrieb keinen Arbeiter im Raume.

Häufig, aber weniger typisch für unsere Industrie sind die Gefahren durch heiße und glühende Stoffe, Wasserdampf, Schmelzen, Schlacken usw., denen mancher Paragraph der UVV. gewidmet ist; auch Druckgefäße aller Art gehören hierher, in denen Drucke von 60—80 und mehr Atm. keine Seltenheit sind. Aber nicht nur sie, auch kleine Drucke führen oft zu Unfällen, sogar solchen mit tödlichem Ausgange, wenn man solche Gefäße öffnet oder an Leitungen arbeitet, ohne vorher den Druck abzulassen, z. B. Verschlußschrauben unter Druck anzieht, wobei ungleichmäßige Belastungen und Brüche eintreten. Hier sei ein Absatz der UVV. wörtlich angeführt:



(UVB. 115)

„Beim Verschrauben der Verschlußöffnungen sind stets sämtliche Schrauben zu benutzen. Das Anziehen der Schrauben hat vorsichtig in gleichmäßiger Weise zu erfolgen. Die Benutzung außergewöhnlicher Mittel zum Anziehen (z. B. Aufstecken von Rohren auf die Schlüssel, Verwendung langer Stangen bei Flügelmuttern und Bügelverschlüssen oder Antreiben der Muttern durch Hammerschläge und dgl.) ist verboten. Alle Schrauben sind gleichmäßig stark und stärker anzuziehen, als zur Herstellung der Dichtung erforderlich ist."

Dringend zu warnen ist vor der Entleerung gewöhnlicher Fässer mit Druckluft oder gar mit Dampf, gleichgültig, ob aus Holz oder Eisen, da sie selten ihrer Bauart nach auf Druck beansprucht werden können.

Geschlossene Arbeitsgefäße, die nicht für Druck bestimmt oder nicht bestimmungsgemäß daraufhin geprüft sind, dürfen auch keine Möglichkeit haben, unter Druck zu kommen, denn sonst gelten für sie die scharfen Dampffaß-Vorschriften. Da nun oft solche Gefäße ausgedämpft werden sollen oder chemische Produkte mit Dampf abgetrieben werden müssen, der, vom Kessel kommend, eine höhere Spannung hat, muß gleichzeitig mit der Dampfleitung eine andere geöffnet werden, die mit der Außenluft in Verbindung steht, wenn auch erst mittelbar nach dem Durchstreichen des Kühlers und der Vorlagen, doch darf in letzterem Falle der Gegendruck vorgelegter Flüssigkeiten ½ Atm. nicht übersteigen; eine Zusammenstellung technischer Einrichtungen hierfür ist vom Verfasser in Nr. 4 des Zentralblatts für Gewerbehygiene 1928, eine andere im Reichsarbeitsblatt Nr. 29 vom Oktober 1928 veröffentlicht worden.



(UVB. 200)

Daß Sicherheitsventile nicht durch Festkeilen oder Überlastung in ihrer Wirksamkeit verändert werden dürfen, sollte eigentlich zu erwähnen überflüssig sein, doch habe ich schon manchen Unternehmer zu seinem Entsetzen auf derartige Verfehlungen seiner Leute hinweisen können. Da Sicherheitsventile außerdem an sich schon Mängel haben, sind die oben erwähnten Dampfdruckgefäße nur dann nicht als „Dampffässer" im Sinne der Vorschriften anzusehen, wenn sie ein offenes Steigrohr mit Wasser- oder Quecksilberfüllung haben, das die Überschreitung des Druckes von ½ Atm. wirksam verhindert, wozu auch ein der Gefäßgröße entsprechender Druckmesser gehört.



(UVB. 146)

Lang und sehr vielseitig ist das Kapitel **ätzende Stoffe.** Das UVB. 146 zeigt, daß man wenigstens den empfindlichsten und wertvollsten Körperteil zuverlässig zu schützen vermag. Da leider aber Optimismus und Bequemlichkeit oft größer als alle Vernunft sind, geben Bild 4 und UVB. 197 Anweisungen für das Verhalten bei Unfällen. Als gutes Hilfsmittel in Betrieben mit häufigen Augenverletzungen sei die „Spritzflasche" des Chemikers genannt, die mit dem geeigneten Gegenmittel gefüllt, z. B. Borsäure (3%) bei Laugengefahr, an einem sauberen Platze griffbereit stehen sollte; auch Milch, die stets schwach sauer ist, wird empfohlen, während ich über die Eignung schwach alkalischer Lösungen für diesen Zweck nichts habe in Erfahrung bringen können. Dagegen für alle Zwecke bestens geeignet ist die physiologische Kochsalzlösung (0,8% NaCl), die man in den Apotheken, entkeimt, kaufen kann. Vor allem aber ist es Pflicht jedes chemischen Unternehmers, für Aufklärung unter den Leuten zu sorgen, und zwar nicht nur über die Gefahren selbst, sondern auch ihre Bekämpfung und die Abschwächung etwaiger Folgen.



Abb. 4.

Sehr gefährlich ist das Um- und Abfüllen von Säuren und Laugen; man sollte daher die Anschaffung und Benutzung ungefährlicher Heber, von Ballonkippern und Faßabfüllvorrichtungen nicht unterlassen. Die Küken von Säurehähnen, mindestens solche, die unter Druck stehen, müssen gesichert werden; der in Abb. 5 dargestellte Hahn der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke A.-G., Charlottenburg, hat außerdem noch eine Anhebevorrichtung für den Hahnkegel, um das gefährliche Klopfen und Schlagen zu vermeiden und eine leichte Drehbarkeit zu ermöglichen.



(UVB. 197)

Am wichtigsten ist aber die **Giftgefahr**, die nach dem Grade der Gefährlichkeit sehr verschieden zu bekämpfen ist, und außerdem ganz andere Methoden erheischt, je nachdem es feste, bzw. staubförmige Körper sind, flüssige oder gasförmige.

Die Wirkung der Gifte ist verschieden; sie können z. B. die Atmungsorgane schädigen, wie Ammoniak, Säuredämpfe, Chlor und auch staubförmige Körper, wie die meisten künstlichen Düngemittel. Andere Stoffe wirken auf die Haut und Schleimhäute, sie ätzen, wie man sagt; zu ihnen gehören die konzentrierten Säuren und Thomasmehl, Kalkstickstoff, Chlorkalk und vor allem die Chromverbindungen (Perforation der Nasenscheidewand).



(UVB. 31)

Die Verdauungsorgane werden besonders durch Metalle und Metallsalze, aber auch durch gelben Phosphor geschädigt, von denen einzelne außerdem auf das Zentralnervensystem wirken, vor allem dampfförmiges Quecksilber. Ähnlich verhalten sich Benzol, Nitroglycerin, Amylacetat, das sich vielfach in den Celluloselacken findet, und die Gesamtheit der Nitro- und Amidokörper, deren Folgen als erste entschädigungspflichtige Berufskrankheit anerkannt wurden. Auch der Methylalkohol, das bekannte Vergällungsmittel für Alkohol, ist hier zu nennen, es kann daher gar nicht genug vor dem Genuß von Brennspiritus gewarnt werden, denn besonders in Kriege ist dadurch viel Unglück heraufbeschworen, als der Trinkbranntwein knapp und dünn und daher der Anreiz zum Genusse von Ersatzmitteln groß war. Durch Zersetzung des Blutes gefährlich sind besonders Kohlenoxyd, Arsen- und Cyan-Wasserstoff u. a. m. Schließlich kennt man als Ursachen noch gewerblich aufgenommene Bakterien und gewisse elektrische Strahlen, sowie als Folgen vieler Ursachen die Hautekzeme, die aber auch eine nicht gewerbliche Ursache haben können.

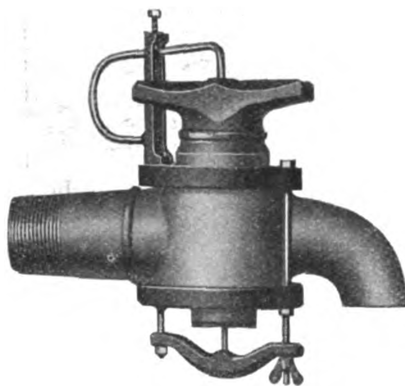


Abb. 5.



(UVB. 36)

Dies alles sind aber nur Beispiele, die auch nicht so aufgefaßt werden dürfen, als ob die Stoffe nur in einer der genannten Gruppen schädigende Folgen zeitigen könnten, denn kein Gebiet ist so verwickelt wie gerade dieses. Hierin liegt der Grund, daß die gesetzliche Entschädigung der gewerblichen Berufskrankheiten erst in den letzten Jahren aufgenommen werden konnte, da außer dem Zusammenhange mit dem Betriebe der Nachweis einwandfrei sein muß, daß die Erkrankung tatsächlich eine Folge bestimmter Giftstoffe ist und nicht auch anders erworben sein kann.

Derartig scharfe Diagnosen glaubt man für folgende Gesundheitsschädigungen zu haben, die daher den Unfällen gleichstehen, wenn sie in den daneben genannten Betrieben aufgetreten sind.

Liste nach Anlage 1 der Verordnung.

I	II	III
Lfde. Nr.	Gewerbliche Berufskrankheit	Betriebe, welche der Versicherung gegen die in Spalte II bezeichneten Krankheiten unterliegen.
1	Erkrankungen durch Blei oder seine Verbindungen.	Zu lfde. Nr. 1—7: Betriebe, in denen Versicherte regelmäßig der Einwirkung der in Spalte II bezeichneten Stoffe ausgesetzt sind.
2	Erkrankungen durch Phosphor	
3	Erkrankungen durch Quecksilber oder seine Verbindungen	
4	Erkrankungen durch Arsen oder seine Verbindungen	
5	Erkrankungen durch Benzol oder seine Homologen	
	Erkrankungen durch Nitro- und Amidoverbindungen der aromatischen Reihe	
6	Erkrankungen durch Schwefelkohlenstoff	
7	Erkrankungen an Hautkrebs durch Ruß, Paraffin, Teer, Anthracen, Pech u. verwandte Stoffe	
8	Grauer Star bei Glasmachern	Glashütten.
9	Erkrankung durch Röntgenstrahlen u. andere strahlende Energie	Betriebe, in denen Versicherte der Einwirkung von Röntgenstrahlen oder anderer strahlender Energie ausgesetzt sind.
10	Wurmkrankheit der Bergleute	Betriebe des Bergbaues.
11	Schneeberger Lungenkrankheit	Betriebe des Erzbergbaues im Gebiete von Schneeberg (Freistaat Sachsen).

Allgemein zu sagen ist noch, daß jene Gifte die gefährlichsten sind, die man, ohne sie zu bemerken und zu empfinden, aufnimmt, ganz besonders, wenn es sich um solche handelt, die der Körper nur langsam oder gar nicht wieder ausscheidet, sondern sie aufspeichert. Die Anzeichen der Vergiftung treten dann oft erst hervor, wenn es bereits zu spät ist.

Wissen muß auch jeder Betriebsleiter, daß die Wirkung der Gifte nicht nur nach der Witterung eine verschiedene sein kann, sondern auch nach der Tageszeit, dem Geschlechte, dem Alter und schließlich nach persönlicher Veranlagung und zufälligem Zusammentreffen. Schwüle Sommertage machen im allgemeinen den menschlichen Körper empfänglicher gegen die meisten Gifte, während kaltes Wetter die Arbeiter veranlaßt, die Frischluftzufuhr einzuschränken und so die Gefahr zu erhöhen; Nebel wird manche Gase zu Boden drücken und atembar machen, die sonst gefahrlos entweichen, während Regen sie auswäscht und abführt. Frauen sind empfänglicher für Gifte als Männer; ganz besonders in den Zeiten ihrer besonderen Lebensvorgänge, und alte Leute wie Jugendliche beiderlei Geschlechts widerstehen den Gefahren schlechter als gesunde und gut genährte Männer. Ganz besonders hingewiesen werden muß auf den schlimmsten Feind des Giftarbeiters, den

Alkohol, der bei der Arbeit die Überlegung ausschaltet und die Widerstandskraft des Körpers so weit herabsetzt, daß schon oft durch einen außergewöhnlichen Alkoholgenuß eine Krankheit ausgelöst ist, der der Körper bis dahin widerstanden hatte.

Diese Mannigfaltigkeit der Gifte selbst und ihrer Wirkungen könnten die Vermutung nahelegen, daß man ihnen wehrlos ausgeliefert sei. Das ist aber glücklicherweise nicht der Fall, und die Bekämpfung ist sogar einfacher als die der Unfallgefahren. Helle, luftige und gut zu lüftende Räume, leicht zu reinigende Wände und Fußböden, künstliche Entlüftung, geschlossene Apparatur und mechanische Beförderung des giftigen Stoffes verringern bereits die Gefahr wesentlich. Da aber gelegentlich ein Umfüllen nötig sein wird, das nicht immer ohne Staubbildung möglich ist, muß dieser an der Entstehungs oder Austrittsstelle abgesaugt werden, denn die Beseitigung aus dem Raume selbst ist schwieriger und unsicherer; außerdem muß sich der Arbeiter bemühen, durch die Nase und nicht durch den geöffneten Mund zu atmen. Häufige Beseitigung des Staubes unter Vermeidung jeder Aufwirbelung (gegebenen Falles mit Schutzmaske) und möglichst zu Zeiten, in denen sonstige Arbeiter nicht anwesend sind. Verschüttete Stoffe sind sofort zu beseitigen, namentlich, wenn sie, wie z. B. Quecksilber, giftige Dämpfe ausstoßen.



(UVB. 180)

Trotzdem so das Ziel, jede Berührung mit dem Gifte auszuschließen, weitgehend zu erreichen ist, bleibt doch für den Arbeiter noch die Aufgabe, mit Überlegung zu arbeiten, besonders bei unvorhergesehenen Störungen, und sich gegebenen Falles der persönlichen Schutzmittel vernunftgemäß zu bedienen.



Abb. 7 der Reichsarbeitsverwaltung ist daher allgemein so auszulegen, daß Sauberkeit zu den ersten Erfordernissen gehört, wenn man mit Giften zu tun hat; also nicht mit ungewaschenen Händen an der Arbeitsstelle rauchen, schnupfen, kauen oder essen, sondern nur in einem sauberen, gut gelüfteten Raume während der üblichen Pausen, am besten wäre es sogar, jedesmal auch die Arbeitskleidung zu wechseln oder durch einen übergezogenen sauberen Kittel zu verdecken. Auch die Gedankenlosigkeit ist ein Feind des Giftarbeiters, wie z. B. in einem Falle[1]), wo er die Schutzmaske absetzte und nun mit den von Mennige rot gepuderten Händen seinen Bart strich; ebensowenig darf mit Staub beladene Kleidung bei der Arbeit oder zur Reinigung ausgeklopft werden; sie ist vielmehr häufig zu waschen und zwar durch die Fabrik, denn giftbeladene Kleidung soll die Arbeitsstätte nicht verlassen.

Wichtig sind Bade- und Waschgelegenheiten (fließendes Wasser) in ausreichender Zahl, und zu empfehlen ist, daß zur Reinigung ein angemessener Teil der Arbeitszeit freigegeben wird, da dann die Forderung der Gründlichkeit leichter durchführbar ist. In vielen Fällen wird auch ein Trinkglas und eine Zahnbürste außer der Seife zu stellen sein. Da jugendliche Arbeiter leichtsinnig zu sein pflegen, eignen sie sich nur selten für Giftbetriebe und müssen mindestens längere Zeit auf ihre Brauchbarkeit hin beobachtet werden. Auch dort, wo es noch nicht gesetzlich vorgeschrieben ist, sollten häufiger ärztliche Untersuchungen vorgenommen und die Arbeiter über die Symptome aufgeklärt werden. Da wohl überall auch Arbeiten in frischer Luft gemacht werden müssen, wird es meist möglich sein, die gefährliche Arbeit durch damit abwechselnde besonders gesunde Arbeit auszugleichen.



(UVB. 153)

Zu allem aber bleibt dem Fabrikleiter die große Aufgabe, Erziehungs- und Aufklärungsarbeit zu leisten, denn die Unwissenheit über diese Fragen ist groß und durch die Sache selbst bedingt, zumal, da die Gefahren und die sie abwendenden Maßnahmen auch noch verschieden sind, auch etwaige Störungen vom Arbeiter weniger vorausgesehen und ohne Anweisung und Anleitung beseitigt werden können. Der Aushang von Vorschriften, vor allem aber von Unfallbildern, und die Einhändigung von Merkblättern ist gut, aber nur von geringem Werte, wenn nicht immer wieder darauf hingewiesen und über unmittelbare Einzelheiten gesprochen wird, und auch nicht nur mit dem Neuling, wie das Unfallbild fordert.



Mit Genehmigung der Aktiengesellschaft für hygienischen Lehrbedarf, Dresden-A. 1.

Die **Staubbekämpfung** im einzelnen durch Einrichtungen ist nicht anders als in anderen Fabriken, nur

[1]) Ztschr. angew. Chem. v. 26. 3. 1925, S. 269.

nach dem Grade der Gefährlichkeit erfolgt eine häufigere Absaugung, ausnahmslos an der Entstehungsstelle und oft mit schärferem Luftstrome. Besonders zu bekämpfen ist das Aufwirbeln des Staubes durch Fegen; jede andere Methode (Wasserstrahl, feuchte Tücher, Absaugen) ist besser, und ein Fegen ohne Anfeuchtung des Bodens oder durch Streuen feuchter Sägespäne usw. sollte nicht vorkommen, da solche Arbeiter nicht nur sich, sondern auch ihre Kameraden schädigen.



(UVB. 276)

Flüssigen Giften gegenüber, denen ätzende Flüssigkeiten gleichzustellen sind, gilt zunächst die Mahnung „Gifte nur in Giftflaschen"; die Unsitte, Trinkgefäße zur Aufbewahrung zu nehmen, hat schon manchem das Leben gekostet. Aber nicht nur das, die Behälter und Gefäße müssen auch bezeichnet werden, damit Verwechselungen vermieden werden; wo viele Gifte sind, genügt es nicht, nur das zu wissen, denn durch unrichtige Verwendung können neue und größere Gefahren entstehen, etwa durch Eintragen von Cyankalium an Stelle von Sublimat in eine saure Flüssigkeit. Flüssige wie feste Gifte haben zum Teil die kaum bekannte Eigenschaft, schon bei Berührung mit der unverletzten Haut Vergiftungen hervorzurufen, wogegen oft das Einfetten der Haut hilft; besonders gefährlich in dieser Beziehung sind daher die fettlöslichen Stoffe, z. B. die Amidoverbindungen, wie Anilin u. a. m., gegen die man sich auf andere Weise schützen muß. Kleidung, die damit beschmutzt ist, muß ausgezogen und gewaschen werden, und auch der Körper selbst ist durch ein warmes Bad zu reinigen.

Die stärkste Warnung aber ist bei den Giftgasen am Platze, von denen das Kohlenoxyd[2]) nur eines ist, das zudem, wie auch die Kohlensäure, in anderen Industrien in noch weit größeren Mengen vorkommt als in der chemischen. Bei uns sind es besonders die „nitrosen Gase", der Schwefelwasserstoff und der Arsenwasserstoff, die jährlich viele Opfer fordern. Wo mit ihnen regelmäßig zu rechnen ist, sollte die Apparatur nicht nur völlig geschlossen sein, sondern unter Unterdruck stehen; außerdem kann man den Arbeiter noch durch einen Frischluftschleier schützen, der zwischen seinen Standort und die Entstehungsstelle aus einem Schlitz geblasen wird, ein Verfahren, das man neuerdings für das Farbenspritzverfahren anwendet, bei dem mit giftigen Dämpfen zu rechnen ist.

Kohlenoxyd!

Über die nitrosen Gase unterrichtet die Tafel des Dresdener Hygiene-Museums näher, und Abb. 7 zeigt geeignete Warnungsbilder.

[2]) Vgl. „Kohlenoxyd-Merkblatt über Entstehung, Verhütung und Behandlung von CO-Vergiftungen", bearbeitet im Reichsgesundheitsamt. Verlag Jul. Springer, Berlin. Preis 0,10 RM.



Mit Genehmigung der Aktiengesellschaft für hygienischen Lehrbedarf, Dresden-A. 1.

Gefährliche Gase entstehen an vielen Stellen der chemischen Industrie und sind leicht unschädlich zu machen, wenn mit ihnen zu rechnen ist. Da sie aber auch als Folge unbekannter Verunreinigungen vorkommen, mahnt zunächst das UVB. W. 4. „Meister holen", wenn es sich allgemein darum handelt, Gruben und Kanäle oder geschlossene Gefäße zu befahren; in Lagergefäßen für Säure ist vor allem mit Arsenwasserstoff und bei Salpetersäure mit nitrosen Gasen zu rechnen. Nicht minder gefährlich aber sind Kessel, die Benzin, Benzol oder ähnliche Stoffe enthalten, die heute Allgemeingut aller Industrien geworden, ja, sogar im Besitze von Händlern sind.



Abb. 7.

Für alle angedeuteten Fälle gelten die Maßnahmen der beiden Bilder sinngemäß.

1. Anseilen und Beobachtung durch einen Kameraden,
2. Mitnehmen der Sicherheitslampe, die explosible Gase und Stickgase anzeigt, und
3. Aufsicht durch einen geeigneten Vorgesetzten,



(UVB. W. 4)

Daß der Betriebsführer als erster sich von der Gefahrlosigkeit persönlich überzeugen muß, ist eine weitergehende Forderung für die chemische Industrie,

da hier die Kenntnisse der Meister oft nicht ausreichen können. Außerdem fordern die UVV., daß solche Behälter durch einen Anschlag bezeichnet werden, der das eigenmächtige Einsteigen untersagt (Abb. 7)[5]).



Alle diese Maßnahmen gelten nur dem Zufall, denn vor dem Einsteigen müssen solche Behälter von außen unter Umrührung des Schlammes gründlich ausgespült und gegebenen Falles ausgedämpft werden. Sie sind bis zum Überlaufen mit Wasser oder anderen geeigneten Flüssigkeiten zu füllen und nach der Entleerung durch langes Offenstehen oder künstlich zu entlüften. Aber auch dann dürfen sie im Zweifel noch nicht ohne persönliche Schutzmittel (Atmungsapparate, Frischluftzuführung usw.) befahren werden, wobei besonders auf das Benzol hinzuweisen ist, das vom Rost hartnäckig zurückgehalten wird. Solche persönlichen Schutzmittel zeigt Bild 8, und zwar von links nach rechts: Respirator von Auer, gegen Staub; Halbmaske aus Gummi von Auer, mit Anschlußschlauch an Preßluft; Gasmaske von Dräger aus Leder mit Ausatmungsventil und Atemfilter; Gasmaske von Dräger aus Leder mit Ausatmungsventil und Büchsenfilter; davor gasdichte Brille von Dräger; Gasmaske aus Gummi mit Ausatmungsventil und Atemfilter; Gummihalbmaske von Auer mit Zwischenstück und Atemfilter; Staubschutzmaske von Goeke.

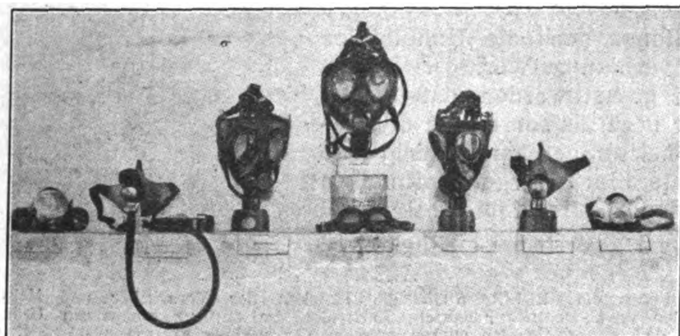


Abb. 8.

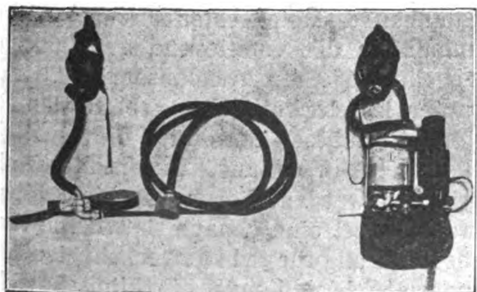


Abb. 9.

Während die auf Bild 8 dargestellten Schutzmittel, mit Ausnahme von 2, Staub und Giftgase aus der Atmungsluft zurückhalten sollen, zeigt Bild 9 ein Frischluftgerät von Dräger, an eine Gasmaske mit Atmungsventil angeschlossen, und Sauerstoffgerät von Dräger, an eine Gasmaske angeschlossen, also Einrichtungen, mit denen man giftfreie Luft zuführen kann.

Etwaige Rohranschlüsse, die gefährlich werden können, sind abzuflanschen oder durch Einlegen einer Blindscheibe zu sichern, Riemen von Rührwerkantrieben abzuwerfen, und auch das ist nur das Wichtigste von dem, was die „Besonderen Unfallverhütungsvorschriften zum Schutze gegen giftige Gase und Dämpfe" fordern, von dem sich manches wirksam durch Anschläge bekanntmachen läßt, wie die Bildprobe zeigt.

Da Salpetersäure, die die Hauptquelle der „nitrosen Gase" ist, auch in anderen Gewerben vorkommt, sei bemerkt, daß die Verpackungsstoffe um die Glasflaschen mit einer etwa 10%igen Lösung von Glaubersalz, Alaun usw. getränkt sein sollen, um ihre Brennbarkeit herabzusetzen. Im übrigen sind die Ballons so aufzustellen, daß sie auch beim Auslaufen nicht mit Stoffen wie Stroh, Sägemehl, unreinem Sand usw. in Berührung kommen können, die ebensowenig bei etwaigem Auslaufen und Bränden zum Aufnehmen oder Löschen verwandt werden dürfen, da dann die gefürchteten Gase entstehen. Fortspülen mit viel Wasser und Aufwerfen von Kalk sind die einzige Rettung dabei, nicht in der Windrichtung aufstellen, gegebenen Falles persönliche Schutzmittel benutzen und vor allem rechtzeitig vorbereiten, was in solchen Fällen geschehen soll; als „Erste Hilfe" Sauerstoff-Beatmung.

Was ich hier habe bringen können, ist nur ein kleiner Teil der eigentlichen chemischen Unfallursachen und eine Andeutung, wie man diesen Gefahren begegnen kann. Hinzu kommen zahllose Sondergefahren einzelner Industriezweige, wobei nur an die Superphosphatindustrie und an die Sprengstoffindustrie erinnert zu werden braucht; zudem tauchen oft neue Stoffe auf, die nicht oder dem Bearbeiter nicht als Sprengstoffe bekannt sind. Vor allem aber gehört das Riesengebiet der mechanischen Unfallverhütung an den mannigfachen Maschinen hierzu. Wer über alles das oder für Sonderzweige Näheres erfahren möchte, dem sei das Handbuch der Unfallverhütung von Syrup empfohlen, das vielleicht die vollständigste Sammlung der ganzen Welt, in Einzelkapiteln aus der Feder besonderer Fachtechniker, darstellt. Wer aber wenig Zeit dafür hat, aber doch keine Pflichten versäumen möchte, dem seien die „Arbeiterschutz-Merkblätter" aus Carl Heymanns Vordrucklager, Berlin W 8, empfohlen (Nr. 233 für die chemische Industrie).

Seit kurzem hat man die Unfallverhütung allgemeiner als Rationalisierungsarbeit erkannt, also eingesehen, daß es für das Unternehmen lohnend ist, UV. in jeder Form zu betreiben, und daß Ausgaben dafür zu den werbenden gehören, da sie produktionsfördernd wirken. Jeder verhütete Unfall, der sich leider nicht statistisch erfassen läßt, bedeutet nicht nur eine Verringerung der Soziallast, die anteilmäßig auch dem Betriebe zugute kommt, sondern erspart dem Unternehmer ungeheure Ausgaben, die ihn mittelbar sofort belasten, und kurz durch einige Stichworte dem Nachdenken empfohlen seien: Kosten der „Ersten Hilfe" und Überführung des Verletzten (eigener Arbeitsausfall für den Verletzten, für alle Helfer und für alle Neugierigen; außerdem durch Besprechung des Falles während der Arbeitszeit); Verwaltungskosten für die erforderlichen Meldungen und Zeitverluste durch Berichte und Termine, Krankenbesuche; Neubesetzung der verwaisten Maschine (Beratungen, Anlernung durch Vorgesetzte, schlechte und

[5]) Vgl. Bleibromat, Ztschr. angew. Chem. 40, 841 [1927].

nach dem Grade der Gefährlichkeit erfolgt eine häufigere Absaugung, ausnahmslos an der Entstehungsstelle und oft mit schärferem Luftstrome. Besonders zu bekämpfen ist das Aufwirbeln des Staubes durch Fegen; jede andere Methode (Wasserstrahl, feuchte Tücher, Absaugen) ist besser, und ein Fegen ohne Anfeuchtung des Bodens oder durch Streuen feuchter Sägespäne usw. sollte nicht vorkommen, da solche Arbeiter nicht nur sich, sondern auch ihre Kameraden schädigen.



(UVB. 276)

Flüssigen Giften gegenüber, denen ätzende Flüssigkeiten gleichzustellen sind, gilt zunächst die Mahnung „Gifte nur in Giftflaschen"; die Unsitte, Trinkgefäße zur Aufbewahrung zu nehmen, hat schon manchem das Leben gekostet. Aber nicht nur das, die Behälter und Gefäße müssen auch bezeichnet werden, damit Verwechselungen vermieden werden; wo viele Gifte sind, genügt es nicht, nur das zu wissen, denn durch unrichtige Verwendung können neue und größere Gefahren entstehen, etwa durch Eintragen von Cyankalium an Stelle von Sublimat in eine saure Flüssigkeit. Flüssige wie feste Gifte haben zum Teil die kaum bekannte Eigenschaft, schon bei Berührung mit der unverletzten Haut Vergiftungen hervorzurufen, wogegen oft das Einfetten der Haut hilft; besonders gefährlich in dieser Beziehung sind daher die fettlöslichen Stoffe, z. B. die Amidoverbindungen, wie Anilin u. a. m., gegen die man sich auf andere Weise schützen muß. Kleidung, die damit beschmutzt ist, muß ausgezogen und gewaschen werden, und auch der Körper selbst ist durch ein warmes Bad zu reinigen.

Die stärkste Warnung aber ist bei den Giftgasen am Platze, von denen das Kohlenoxyd[2]) nur eines ist, das zudem, wie auch die Kohlensäure, in anderen Industrien in noch weit größeren Mengen vorkommt als in der chemischen. Bei uns sind es besonders die „nitrosen Gase", der Schwefelwasserstoff und der Arsenwasserstoff, die jährlich viele Opfer fordern. Wo mit ihnen regelmäßig zu rechnen ist, sollte die Apparatur nicht nur völlig geschlossen sein, sondern unter Unterdruck stehen; außerdem kann man den Arbeiter noch durch einen Frischluftschleier schützen, der zwischen seinen Standort und die Entstehungsstelle aus einem Schlitz geblasen wird, ein Verfahren, das man neuerdings für das Farbenspritzverfahren anwendet, bei dem mit giftigen Dämpfen zu rechnen ist.



Über die nitrosen Gase unterrichtet die Tafel des Dresdener Hygiene-Museums näher, und Abb. 7 zeigt geeignete Warnungsbilder.

[2]) Vgl. „Kohlenoxyd-Merkblatt über Entstehung, Verhütung und Behandlung von CO-Vergiftungen", bearbeitet im Reichsgesundheitsamt. Verlag Jul. Springer, Berlin. Preis 0,10 RM.



Mit Genehmigung der Aktiengesellschaft für hygienischen Lehrbedarf, Dresden-A. 1.

Gefährliche Gase entstehen an vielen Stellen der chemischen Industrie und sind leicht unschädlich zu machen, wenn mit ihnen zu rechnen ist. Da sie aber auch als Folge unbekannter Verunreinigungen vorkommen, mahnt zunächst das UVB. W. 4. „Meister holen", wenn es sich allgemein darum handelt, Gruben und Kanäle oder geschlossene Gefäße zu befahren; in Lagergefäßen für Säure ist vor allem mit Arsenwasserstoff und bei Salpetersäure mit nitrosen Gasen zu rechnen. Nicht minder gefährlich aber sind Kessel, die Benzin, Benzol oder ähnliche Stoffe enthalten, die heute Allgemeingut aller Industrien geworden, ja, sogar im Besitze von Händlern sind.



Abb. 7.

Für alle angedeuteten Fälle gelten die Maßnahmen der beiden Bilder sinngemäß.

1. Anseilen und Beobachtung durch einen Kameraden,
2. Mitnehmen der Sicherheitslampe, die explosible Gase und Stickgase anzeigt, und
3. Aufsicht durch einen geeigneten Vorgesetzten,



(UVB. W. 4)

Daß der Betriebsführer als erster sich von der Gefahrlosigkeit persönlich überzeugen muß, ist eine weitergehende Forderung für die chemische Industrie,

da hier die Kenntnisse der Meister oft nicht ausreichen können. Außerdem fordern die UVV., daß solche Behälter durch einen Anschlag bezeichnet werden, der das eigenmächtige Einsteigen untersagt (Abb. 7)[3]).



Alle diese Maßnahmen gelten nur dem Zufall, denn vor dem Einsteigen müssen solche Behälter von außen unter Umrührung des Schlammes gründlich ausgespült und gegebenen Falles ausgedämpft werden. Sie sind bis zum Überlaufen mit Wasser oder anderen geeigneten Flüssigkeiten zu füllen und nach der Entleerung durch langes Offenstehen oder künstlich zu entlüften. Aber auch dann dürfen sie im Zweifel noch nicht ohne persönliche Schutzmittel (Atmungsapparate, Frischluftzuführung usw.) befahren werden, wobei besonders auf das Benzol hinzuweisen ist, das vom Rost hartnäckig zurückgehalten wird. Solche persönlichen Schutzmittel zeigt Bild 8, und zwar von links nach rechts: Respirator

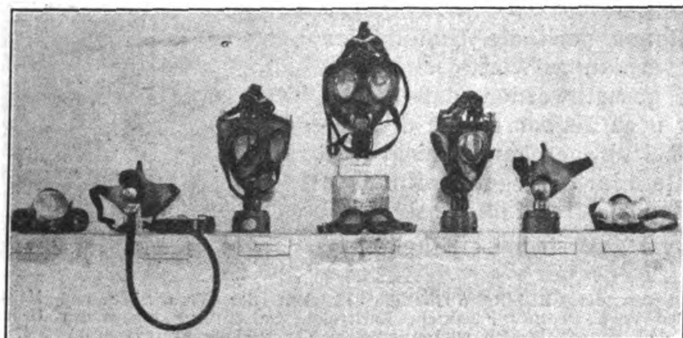


Abb. 8.

von Auer, gegen Staub; Halbmaske aus Gummi von Auer, mit Anschlußschlauch an Preßluft; Gasmaske von Dräger aus Leder mit Ausatmungsventil und Atemfilter; Gasmaske von Dräger aus Leder mit Ausatmungsventil und Büchsenfilter; davor gasdichte Brille von Dräger; Gasmaske aus Gummi mit Ausatmungsventil und Atemfilter; Gummihalbmaske von Auer mit Zwischenstück und Atemfilter; Staubschutzmaske von Goeke.

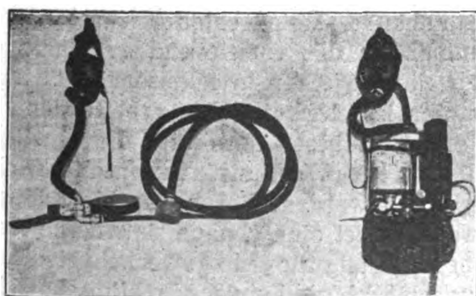


Abb. 9.

Während die auf Bild 8 dargestellten Schutzmittel, mit Ausnahme von 2, Staub und Giftgase aus der Atmungsluft zurückhalten sollen, zeigt Bild 9 ein Frischluftgerät von Dräger, an eine Gasmaske mit Atmungsventil angeschlossen, und Sauerstoffgerät von Dräger, an eine Gasmaske angeschlossen, also Einrichtungen, mit denen man giftfreie Luft zuführen kann.

Etwaige Rohranschlüsse, die gefährlich werden können, sind abzuflanschen oder durch Einlegen einer Blindscheibe zu sichern, Riemen von Rührwerkantrieben abzuwerfen, und auch das ist nur das Wichtigste von dem, was die „Besonderen Unfallverhütungsvorschriften zum Schutze gegen giftige Gase und Dämpfe" fordern, von dem sich manches wirksam durch Anschläge bekanntmachen läßt, wie die Bildprobe zeigt.

Da Salpetersäure, die die Hauptquelle der „nitrosen Gase" ist, auch in anderen Gewerben vorkommt, sei bemerkt, daß die Verpackungsstoffe um die Glasflaschen mit einer etwa 10%igen Lösung von Glaubersalz, Alaun usw. getränkt sein sollen, um ihre Brennbarkeit herabzusetzen. Im übrigen sind die Ballons so aufzustellen, daß sie auch beim Auslaufen nicht mit Stoffen wie Stroh, Sägemehl, unreinem Sand usw. in Berührung kommen können, die ebensowenig bei etwaigem Auslaufen und Bränden zum Aufnehmen oder Löschen verwandt werden dürfen, da dann die gefürchteten Gase entstehen. Fortspülen mit viel Wasser und Aufwerfen von Kalk sind die einzige Rettung dabei, nicht in der Windrichtung aufstellen, gegebenen Falles persönliche Schutzmittel benutzen und vor allem rechtzeitig vorbereiten, was in solchen Fällen geschehen soll; als „Erste Hilfe" Sauerstoff-Beatmung.

Was ich hier habe bringen können, ist nur ein kleiner Teil der eigentlichen chemischen Unfallursachen und eine Andeutung, wie man diesen Gefahren begegnen kann. Hinzu kommen zahllose Sondergefahren einzelner Industriezweige, wobei nur an die Superphosphatindustrie und an die Sprengstoffindustrie erinnert zu werden braucht; zudem tauchen oft neue Stoffe auf, die nicht oder dem Bearbeiter nicht als Sprengstoffe bekannt sind. Vor allem aber gehört das Riesengebiet der mechanischen Unfallverhütung an den mannigfachen Maschinen hierzu. Wer über alles das oder für Sonderzweige Näheres erfahren möchte, dem sei das Handbuch der Unfallverhütung von Syrup empfohlen, das vielleicht die vollständigste Sammlung der ganzen Welt, in Einzelkapiteln aus der Feder besonderer Fachtechniker, darstellt. Wer aber wenig Zeit dafür hat, aber doch keine Pflichten versäumen möchte, dem seien die „Arbeiterschutz-Merkblätter" aus Carl Heymanns Vordrucklager, Berlin W 8, empfohlen (Nr. 233 für die chemische Industrie).

Seit kurzem hat man die Unfallverhütung allgemeiner als Rationalisierungsarbeit erkannt, also eingesehen, daß es für das Unternehmen lohnend ist, UV. in jeder Form zu betreiben, und daß Ausgaben dafür zu den werbenden gehören, da sie produktionsfördernd wirken. Jeder verhütete Unfall, der sich leider nicht statistisch erfassen läßt, bedeutet nicht nur eine Verringerung der Soziallast, die anteilmäßig auch dem Betriebe zugute kommt, sondern erspart dem Unternehmer ungeheure Ausgaben, die ihn mittelbar sofort belasten, und kurz durch einige Stichworte dem Nachdenken empfohlen seien: Kosten der „Ersten Hilfe" und Überführung des Verletzten (eigener Arbeitsausfall für den Verletzten, für alle Helfer und für alle Neugierigen; außerdem durch Besprechung des Falles während der Arbeitszeit); Verwaltungskosten für die erforderlichen Meldungen und Zeitverluste durch Berichte und Termine, Krankenbesuche; Neubesetzung der verwaisten Maschine (Beratungen, Anlernung durch Vorgesetzte, schlechte und

[3]) Vgl. Bleibromat, Ztschr. angew. Chem. 40, 841 [1927].

langsame Arbeit des Vertreters mit folgenden Beanstandungen durch die Kundschaft, Leistungsverzug und Kundenverlust); Wohlfahrtsausgaben (Familienzuschüsse, mehr Lohn als Leistung nach Wiederaufnahme der Arbeit, Schonung des Verletzten, auch bei Entlassungen).

Ebenso hat man erkannt, daß der „mechanische Unfallschutz" zwar nötig ist, aber mit ihm allein doch nicht alles getan ist, um die Unfallziffer weiter zu senken, wie z. B. die vielen Transportunfälle zeigen, denen mit Schutzvorrichtungen ebensowenig beizukommen ist wie vielen der hier besprochenen Gefahren. Der Arbeiter selbst soll einsehen, daß er mithelfen muß, wenn das hohe Ziel erreicht werden soll, das uns Milliarden unnützer Ausgaben verursacht.

Die private Initiative amerikanischer Versicherungsgesellschaften, die dort an der Stelle unserer Reichsunfallversicherung stehen, hat das längst erkannt und diesen Weg mit großem Erfolge beschritten; amerikanische Unternehmer handeln daher auch hier nach diesen Grundsätzen und stellen Sicherheitsingenieure an, die nichts weiter zu tun haben, als den Betriebsgefahren nachzugehen und die Arbeiter zu wecken und wach zu erhalten. Über diese Methoden Amerikas ist in letzter Zeit viel geschrieben, zuerst wohl Maschinenbau-Wirtschaft vom 28. 8. 1924, Nr. 22, S. 173 (Vermeidbare Unkosten).

Als Probe seien die zehn Gebote eines rheinischen, amerikanischen Unternehmens angeführt.

„Winke zur Verhütung von Unfällen oder
Wie schütze ich mich vor Unfällen?

1. Vor allen Dingen beachte die Warnungen, die wöchentlich in Wort und Bild ausgehängt werden.
2. Vermeide Balgereien, Neckereien, Werfen von Gegenständen usw. im Betriebe, denn sie bilden die größten Gefahren.
3. Vermeide alles, was die Sicherheit des Betriebes und deiner Mitarbeiter gefährdet.
4. Füge dich den Anordnungen der Unfall-Inspektion und des Sicherheitskomitees, denn sie wollen nur dein Bestes.
5. Hast du Beschwerden, Beanstandungen usw., so sei nicht ängstlich und melde es zeitig.
6. Sorge selbst mit für die Sicherheit des Betriebes und für das Allgemeinwohl, sowie für Sauberkeit und Ordnung.
7. Kommst du zur Arbeit und bist du bei der Arbeit, so denke stets an die beiden inhaltsreichen Wörter: „Zuerst Sicherheit."
8. Bist du verheiratet oder hast sonstige Angehörige, so sei um so mehr auf deine Sicherheit bedacht, denn sie müssen darben und geraten leicht ins Elend, wenn du verunglückst.



9. Sind deine Mitarbeiter leichtsinnig, so gehe ihnen mit gutem Beispiel voran und mache sie auf ihr gefährliches Tun aufmerksam, denn durch deren Leichtsinn kannst du auch zu Schaden kommen.
10. Stets denke:

    Nur durch stete Vorsicht werden Unfälle verhütet,
    und Vorsicht ist besser als Nachsicht."

Dem gleichen Ziele dienen auch die Unfallbilder und dient die Reichs-Unfallverhütungs-Woche*). Immer wieder muß dem Arbeiter gesagt werden, daß in der chemischen Industrie mehr noch als sonst auch der Arbeiter zu seiner Sicherung beizutragen hat, da nicht jede Gefahr sich durch geeignete Einrichtungen verhindern läßt, und daß er immer eingedenk der Bilder sein muß: „Arbeite unfallsicher", denn „Vorsicht ist Klugheit".

[A. 23.]



*) Nicht ausschließlich der Unfall- und Krankheitsverhütung dienen die „Richtlinien für die Tätigkeit der Vorarbeiter und Meister" und die „Richtlinien für die Mitarbeiter im Betrieb" von dem bekannten Prof. Dr.-Ing. Friedrich, Karlsruhe, die darüber hinaus zur Ordnung und Aufmerksamkeit anregen und psychologisch so fein durchdacht sind, daß sie erzieherisch wirken müssen; der geringe Preis von 0,20 RM. und 0,30 RM. wird sich vielfach bezahlt machen (Beuth-Verlag, G. m. b. H., Berlin S 14).

Neuere Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Staub und Lungenerkrankungen.

Von Dr. med. G. Wolff, Berlin.

(Eingeg. 19. Februar 1929.)

Gerade aus jüngerer Zeit liegen eine Reihe wichtiger Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Staub und Lungenkrankheiten, über die verschiedene Gefährlichkeit der einzelnen Staubarten und demzufolge die verschiedene Bedrohung der in Staubbetrieben beschäftigten Arbeiter vor. Dem Staubarbeiter droht stets in erhöhtem Maße die Gefahr der Lungentuberkulose; darum verdienen die primären Staublungenerkrankungen, die der Tuberkulose Vorschub leisten, ihren Erregern die Ansiedlung und im Verlauf der Jahre die chronische Zerstörungsarbeit erleichtern, besondere Beachtung, was in der großen Zahl von Veröffentlichungen auf diesem Gebiet aus Deutschland, England und anderen Industriestaaten zum Ausdruck kommt. Zwar hat die Tuberkulosesterblichkeit gerade in den Industriestaaten am stärksten abgenommen, ist heute durchschnittlich viel niedriger als in den meisten Agrarstaaten, weil die allgemeinen Arbeits- und Lohnverhältnisse des Industriearbeiters im Verlaufe der gewerkschaftlichen Entwicklung sich am meisten gebessert haben und fast überall diejenigen der Landarbeiter übertreffen; dennoch ist es keine Frage, daß einzelne Gruppen von Industriearbeitern (Sandsteinarbeiter, Steinhauer, Metallschleifer usw.) durch die dauernde Inhalation des vorwiegend quarzhaltigen Staubes der Tuberkulosegefahr in höherem Maße ausgesetzt sind als der Durchschnitt der arbeitenden Bevölkerung. Allerdings müssen auch hier die sonstigen Verhältnisse (Lohnhöhe, Wohnung, Lebensalter) eingehend berücksichtigt werden, bevor kausale Schlüsse gezogen werden; daher ist eine genaue statistische Analyse der Berufsbevölkerung für jede gewerbehygienische Untersuchung unerläßlich und muß die klinischen Ergebnisse des den Einzelfall untersuchenden Arztes und die experimentellen des Hygienikers jederzeit ergänzen. Über einige der wichtigsten Arbeiten aus letzter Zeit soll im folgenden kurz berichtet werden:

A. Thiele und E. Saupe, Die Staublungenerkrankung (Pneumokoniose) der

Sandsteinarbeiter[1]). Im ersten Teile der Untersuchung behandelt Thiele in anschaulicher Weise die gewerbehygienischen Grundfragen, wie sie sich historisch bei der Steinbrucharbeit im Elbsandsteingebirge, der Steinbrecherkrankheit und ihrer Beziehung zur Lungentuberkulose entwickelt haben, während Saupe im zweiten Teil an Hand ausführlicher klinischer und röntgenologischer Befunde, die durch eine Reihe von Röntgenabbildungen unterstützt sind, die Kasuistik der Staublungenerkrankung nach seinen Erfahrungen bei 112 Steinbrechern und Steinmetzen darstellt. Die Verfasser kommen in ihrer Untersuchung zu folgenden, für die praktische Gewerbehygiene wichtigen Ergebnissen: Die Steinhauerkrankheit ist unter die gewerblichen Berufskrankheiten im Sinne der Reichsverordnung vom 12. Mai 1925 aufzunehmen. Entschädigungspflichtig ist die Staublungenerkrankung sowie die Verbindung von Staublungenerkrankung mit Tuberkulose. Die Anerkennung der Staublungenerkrankung als gewerbliche Berufskrankheit ist für die Arbeiter im Sandstein dringend; die Einbeziehung der an dem gleichen Leiden schwererkrankten Arbeiter in anderen Steinen, Steinarten und dgl. ist ernstlich zu erwägen. Die Höhe der dadurch neu entstehenden sozialen Lasten wird erheblich gemindert, wenn obligatorische Reihenuntersuchungen der Arbeiter und Erstuntersuchungen der Anfänger vor Eintritt in den Beruf eingeführt werden, die eine rechtzeitige Überführung der latent Kranken in andere Berufe ermöglichen. Darum sollen alle im Steinhauerberuf tätigen Arbeiter in bestimmten Zwischenräumen, mindestens aber alle drei Jahre, auf das Vorhandensein einer Staublungenerkrankung untersucht werden. In jedem Fall ist, da es auf die Erkennung der Anfangserscheinungen vornehmlich ankommt, eine Röntgendurchleuchtung, in zweifelhaften Fällen eine Röntgenaufnahme erforderlich. Jugendliche und Arbeiter mit nichtintakten Atmungsorganen sind von der Arbeit zurückzuweisen und möglichst in andere Berufe zu überführen. Da es keine wirksame Behandlung der ausgesprochenen Staublungenerkrankung gibt, haben sich alle Bemühungen auf die Vorbeugung zu beziehen. Die gewerbehygienischen Schutzmaßnahmen sind im Sinne der Reichsverordnung vom 20. November 1911 streng durchzuführen und neueren Erfahrungen entsprechend zu erweitern.

K. W. Jötten und W. Arnoldi, Gewerbestaub und Lungentuberkulose (Stahl-, Porzellan-, Kohlen-, Kalkstaub und Ruß)[2]). Die mit großem Fleiß und behördlicher Unterstützung ausgeführten Untersuchungen verdienen in ihrem experimentellen Teil Beachtung. In sehr ausführlichen und mit Wiedergabe aller Versuchsprotokolle beschriebenen Inhalationsversuchen am Kaninchen suchen die Verfasser erneut die Frage nach dem Grade der Schädlichkeit der in der Überschrift genannten Staubarten zu klären, und sie kommen dabei annähernd zu den Ergebnissen, die seit langem in der Literatur bekannt sind. Eine so ausgiebige tierexperimentelle Nachprüfung lag aber bisher kaum vor. Es ergab sich in ihren Versuchen, daß die Entstehung und Ausbreitung der experimentellen Kaninchentuberkulose durch Staubinhalation in folgender Reihenfolge befördert wurde. Am gefährlichsten erwies sich der Stahlschleifstaub, dann folgten Porzellanstaub, von denen zwei verschiedene Arten von etwas verschiedener Korngröße und wenig verschiedenem Gehalt an Kieselsäure benutzt wurden, dann Kohlenstaub und Ruß; am wenigsten gefährlich erwies sich auch hier der Kalkstaub, was ebenfalls mit den bisher vorliegenden Beobachtungen übereinstimmt. Wichtig aus diesen tierexperimentellen Untersuchungen ist, daß der Porzellanstaub keineswegs als harmlos angesehen werden darf. Die Verfasser treten daher für eine weitgehende Staubbekämpfung ein, wie es in den meisten Betrieben erfolgreich geschieht. Aber auch Steinkohlenstaub und Ruß erwiesen sich in den Tierversuchen keineswegs als vollkommen indifferent oder gar tuberkulosehemmend, wie des öfteren behauptet wurde. Die Verfasser neigen daher mit Recht der Ansicht zu, daß die beobachtete Seltenheit der Tuberkulose unter den Kohlenbergleuten der sorgfältigen Berufsauslese und frühzeitigen Invalidisierungsmöglichkeit zuzuschreiben ist. Sie halten auch die Ansicht theoretisch nicht für begründet, mit künstlicher Inhalation von Porzellan- oder Kohlenstaub oder gar von Kieselsäurepräparaten auf die Lungentuberkulose des Menschen einwirken zu wollen. Am harmlosesten erwies sich hingegen auch im Tierversuch der Kalkstaub, wenn auch eine tuberkulosehemmende Wirkung des Kalkstaubes tierexperimentell nicht nachweisbar war. Doch neigen die Verfasser hier am meisten der Ansicht zu, daß ein derartiger günstiger Einfluß des Kalkstaubes besteht und therapeutische Versuche daher gerechtfertigt erscheinen. Der Referent selbst hat freilich schon bei früherer Gelegenheit ausgesprochen, daß daran kein Zweifel bestehen kann, daß „in staubfreier Luft zu atmen, gesünder ist als in mehr oder minder staubhaltiger, mag die Natur der Staubart auch noch so harmlos sein" (Kalkstaub und Tuberkulose, S. 8, 1925).

Die Tierversuche der Verfasser dienen im ganzen zur Klärung des in der Gewerbehygiene so wichtigen Gebietes der Staubbekämpfung, wenn sich auch im wesentlichen Neues aus den umfangreichen Ausführungen nicht entnehmen läßt. Ein Mangel muß aber darin gesehen werden, daß bei einer so umfänglichen Arbeit mit dem Titel „Gewerbestaub und Lungentuberkulose" die Erkrankungs- und Sterblichkeitsstatistik nach dem Beruf so gut wie überhaupt nicht zum Wort gekommen ist. Was die Statistik, deren Theorie und sinngemäße Anwendung in der Gewerbehygiene freilich nicht so ganz einfach ist, auf diesem Gebiet leistet, darüber kann sich jeder leicht unterrichten, der einmal die englische Statistik der Sterblichkeit nach dem Beruf, die alle zehn Jahre veröffentlicht wird, zur Hand nimmt. Daran fehlt es einstweilen in Deutschland fast völlig. Vor allem aber bezieht sich die statistische Analyse der Berufserkrankung und Berufssterblichkeit auf diejenigen Massen, denen die Untersuchung dienen soll, d. h. auf die menschliche Bevölkerung; Tierversuche können hier wohl mancherlei zur Klärung beitragen, niemals aber die wichtigen Fragen der Berufs- und sonstigen sozialwirtschaftlichen Einflüsse zur Entscheidung bringen, wie die Verfasser noch immer meinen. Dazu muß eine tierexperimentelle Versuchsanordnung stets zu einfach und elementar sein im Vergleich mit den mannigfachen Einflüssen biologischer und sozialer Art, denen der Mensch im Wirtschafts- und Berufsleben ausgesetzt ist. Darum sollte von den großen Instituten, die in Deutschland noch immer fast ausschließlich mit Tierversuchen in solchen Fragen arbeiten, endlich auch die statistische Analyse in ganz anderem Umfang als bisher benutzt werden.

[1]) Schriften aus dem Gesamtgebiet der Gewerbehygiene, Heft 17. 68 Seiten. Julius Springer, Berlin. Preis 6,90 RM.

[2]) Schriften aus dem Gesamtgebiet der Gewerbehygiene, Heft 16. 256 Seiten. Julius Springer, Berlin 1927. Preis 27 RM.

Franz Ickert, Staublunge und Staublungentuberkulose[3]). In diesem zusammenfassenden Bericht werden in einer Reihe klar gegliederter Kapitel die Beziehungen zwischen Staublunge und Tuberkulose beim arbeitenden Menschen dargestellt, unter ausgiebiger Benutzung der neueren Literatur, die sich namentlich auf die Untersuchungen auf diesem Gebiet aus England und Südafrika bezieht. Nach kurzer Bezugnahme auf die experimentellen Ergebnisse am Versuchstier werden vor allem die bei Staubarbeitern gewonnenen Untersuchungsbefunde, die pathologische Anatomie, die Röntgenbefunde und die Klinik der Stauberkrankungen berücksichtigt, in denen der Verfasser große eigene Erfahrungen besitzt. Beachtenswert in dieser Untersuchung ist ferner, daß die Ergebnisse der Erkrankungs- und Sterblichkeitsstatistik nach dem Beruf vielfach angeführt sind. Wenn die statistische Methodik auf diesem Gebiet auch vielfach noch nicht einwandfrei ist, so läßt sich eine gewerbehygienische Untersuchung ohne Auswertung des hier vorhandenen Materials nicht gut abschließen. In weiteren Abschnitten werden dann die Prophylaxe und gesetzlichen Bestimmungen besprochen. Mit Recht weist der Verfasser hier auf die vorbildliche Gesetzgebung Südafrikas für die in den Goldminen beschäftigten Bergarbeiter hin. Hier ist ein großes zentrales Institut unter der ärztlichen Leitung von Watkins-Pitchford geschaffen, aus dem schon jetzt eine Reihe wichtiger Arbeiten hervorgegangen ist. Die Aufgaben dieses „Medical Bureau" sind; 1. Untersuchung der Bergmannsanwärter auf ihre bergmännischen Eigenschaften, 2. periodische Untersuchungen der Bergleute (zunächst nur der weißen) alle sechs Monate, 3. Untersuchung aller gewesenen Bergleute hinsichtlich ihre Ansprüche wegen Erkrankung an Silikose und Tuberkulose, 4. Überwachung der eingeborenen Arbeiter, die wegen ihrer großen Zahl bisher noch nicht periodisch durchuntersucht werden konnten, 5. Feststellung der Todesursachen zur Klärung der Entschädigungsansprüche der Angehörigen. Der Erfolg dieser Maßnahmen ist schon heute in der Statistik ersichtlich, indem die durch Gesetz entschädigungspflichtigen Lungenkrankheiten von 1916/17 bis 1923/24 erheblich abgenommen haben; die hygienisch-prophylaktischen Maßnahmen sind daher auch in wirtschaftlicher Hinsicht von großer Bedeutung. Sodann werden noch die Gefahrengrößen der einzelnen Staubgewerbe summarisch beschrieben, hinsichtlich deren Ickert im wesentlichen zu ähnlichen Ergebnissen gelangt wie frühere Bearbeiter. Am gefährlichsten ist der Metallschleifstaub; im allgemeinen ist die Gefährlichkeit einer Staubart von dem Gehalt an kristallinischer Kieselsäure abhängig. Relativ ungefährlich ist der Kohlenstaub; doch kommt es auch hier, namentlich nach englischen Untersuchungen (Collis) auf den Gehalt an Kieselsäure an, der sich dem Kohlenstaub oft beimischt, wenn die Kohlenadern zwischen Quarzgestein verlaufen und zusammen mit diesem abgebaut werden müssen. Ähnliche Verhältnisse fand Ickert bei den Kupferschieferbergleuten des Mansfelder Gebirgskreises, die ebenfalls durch den Kieselsäuregehalt des Gesteins gefährdet sind. Am harmlosesten ist nach allen Berichten der Kalk- und Zementstaub (doch sind auch hier eingehende Durchuntersuchungen der entsprechenden Gewerbebetriebe zur vollen Klärung der Sachlage angezeigt. D. Ref.). Zur weiteren Verhütung der Staublungenerkrankungen fordert der Verfasser mit Recht wirksame Staubbekämpfung im allgemeinen, besonders des Kieselsäure enthaltenden Staubes, sodann Fernhaltung tuberkulöser Personen von Staubberufen, einerseits um die gesunden Arbeiter nicht anstecken zu lassen, andererseits, um Tuberkulöse nicht noch staubkrank werden zu lassen. Das geschieht am besten durch sorgfältige Auslese bei der Einstellung und durch periodische Untersuchung der ganzen Belegschaft, wie sie sich bei den Minenarbeitern Südafrikas bewährt hat.

L. Teleky gibt in einem Bericht über die Ergebnisse der Staubuntersuchungen in England, seinen Dominions und Amerika[4]), ebenfalls einen Überblick über die zahlreichen Untersuchungen, die in den letzten 15 Jahren in den angelsächsischen Ländern zur Frage der gewerblichen Stauberkrankungen mit großem Aufwand an Mitteln von Behörden und Forschern durchgeführt wurden. Er hat die im Literaturverzeichnis aufgeführten 131 Arbeiten nicht nur schematisch referiert, sondern ihren Inhalt, der sich auf die Verbreitung und Gefährlichkeit der Stauberkrankungen in den einzelnen Berufen, auf die Staubarten, auf die Methoden der Staubbestimmung in der Luft, auf die klinischen und pathologisch-anatomischen Bilder der Staublungenerkrankungen und auf die Maßnahmen des gewerblichen Arbeiterschutzes und der Arbeiterversicherung erstreckt, nach eigener Disposition kritisch verarbeitet. Im Mittelpunkt steht naturgemäß auch hier das Problem „Staub und Tuberkulose", das auch heute noch nicht einwandfrei gelöst ist. So ist auch die Frage noch keineswegs entschieden, ob der Kohlenstaub wirklich als solcher harmlos oder sogar von günstigem Einfluß auf den Verlauf der Tuberkulose unter den Kohlenbergarbeitern ist, oder ob hier nicht die Auslese, die unter den Arbeitern vor der Einstellung gehalten wird, eine große Rolle spielt. Ferner ist in allen Sterblichkeitsstatistiken nach dem Beruf die Alterszusammensetzung der verschiedenen Berufe von wesentlicher Bedeutung. Mit Recht weist Teleky gleich zu Beginn seiner Zusammenstellung darauf hin, daß gerade die englische Statistik der Berufssterblichkeit auf diesem Gebiete (nächst der holländischen. D. Ref.) Unübertreffliches leistet. Etwas Ähnliches gibt es einstweilen in Deutschland nicht. Kurz geht er auf die harmlosen Staubarten ein, neben dem Kohlenstaub vor allem auf den Kalkstaub, und wendet sich dann ausführlich an Hand der englischen Untersuchungen den schädlichen Staubarten zu, von denen für die Begünstigung der Lungenschwindsucht bei weitem am wichtigsten die quarzhaltigen Staubarten sind. Eine Reihe von Tabellen zeigt, daß die Phthisensterblichkeit bei diesen Staubarbeitern besonders hoch ist. Die Gefährlichkeit des Quarzstaubes (Quarz, Quarzsand, Feuerstein, Granit usw.) beruht im wesentlichen auf dem Gehalt an freiem Kieselsäureanhydrid, während die kieselsauren Salze, die ebenfalls in der Industrie weitgehende Verwendung finden (Töpferei, Zementindustrie) sehr viel weniger gefährlich sind. „Vor allem ist es demnach Staub mit großem Gehalt an freier Kieselsäure, der zur Fibrose der Lunge mit nachfolgender Tuberkulose führt." Aus den englisch-südafrikanisch-amerikanischen Untersuchungen ergibt sich demnach, wie Teleky auch in seiner Zusammenfassung betont, daß die Gefährlichkeit des Quarzstaubes in erster Linie auf seine chemische Wirkung zurückzuführen ist, nicht auf eine mechanische Reizwirkung, wie man meist glaubte, infolge der Härte und

[3]) Die Tuberkulose und ihre Grenzgebiete in Einzeldarstellungen, Band 4. 63 Seiten. Julius Springer, Berlin 1928. Preis 4,80 RM., geb. 6,90 RM.

[4]) Heft 7 der Schriftenreihe „Arbeit und Gesundheit". Reimar Hobbing, Berlin 1928. Preis 4 RM.

Form der Staubpartikelchen. Weiter ergab sich als neu, im Anschluß vorwiegend an die Untersuchungen Watkins Pitchfords und seiner Mitarbeiter, „daß von allen physikalischen Eigenschaften vor allem die Größe der Partikelchen eine Rolle spielt, daß aber weder die größten noch die kleinsten am gefährlichsten sind, sondern diejenigen von einer bestimmten Größe (½ bis 2 μ im Durchmesser)", die am besten in die Lungenalveolen einzudringen vermögen. Daraus folgt weiter, daß die bisher meist geübte gravimetrische Bestimmung des Staubgehaltes der Luft in ihrem Wert erheblich einbüßt, sind doch die großen und schweren Staubpartikelchen relativ harmlos. Auch in den Abschnitten über Klinik und Verlauf der Silikosis und Fibrosis, über die Methoden der Staubbestimmung in der gewerbehygienischen Praxis wird ein großes und wichtiges Material, für dessen Vermittlung jeder danken wird, der sich mit diesen Fragen zu beschäftigen hat, kritisch verarbeitet.

Teleky, Lochtkemper, Erika Rosenthal-Deussen und Derdack, Staubgefährdung und Staubschädigungen der Metallschleifer, insbesondere der des Bergischen Landes[5]).

Im ersten Teil dieser neuesten Untersuchung, die sich ausschließlich auf eigene, in Deutschland gewonnene Ergebnisse stützt, gibt Teleky zunächst einen Überblick über die Sozial- und Gesundheitsgeschichte der Solinger Schleifer an Hand der älteren Literatur und ergänzt sie durch einen Bericht über die gegenwärtige Sterblichkeits- und Krankheitsstatistik der Schleifer Solingens, Cronenbergs und Remscheids. Er zeigt, daß die Sterblichkeit der Schleifer, insbesondere die Tuberkulosesterblichkeit, auch gegenwärtig noch erheblich höher ist als diejenige der sonstigen männlichen Bevölkerung. Freilich sind die von ihm benutzten älteren und neueren deutschen Statistiken nicht in jeder Hinsicht einwandfrei. Insbesondere läßt sich mit den älteren Angaben über das Durchschnittsalter der in verschiedenen Zeitabschnitten gestorbenen Schleifer nicht viel anfangen. Wenden sich z. B. die Schleifer in höherem Alter einem weniger gefährlichen Beruf zu, so erhöhen sie infolge des natürlichen Ablaufes des Lebens das durchschnittliche „Sterbealter" dieses zweiten Berufes, erniedrigen aber das des ersten, ohne daß über die Berufsgefährdung damit etwas ausgesagt werden kann. Daher wird von dieser Berechnung des „Durchschnittsalters der Verstorbenen" in der neueren Statistik kaum noch Gebrauch gemacht; einen Einblick in die Sterblichkeit nach dem Beruf bzw. die Berufsgefährdung gibt nur die Berücksichtigung der jeweiligen Altersbesetzung, die in den Standardmethoden der englischen Statistik weitest gehend vorliegt. Leider haben wir in der deutschen amtlichen Statistik dem nichts an die Seite zu setzen. Aus der jüngsten Zeit vergleicht Teleky die Sterblichkeit der Schleifer in Solingen, Cronenberg und Remscheid mit derjenigen der entsprechenden männlichen Bevölkerung. Danach betrug die Tuberkulosesterblichkeit der Schleifer im Durchschnitt der fünf Jahre 1923 bis 1927 in Solingen 29,9, in Cronenberg 73,5, in Remscheid sogar 97,6 auf je 10 000 Lebende, während die Tuberkulosesterblichkeit der männlichen Bevölkerung in Solingen nur 14,7, in Remscheid nur 17,0 war. Die ungewöhnlich hohen Ziffern aus Cronenberg und Remscheid müssen mit einiger Vorsicht verwendet werden, da die Relativzahlen aus sehr kleinen absoluten Zahlen (273 Schleifer mit 10 Todesfällen an Tuberkulose in Cronenberg, 616 mit 31 Todesfällen in Remscheid im Verlauf von fünf Jahren) berechnet und naturgemäß Zufallsschwankungen in hohem Maße ausgesetzt sind. Am meisten beweisen hingegen die Zahlen aus Solingen, da hier die benutzten absoluten Zahlen viel größer sind (1608 Schleifer mit 24 Todesfällen an Tuberkulose im Verlauf von fünf Jahren). Die hieraus berechnete Relativzahl der Tuberkulosesterblichkeit ist mit 29,9 auf 10 000 Lebende noch immer viel höher als die der entsprechenden männlichen Bevölkerung Solingens; nach Telekys Angabe ist sie reichlich doppelt so hoch, nach meiner eigenen Berechnung auf Grund der von ihm mitgeteilten absoluten Zahlen wäre sie reichlich dreimal so hoch, da die Tuberkulosesterblichkeit der letzteren, wenn die mitgeteilten absoluten Zahlen stimmen, nicht 14,7, sondern nur 8,4 auf 10 000 Lebende beträgt.

Danach wird jedenfalls daran kein Zweifel sein, daß in der Tat die Metallschleifer durch ihren Beruf in viel höherem Maße durch Tuberkulose gefährdet sind als die sonstige männliche Bevölkerung im Durchschnitt. Es ist daher sehr verdienstvoll, daß es Teleky mit seinen Mitarbeitern unternommen hat, auch der Natur dieser Schädigungen, die ja wahrscheinlich mit der Staubinhalation der Schleifer in ursächlicher Beziehung stehen, weiter nachzugehen. Davon handeln die weiteren Abschnitte der monographischen Darstellung. Nach einer kurzen Beschreibung der Arbeitsverrichtungen der Schleifer an Hand guter Photogramme geben zunächst Erika Rosenthal-Deussen und Teleky selbst die Ergebnisse der von ihnen vorgenommenen mühevollen Staubzählungen in den Betrieben wieder, die mit dem von Owens, einem englischen Meteorologen, angegebenen Apparat zur Staubzählung in 13 Betrieben an 146 Arbeitsplätzen in Mundhöhe des Schleifers bei verschiedenen Arbeitsverrichtungen ausgeführt wurden und für den praktischen Gewerbehygieniker von Bedeutung sind, da derartige Luftuntersuchungen nur in geringem Maß existieren. Dabei ergab sich unter anderem die wichtige Tatsache, daß beim Naßschleifen, das im allgemeinen als weniger gefährlich gilt, mehr Staubteilchen in der Luft der Arbeitsstellen gezählt wurden als bei dem meist geübten Trockenschleifen mit Absaugung. „Nun tritt aber beim Naßschleifen nicht nur die größte Menge Staub in die Atemluft, sondern dieser Staub enthält auch große Mengen Quarz, der ja als besonders gefährlich gilt." Die geringsten Staubmengen wurden bei Benutzung künstlicher Schleifsteine mit Abzugsvorrichtung gefunden. Um noch die verschiedene Gefährlichkeit der Staubarten beim arbeitenden Menschen zu beurteilen, wurden die statistischen und experimentellen Ergebnisse durch eine Reihe klinisch-röntgenologischer Untersuchungen vervollständigt, die von Lochtkemper, dem Leiter des Röntgeninstituts bei der Landesversicherungsanstalt der Rheinprovinz, an 100 Schleifern aus verschiedenen Betrieben nach verschieden langer Berufstätigkeit vorgenommen wurden.

Diese Untersuchungen, die insbesondere für den Kliniker von Bedeutung sind, werden durch eine Reihe vorzüglicher Röntgenbilder veranschaulicht. Sie zeigten, daß die Naßschleifer am Sandstein am schwersten und verhältnismäßig frühzeitig durch die dauernde Einatmung des quarzhaltigen Staubes geschädigt werden; schon nach 4 bis 5 Jahren zeigten sie im Röntgenbild Zeichen einer Staublunge, nach 8, 10 und mehr Jahren in den meisten Fällen ein vorgeschritteneres Stadium dieser Erkrankung (Pneumokoniose), die zwar von der Lungentuberkulose auch im Röntgenbild meist zu unter-

[5]) Heft 9 der Schriftenreihe „Arbeit und Gesundheit". Reimar Hobbing, Berlin 1928. Preis RM. 14,—.

scheiden ist, aber gerade die Disposition der Lungen zu dieser Erkrankung vermehrt. Im Gegensatz dazu zeigten die Schleifer an künstlichen Steinen erst nach 10 bis 13 Jahren deutliche Veränderungen im Röntgenbild, aber auch nach 32jähriger Arbeit noch nicht sehr starke. Auch die Grob- und Feinpliesten zeigten keine stärkeren Veränderungen; am geringsten waren die Veränderungen in den Lungen jener Arbeiter, die mit Wiener Kalk polierten, was wiederum in Übereinstimmung mit früheren Angaben die relative Harmlosigkeit des Kalkstaubes im Gegensatz zum Quarzstaub erweist. In ihren Schlußfolgerungen fordern Lochtkemper und Teleky mit Recht eine bessere Staubabsaugung bei allen Verrichtungen, soweit das technisch möglich ist, sonst aber Ersatz des den gefährlichsten Staub erzeugenden Sandsteines durch künstlichen Schleifstein, der in England schon in weiterem Maße Verwendung findet als bei uns. Sie fordern außerdem, da die Staubkrankheit der Schleifer mit Sicherheit im Röntgenbild zu diagnostizieren ist und eine wohl charakterisierte Berufskrankheit darstellt, ihre Gleichstellung mit den Unfällen. „Besonders notwendig und gerechtfertigt erscheint eine Gleichstellung deshalb, weil es heute durch technische Maßnahmen nicht möglich ist, das Entstehen dieser Krankheit in ihren schwersten Formen bei Naßschleifern zu verhüten.“ Nach einem kurzen Beitrag über die technischen Maßnahmen zum Schutz der Schleifer durch den Gewerberat Derdack wird das inhaltreiche Buch in einem Anhang noch durch die Wiedergabe der preußischen und englischen Polizei- und Gesetzesverordnungen abgeschlossen, die in England bereits eine weitgehende Berücksichtigung der neueren gewerbehygienischen Untersuchungen zeigen und zum Vergleich auch für deutsche Verhältnisse von Bedeutung sind, zumal die hier geltenden Polizeiverordnungen sehr weit zurückliegen. [A. 28.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Arbeitsgemeinschaft deutscher Betriebsingenieure.

Berlin, den 10. Januar 1929.

Patentanwalt Dr.-Ing. R. Meldau: *„Der Einfluß des Industriestaubes auf die Arbeitsleistung.“*

Unsere Kenntnisse erlauben gegenwärtig noch nicht, den Einfluß des Industriestaubes auf die Arbeitsleistung zahlenmäßig auszudrücken. Der Staub kann die Arbeit hemmen durch Verschmutzung der Arbeitsgeräte, der Werkstücke, durch Behinderung der Sicht u. a. Das Einatmen von Kohlenstaub kann zur sogenannten „Staublunge“ führen, Getreidestaub Asthma bewirken, Arsen- und Zinkstaub zur Vergiftung führen, die Berührung mit dem Staub von verschiedenen Holzarten kann Geschwüre hervorrufen. Dazu kommt noch die nicht unerhebliche Gefahr der gewerblichen Erblindung durch den Industriestaub und die Explosionsgefahr bei brennbaren Stauben. Untersuchungen in einer amerikanischen Lokomotivfabrik führten zu dem Ergebnis, daß hier 7% aller Erkrankungen Erblindungen waren, und daß in Amerika 13,5% aller Erblindungen Industrie-Blindheit waren. Die Gefahr des Einatmens von Staub wird dadurch gemildert, daß die Staubausatmung der Einatmung fast gleich ist, daß selbst aus der Tiefe der Lunge eine Staubabfuhr erfolgt, und daß angereicherte Staubteilchen, falls sie nur benetzbar sind, durch Zellen abgestoßen werden. Die Schädlichkeit von auf die Lunge wirkenden Stauben rührt weniger von der Teilchenform als vom chemischen Verhalten des Stoffes gegenüber den Körpersäften her; dabei sind am schädlichsten die Teilchen an der unteren Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit. Erhebliche Schädigungen sind also möglich, ohne daß unsere Sinne etwas von der Staubanwesenheit merken. Die Arbeitsleistung durch Staub ist auch dann in vielen Fällen vermindert, wenn sich die Betreffenden durchaus wohl fühlen. Die Arbeitsleistung kann sowohl durch die Giftwirkung des Staubes vermindert werden als auch etwa durch die Tatsache, daß man eine Verbrennung bzw. Explosion des Staubes befürchtet und infolgedessen besonders langsam arbeitet. Eine weitere Verminderung der Arbeitsleistung kann durch die Verdunklung der Betriebe durch Staub erfolgen, auch weiß man ja, wie geistig niederdrückend eine „Staubbude“ wirkt. Trotzdem ist die sozial-politische Einstellung gegenüber dem Industriestaub sehr häufig falsch, denn durch die Industrialisierung wird der Lebensstandard so gehoben, daß beispielsweise die Sterblichkeit an Tuberkulose in Agrarländern höher ist als in industriellen. Während sie in England 15% betrug, waren es in Ungarn 37%. Man kann allerdings nicht immer verlangen, daß die Industrie staubfrei arbeitet. Dawis hat in einem Buche angegeben, daß er selbst als junger Dachs in einem der verschrieenen Walzwerke arbeitete. Durch die Arbeit bekam er Arme, die sicher stärker waren als die Beine eines Buchhalters und seine Puste reichte noch aus, um in seinen Mußestunden die Klarinette zu blasen. Selbstverständlich, meint Dawis, ist die Arbeit im Walzwerk nichts für Schwächlinge. Kieselsäurestaub gefährdet besonders die Arbeiter mit dem Sandstrahlgebläse, die Metallschleifer, die Gußputzer, die Sandsteinbrecher und gewisse Arbeiter in Emaillier- und Porzellanbetrieben. Dagegen hat Becker, Heidelberg, nachgewiesen, daß der Zementstaub relativ ungefährlich sei. Hervorgehoben möge noch werden, daß manchen Staubarten, wie dem Kalkstaub und dem Kohlenstaub, von seiten verschiedener Forscher heilende Wirkung zugeschrieben wird. Ebenso wirken die Säuredämpfe in der Akkumulatorenindustrie vorbeugend gegen Erkältungskrankheiten. Auch kann die Industrie nicht etwa für mittelbare Vergiftungen verantwortlich gemacht werden. So sei der Staub des Kalkstickstoffs relativ unschädlich, aber es seien Fälle beobachtet worden, wo Arbeiter, die Trinker waren, in Kalkstickstoffbetrieben schwere Vergiftungen durch Cyan, das sich aus Umsetzung von Kalkstickstoff mit Alkohol gebildet hat, erlitten. Nieter, die ihre Nieten in mit Mennige angestrichenes Eisen heiß einsetzen, können durch das Einatmen der heißen Mennige Bleivergiftungen davontragen. Obwohl seit Jahrzehnten etwa die Hälfte der berufstätigen Bevölkerung industriell tätig ist, fehlen uns statistische Angaben über die Sterblichkeit in den einzelnen Berufen, und so wird nichts übrigbleiben, als daß die Industrie selbst im Laufe der Jahre planmäßig die schädlichen Mengen für die einzelnen Staubarten ermittelt. Besonders wichtig ist, daß die Einführung der Feinstaubzählung mehr als bisher in die Betriebe eindringt, und besonders die Firmen, die sich mit Luftreinigung befassen, werden sich hierfür zu interessieren haben. An Hand einer Tabelle zeigt dann Vortr. die Ergebnisse der Arbeiten, die darüber vorliegen, innerhalb welcher Zeit eine Schädigung durch bestimmte Staubarten eintreten kann. Südafrikanische Arbeiten über die Schädlichkeit des Staubes in den Goldgruben haben gezeigt, daß eine solche Schädigung etwa nach neun Jahren eintritt, und es ist durch Ausschluß aller Ungeeigneten, durch rechtzeitige Pensionierung, durch scharfe Durchführung von Sicherheitsvorschriften gelungen, im Zeitraum von fünf bis sechs Jahren diese Spanne um ein Jahr und zwei Monate zu erhöhen. Auf der anderen Seite zeigt die Tabelle, daß in Industrien, bei denen die Rentabilität wohl bessere Maßnahmen ermöglichen würde, diese vielfach unterlassen werden. So ist in Teebetrieben ein Staubgehalt von 5 mg festgestellt worden, wodurch Schädigungen durch Coffein auftreten.

Gewiß werden nicht in allen Fällen, wo sich Staub entwickelt, Verfahrensänderungen möglich sein. Wieviel hier aber schon geschehen ist, zeigen die modernen Kraftwerke mit Kohlenstaubfeuerung und automatischer Entaschung. Angesichts der Kleinheit und Art der Staubteilchen versagen alle üblichen mechanischen und elektrischen Entstaubungsmittel, soweit der Atemraum des unmittelbar Betroffenen in Frage kommt. Daher ist außer der allgemeinen Entstaubungs- und Belüftungsanlage eine besondere Reinluftzuführung in der Kopfgegend notwendig (Helm oder Brustschild mit Reinluftbrause) oder aber eine Einhüllung und Ablenkung des Staubes mittels Luftschleiers. Bei feinen Rauchen gibt nur die Schutzmaske Sicherheit. Diese Hilfsmittel bedeuten eine gewisse Bewegungsbehinderung, diese

darf aber nicht zur Sabotierung der Schutzmittel führen. Vortr. zeigt Maßnahmen zur Staubbekämpfung im Lichtbild. Zunächst Bilder vom Farbspritzen unter Anwendung von Luftschleiern bzw. Luftbrausen. Bei Schleifmaschinen gilt die Anwendung von Staubsaugern, jedoch kommen hier nur besonders robuste Typen in Frage. Ein besonderes Schmerzenskind ist hier die Heimindustrie, die aber aus rein juristischen Erwägungen heraus in den Entwurf des Arbeitsschutzgesetzes nicht einbezogen wurde. Erkundigungen des Vortr. bei Firmen, die Staubsauger erzeugen, haben ergeben, daß nur ganz minimale Mengen an Staubsaugern für die Heimindustrie geliefert wurden, obwohl sie sich gerade hier besonders bewähren würden. Ein weiteres Lichtbild zeigt eine besondere Staubsaugerdüse für Setzkästen. Sie stellt im wesentlichen einen Trichter dar, in den die gesamten Lettern der Setzkastenabteilung hineingesaugt werden, so daß auch der Staub, der sich am Boden und an den Wänden des Kastens befindet, entfernt werden kann. Wird der Saugstrom abgestellt, so fallen dann die Typen in den Kasten zurück. Diese Vorrichtung dürfte bei sinngemäßer Abänderung sich auch für manche anderen Betriebe eignen. Betriebe, die nicht genehmigt oder nicht in der vorliegenden Form genehmigt wurden, bilden eine große Gefahr. Deutschland, das seit 1914 in der Erforschung der hygienischen und technischen Verhältnisse auf dem erörterten Gebiet seine früher führende, ja bahnbrechende Stellung etwas an Südafrika, England und andere angelsächsische Länder verloren hatte, bietet in den letzten Jahren in zunehmendem Maße wertvolle Beiträge durch hygienische und technische Abhilfen. Hingewiesen sei vor allem auf die Arbeiten der Münsterischen Schule und anderer Gewerbehygieniker, den Ausbau der Hygienemuseen und die Bestrebungen der Berufsgenossenschaften, ferner das werdende Arbeitsschutzgesetz.

Deutsche kinotechnische Gesellschaft.

Berlin, den 16. Januar 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. E. Lehmann, Berlin.

Dr. J. Joachim, Berlin: *„Grundsätze und Hilfsmittel des Feuerschutzes in der Kinoprojektion."*

In keinem anderen Lande sind die Fragen des Feuerschutzes so ausgiebig behandelt worden wie in Deutschland. Denn in Frankreich und Amerika werden alle Schutzvorschriften vom Standpunkt des Nonflamm-Films behandelt, und so zeigen die Bestimmungen stets einen provisorischen Charakter. Wir müssen daher den deutschen Stellen dankbar sein, daß sie die Arbeit weiterführten, und es war wichtig, daß 1922 Prof. Goldberg den Vorschlag machte, die Vorführungsapparate vom Standpunkt des Feuerschutzes in Typen zu gliedern. — Es ist durchaus falsch, etwa zu fragen, warum man sich all die Mühe mache, wo doch der Nonflamm-Film das Ideal sei, denn auch dieser ist Schädigungen unterworfen. Das Problem liegt so, daß hauptsächlich die Entzündung im Bildfenster eintritt. Man muß also, von der Lichtquelle ausgehend, sehen, wie sich der Film gegen die Lichtstrahlen verhält. Von den Lichtquellen ist die Bogenlampe immer noch die verbreitetste, sie ist aber außerordentlich inkonstant, so daß bei ihr der Film verschiedenen Belastungen ausgesetzt wird. Demgegenüber tritt bei der Glühlampe stets die gleiche Belastung des Films ein. Bei der Bogenlampe handelt es sich um Wellenlängen von 400—700 $\mu\mu$ bis 5 μ. Etwa das 11fache der Strahlung aus dem sichtbaren Gebiet liegt auf dem Gebiete der Wärmestrahlung. Eine Bogenlampe von 20 Amp. liefert etwa 20000 Lumen oder 300 Watt. Dabei nimmt die Bogenlampe 1100 Watt auf, strahlt also nur den dritten Teil der ihr zugeführten Energie aus. Die Glühlampe dagegen strahlt die gesamte ihr zugeführte Energie aus, liefert aber durchschnittlich nur etwa den sechsten Teil an Helligkeit gegenüber der Bogenlampe. Kondensoren sind bezüglich der Wärmewirkung günstiger als die Spiegellampen, weil ein Teil der Wärmestrahlen nicht gegen den Film reflektiert wird. Durch Küvetten können 60—70% der Wärmestrahlung abgehalten werden. Doch ist die Küvette bei Theaterprojektionen nicht sehr beliebt. Man hat auch sogenannte Sicherheitsküvetten verwandt, bei denen der Kondensor abgeschaltet wird, wenn sie nicht richtig funktionieren, oder bei denen ein Schwimmer bei nicht richtigem Funktionieren die Lichtöffnung abdeckt. Die häufig empfohlene Anwendung von Kupfersulfat in Küvetten erscheint dem Vortr. nicht zweckmäßig, viel eher die Anwendung dickerer Wasserschichten. Es ist nur der Unvollkommenheit der Lichtquelle zu danken, daß nicht alle Filme entflammen. Für die Versuche am Film muß man vom schwarzen Film ausgehen. Welches ist nun der Entflammungspunkt des Films? Temperaturmessungen im Bildfenster sind falsch, denn die Energie wird in dem Film nur auf einer Seite eingestrahlt, die Ausstrahlungsfläche ist aber doppelt so groß, während beim Thermometer sich die Ausstrahlungsfläche zur Einstrahlungsfläche wie $1 : \pi$ verhält. Bei den Feststellungen mit dem Thermometer hat sich als Entflammungspunkt im Bildfenster 60—90° ergeben, in Wirklichkeit dürfte dieser Punkt jedoch bei 175° liegen und etwa gleich sein dem im Thermostat. Man kann beobachten, daß bei dieser Temperatur sich im Celluloid Blasen bilden. Aus den Rechnungen ergibt sich dann, daß bei 70 Lumen bereits Gefahr vorhanden ist und bei 90 Lumen die Entflammung eintreten wird. Jedenfalls ist schon bei 70 Lumen die Gefahr vorhanden, daß der Film Blasen zieht, und deshalb kann man bei C-Apparaten nicht über 70 Lumen gehen. Bei B-Apparaten darf der Film erst nach 3 Sek. entflammen. Man kann hier also nur bis 350 Lumen gehen. Bei Apparaten mit Kühlküvetten kann man bis 1060 Lumen gehen. —

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft.

Berlin, 16. Januar 1929.

Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. H. Thoms.

Dr. Theodor Böhm, Berlin: *„Über die Bestimmung des Morphins in Opium pulveratum, Extractum Opii und in den Tinkturen."*

Die ersten vorgeschriebenen Bestimmungen des Morphins erfolgten auf gravimetrischem Wege. Erst 1892 wurde ein titrimetrisches Verfahren angegeben. Die im deutschen Arzneibuch angegebenen Methoden der quantitativen Bestimmung der Alkaloide erfreuten sich keiner großen Beliebtheit, und die Kommission für die 6. Auflage des Arzneibuchs hat daher die Bestimmungsvorschriften verbessert. Die Methoden wurden auf Kosten der Genauigkeit radikal vereinfacht. Die Opiumpräparate wurden aber von der Modernisierung nicht so getroffen wie die übrigen Alkaloide. Man muß sich die Frage vorlegen, ob nicht auch hier eine Modernisierung am Platze gewesen wäre, besonders wenn man berücksichtigt, daß die vorgeschriebenen Methoden schon 40 Jahre alt sind. Zweifellos sind die gegenwärtigen Vorschriften des deutschen Arzneibuches die besten überhaupt vorhandenen, sie leiden aber an technischen Unzulänglichkeiten, die die Genauigkeit der Resultate beeinflussen, außerdem erfordern die Bestimmungsmethoden zu lange Zeit. Die Manipulationen, um das Morphin von ammoniakalischen und wässerigen Laugen zu befreien, sind technisch unzulänglich. Die Titration erfordert, wenn man sich genau an die Vorschriften hält, mindestens ¾ Stunden, ebensolange Zeit erfordert das Trocknen, so daß das Verfahren lästig und kostspielig wird. Vortr. führte eine Reihe von Bestimmungen nach den Vorschlägen von Hairs durch und stellte fest, daß bei der Bestimmung von Opium pulveratum nach dem Verfahren des DAB. und dem Verfahren von Hairs im Mittel Differenzen von 0,72% auftraten. Aus der Übereinstimmung der Werte nach Hairs einerseits und Frerichs und Mannheim andererseits ergibt sich, daß diese Verfahren die genaueren sind. Nach dem DAB.-Verfahren erhält man höhere Werte. Dies ist durch die Filtration über Papier gegeben, wie durch Versuche auch bewiesen werden konnte. Auch die Kristallisation nach dem Verfahren des DAB. gibt Anlaß zu Fehlern. Bei dem Verfahren des DAB. wird immer etwas Calcium-Ammonium-Meconat mittitriert und führt zu höheren Morphinwerten. Die Arzneibuchvorschrift bedarf einer Änderung in dem Teil, der die Reinigung der Morphin-Kristalle betrifft. Vortr. hat nun ein vereinfachtes Verfahren ausgearbeitet, bei dem das Trocknen des Morphins überflüssig ist. Dies ergibt sich aus einer Reihe von Untersuchungen von Opium pulveratum getrocknet und nicht getrocknet. In beiden Fällen erhält man fast die gleichen Werte, ebenso bei tinct. Opii simplex im getrockneten und nicht getrockneten Zustand. Auch das Waschen des Morphins wurde etwas modifiziert. Durch das neue, vom Vortr. vorgeschlagene Verfahren wird an Material und Zeit gespart. Das Filtrat wird in einen kleinen

Scheidetrichter gebracht, dessen Tülle mit einem Wattebausch verschlossen ist. Das Schütteln und die Titration erfolgen in einem Gefäß. Zum Waschen wird nur reines Wasser verwendet, man bekommt damit die gleichen Erfolge wie mit äthergesättigtem Wasser der Arzneibuchvorschrift. Obwohl die titrimetrische Bestimmung der gravimetrischen überlegen ist, kann man den mit dem Wattebausch abgeschlossenen Trichter auch leicht zur Wägung bringen. Zu berücksichtigen ist, daß man das Trocknen aber nicht bei 100°, sondern bei 120° durchführen soll. Durch das neue Verfahren fällt die empfindliche Filtration weg, ebenso das zeitraubende Trocknen. Man kann leicht zwei Bestimmungen in zwei Stunden durchführen.

Dr. Theodor Böhm, Berlin. *„Über die Anwendung des Furfurols als Reagens."*

Das Furfurol wurde von Döbereiner vor rund 100 Jahren entdeckt. Auch in der Natur ist Furfurol sehr weit verbreitet, es kommt besonders reichlich im Whisky vor, in der Bierwürze, im Holzessig, im Kaffeeöl usw. Die Stoffe, mit denen Furfurol reagiert, sind überaus zahlreich. So bekommt man mit Phenolen, Alkaloiden, Acetonen, Campher, Gallensäuren, Vaseline usw. Reaktionen, und zwar meist Rotfärbungen. Versuche, Furfurol zum Nachweis der Alkaloide zu verwenden, haben zu keinem Erfolg geführt. Eine einzige Reaktion hat sich durchgesetzt, obwohl sie nicht exakt ist, die Verwendung des Furfurols zum Nachweis von Veratrin. In der Toxikologie verwendet man das Furfurol zum Nachweis des Santonins. Eine große Rolle spielt es in der physiologischen Chemie. Vortr. verweist auf die Pettenkofersche Reaktion und die Verwendung des Furfurols zum Nachweis von Gallensäuren, weiter auf die große Beliebtheit des Furfurols in der Nahrungsmittelchemie. So wird das Furfurol für die Untersuchung der Margarine verwendet, um den Zusatz des Sesamöls nachzuweisen. Vortr. geht dann auf die Angaben zum Nachweis von Kokosfett in Butter ein und zeigte, daß der Vorschlag, Furfurol zum Nachweis von Kokosfett zu benutzen, nicht angängig ist, denn man erhält die Rotfärbung auch mit Ölsäure und Laurinsäure. Ebenso ist der vorgeschlagene Nachweis von Formaldehyd in Milch mit Furfurol und Salzsäure nicht richtig. Man erhält auch mit reiner Milch die für Formaldehyd angegebenen Reaktionen.

Institute of Metals.

Herbstversammlung, Liverpool, 4. bis 7. September 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr. Rosenhain, Teddington.

Den Bericht des Korrosionsforschungsausschusses des Institute of Metals erstattete R. May und berichtete über die Korrosion von Kondensorröhren. Die Untersuchungen erstreckten sich auf die Erklärung einiger Ergebnisse von Prüfverfahren an Kondensorrohren, insbesondere sollte das Verhältnis zwischen dem Einfluß von intermittierendem Angriff im Wasser und Angriff von Luft aufgeklärt werden. Der sogenannte lochartige Angriff wurde näher verfolgt und hierbei das Verhalten von Schutzschichten bei verschiedenen Bedingungen des Angriffs untersucht. Durch elektrometrische Messungen der Veränderungen der Schutzschicht gewinnt man ein wertvolles Mittel, um die Beständigkeit und Dauer der natürlichen Schutzschichten bei den verschiedenen Kondensorrohrlegierungen zu ermitteln. Die Untersuchungen zeigten, daß Lochangriff auch auftreten kann durch die Wirkung von Luftblasen, und dies führt zu dem Schluß, daß es zwei verschiedene Hauptursachen des Lochangriffs gibt. Die Größe der im Wasser vorhandenen Luftblasen beeinflußt den Angriff in stärkerem Maße als man es bisher angenommen hat. Kleine Luftblasen scheinen ziemlich harmlos zu sein, selbst unter Bedingungen sonst starken Angriffs. Als Ursache des Lochangriffs muß man intermittierende Wasserangriffe annehmen. In jedem Fall hängt der Angriff von dem Auftreten von Wirbeln im Wasser ab. Zur Verhütung des Angriffs können mechanische und metallurgische Maßnahmen dienen. So soll man das Auftreten von Luftblasen im Wasser so weit als möglich verhindern. Wo man günstige Verhältnisse auf diese Weise nicht schaffen kann, muß man gegen Lochangriffe besonders widerstandsfähige Legierungen verwenden, besonders geeignet erscheint eine Kupfer-Nickel-Legierung 70 : 30. —

U. R. Evans, Cambridge: *„Korrosion durch Diskontinuitäten in den metallischen Schutzschichten."*

Die Untersuchungen zeigten, daß durch Biegen hervorgerufene Risse und Sprünge für die Korrosion viel gefährlicher sind als gleichmäßig verteilte Poren, da hierdurch ein verstärkter Angriff der anodischen Schutzschicht (z. B. Zink) oder des Stahles bei kathodischer Schutzschicht (Kupfer) hervorgerufen wird. Nickel beschleunigt die Korrosion in geringerem Maße als Kupfer. Bei Kupfer kann an den Rißstellen der Angriff selbst bei Korrosion an der Luft beschleunigt werden. Ist das Schutzmetall kathodisch gegen Stahl, so wird der Stahl angegriffen, ist die Schutzschicht Stahl gegenüber anodisch, so wird besonders die Schutzschicht durch die Korrosion zerstört, der Stahl selbst mehr geschützt. So wird ein durch eine Zinkschicht geschützter Stahl in der Regel durch Korrosion selbst an den Rißstellen nicht angegriffen, solange das Zink noch vorhanden ist. Ein mit einer dicken Zinkschicht überzogener Stahl hält sich besser als ein nur mit einer dünnen Zinkschicht geschützter Stahl, trotz der größeren Neigung zu Sprüngen. Die alten galvanisierten Bleche hatten eine dickere Zinkschicht als das moderne Material und waren daher in der Regel dauerhafter. Bei Korrosion in Wasser wird in der Regel der Rost auf der Schutzschicht niedergeschlagen und haftet dort, bis der Angriff stärker wird. Bei Korrosion an der Luft bildet sich der Rost unter der Schutzschicht, und infolge der auftretenden Volumzunahme blättert die Schutzschicht vom Metall ab. Diese Wirkung wird erhöht, wenn die Schutzschicht auf eingefetteten Stahl aufgebracht wird. Zink schützt Stahl an exponierten Stellen durch elektrochemische Schutzwirkung, wird aber dabei selbst durch die Korrosion angegriffen. Der Schutz wird nur so lange anhalten, als Zink noch vorhanden ist, und eine ziemlich dicke Zinkschicht ist daher empfehlenswert. Der beste Wert der Dicke der Zinkschicht hängt von dem Zweck ab, dem das Material dienen soll. In Chlorlösungen ist die Korrosionsgeschwindigkeit des freien Zinks sehr groß. Andererseits wird durch eine Salzbesprühung oder Besprühung mit verdünnter Säure mit folgendem Trocknen sich eine Schutzschicht auf heiß galvanisiertem Eisen bilden. Aluminiumschichten werden durch chlorhaltige Lösungen weniger angegriffen als Zinkschichten. In dem harten Wasser von Cambridge schützen jedoch Aluminiumüberzüge nicht gegen Sprünge und sind daher den Zinküberzügen unterlegen. Schutzschichten von Zink-Eisen-Legierung verhalten sich ähnlich wie Aluminium-Schutzschichten. —

A. G. C. Gwyer, H. W. L. Phillips und L. Mann, Warrington: *„Über die Konstitution von Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Silicium und Eisen."*

Die von den Vortr. durchgeführten Untersuchungen sind noch nicht so weit geführt, um genaue Werte für die Löslichkeit von Kupfer in Aluminium bei den verschiedenen Temperaturen angeben zu können. Doch scheint nach den bisherigen Ergebnissen die Löslichkeit bei der eutektischen Temperatur über 5%, bei Zimmertemperatur unter 0,5% zu liegen. Aluminium und Silicium bilden eine Reihe eutektischer Legierungen ohne intermetallische Verbindungen. Die Löslichkeit des Siliciums ist bei Temperaturen unterhalb 200° bisher auch nicht experimentell, sondern nur durch Extrapolation ermittelt worden und dürfte zwischen 0,04 und 0,07% liegen. Nach v. Göler und Sachs ist jedoch Aluminium mit 0,01% Silicium und 0,024% Eisen bei Zimmertemperatur nicht im Gleichgewicht, denn die Zugfestigkeit dieses Materials ist nach dem Glühen auf 500° und Abschrecken etwas höher als nach dem Glühen bei 250 oder 375°. Bezüglich des Systems Aluminium-Eisen wird auf die Untersuchungen der Vortragenden über die ternären Legierungen von Aluminium, Silicium und Eisen verwiesen. Bei den ternären Systemen finden wir im System Aluminium-Kupfer-Silicium ein ternäres Eutektikum von $CuAl_2$, Aluminium und Silicium mit 26% Kupfer und 6,5% Silicium, das bei 525° erstarrt. Das System Aluminium-Kupfer-Eisen ist komplizierter. Bei 590° tritt eine peritektische Reaktion zwischen $FeAl_3$ und dem flüssigen Zustand ein, die zur Bildung einer mit dem Bestandteil „X" isomorphen Komponente führt. Diese bildet ein ternäres Eutektikum mit $CuAl_2$ und Aluminium, welches 32,5% Kupfer und 0,3% Eisen enthält und bei 542° erstarrt. In dem quaternären System Aluminium-Kupfer-Eisen-Silicium ist außer $CuAl_2$ und den im Aluminium-Silicium-

Eisen-System auftretenden Bestandteilen noch ein quaternäres Eutektikum enthalten, das 26% Kupfer, 6,5% Silicium, 0,5% Eisen enthält und bei 520° erstarrt. Die Bestandteile sind Aluminium, $CuAl_2$, Silicium und die Komponente „X". Die Untersuchungen beziehen sich alle nur auf metastabile Verhältnisse. —

C. J. Smithells, S. V. Williams und I. W. Avery, Wembley: *„Laboratoriumsversuche über hitzebeständige Legierungen."*

Die Nickel- und Chromlegierungen werden insbesondere verwendet als Widerstandsdrähte in elektrischen Heizapparaten, als Baumaterial in Ofenteilen und als Deckschichten für Gießformen und dgl. Vortr. berichten über eine Reihe von Untersuchungen, die im Forschungslaboratorium der General Electric Co. Ltd., Wembley, durchgeführt wurden. Es wurden Nickel-Chromlegierungen mit 10 bis 60% Chrom und einige ternäre Legierungen, die außerdem Wolfram und Molybdän enthielten, aus besonders reinen Materialien durch Schmelzen im Wasserstoffstrom hergestellt. Diese so gewonnenen Legierungen wurden mit einigen Nickel-Chrom-Legierungen des Handels neuen Prüfungen auf Oxydationsbeständigkeit und Hitzebeständigkeit unterworfen. Bei den binären Legierungen nimmt die Oxydationsbeständigkeit zu mit steigendem Chromgehalt bis zu 30%. Bei über 40% Chrom tritt eine zweite Phase auf, die Oxydationsbeständigkeit nimmt ab. Ternäre Legierungen mit nur 10% Chrom zeigen nur geringe Widerstandsfähigkeit, während solche mit 20% Chrom große Oxydationsbeständigkeit zeigen. Die Zusammensetzung der gebildeten Oxyde wurde durch Röntgenanalyse ermittelt. Für hochwiderstandsfähige Legierungen muß die Oxydschicht mindestens 50% Chromoxyd enthalten. Die Zusammensetzung der Oxydschicht wird durch die Zusammensetzung der Legierung bestimmt, ist aber nicht mit dieser identisch. Bei den binären Legierungen nimmt die Hitzebeständigkeit mit steigendem Chromgehalt ab. Die ternären Legierungen verhalten sich besser als binäre Legierungen mit ähnlichem Nickelgehalt. Geringe Mengen von Verunreinigungen beeinflussen sowohl die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation als die Hitzebeständigkeit ungünstig. Die Legierungen des Handels sind bei gleicher Zusammensetzung den für diese Untersuchungen hergestellten Legierungen unterlegen. Die elektrische Leitfähigkeit all dieser Legierungen wurde innerhalb des Temperaturgebiets von 20 bis 1000° untersucht. In der Regel nimmt der Widerstand bei Zimmertemperatur mit fallendem Nickelgehalt zu. Ersetzt man einen Teil des Chroms durch Wolfram, so wird der Widerstand erniedrigt, während Molybdän den Widerstand erhöht. Der Temperaturkoeffizient des Widerstands ist bei Legierungen von hohem Widerstand kleiner und wird meist bei etwa 600° negativ. —

W. R. D. Jones, Cardiff: *„Kupfer-Magnesium-Legierungen."*

Vortr. berichtet über Kerbfestigkeitsprüfungen an geschmiedeten und wärmebehandelten Kupfer-Magnesium-Legierungen. Nach den Versuchsergebnissen bietet es keinen Vorteil, dem Magnesium mehr als 2% Kupfer zuzusetzen. Legierungen mit mehr als 5% Kupfer sind spröde, und zwar nimmt die Sprödigkeit mit zunehmender Temperatur ab. Setzt man die Legierungen der Kälte aus, so nimmt die Biegsamkeit ab. Gewöhnliche Wärmebehandlung verbessert die Kerbfestigkeitswerte nicht merklich. Durch Schmieden wird die Mikrostruktur verändert, das eutektische Gitter wird zerstört, und man erhält eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Durch die Wärmebehandlung wird die Größe der Mg_2Cu-Teilchen und der Kristallkörner etwas vergrößert, die Kristalle werden auch gleichgerichtet und in ihrer Größe regelmäßiger. —

J. E. Malam, Birmingham: *„Die Härteprüfung nach Rockwell."*

Die infolge der leichten und schnellen Durchführbarkeit der Rockwell-Probe immer steigende Verbreitung derselben deutet darauf hin, daß dieses Prüfverfahren sich in den metallurgischen Laboratorien für ständig einbürgern wird. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, festzustellen, welche Beziehungen zwischen den Werten der Härteprüfungen nach Rockwell und den anderen bekannten Prüfverfahren bestehen, und zu untersuchen, wie man aus rein theoretischen Überlegungen derartige Beziehungen voraussagen kann. Vortr. berichtet über Versuchsreihen, die mit Kupfer, Kupfer-Zink-Legierungen im Verhältnis 95 : 5, 70 : 30 und 63 : 37, sowie mit einer Kupfer-Nickel-Legierung 80 : 20 durchgeführt wurden. Die Ergebnisse führten zu dem Schluß, daß die Rockwell-Probe in ihrer derzeitigen Form „Härtezahlen" liefert, die quantitativ irreführend sind. Auch die Skleroskopwerte sind wissenschaftlich nicht haltbar. —

T. F. Russel, W. E. Goodrich, W. Cross und N. P. Allen, Sheffield: *„Schalengußlegierungen von niedrigem Schmelzpunkt."*

16 Legierungen mit Zink als Grundmetall unter Zusatz von Kupfer und Zinn oder Kupfer und Aluminium, in manchen Fällen auch noch mit weiterem Zusatz von Nickel, Kadmium, Blei oder Magnesium, wurden mikroskopisch und thermisch untersucht und ihre Dichten bestimmt. Von jeder Legierung wurden flache Probestücke hergestellt, auf Zugfestigkeit, Härte, Biegefestigkeit und Porosität untersucht mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Gießtemperatur, der Temperatur der Gießform, der Gießapparatur. Die Versuche zeigten, daß die Kupfer-Aluminium-Zink-Legierungen annähernd doppelt so große Fertigkeit zeigen wie die Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen. Für ein und dieselbe Legierung zeigt sich innerhalb gewisser Grenzen nur ein sehr geringer Einfluß der Gießbedingungen auf die Zugfestigkeit im Vergleich zum Einfluß der Form des Probestücks und der nicht axialen Belastung. In weiteren Versuchsreihen wurde die Beeinflussung der Festigkeit und Dehnung durch atmosphärisches Altern untersucht, auch wurde eine Reihe von Proben nach dem sogenannten beschleunigten Altern untersucht. Bei der beschleunigten Alterung werden die Gußstücke der Wirkung von heißer Luft, feuchtigkeitsgesättigter heißer Luft und Dampf bei 100° ausgesetzt. Bei der Einwirkung von Dampf tritt schon bei 93° rasche Korrosion ein. Das Längenwachstum ist nach drei Stunden ebenso groß wie bei 300stündiger Einwirkung von Luft bei 100°. Bricht man Gußstücke, die längere Zeit der Einwirkung des Dampfes ausgesetzt waren, durch, so sieht man eine dünne schwarz oxydierte Randlinie, die deutlich sich von der inneren Zone abhebt. Diese Randschicht nimmt mit zunehmender Zeit an Dicke zu, wird aber weniger scharf abgegrenzt, denn der Kern verliert durch das Eindringen von Oxyd seinen metallischen Glanz. Im allgemeinen ist die Kontraktion von Kupfer-Aluminium-Zink-Legierungen unter Druck größer als bei Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen. Bei den Zugfestigkeitsprüfungen an gleich geformten Probestücken von gleicher Porosität ist die Längenzunahme in beiden Legierungsreihen von der gleichen Größenordnung, wenn man die Geschwindigkeit bestimmt von der Zeit an, wo die Kontraktion ihr Maximum erreicht hat. Heiße Luft wirkt etwas rascher als Luft bei geringerer Temperatur. In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß von geschmolzenem Zink auf Stahl untersucht, denn die Störungen, die durch den Angriff zinkhaltiger Legierungen auf die gußeisernen Gießpfannen hervorgerufen werden, sind für die Erzeugung von Schalenguß wirtschaftlich von großem Einfluß. Für die Untersuchung wurde ein Verfahren angewendet, ähnlich dem, das im Forschungslaboratorium des Woolwich Arsenals für die Untersuchung des Einflusses von geschmolzener Aluminiumbronze und geschmolzenem Messing auf Eisenmetalle verwendet wird. Es wurde festgestellt, daß eine mäßige Temperaturerhöhung die Widerstandsfähigkeit von Gußeisenproben gegen den Angriff von geschmolzenem Zink vollständig ändert. Der Phosphorgehalt spielt eine wichtige Rolle bei der Widerstandsfähigkeit. Einige Proben waren nach Beseitigung des Gießbades stark angegriffen. Weder Nickelplattierung noch Verchromung bieten eine Schutzwirkung. Im allgemeinen verhält sich Stahl besser als Gußeisen. Versuche mit reinen Kohlenstoffstählen zeigten, daß ein höherer Kohlenstoffgehalt nur geringen Einfluß hat, bis die eutektoide Zusammensetzung erreicht ist. Kohlenstoffstahl mit 1,17% Kohlenstoff ist bedeutend schlechter als niedriger gekohlter Stahl, und diese niedrig gekohlten Stähle sind nur wenig besser als das beste Gußeisen. Stahllegierungen sind besser als einfache Kohlenstoffstähle. Das etwas bessere Verhalten dieser Legierungen ist bei den hohen Anschaffungskosten nicht ausreichend, um ihre Verwendung als Gießpfannen zu empfehlen. —

R. Genders, R. C. Reader und V. T. S. Foster, Woolwich: „*Schalenguß von kupferreichen Legierungen.*“

Vortr. berichten über eine Reihe von Arbeiten, die sich auf die Eigenschaften der Gußstücke beziehen. Insbesondere werden die Versuche mit kupferreichen Legierungen erörtert, die für den Schalenguß geeignet sind und mechanische Eigenschaften aufweisen, die den verschiedenen Anforderungen genügen. Aluminium-Messinge zeigen den Vorteil hoher Festigkeit. Hochkohlenstoffhaltige Stähle und hitzebeständige Spezialstähle wurden von den Gußlegierungen nur wenig angegriffen, dagegen wurden niedrig gekohlte Stähle und gewöhnliche Baustähle rasch angegriffen. Der Angriff des Gußeisens durch geschmolzene Aluminiumbronze wird durch den Phosphorgehalt des Eisens stark beeinflußt. Die hauptsächlichsten hochschmelzenden Legierungen, die für Schalenguß verwendet werden, sind Aluminiumbronzen, zum Teil mit einem Eisenzusatz von 1 bis 2,5%. In neuerer Zeit wird auch Messing 60 : 40 verwendet. Ein Vergleich des Angriffs durch geschmolzenes Messing und Aluminiumbronze zeigte, daß die meisten der untersuchten Materialien durch Messing bei 1000° weniger angegriffen wurden als durch Aluminiumbronze bei 1100°. Verchromung und Veraluminierung erwies sich als wirksamer Schutz für die Gießpfannen. —

S. L. Archbutt, J. D. Grogan und J. W. Jenkin, Teddington: „*Herstellung und Eigenschaften von Aluminiumgußlegierungen.*“

Die Untersuchungen erstreckten sich auf die Herstellung von Aluminium-Schalenguß und seine Eigenschaften, wenn die Legierungen in Metallformen ohne Anwendung von äußerem Druck hergestellt wurden, weiter wurde die Wärmebeständigkeit der Aluminiumgußlegierungen untersucht. Für die Untersuchungen wurden fünf Legierungen verwendet, Aluminium mit 4% Kupfer, Aluminium mit 8% Kupfer, Aluminium mit 12% Silicium, Aluminium mit 4% Kupfer und 3% Silicium und die sogenannte „Y-Legierung“, Aluminium mit 4% Kupfer, 2% Nickel und 1,5% Magnesium. Infolge von Luftblasen. Schrumpfungen und dgl. treten häufig Störungen beim Gießen auf. Es gelang, das Verfahren so auszuarbeiten, daß man mit hinreichendem Grad von Genauigkeit Gußstücke erhielt, die den Anforderungen entsprachen, wenn sie in Röhrenform gegossen wurden. Die Herstellung von Probestücken gelang in befriedigender Weise bei der Y-Legierung, der Legierung mit 12% Silicium sowie der Legierung mit 4% Kupfer und 3% Silicium. Bei den binären Kupferlegierungen erhielt man anscheinend befriedigende Gußstücke, aber die Zahl der Fehlstücke war infolge von Schrumpfrissen sehr groß. Für die Untersuchung des Verhaltens in der Wärme wurden die gleichen Legierungen untersucht, außerdem noch die Legierung „L 5“, Aluminium mit 2,5 bis 3% Kupfer und 12,5 bis 14% Zink. Als Maß für die Wärmeunbeständigkeit wurde die Energie genommen, die bei dem Bruch des Probestücks bei der Kerbfestigkeitsprüfung in der Nähe der Schmelztemperatur erforderlich ist. Die Legierung mit 12% Silicium ist gegen Stoß bei hohen Temperaturen ziemlich widerstandsfähig, dagegen ist die Legierung Y, die Legierung mit 4% Kupfer und 3% Silicium, sowie die Legierung mit 8% Kupfer nur wenig widerstandsfähig. Die Legierung L 5 ist im warmen Zustand nur schwer bearbeitbar. In allen Fällen jedoch ist die Legierung in der Zeit bis zur Erstarrung ziemlich widerstandsfähig. —

C. St. Smith, Waterbury, Conn. (U. S. A.): „*Die Grenzlinien der α-Phase im System Kupfer-Silicium.*“

Die binären Legierungen von Kupfer und Silicium mit mehr als Spuren von Silicium sind zur Zeit industriell nicht von Bedeutung, dennoch ist eine Kenntnis der Gleichgewichtsbedingungen für die Entwicklung und Verbesserung der ternären Legierungen, die zum Teil schon für den Handel hergestellt werden, von Bedeutung. Deshalb wurde das Gleichgewichtsdiagramm des binären Systems Kupfer-Silicium näher untersucht. Das erste für dieses System aufgestellte Gleichgewichtsdiagramm von Rudolfi stützt sich nur auf thermische Arbeiten und gibt für Silicium in Kupfer eine Löslichkeit von 4,5% bei allen Temperaturen bis 849° an. Bei dieser Temperatur tritt durch die Zersetzung der β-Phase in gesättigte α-Phase mit 4,5% Silicium und der flüssigen Phase mit 7,8% Silicium eine peritektische Horizontale auf. Die β-Phase sollte sich in ihrer Zusammensetzung beim Abkühlen zwischen 810 und 780° verändern und bei 710° $Cu_{19}Si_4$ abscheiden. Nach den Untersuchungen des Vortragenden erreicht die Löslichkeit den höchsten Wert bei 6,7% Silicium innerhalb des Temperaturgebiets 721 bis 782°. Bei 852°, der Temperatur der peritektischen Horizontale, beträgt die Löslichkeit 5,25%, während bei 400° nur mehr 4,1% Silicium im Kupfer löslich sind. —

C. H. M. Jenkins, Teddington: „*Die Festigkeit eines Cadmium-Zink- und eines Zinn-Blei-Lots.*“

Vortr. verglich miteinander die Festigkeit einer eutektischen Cadmium-Zink-Legierung und der 60 : 40-Zinn-Blei-Legierung unter längerer Belastung bei Zimmertemperatur und 120°. Es ist bekannt, daß bei Temperaturen etwas unterhalb der normalen Zimmertemperatur Blei-Zinn-Lote sehr schwach sind, und man hoffte, daß sich ein Cadmium-Zink-Lot bei höheren Temperaturen als fester erweisen wird. Im allgemeinen verhalten sich die beiden Legierungen ähnlich, aber die Cadmium-Zink-Legierung kam bei den verschiedenen Prüfungen auf stets höhere Werte. Die in üblicher Weise bestimmte Zugfestigkeit der Cadmium-Zink-Legierung ist etwa viermal so groß wie die des Blei-Zinn-Lots, bei dauernder Zugbeanspruchung sind die Werte sogar etwa sechsmal so hoch. Bei 120° zeigen beide Materialien eine geringere Widerstandsfestigkeit gegen dauernde Zugbeanspruchung. Die erhaltenen Werte fallen auf etwa $1/_{10}$ der bei Zimmertemperatur ermittelten Festigkeiten. Keine der untersuchten Cadmium-Zink-Proben zeigte interkristallinische Risse, nur eine Blei-Zinn-Probe zeigte bei 120° diese Erscheinung. Bei beiden Legierungen beobachtete man ein verschiedenes Verhalten im gegossenen und gewalzten Zustand. Zum Teil ist dies auf die ständige Erniedrigung der Rekristallisationstemperatur durch die Bearbeitung des Metalls zurückzuführen. Auch ist die Korngröße im gewalzten Metall geringer. Die gegossenen eutektischen Legierungen zeigen eine größere Härte, als sich aus dem Mischungsgesetz ableiten würde. Dies ist auf die teilweise Dispersion und die typische eutektische Struktur des Materials zurückzuführen. Durch längeres Glühen des gewalzten Materials wird bei der Cadmium-Zink-Legierung die Festigkeit auf den Wert der gewöhnlichen Festigkeitsprüfung erhöht, während die gleiche Behandlung bei der Zinn-Blei-Legierung die Festigkeit erniedrigt. Altern des gewalzten Materials vor der Festigkeitsprüfung scheint bei Zimmertemperatur die Festigkeit nicht zu beeinflussen, doch können die gealterten Proben bei 120° bei längerer Beanspruchung höhere Zugspannungen aushalten, bevor sie die gleiche Ausdehnung erleiden. —

G. R. Brook und H. J. Simcox, Kinlochleven: „*Bemerkungen zur praktischen Pyrometrie.*“

Im Forschungslaboratorium der British Aluminium Co. Ltd., Kinlochleven, ist von Vortr. eine Reihe von Versuchen durchgeführt worden, um ein rasch arbeitendes Pyrometer zu entwickeln. Es tritt eine Reihe von Schwierigkeiten auf, so Streuströme, magnetische Felder von hoher Intensität. Die Schwierigkeiten konnten jedoch durch magnetische und elektrische Isolation überwunden werden. Es gelang, ein Instrument zu konstruieren, das selbst in einem Feld von 20 000 Ampere genaue Messungen gestattet. Um das für die Messungen verwandte Thermoelement vor dem Angriff durch das geschmolzene Aluminium zu schützen, wurde ein Schutzmantel aus Gußeisen verwendet, welches mit einer gleichmäßigen Schicht von französischem Kalk und Graphit, die zu gleichen Teilen innig miteinander gemischt und durch einen Zusatz von 10% Natrium-Silicat-Lösung zu einer dicken Paste angerührt wurden, überzogen war. —

F. Hargreaves und R. J. Hills, Ashford: „*Enthärtung eutektischer Legierungen durch Bearbeitung.*“

Die vorliegenden Untersuchungen erstreckten sich auf die auftretenden Strukturänderungen beim Blei-Zinn-Eutektikum. Die mikroskopisch und durch die Kugelhärteprüfung festgestellten Änderungen deuten auf einen kritischen Punkt, und zwar wird bei dem Blei-Zinn-Eutektikum durch Hämmern eine 30%ige Dickenabnahme hierbei bewirkt. Nach Ansicht des Vortragenden wird die Enthärtung durch innere Bewegung herbeigeführt. Man hat es hier nicht mit einer der eutektischen Struktur eigentümlichen Eigenschaft zu tun. Versuche mit 0,5 und 15%igen Legierungen von Blei mit Zinn zeigen, daß das

Zinn sich ähnlich verhält wie das Eutektikum, und daß diese Legierungen weniger hart als die Gußlegierung hergestellt werden können. Cadmium-Zink-Eutektikum zeigt bei der Bearbeitung ein ähnliches Verhalten der geglühten Probe wie im gegossenen Zustand. Die untersuchten Erscheinungen treten wahrscheinlich während des Warmschmiedens der Legierungen auf und verlaufen in zwei oder mehr Stufen. —

W. Hume-Rothery, Oxford: *„Methoden der thermischen und mikroskopischen Untersuchung von Legierungen reaktionsfähiger Metalle.“*

Für die Untersuchung der Legierungen der reaktionsfähigen Metalle verwendet man die Feststellung der Abkühlungskurven und mikroskopische Verfahren. Die insbesondere in Deutschland angewandten Verfahren, aus den Haltepunkten der Abkühlungskurven auf die Zusammensetzung der Phase zu schließen, sind schwierig durchzuführen. Sie geben bei einfachen eutektischen Haltepunkten wohl genaue Angaben, wenn keine festen Lösungen sich bilden. Wo peritektische Reaktionen auftreten, oder feste Lösungen vorhanden sind, ist dieses Verfahren ziemlich ungenau, wenn es nicht bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt wird. Die Bestimmung der Abkühlungskurve im Vakuum ist bei sehr reaktionsfähigen Metallen nicht sehr geeignet. Die üblichste Methode ist die Verwendung eines Flußmittels, doch ist es bei den verschiedenen reaktionsfähigen Metallen schwer, geeignete Flußmittel zu finden. Sehr geeignet ist die Ermittelung der Abkühlungskurven in einer Atmosphäre eines inerten Gases. In der Regel verwendet man hierzu Wasserstoff oder Stickstoff. Auch hier können bei den reaktionsfähigen Metallen Schwierigkeiten auftreten, ebenso, wenn auch in geringem Maße, bei den Verfahren, die auf dem Zusatz eines zweiten Bestandteiles beruhen, so daß man eine Legierung von annähernd der gewünschten Zusammensetzung erhält. Vortr. verweist dann auf die Mikrophotographie reaktiver Legierungen nach Rosenhain und Murphy, um dann auf die Schwierigkeiten einzugehen, die bei der Bestimmung der wahren Umwandlungstemperaturen auftreten. In der Regel bestimmt man sowohl die Erhitzungs- wie die Abkühlungskurven und nimmt dann das Mittel der beiden Bestimmungen. Wenn die Unterschiede zwischen Abkühlungs- und Erhitzungskurven nur wenige Grade betragen, dann genügt es, den Mittelwert zu nehmen. Bei größeren Temperaturunterschieden ist dies jedoch nicht angezeigt. Man nimmt an, daß die Umwandlungen von Änderungen in der Mikrostruktur begleitet sind und geht in der Regel so vor, daß man die Proben bei ständig zunehmender Temperatur glüht, abschreckt und dann die Mikrostruktur untersucht. Man kann auch die Legierungen untersuchen durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen nach genügend langem Glühen, um das Gleichgewicht zu erreichen. Diese Verfahren sind wohl schwieriger als die einfache Ermittlung der Erhitzungs- und Abkühlungskurven, doch kann man mit den modernen Hochtemperaturthermostaten eine Genauigkeit innerhalb $\pm 1°$ erreichen und die Hysterese durch halbstündiges Glühen überwinden. Bei einigen sehr reaktionsfähigen Legierungen sind diese Verfahren nicht anwendbar, doch dürften sie im allgemeinen geeignet sein in den Fällen, wo Umwandlungen auftreten.

D. R. Tullis, Clydebank: *„Über die Behandlung von Aluminium und Aluminiumlegierungen mit Chlor.“*

Die meisten Aluminiumlegierungen enthalten gelöste Gase, zu deren Entfernung eine Reihe von Verfahren empfohlen wurde. Vortr. verweist auf das Verfahren der langsamen Abkühlung nach S. L. Archbutt, auf die Verfahren der Behandlung mit inerten Gasen sowie auf die Behandlung mit aktiven Gasen. Vortr. hat die Beseitigung der in dem Aluminium enthaltenen Gase durch Behandlung mit Chlor versucht und hierbei gute Ergebnisse erzielt, wie die bei Aluminium und einer Reihe von Aluminiumlegierungen, wie Aluminium-Silicium-, Aluminium-Calcium-Silicium-, Aluminium-Eisen-Legierungen erhaltenen Werte ergeben. Eine Reihe von Aluminiumlegierungen zeigt sogenannte Altersrisse, deren Auftreten besonders bei Aluminium-Zink-Legierungen häufig ist, deren Ursache aber bisher noch nicht aufgeklärt ist. Aluminiumreiche Legierungen mit Kobalt, Eisen, Mangan und Nickel zeigen diese Erscheinung nicht. Legierungen mit über 25% Mangan sind sehr hart und spöde, zeigen bei längerem Lagern Risse und zerfallen schließlich zu Pulver. Nach Versuchen von Guillet, der Legierungen in trockener Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff altern ließ, trat die Zersetzung an Luft ein, während Lagerung in den genannten Gasen die Zersetzung etwas verzögerte. Guillet führt die Erscheinung auf allotrope Umwandlungen zurück, während Vortr. glaubt, daß es sich hier ausschließlich um die Wirkung gelöster oder gebundener Gase handelt.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Fachausschuß für Anstrichtechnik im Verein Deutscher Ingenieure.

Ein Sprechabend des Fachausschusses für Anstrichtechnik im Verein Deutscher Ingenieure gemeinsam mit der Handwerkskammer zu Oppeln wird in Oppeln, Handwerkskammersaal, Voigtstr. 25, am Montag, den 18. März 1929, abends 8 Uhr, stattfinden. 1. Vortrag des Herrn Schwabe, Hamburg: *„Die Entwicklung des mechanischen Anstreichens und Lackierens und deren Bedeutung für das Maler- und Lackierergewerbe.“* — 2. Vorführung eines Filmes über neuzeitliches mechanisches Anstreichen in den Werkstätten der Deutschen Reichsbahn. Die Teilnahme ist kostenlos.

Berliner Bezirksgruppe des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Sitzung am 8. März d. J., abends 8 Uhr, im V.D.I.-Haus. Vorträge: Dr. A. Klein: *„Über neuere Verfahren zur Herstellung von Papierstoff aus Holz.“* — Direktor Dr. Kirmreuther: *„Über die Herstellung von absolutem Alkohol aus Sulfitsprit.“* — Gäste sind willkommen.

RUNDSCHAU

Reichsgesundheitsrat. Der Reichsrat hat in seiner Sitzung vom 19. Dezember 1928 für die Jahre 1929 bis einschl. 1933 zu Mitgliedern des Reichsgesundheitsrates u. a. gewählt: Geh. Medizinalrat, Dr. phil. h. c., o. Prof. Dr. Abderhalden, Direktor des Physiologischen Instituts an der Universität Halle. — Dr. Beckurts, Geheimer und Obermedizinalrat, Dr.-Ing. e. h., o. Prof. der Technischen Hochschule, Braunschweig. — Prof. Dr. Behre, Direktor des chemischen Untersuchungsamts der Stadt Altona. — Dr. Beninde, Geh. Medizinalrat, Prof. und Präsident der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem, Referent im Preußischen Ministerium für Volkswohlfahrt, Berlin. — Dr. Benz, Direktor des chem. Untersuchungsamts Heilbronn a. N. — Prof. Dr. Beythien, Direktor des chemischen Untersuchungsamts der Stadt Dresden. — Dr. Bömer, o. Prof. an der Universität Münster i. W., Direktor der landwirtschaftlichen Versuchsstation Münster i. W. — Prof. Dr. Bruns, Direktor des Instituts für Hygiene und Bakteriologie Gelsenkirchen. — Dr. Curschmann, Prof., Direktor und leitender Arzt für Gewerbekrankheiten bei dem Werk Wolfen der I. G. Farbenindustrie A.-G. in Wolfen bei Bitterfeld. — Geh. Regierungsrat, Dr.-Ing. e. h., Dr. med. h. c., Dr. rer. pol. h. c., Dr. der Naturwissenschaft e. h., Dr. jur. h. c., Dr. der Landwirtschaft e. h., Prof. Dr. Duisberg, Vorsitzender des Aufsichtsrats der I. G. Farbenindustrie A.-G., Mitglied der Preußischen Akademie der Wissenschaften, Senator der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Leverkusen bei Köln. — o. Prof. Dr. Ehrenberg, Direktor des Agrikulturchemischen Instituts an der Universität Breslau. — Prof. Dr. Wilh. Fresenius, Beratendes Mitglied der Direktion des Chemischen Laboratoriums Fresenius, Wiesbaden. — Dr. Gronover, Hon.-Prof. an der Technischen Hochschule, Direktor der staatlichen Lebensmitteluntersuchungsanstalt, Karlsruhe. — Dr. Grund, Inhaber einer Drogengroßhandlung, Präsident der Industrie- und Handelskammer in Breslau, Vorstandsmitglied des Reichsverbandes des Deutschen Medizinaldrogen- und Spezialitätengroßhandels, Mitglied des Vorstandes des Deutschen Industrie- und Handelstages, Mitglied des Vorläufigen Reichswirtschaftsrats. — Dr. Hoerlein, Stellvertretendes Vorstandsmitglied der I. G. Farbenindustrie A.-G., Vohwinkel-Hammerstein. — Dr. Jacobsohn, Direktor der chemischen Fabrik P. Beiersdorf & Co., Vorsitzender des Verbandes pharmazeutischer

Fabriken und Präsident des Deutsch-Amerikanischen Wirtschaftsverbandes, Hamburg. — Geh. Regierungsrat, Dr.-Ing. e. h., Dr. Juckenack, Hon.-Prof. und Präsident a. D., Berlin. — Geh. Regierungsrat, Dr.-Ing. e. h., Dr. med. h. c., Dr. Kerp, Direktor der Chemisch-Hygienischen Abteilung des Reichsgesundheitsamts Berlin. — a. o. Prof. Dr. Koelsch, Ministerialrat im Bayerischen Ministerium für Landwirtschaft und Arbeit — Abt. Arbeit —, Landesgewerbearzt, München. — Geh. Medizinalrat, o. Hon.-Prof. Dr. Kolle, Direktor des staatlichen Instituts für experimentelle Therapie Frankfurt a. M. — Dr. Kühne, Direktor der Berliner Städtischen Wasserwerke A.-G., Vorsitzender des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern, Berlin. — Dr. Merck, Fabrikbesitzer, Darmstadt. — Meyer, Verwaltungsdirektor der Allgemeinen Ortskrankenkasse Essen. — Dr. Petri, Vorsteher des öffentlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsamts, Mitglied des Reichsausschusses für Weinforschung, Vorsitzender der preußischen Gruppe beamteter Nahrungsmittelchemiker im Verein Deutscher Nahrungsmittelchemiker, Koblenz. — Hon.-Prof. Dr. Popp, Vorsitzender des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, Frankfurt a. M. — Geh. Obermedizinalrat, o. Prof. Dr. Rubner, Berlin-Lichterfelde. — Geh. Hofrat, o. Prof. Dr. Straub, Direktor des Pharmakologischen Instituts an der Universität München. — Geh. Regierungsrat, Prof. Dr. Thoms, Berlin. — o. Prof. Dr. Tillmanns, Direktor der Städtischen Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt Frankfurt a. M. — o. Prof. Dr. Trendelenburg, Direktor des Pharmakologischen Instituts an der Universität Berlin.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. Dr. agr. h. c. A. Mittasch, stellvertretender Direktor der I. G. Farbenindustrie A.-G., Leiter des Forschungslaboratoriums Oppau, feiert am 1. März sein 25jähriges Dienstjubiläum.

Ernannt wurden: Dr. M. Baur, Priv.-Doz. für Pharmakologie an der Universität Kiel, zum nicht beamteten a. o. Prof. daselbst. — Dr. M. Hoffmann, Deixelfucht b. Tutzing (Oberbayern), ehemals Leiter der Fabrikation bei der Firma Cassella, Frankfurt a. M., von der Technischen Hochschule Braunschweig zum Dr.-Ing. E. h.

Prof. W. Hilgers, Priv.-Doz. für Hygiene und Bakteriologie, wurde zum Direktor des Hygienisch-Bakteriologisch-Serologischen Instituts der Stadt Magdeburg gewählt.

Dr. med. vet. R. Völker, Assistent am Institut für Pharmakologie und Toxikologie der Universitäts-Tierpoliklinik, ist die Lehrberechtigung für das Fach der Inneren Tiermedizin und Pharmakologie in der Veterinärmedizinischen Fakultät der Universität Leipzig erteilt worden.

Dr. jur. F. Blüthgen, Direktor der Elberfelder Glanzstoffabriken A.-G. wurde von der philosophischen Fakultät Köln zum Ehrendoktor promoviert.

Prof. Dr. med. et phil. J. Schüller, Köln, wurde der durch den Weggang von Prof. W. Heubner nach Düsseldorf an der Universität Göttingen erledigte Lehrstuhl der Pharmakologie angeboten[1]).

Gestorben sind: Generalkonsul Ehrensenator Dr.-Ing. E. h. H. Brückmann, Berlin, Aufsichtsratsvorsitzender der Erdöl- und Kohleverwertungs-A.-G. und verschiedener Firmen der Tonfilm-Industrie, am 26. Februar. — Salinendirektor a. D. G. Hilgenberg, früher lange Jahre bei der Aktiengesellschaft Georg Egestorff, Salzwerke und Chemische Fabriken, Hannover, tätig, im Alter von 85 Jahren in Hannover. — Apotheker J. Joussen, Seniorchef der Firma Dr. Schmitz & Co. G. m. b. H., Düsseldorf, am 24. Februar im Alter von 65 Jahren. — Dr. R. Löwenherz, Berlin, a. o. Prof. für Warenkunde an der Technischen Hochschule und Kustos am chemischen Museum, am 23. Februar im Alter von 62 Jahren. — Dr. C. Ohligmacher, Chemiker bei der Firma Schimmel & Co., Miltitz, vor kurzem. — Prof. Dr. Th. Posner, Ordinarius der Chemie und Vorstand der organischen Abteilung des Chemischen Instituts Greifswald, am 22. Februar im Alter von 58 Jahren.

[1]) Chem. Fabrik 1, 686 [1928].

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Analytische Chemie. Von Dr. Johannes Hoppe, Leiter des chem. Laboratoriums Dr. Bender u. Dr. Hobein, München. I. Reaktionen 132 S., II. Gang der qualitativen Analyse 159 S. 4. verbesserte Auflage. Band 247/248 der Sammlung Göschen. Walter de Gruyter & Co., Berlin u. Leipzig 1928. Gebunden je RM. 1,50.

Seit dem Erscheinen der 2. Auflage des Bändchens: „Gang der qualitativen Analyse", die ich in Band **26**, III, S. 800 [1913] besprochen habe, ist das Büchlein einer gründlichen Umarbeitung unterzogen worden. (Ob und inwieweit die textlichen Änderungen bereits bei Vorbereitung der 3. Auflage vorgenommen worden sind, kann ich nicht feststellen, weil diese Auflage mir nicht zu Gesicht gekommen ist.)

In der 4. Auflage finden sich neue Abschnitte über die Prüfung außerhalb des Analysenganges auf Oxydationsstufen, auf Säuren und Basen, über Störungen des Nachweises von Ionen durch andere. — Die Prüfung auf Anionen ist durch einen Abschnitt über „kurze Prüfungen für Anfänger" erweitert worden. Auch die weiteren Abschnitte lassen zahlreiche Änderungen und Ergänzungen, die auch für den bereits im Berufe Stehenden von Wert sein dürften, erkennen.

Es ist somit ganz unverkennbar, daß der Verfasser auch bei dieser Auflage bestrebt gewesen ist, das Buch auf den gegenwärtigen Stand der Erfahrungen auf diesem Gebiete zu bringen. Dies gilt in gleicher Weise auch für das Bändchen: Reaktionen. Mancher Leser wird sich vielleicht — wenigstens im Anfange — an den im Text häufig vorkommenden Abkürzungen stoßen, namentlich an den lateinischen wie „dil.", „gtt.", „diff.", die ebensogut durch deutsche Worte ersetzt werden können. Störend wird es vielleicht für manche Leser sein, daß der Verfasser bei der Bezeichnung der Wertigkeit der metallischen Bestandteile nicht ganz konsequent ist; denn es finden sich nebeneinander Angaben wie As^3, Sn^4, Sn^2, Sb''', aber auch Ba'' (S. 129, II). — Im ganzen verdient die Arbeit des Verfassers anerkennende Hervorhebung. Ob es freilich für den Leser, für den das Werkchen eigentlich bestimmt ist, ein Vorteil ist, daß auf so engem Raume eine so große Fülle von Einzelheiten zusammengedrängt ist, das ist eine Frage, die hier nicht weiter erörtert werden soll.

W. Böttger. [BB. 339.]

Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter. Von Kurt Heß, mit einem Beitrag: „Micellartheorie und Quellung der Cellulose" von J. R. Katz und einem Anhang: „Das färberische Verhalten der Baumwolle und der aus ihr hergestellten Kunstfasern" von R. Haller. XX und 836 Seiten. Mit 157 Figuren im Text und auf 11 Tafeln und 100 Tabellen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Geh. RM. 57,—, geb. RM. 59,—.

Man hat vor dem Erscheinen dieses Werkes einen solch hilfreichen Begleiter am Schreibtisch und im Laboratorium sehr entbehrt, und alle auf diesem Gebiet Tätigen werden dem Verfasser und seinen Helfern aufrichtigen Dank dafür wissen, daß sie an Stelle des früheren Nichts dieses Buch gesetzt haben. Dieses Gefühl des Dankes und der Befriedigung ist unzweifelhaft das vorherrschende und kann durch gewisse Bedenken über spezielle Ansichten und Darstellungsweisen nicht getrübt werden.

Heß legt das Schwergewicht auf die Mitteilung der Tatsachen; ein dem heutigen Stand der Cellulosechemie durchaus angepaßter Entschluß. Er beginnt weit ausladend und eine breite Basis erstrebend mit dem Vorkommen der Cellulose in der Natur, schildert Morphologie und Entwicklung der Zellwand und bespricht im einzelnen die Verhältnisse bei den Holz-, Baumwoll- und Bastfasern.

Der nächste Abschnitt ist den Begleitern der Cellulose gewidmet (Kohlehydrate, Lignin, Harz-, Fett- und Wachssubstanzen). Von den Kohlehydraten werden die Xylane, die Arabane, Galactane, Pektine und Mannane zunächst ausführlich

besprochen, ihre Reaktionen, ihr Verhalten beim Abbau, Versuche für Konstitutionsformeln angegeben. Es folgt die Besprechung des Lichenins und des Chitins. Ein weiterer Abschnitt ist der analytisch-präparativen Technik gewidmet, mit Hilfe derer die begleitenden Kohlehydrate experimentell behandelt werden können.

Das nächste, fast 400 Seiten starke Kapitel handelt von der Cellulose und das darauffolgende von der Lösung und Fällung. Mit Recht werden hierbei die meisten zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten heute üblichen Methoden als mehr oder weniger konventionell hingestellt: man definiert zum Beispiel α-Cellulose eben durch eine bestimmte Reaktion, ohne daß man weiß, ob durch diesen Begriff auch wirklich eine einheitliche Substanz umschrieben ist.

Bei den Lösungen der Cellulose wird die Micellartheorie Nägelis an die Spitze gestellt und ihre Wichtigkeit für dieses Gebiet besonders betont. Auch hier wird in allen Fällen die historisch breit aufbauende Darstellungsweise bevorzugt, das gesamte, außerordentlich große Literaturmaterial wird im Auszug mitgeteilt und durch Fußnoten leicht zugänglich gemacht.

Die Substitutionsprodukte der Cellulose erfüllen den nächsten Abschnitt; der letzte ist Konstitutionsfragen gewidmet. Es werden zunächst die älteren Konstitutionsvorschläge aufgezählt und dann insbesondere diejenigen Strukturvorschläge diskutiert, die auf der Annahme beruhen, daß die Cellulose aus kleinen, durch starke Nebenvalenzen zusammengehaltenen Körpern bestehe.

Der reiche Inhalt, die in jedem einzelnen Punkt sorgfältige Darstellung und Sichtung des Materials werden jeden Gebraucher dieses Buches davon überzeugen, daß der Verfasser mit ihm eine sehr dankenswerte Leistung vollbracht hat, und diese Überzeugung wird nicht geschmälert durch das Gefühl eines gewissen Gegensatzes in der Anlage und in der Durchführung des Werkes. Zwischen der Möglichkeit, seine eigenen Ansichten auf dem Gebiet der Cellulosechemie deutlich zum Ausdruck zu bringen und der Möglichkeit eines unsere gesamte Tatsachenkenntnis betonenden Handbuches der Cellulosechemie ist der Verfasser einen schwankenden Weg gewandelt. Die ganze Darstellung ist so angelegt, daß sie der Leser als eine auf Kritik weitgehend verzichtende Nebeneinanderstellung experimenteller Ergebnisse ansehen muß, und im Vorwort ist diese Tendenz auch betont. Im Gegensatz hierzu wird in gewissen Abschnitten in spezieller Weise Stellung genommen, ohne daß der weit ausgreifenden Anlage des Buches entsprechend auch das gegen diese Stellungnahme anzuführende Material erwähnt wäre.

Auf diese Weise kommt eine gewisse Ungleichmäßigkeit zustande: Abschnitte, welche den heute ganz allgemein anerkannten Stand der Dinge schildern, wechseln mit solchen über spezielle Ansichten des Verfassers. Aber vielleicht ist gerade diese Inhomogenität des Buches ein Vorteil! Wahrscheinlich wäre ein rein deskriptives Handbuch der Cellulose langweilig zu lesen, andererseits sind die Heßschen speziellen Ansichten über die Cellulose in der Literatur ohnehin ausführlich dargestellt. Hier haben wir eine Mischung vor uns, die das eine gibt und das andere nicht vorenthält.

An den Heßschen Text schließt sich ein 150 Seiten langer Beitrag von J. R. Katz über die Micellartheorie und Quellung der Cellulose an, in welchem mit großer Gründlichkeit die in dieses Gebiet gehörigen Erscheinungen dargestellt sind. Besonders ausführlich ist der röntgenographische Teil, für dessen Bearbeitung Katz auch eigene Erfahrung mitbringt. Nach einer historischen Einleitung geht Katz zur Schilderung der wesentlichsten röntgenographischen Effekte über und fügt einen kurzen Abschnitt über die Technik der Faseraufnahmen an. Es ist vielleicht schade, daß der im Text ausdrücklich erwähnte Mangel einer genauen Durchrechnung des Cellulosediagramms an dieser Stelle nicht behoben wurde, sondern daß als Beispiel die Bestimmung des Elementarkörpers der Seide herangezogen wird. Eine ausführliche Gitterberechnung der Cellulose durch den Verfasser wäre nicht nur ein wertvoller Beitrag für dieses Buch, sondern auch eine sehr wünschenswerte Ergänzung der Fachliteratur gewesen. Die Quellung der Cellulose in Wasser und in wäßrigen Salzlösungen wird von Katz, dem souveränen Beherrscher dieses Gebietes, ebenso ausführlich wie übersichtlich dargestellt und bleibt für den Interessenten eine Fundgrube wichtiger Tatsachen.

Den Abschluß des Buches bildet ein kurzer Anhang über das färberische Verhalten der Baumwolle aus der berufenen Feder von R. Haller, in dem die wichtigsten Anschauungen über dieses Gebiet auseinandergesetzt sind. *Mark.* [BB. 180.]

Handbuch der Kokerei. Veranlaßt, mitbearbeitet und herausgegeben von Prof. Dr. W. Gluud, Direktor der Gesellschaft für Kohlentechnik, Dortmund-Eving, bearbeitet von Dr. G. Schneider und Fachgenossen. Band II, 301 Seiten, 163 Abbildungen und 6 Tafeln. Verlag W. Knapp, Halle a. d. S. 1928. Geh. RM. 32,—, geb. RM. 34,50.

Nach dem Erscheinen des an dieser Stelle[1]) bereits besprochenen ersten Bandes wurde die Herausgabe des nunmehr vorliegenden zweiten Teiles mit Spannung von der Fachwelt erwartet, und, um es gleich vorweg zu nehmen, das Werk ist, trotz der großen Schwierigkeiten, die bei der erstmaligen Zusammenstellung eines solchen Buches zu überwinden sind, als wohlgelungen anzusprechen.

Das Werk ist in sieben Hauptabschnitte mit zahlreichen Unterabteilungen gegliedert, deren erster den Koks behandelt. Darin sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kokses unter eingehender Würdigung der umfangreichen, auf diesem Gebiet erschienenen Literatur grundlegend besprochen. Der zweite Abschnitt behandelt die Zusammensetzung, Entteerung und Reinigung des Koksofengases, wobei auch die Gasabsaugung gewürdigt wird. Als Gasförderer sind, wohl mit Rücksicht auf die eingetretene Entwicklung im Kokerei-Neubau, die nur nach Anlagen mit ganz großen Durchsätzen hinstrebt, die Turbinensauger hauptsächlich berücksichtigt, während Kapsel- und Kreiskolbensauger nur beiläufig erwähnt sind. Den Abschnitt beschließen wertvolle Angaben über die Beschaffenheit des Koksofengases.

Die zur Entfernung und Gewinnung von Cyan und Schwefelwasserstoff aus dem Koksofengase beschrittenen Wege werden im dritten und vierten Kapitel gekennzeichnet, und beide Abschnitte werden durch Angabe der betreffenden Bestimmungsverfahren in sehr zweckmäßiger Weise ergänzt.

Der Ammoniakgewinnung ist der fünfte Abschnitt gewidmet, in welchem nicht nur die neueren deutschen Anlagen zur Herstellung von Ammoniumsulfat, sondern auch bemerkenswerte Bauarten amerikanischen Ursprunges Berücksichtigung gefunden haben. Außer dem meist hergestellten Sulfat wird auch die Gewinnung anderer Ammoniaksalze wie auch die von verdichtetem Ammoniakwasser und Salmiakgeist erörtert.

Der sechste Abschnitt befaßt sich mit der Benzolgewinnung, und hier ist lobend hervorzuheben, daß im Gegensatz zu früher erschienenen Abhandlungen über dieses Gebiet der Waschölbeschaffenheit die ihr gebührende breite Darstellung eingeräumt ist. Mit Ausnahme der Vakuumdestillation von Koppers-Raschig bestehen zwischen den Verfahren der einzelnen Erbauer kaum noch grundlegende Unterschiede.

Der letzte Abschnitt behandelt die Teerdestillation auf einer Kokerei und gibt damit gleichzeitig einen Abriß der neuzeitlichen Einrichtungen und Betriebsverfahren.

Mit den beiden vorliegenden Bänden ist nun als erstes ein deutsches, der ungeheuren Bedeutung der Kokereiindustrie Rechnung tragendes Werk geschaffen, dessen Fehlen bisher als eine empfindliche Lücke empfunden wurde. Zur Vollendung der riesigen Arbeit kann man den Herausgeber sowie seine Mitarbeiter beglückwünschen, und wenn er bescheidenerweise im Vorwort zur sachlichen Weiterarbeit an dem Werke auffordert, damit es seinem Titel als Handbuch der Kokerei gerecht werde, so ist zu wünschen, daß dieser Ruf in den maßgebenden Fachkreisen Widerhall findet, damit das Werk, das den Erwartungen, die sein Titel voraussetzen läßt, auch jetzt schon vollkommen entspricht, durch weitere Betriebserfahrungen und Angaben die Abrundung erhalte, die in der Erstauflage eines so großen Werkes nie ganz zu erreichen ist.

Der Verlag hat durch deutliche Wiedergabe der Abbildungen, klaren Druck, gutes Papier und dauerhaften Einband dem Werk auch äußerlich eine dem Inhalt entsprechende würdige Ausstattung gegeben. *A. Thau.* [BB. 202.]

[1]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 1248 [1928].

NACHRUF!

Am Nachmittag des 18. Februar 1929 verschied nach kurzer schwerer Krankheit im 78. Lebensjahr nach einem arbeits- und erfolgreichen Leben unser Aufsichtsrats-Mitglied

Herr Direktor Dr. phil. Dr. Ing. h. c.

HERMANN KREY

Nach Gründung unserer Gesellschaft folgte er am 1. Mai 1883 einem Ruf als Direktor unserer chemischen Betriebe. Seit dieser Zeit ist sein Leben mit den Geschicken unserer Gesellschaft aufs Engste verbunden gewesen. Im Jahre 1911 berief sie ihn in ihren Vorstand, und als er, 71 jährig, im Jahre 1922 aus diesem ausschied, hat sie besonderen Wert darauf gelegt, sich seinen bewährten Rat durch seine Zuwahl in den Aufsichtsrat zu erhalten. — Nahezu ein halbes Jahrhundert hat der Verstorbene mit hingebender Liebe für unsere Interessen gewirkt und an der Entwicklung der Sächsisch-Thüringischen Mineralöl-Industrie, und der Mineralöl-Chemie überhaupt, verdienstvollen Anteil gehabt, so daß seine Bedeutung und sein Name weit über den Rahmen unserer Gesellschaft hinaus gewachsen sind.

Wir werden seine Mitarbeit ungern missen und ihrer immer gedenken. Herr Dr. Krey war uns nicht nur ein geschätzter Mitarbeiter und Berater, er war uns auch ein lieber Freund, dem wir ein getreues Gedenken über das Grab hinaus bewahren werden.

Der Vorstand
der A. Riebeck'schen Montanwerke
Aktiengesellschaft.

Der Aufsichtsrat
der A. Riebeck'schen Montanwerke
Aktiengesellschaft.

Am 18. Februar starb in Halle (Saale) Herr Direktor Dr. phil., Dr. Ing. h. c.

Hermann Krey

Der Verstorbene war Mitbegründer unserer Forschungsgesellschaft, um deren Gedeihen er mit Rat und Tat, in seiner Anteilnahme immer gleich zuverlässig, eifrig bemüht war. Solange die Gesellschaft besteht gehörte er, immer wieder gewählt, ihrem Vorstand und Kuratorium an. Sein ebenso auf vielseitigem, gründlichem Wissen wie auf reicher Erfahrung gestützter Rat war in unserer Gesellschaft stets ganz besonderer Beachtung gewiß und unentbehrlich. Nicht weniger genoß der Verstorbene wegen der Lauterkeit seines Charakters und seiner liebenswürdigen Persönlichkeit unsere ganze Verehrung. Wir beklagen in großer Trauer den Heimgang unseres hochverehrten, lieben Mitarbeiters, dem die Gesellschaft allezeit ein dankbares Gedenken bewahren wird.

Berlin, den 19. Februar 1929.

Vorstand und Kuratorium
der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralöl-Forschung an der Technischen Hochschule Berlin.
Dr. Ing. Zell. Prof. Dr. Rauff.

Am 5. Februar verschied nach längerer Krankheit unser langjähriger Mitarbeiter

Herr Dr. phil.

Carl Ohligmacher

aus Biebrich a. Rh.

Wir verlieren in ihm einen außerordentlich tüchtigen Kollegen und lieben Freund, den wir besonders auch wegen seiner reichen Kenntnisse hoch schätzten. Wir werden sein Andenken in Ehren halten.

Miltitz, den 7. Februar 1929
Bez. Leipzig

Die Chemiker
der Firma Schimmel & Co. Akt.-Ges.
Miltitz, Bez. Leipzig

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR. FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ 38.—	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ 28.—	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ 36.—	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ 66.—	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ 84.—	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 10 — 9. MÄRZ 1929 * SEITE 241—272 — 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 241—272 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13 | 9. März 1929, Nr. 10



phot. W. Silber

Das Breslauer Rathaus.

42. HAUPTVERSAMMLUNG

DES VEREINS DEUTSCHER CHEMIKER E.V. IN BRESLAU UND OBERSCHLESIEN VOM 21. BIS 26. MAI 1929

Das schlesische Land und seine Hauptstadt

laden in diesem Jahre die deutschen Chemiker zu Gaste. Mancher, der es liest, wird kopfschüttelnd sagen: Nach Breslau? Das liegt doch schon fast in Asien? Kommt man denn dort mit Deutsch durch? Und kann man dort als zivilisierter Mitteleuropäer leben? So häufig man derartige Fragen und Ansichten aus dem westlicheren Deutschland hört, so belustigend sind sie für den, der Breslau kennt oder gar dort wohnt. Nun, Ihr Chemiker, kommt und überzeugt Euch selbst! In vier Stunden bringt euch der Schnellzug von Berlin oder Dresden nach Breslau. Und wenn auch die gegenwärtige politische Karte Europas das schlesische Land als einen schmalen Ausläufer Deutschlands zwischen Polen und der Tschechoslowakei erscheinen läßt — in Mittel- und Niederschlesien selber merkt man davon nichts. Auch jenseits der Sudeten wohnen weit nach Böhmen hinein fast ausschließlich Deutsche. Und gar Breslau selbst ist so rein deutsch wie nur irgendeine Stadt unseres Vaterlandes; das Polnische spielt dort noch nicht einmal die Rolle wie etwa das Dänische in Hamburg oder das Französische in Köln! Noch größer als in diesem Punkte ist die freudige Überraschung der Breslau besuchenden Fremden über den Anblick der Stadt: Er findet eine prächtige, machtvolle Großstadt!

Die Stadt zeigt ein Doppelantlitz, in dem sich ihre geschichtliche Entwicklung widerspiegelt. Innerhalb der Stadtgrabenanlagen liegt die alte Stadt. Hier flutet der Großstadtverkehr durch Straßenzüge, die für heutige Begriffe eng sind und die Verkehrsregelung zu einem schwierigen Problem machen. Hier aber finden sich auch, überall verstreut, die schönen Baudenkmäler einer großen Vergangenheit: allen voran das herrliche Rathaus, von dem unsere Abbildung einen Begriff geben möge, und das Universitätsgebäude, eines der schönsten und bedeutendsten Werke der Barockbaukunst; ferner viele schöne alte Kirchen, wie die Elisabeth-, Magdalenen-, Sand- und Kreuzkirche, sowie zahlreiche andere kirchliche und profane Bauten, von denen viele nicht so von den täglichen Wegen aus sichtbar sind wie in anderen Städten, sondern mit Liebe aufgesucht und genossen werden wollen.

Diese ältere Stadt blickt auf eine wechselvolle Geschichte zurück. In den frühesten Zeiten, von denen wir Kenntnis haben, war Schlesien von deutschen Stämmen bewohnt, die aber in der Völkerwanderung das Land verließen, so daß Slawen nachrücken konnten. Um 900 legte der Böhmenkönig Wratislaw I. durch den Bau einer Burg den Grund zu der schlesischen Hauptstadt; sein Name lebt in Wratislawia = Breslau fort. Noch vor dem Jahre 1000 wurde Breslau Bischofssitz und kam unter polnische Herrschaft. Bei der zunehmenden Lockerung des polnischen Reiches konnte aber schon 1163 ein selbständiges schlesisches Fürstentum unter dem Herrschergeschlechte der Piasten entstehen. Diese Fürsten riefen deutsche Kolonisten in großer Zahl ins Land, so daß von nun an die Stadt als deutscher Stapel- und Handelsplatz emporblühte. Nach dem Mongoleneinfall 1242 als neue deutsche Stadt auf dem linken Oderufer in großzügiger Weise gegründet, gehörte Breslau seit dem 14. Jahrhundert zur Hansa und fiel nach dem Aussterben der Piasten 1335 wieder an die Krone Böhmen. Dessen Könige, namentlich Karl IV. (1347 bis 1378), begünstigten sie sehr, so daß sich ein reiches, kräftiges Bürgertum entwickeln konnte. Dieser Wechsel in der Herrschaft hatte auf die Deutschheit der Stadt keinerlei Einfluß; man vergesse nicht, daß die Verschmelzung von sprachlich-nationaler Idee und politischer Herrschaft erst ein Kind des 19. Jahrhunderts ist. Aus dieser ersten Blütezeit stammen die Backsteinbauten kirchlicher und profaner Gotik, wie der Dom, die Elisabethkirche und das Rathaus. 1523 wurde Breslau protestantisch und kam 1527 an das Haus Österreich. Die Anfänge der Renaissance fanden günstigen Boden, doch fand der neue Stil nur in einzelnen Bauteilen, wie Portalen und Türmen, Anwendung, von denen manches erhalten ist. Die eigentliche Glanzzeit der Breslauer Baukunst wurde aber das Barock im 17. und 18. Jahrhundert. In dieser Zeit der Gegenreformation bauten großzügige Kirchenfürsten wie auch die zahlreichen Orden, die sich hier niederließen, Kirchen und Klöster von geschmackvollem Prunk, als Krone die Jesuitenhochschule (das heutige Universitätsgebäude), das Werk eines unbekannten Meisters, und die Matthiaskirche. Welche Gipfelleistungen der Barockkunst Breslau und auch andere schlesische Städte bergen, ahnt man im Reiche kaum. Satt und üppig waren in den zwei Jahrhunderten unter Habsburg das Leben und der Geschmack der Bürger. Das änderte sich, als 1742 Schlesien an Preußen fiel. Der große König sparte und lehrte sparen, und zwängte außerdem die Stadt Breslau in einen Befestigungsgürtel ein, der erst auf Napoleons Befehl geschleift wurde. Wie sehr aber Breslau inzwischen auch innerlich preußisch geworden war, geht daraus hervor, daß ein Preußenkönig hier 1813 zum Freiheitskampfe aufrufen konnte.

Im 19. Jahrhundert — seit der Schleifung der Befestigung und ihrer Umwandlung in die schönen Stadtgrabenanlagen — und bis in die Gegenwart hat dann Breslau die für viele deutsche Städte typische Weiterentwicklung gefunden: Von der alten Bischofs- und Kaufmannsstadt zur Industrie- und Großstadt. Um 1800 wohnten 60 000 Menschen in den Wällen eingepfercht; heute beträgt die Einwohnerzahl Breslaus das Zehnfache davon. Ergebnis und Zeuge dieser Entwicklung ist das zweite, das neue Breslau, das sich nach allen Richtungen, vor allem nach Süden, weit um die alte Stadt herumgruppiert und am Südrande der alten Stadt einige Geschäftsstraßen von sehr großstädtischem Anblick (Neue Schweidnitzer Straße, Gartenstraße) enthält. Die jetzigen vornehmen Wohnviertel liegen im äußersten Süden der heutigen Stadt und in der Vorstadt Scheitnig an ihrem Nordostrande. Zu diesen Wohnvierteln führt eine Reihe Straßenzüge von einer Großzügigkeit der Anlage und Einrichtung, wie sie die äußeren Stadtteile vieler anderer Städte von

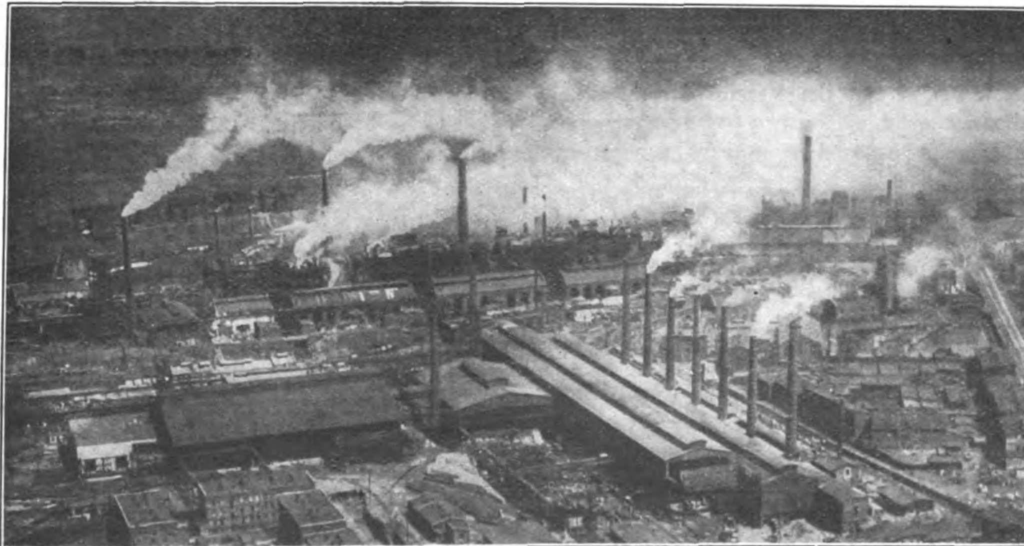
gleicher oder selbst größerer Einwohnerzahl nicht aufzuweisen haben. Die westliche Vorstadt ist Fabrikstadt und Sitz bedeutender Industrieanlagen, z. B. der Linke-Hofmann-Werke. Die Vorstadt Scheitnig liegt zwischen dem Oderstrom und einem herrlichen alten Park eingebettet; hier befinden sich, aus dem Jubiläumsjahr 1913 stammend, die großartigen Ausstellungsgebäude mit der Pergola und der Jahrhunderthalle, deren mächtiger Kuppelraum mit 67 m Spannweite der größte der Welt ist.

Es ist zuzugeben, daß die Stadt zusammen mit ihrer nächsten Umgebung an landschaftlich-perspektivischem Reiz des Gesamtbildes hinter früheren Tagungsorten wie Hamburg und Dresden zurücksteht. Auch macht sich fühlbar, daß Breslau, heute noch mehr als früher, etwas abseits von dem großen internationalen Fremdenstrome liegt. Was aber der Stadt so an unmittelbarer Weltverbundenheit fehlt, das ersetzt sie durch ein in sich geschlossenes geistig-kulturelles Leben und heiter-geselliges Wesen ihrer Bewohner. Breslau ist die Stadt, in die man nur ungern übersiedelt, bevor man sie kennt, die man aber ebenso ungern wieder verläßt, wenn man erst dort lebt. Diese Vorzüge, im Verein mit den hervorragenden Räumlichkeiten, u. a. den schönen neuen Bauten der Technischen Hochschule, verleihen Breslau eine von Jahr zu Jahr steigende Beliebtheit als Kongreßstadt. Auch unser Verein hat im Jahre 1913 schon eine Hauptversammlung hier abgehalten, an welche die Teilnehmer sehr gern zurückdenken.

Aber nicht dem Tagungsorte allein gilt die Reise, sondern sie gibt auch eine willkommene Gelegenheit, das Land in weiterem Umkreise kennenzulernen, eine Gelegenheit, die besonders den Damen zugute kommt und dieses Jahr um so wertvoller ist, weil sie sich den meisten sonst kaum bietet. Wer kennt denn im übrigen Deutschland die Schönheit von Schlesiens Bergen? Allenfalls kennt man das Riesengebirge mit Namen; aber weiß man, daß es das großartigste deutsche Gebirge außerhalb der Alpen ist? Wer kennt das wundervolle Glatzer Gebirge, die Heuscheuer, das Eulengebirge, wer die schlesischen Bäder wie Landeck, Kudowa, Altheide, Salzbrunn, die zu den schönsten Deutschlands gehören?

Der letzte Teil der eigentlichen Hauptversammlung findet nicht in Breslau, sondern in dem bei Deutschland gebliebenen Teile Oberschlesiens statt. Welch anderes Bild! Hier fehlen die Reize von Landschaft und alter Baukultur, hier flammen die Öfen und dröhnen die Hämmer, und hier ist Grenzland in wirklichem Sinne. Freilich Grenzland erst seit dem Versailler Diktat; bis dahin war Gesamtoberschlesien ein einheitliches deutsches Industriegebiet, das größte nach dem Ruhrgebiet. Seit Beginn der Piastenzeit, also seit 800 Jahren, hat es niemals zu Polen gehört, und wenn auch ein erheblicher Teil seiner Bewohner als Muttersprache ein dem Polnischen verwandtes Idiom spricht, so heißt das nicht, daß diese Menschen nach Kultur und Gesinnung Polen waren. Und was Gesamtoberschlesien in der preußischen Zeit geworden ist, das ist es als deutsche Arbeitsstätte geworden. Die neue Grenzziehung aber schnitt mitten durch dieses lebendige Gebilde. Mit voller Absicht betrachten wir den Tag in Oberschlesien nicht als bloßen „Ausflug", sondern haben ihn als wesentlichen Teil in den Plan der Gesamttagung eingefügt. Was nützt alles Schreiben über die Not Oberschlesiens? Wer es im übrigen Deutschland und sonst in der Welt liest, geht schnell darüber zur Tagesordnung über. Durch die Tat wollen wir unseren Landsleuten in Oberschlesien zeigen, daß wir ihrer nicht vergessen; mit eigenen Augen, an hundert grotesken Einzelheiten sollen die Männer der deutschen Wirtschaft sehen, was diese Grenzziehung wirtschaftlich bedeutet; aber mit eigenen Augen sollen sie auch bewundernd erkennen, wie Entsagung, harte Arbeit und eiserner Wiederaufbauwille dieses Volkes den kargen Resten, die ihm gelassen wurden, das Möglichste an Leistung abgerungen und neue Wunder der Technik geschaffen haben.

Breslau und Oberschlesien — zwei verschiedene Welten — und doch zusammengehörig, einander ergänzend und bedingend: Hand in Hand rufen sie den deutschen Chemikern ein Willkommen und Glückauf zu!



Fliegeraufnahme der Julienhütte in Bobrek O./S.

EHRENAUSSCHUSS

Bandmann, Rechtsanwalt, Vorsteher der Stadtverordnetenversammlung, Breslau.

v. Bernuth, Amtsrat, Vorsitzender der Landwirtschaftskammer Niederschlesien, Breslau.

Dr. Bierhaus, Generaldirektor der Niederschlesischen Bergbau-A.-G., Waldenburg-Bad Salzbrunn.

Dr. Born, Präsident der Reichsbahndirektion Breslau.

Dr.-Ing. E. h. Brennecke, Generaldirektor der Vereinigten Oberschlesischen Hüttenwerke A.-G., Gleiwitz.

Dr. Ehrenberg, Prof., Magnifizenz, Rektor der Universität Breslau.

Dr.-Ing. E. h. Euling, Generaldirektor der Borsigwerke A.-G., Hindenburg O./S.

Dr. Fechner, Präsident des Landeskulturamtes, Breslau.

Fischer, Berghauptmann des Preußischen Oberbergamts der Provinz Schlesien, Breslau.

Dr. Friedel, Stadtrat, Kämmerer der Stadt Breslau.

Dr. Fuß, Bankdirektor, Direktion der Disconto-Gesellschaft, Filiale Breslau, Ehrensenator der Universität Breslau.

Dr. Geisler, Oberbürgermeister der Stadt Gleiwitz.

Dr.-Ing. Gottwein, Prof., Magnifizenz, Rektor der Technischen Hochschule Breslau.

v. Gröning, Regierungspräsident z. D., Kurator der Universität und Staatskommissar der Technischen Hochschule, Breslau.

Dr. jur., Dr.-Ing. E. h. Grund, Stadtrat a. D., Präsident der Industrie- und Handelskammer Breslau, Ehrensenator der Universität Breslau.

Günther, Präsident des Landesfinanzamts Oberschlesien, Neisse.

Hammann, Präsident des Landesfinanzamts Breslau.

Dr.-Ing. E. h. Hoffmann, Generaldirektor der Schlesischen Portland-Zement-Industrie A.-G., Präsident der Industrie- und Handelskammer Oppeln, Ehrensenator der Technischen Hochschule Breslau.

Jaenicke, Regierungspräsident, Ehrensenator der Technischen Hochschule Breslau.

Kleibömer, Polizeipräsident, Breslau.

Dr. Knakrick, Oberbürgermeister der Stadt Beuthen O./S.

Dr. Köhler, Generaldirektor der Zuckerfabrik Maltsch-Dietzdorf, G. m. b. H., Vorsitzender des Schlesischen Zweigvereins des Vereins der deutschen Zuckerindustrie.

Dr. Kroll, Geheimer Regierungsrat, Prof., Präses der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur, Breslau.

Kruyk, Direktor der Kokswerke und Chemische Fabriken A.-G., Hindenburg O./S.

Lüdemann, Oberpräsident der Provinz Niederschlesien, Breslau.

Dr. Lukaschek, Oberbürgermeister der Stadt Hindenburg O./S.

v. Pohl, Generalbevollmächtigter des Fürsten von Pleß, Generaldirektor der Fürstl. Plessischen Verwaltung, Waldenburg.

Preisner, Oberbergrat, Präsident der Preuß. Bergwerks- und Hütten A.-G., Bergwerksdirektion Hindenburg O./S.

Dr. Proske, Oberpräsident der Provinz Oberschlesien, Oppeln.

Dr. Schulte, Generaldirektor der Bergwerksgesellschaft Georg von Giesche's Erben, Breslau.

Tebbenjohanns, Präsident der Oberpostdirektion Breslau.

Dr.-Ing. E. h. v. Thaer, Landeshauptmann der Provinz Niederschlesien, Ehrensenator der Technischen Hochschule Breslau.

Dr. jur., Dr.-Ing. E. h. Theusner, Bankdirektor, Schlesischer Bankverein, Filiale der Deutschen Bank, Ehrensenator der Universität Breslau.

Dr. Tittler, Generaldirektor der Niederschlesischen Bergbau-A.-G., Vorsitzender des Niederschlesischen Steinkohlensyndikats, Waldenburg.

Dr. Titz, Prof., Studiendirektor, Vorsitzender des Vereins Deutscher Ingenieure, Bezirksverein Breslau.

Dr. jur., Dr.-Ing. E. h. Wagner, Oberbürgermeister der Stadt Breslau, Ehrensenator der Technischen Hochschule Breslau.

Dr. phil. h. c. von Websky, Landesältester, Präsident der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft, Karlsdorf, Kr. Nimptsch.

Dr. Weil, Kommerzienrat, Präsident der Industrie- und Handelskammer für die preußische Oberlausitz, Görlitz, Ehrensenator der Technischen Hochschule Breslau.

Witte, Oberlandesgerichtspräsident, Breslau.

ORTSAUSSCHUSS

Vorsitzender: Prof. Dr. Julius Meyer, Breslau.

Prof. Dr. F. Arndt, Breslau,
Dr. F. A. Basse, Breslau,
Prof. Dr. H. Biltz, Breslau,
Dr. Boehm, Hindenburg O./S.,
Dr. Damm, Hindenburg O./S.,
Dr. Egger, Breslau,
Prof. Dr. Ehrenberg, Breslau,
Prof. Dr. Ehrlich, Breslau,
Prof. Dr. Eucken, Breslau,
W. v. Garn, Waldenburg,
Direktor G. Hallama, Breslau.
Prof. Dr. W. Herz, Breslau,
Prof. Dr. F. Hofmann, Breslau,
Prof. Dr. E. Koenigs, Breslau,
Chefchemiker W. Lindemann, Hermsdorf,
Dr. P. Nachtwey, Breslau,
Prof. Dr. B. Neumann, Breslau,
Dr. K. Rehorst, Breslau,
Prof. Dr. O. Ruff, Breslau,
Prof. Dr. E. Rupp, Breslau,
Dr. P. Schlösser, Breslau,
Dir. Fr. Schreiber, Breslau,
Dr. K. H. Slotta, Breslau,
Prof. Dr. F. Straus, Breslau,
Prof. Dr. V. Tafel, Breslau,
Dr. Thielepape, Maltsch.

DAMENAUSSCHUSS

Vorsitzende: Frau Meyer. — Geschäftsführer: Prof. Dr. E. Koenigs.

Frau Basse, Breslau,
Frau Biltz, Breslau,
Frau Damm, Hindenburg O./S.,
Frau Ehrenberg, Breslau,
Frau Heyl, Breslau,
Frau Hofmann, Breslau,
Frau Koenigs, Breslau,
Frau Krüger, Gottesberg,
Frau Lindemann, Hermsdorf,
Frau Dr. Mohr, Hindenburg O./S.,
Frau Neumann, Breslau,
Frau Rehorst, Breslau,
Frau Ruff, Breslau,
Frau Rupp, Breslau,
Frau Schenke, Bad Salzbrunn,
Frau Schlösser, Breslau,
Frau Schreiber, Breslau,
Frau Dr. Slotta, Breslau,
Frau Straus, Breslau,
Frau Thielepape, Maltsch.

GESCHÄFTSLEITUNG, GESCHÄFTSSTELLE, EMPFANGSSTELLE, NACHRICHTENBLATT, PRESSEBÜRO

Die **Geschäftsleitung** des vorbereitenden Ortsausschusses hat Dr. P. Nachtwey, Chemisches Institut der Universität, Breslau 1, Burgstraße 8, Fernspr.: Breslau 263 80. Vor der Tagung sind alle die Hauptversammlung betreffenden Anfragen an diesen zu richten.

Während der Tagung befindet sich die **Geschäftsstelle** von Dienstag, 21. Mai, 8 Uhr, bis Sonntag, 26. Mai, 10 Uhr, im Hauptgebäude der Technischen Hochschule, Breslau 16, Uferzeile 4/5, in unmittelbarer Nähe des Haupteinganges. Zimmer 140: Geschäftsleitung, Zimmer 139: Geschäftszimmer. (Straßenbahnlinien: 1, 18, Haltestelle Tiergartenstraße/Ecke Maxstraße.) Fernspr.: Breslau Sammelnummer 521 61; nach 18,30 Uhr Breslau 568 08. Telegrammanschrift: „Chemikertagung Breslau". Dienststunden von 8—22 Uhr. In Zimmer 127 (Senatszimmer) erfolgen: Auskunfterteilung, Ausgabe der Post, Auslieferung weiterer Nachrichtenblätter, Anmeldung und Besorgung von Theaterkarten für Freitag, 24. Mai, Anmeldung und Besorgung von Fahr-, Platz-, Bettkarten und Flugscheinen für die Rückreise, Umlegung von Besichtigungen usw.

Den Vortragenden, Diskussionsrednern und Schriftführern stehen Schreibmaschinen und Stenotypistinnen zur Verfügung. Für Konferenzen werden Sonderzimmer bereitgehalten.

Die **Empfangsstelle** befindet sich in der Verkehrshalle des Hauptbahnhofes (Ostflügel). Fernspr. von 8—19 Uhr: Breslau 524 21, von 19—8 Uhr: Breslau 545 19. Sie ist durchgängig geöffnet von Dienstag, 21. Mai, 5,30 Uhr, bis Donnerstag, 23. Mai, 16 Uhr.

Den Teilnehmern wird hier ausgehändigt: Das Teilnehmerheft, das endgültige Programm mit einem Übersichtsplan der Sitzungsräume für die Fachgruppensitzungen, das Nachrichtenblatt Nr. 1 mit dem Teilnehmerverzeichnis, ein Führer durch Breslau, Schlesien und Oberschlesien, das Festabzeichen, die Wohnungskarte und eine Sondernummer der „Schlesischen Monatshefte" als Festgabe des Ortsausschusses.

Die Empfangsstelle erteilt Auskunft, nimmt Anmeldungen für die Besorgung von Theaterkarten, von Fahrkarten und Flugscheinen für die Rückreise, von Rundflugkarten für die Damen entgegen, und gibt verbilligte Fahrkarten für die Straßenbahn (Tagungsnetzkarten) zum Preise von 2,— RM., sowie Unfallversicherungsscheine für Besichtigungsteilnehmer zum Preise von 0,80 RM. aus.

Auf dem Freiburger Bahnhof (Eisenbahnstrecke Görlitz—Hirschberg—Breslau) wird keine besondere Empfangsstelle errichtet; dort eintreffende Teilnehmer benutzen zweckmäßig den Autobus der Reichsbahn zum Hauptbahnhof.

Von Donnerstag, 23. Mai, 16,00 Uhr an werden die Aufgaben der Empfangsstelle durch die Geschäftsstelle in der Technischen Hochschule erledigt.

Die **Schriftleitung des Nachrichtenblattes** befindet sich in der Geschäftsstelle (Technische Hochschule, Hauptgebäude, Uferzeile 4/5, Zimmer 139, 140).

Mitteilungen für das erste Nachrichtenblatt sind vor der Tagung an die Geschäftsleitung, Burgstr. 8, erbeten. Redaktionsschluß: Mittwoch, 15. Mai, 18 Uhr.

Das **Pressebüro** befindet sich in Zimmer 119 der Technischen Hochschule, Hauptgebäude, Uferzeile 4/5.

Anfragen in Presseangelegenheiten vor der Tagung sind an die Geschäftsleitung, Burgstr. 8, zu richten.

ANMELDUNG ZUR HAUPTVERSAMMLUNG

Die Anmeldung erfolgt mit dem diesem Heft beiliegenden Anmeldungsblatte, um dessen genaue und deutliche Ausfüllung in allen Teilen gebeten wird an: Dr. Paul Nachtwey, Chemisches Institut der Universität, Breslau 1, Burgstr. 8. Gleichzeitig ist der Betrag für die Teilnehmerkarte einzusenden auf Postscheckkonto Nr. 476 00, Postscheckamt Breslau, für „Direction der Disconto-Gesellschaft, Filiale Breslau", zu Gunsten des Kontos: „Chemikertagung Breslau". Eine entsprechend vorgedruckte Zahlkarte liegt diesem Heft bei. Auf der vorgedruckten Rückseite des Zahlkartenabschnittes ist der Name des, bzw. der Teilnehmer, für

welche die Zahlung erfolgt, genau anzugeben. Hierauf wird besonders hingewiesen, falls die Zahlung durch Firmen oder Banken erfolgt.

Der Preis des Teilnehmerheftes beträgt für Vereinsmitglieder und deren Angehörige 25,— RM.; für Nichtmitglieder erhöht sich der Preis um 10,— RM.

Als Angehörige der Vereinsmitglieder sind zu betrachten deren Ehefrauen, Töchter und Söhne.

Geladene Gäste und Studierende zahlen den gleichen Beitrag wie Mitglieder.

Als Vertreter von Firmen dürfen nur Herren benannt werden, die ausdrücklich als Vertreter im Mitgliederverzeichnis des V. D. Ch. bezeichnet sind.

Im Preise des Teilnehmerheftes sind enthalten:

a) für alle Teilnehmer:

1. Begrüßungsabend und Bewirtung durch die Stadt Breslau am Mittwoch, 22. Mai, im Konzerthaus.
2. Geselliger Abend mit einfachem Abendessen im Friebeberg, am Donnerstag, 23. Mai.
3. Freier Eintritt in die Museen Breslaus.
4. Ermäßigung auf die Eintrittskarten in den Theatern und in verschiedenen Vergnügungsstätten am Freitag, 24. Mai.

b) ferner für die Herren:

Hin- und Rückfahrt im Sonderzug nach Oberschlesien am Sonnabend, 25. Mai, und Bewirtungen am Mittag und Abend.

c) ferner für die Damen:

1. Stadtrundfahrt in Autobussen am Donnerstag, 23. Mai, anschließend Kaffeetafel.
2. Dampferfahrt auf der oberen Oder mit Kaffeetafel.
3. Ausflug nach Freiburg—Fürstenstein—Bad Salzbrunn ausschließlich der Bewirtungen.

Um eine sorgfältige Vorbereitung der Hauptversammlung, vor allem im Hinblick auf die Besichtigungen, besonders am letzten Versammlungstage in Oberschlesien, zu ermöglichen, ist es erforderlich, daß sämtliche Anmeldungen und Beitragszahlungen bis **spätestens Montag, 15. April,** bei der Geschäftsleitung eingegangen sind.

Da das Teilnehmerheft erst in der Empfangsstelle ausgehändigt wird, erhalten die Angemeldeten nach Eingang ihres Beitrages eine Mitteilungskarte mit Quittung für den eingegangenen Betrag, mit Angabe der Nummer des Teilnehmerheftes, der Wohnung und der zugewiesenen Besichtigungen. Diese Karte ist beim Eintreffen in der Empfangsstelle als Ausweis vorzulegen und wird hier zur Kontrolle zurückbehalten.

Um den Teilnehmern mit Rücksicht auf die geringe Zahl der in Frage kommenden Eisenbahnstrecken Hin- und Herreise möglichst zu erleichtern, wird im eigensten Interesse der Teilnehmer um Angabe des Datums und Zuges (Zugnummer und Zeit) für Ankunft und Abfahrt in Breslau (für letztere gegebenenfalls auch Beuthen) gebeten.

Schlafwagenplätze für die Rückfahrt sind bis spätestens Montag, 13. Mai, anzumelden. Bei genügender Anmeldung von Bettkarten werden auch in andere Züge Schlafwagen eingestellt.

WOHNUNG

Bei der Verteilung der Wohnungen wird nach Möglichkeit den auf dem Anmeldungsblatte geäußerten Wünschen Rechnung getragen. Die Zuweisung erfolgt in der Reihenfolge der Anmeldungen. Es liegt daher im Interesse jedes einzelnen, die Anmeldung und Beitragszahlung möglichst zeitig zu erledigen. Die Vermieter haben sich nur verpflichtet, die Zimmer bis zum 10. Mai dem Ortsausschuß zur Verfügung zu halten; infolgedessen kann nach dem 10. Mai keinerlei Gewähr für die Beschaffung von Zimmern übernommen werden.

Mitglieder, die aus unvorhergesehenen Gründen nach erfolgter Anmeldung und Beitragszahlung an der Teilnahme verhindert sind, haben unverzüglich, spätestens bis zum 8. Mai, dem Ortsausschuß davon Mitteilung zu machen, anderenfalls sie verpflichtet sind, die Kosten der Wohnung zu tragen. Bei der geringen Zahl verfügbarer Einzelzimmer in Hotels und Fremdenheimen ist es unmöglich, auch nur annähernd alle Wünsche dieser Art zu berücksichtigen. Die Teilnehmer werden daher um Angabe auf dem Anmeldevordruck gebeten, ob sie bereit sind, mit einem anderen Herrn ein Zimmer zu teilen (gegebenenfalls mit wem) oder ob sie statt dessen die Zuweisung eines Privatzimmers vorziehen.

Preise der Wohnungen.

A. Hotels	Gruppe	I	7,— bis 12,—	RM.
„	„	II	4,— „ 6,—	RM.
B. Fremdenheime	Gruppe	I	4,— „ 5,—	RM.
„	„	II	3,— „ 4,—	RM.
C. Privatzimmer	Gruppe	I	5,—	RM.
„	„	II	4,—	RM.
„	„	III	3,—	RM.

Persönlich besorgte Zimmer sind der Geschäftsleitung zwecks Aufnahme in das Nachrichtenblatt unbedingt mitzuteilen.

ALLGEMEINE TAGESORDNUNG

Sämtliche Veranstaltungen fangen **pünktlich** an. Alle Vortragenden und Tagungsteilnehmer werden im Interesse der glatten Abwicklung des Tagungsprogramms dringend gebeten, sich genauestens an die festgesetzten Zeiten zu halten.

DIENSTAG, DEN 21. MAI.

15 Uhr: SITZUNG DES VORSTANDES im Hotel „Monopol", Schloßplatz 2.

MITTWOCH, DEN 22. MAI.

9,30 Uhr: BESPRECHUNG DER VORSITZENDEN DER FACHGRUPPEN im Hotel „Vier Jahreszeiten", Gartenstr. 66/70.

10 Uhr: SITZUNG DES VORSTANDSRATES im Hotel „Vier Jahreszeiten", Gartenstr. 66/70.

Für die übrigen Tagungsteilnehmer:

Vormittags: INDUSTRIEBESICHTIGUNGEN in Breslau; siehe Besichtigungsprogramm.

13—14,40 Uhr: MITTAGESSEN in der Stadt in bestimmten für die einzelnen Fachgruppen vorgesehenen Lokalen; siehe das erste Nachrichtenblatt.

15—18 Uhr: FACHGRUPPENSITZUNGEN in der Technischen Hochschule, Uferzeile 4/5, und in den Landwirtschaftlichen Instituten der Universität, Hansastr. 25. Lageplan der Sitzungsräume wird dem endgültigen Programm beigefügt.

20 Uhr: BEGRÜSSUNGSABEND im großen Saal des Konzerthauses, Gartenstr. 39/41 (Straßenbahnlinien: 7, 8, 18, auch 2, 2E).

Begrüßungsansprachen, anschließend Bewirtung mit einfachem Abendessen (kaltes Büfett) durch die Stadt Breslau in sämtlichen Räumen des Konzerthauses und zwangloses Beisammensein (Smoking oder dunkler Anzug).

DONNERSTAG, DEN 23. MAI.

9 Uhr: MITGLIEDERVERSAMMLUNG im großen Saal des Konzerthauses, Gartenstr. 39/41.

Tagesordnung:

1. Ergebnisse der Wahlen für den Vorstand und das Kuratorium der Hilfskasse.
2. Ehrungen.

anschließend ALLGEMEINE SITZUNG.

Vorträge:

1. Prof. Dr., Dr.-Ing. E. h. A. Stock, Karlsruhe: *„Beryllium"*.
2. Geheimer Regierungsrat Prof. Dr., Dr. agr. E. h. F. Haber, Berlin-Dahlem: *„Über Verbrennungs- und Explosionsvorgänge"*.
3. Landrat Dr. Urbanek, Beuthen O./S.: *„Oberschlesien"*.

11,45—12 Uhr: Pause.

12 Uhr: MITGLIEDERVERSAMMLUNG, geschäftlicher Teil (Tagesordnung wird später veröffentlicht).

12,45 Uhr: Schluß der Versammlung.

13,30—14,45 Uhr: Gemeinsames MITTAGESSEN im Terrassenrestaurant der Jahrhunderthalle.

15—18 Uhr: FACHGRUPPENSITZUNGEN in der Technischen Hochschule und in den Landwirtschaftlichen Instituten der Universität.

20 Uhr: GESELLIGER ABEND im Friebeberg, Kaiser-Wilhelm-Straße 121 (Straßenbahnlinien: 2, 22, 23) mit einfachem Abendessen, Darbietungen und Tanz (Smoking oder dunkler Anzug).

FREITAG, DEN 24. MAI.

9 Uhr: FACHGRUPPENSITZUNGEN in der Technischen Hochschule und in den Landwirtschaftlichen Instituten der Universität.

13—14,45 Uhr: Gemeinsames MITTAGESSEN im Terrassenrestaurant der Jahrhunderthalle.

15—18 Uhr: FACHGRUPPENSITZUNGEN (vgl. S. 251).

20 Uhr ÖFFENTLICHER, ALLGEMEINVERSTÄNDLICHER VORTRAG: *„Chemie und Landwirtschaft"*.

Zu gleicher Zeit findet ein SPRECHABEND DER FACHGRUPPE FÜR KÖRPERFARBEN UND ANSTRICHSTOFFE statt, zu dem die Vertreter des Handwerks und andere Verbraucher (Eisenbahn, Behörden usw.) geladen sind.

Der Ort der beiden Veranstaltungen und Einzelheiten des Programms der letzteren werden noch bekanntgegeben.

Sonst findet am Abend mit Rücksicht auf die Fahrt nach Oberschlesien am kommenden Tage und um Gelegenheit zu geben zu Zusammenkünften der Fachgruppenmitglieder, zu Veranstaltungen der Verbände, zum Besuche der Theater, zu privaten Einladungen usw., keine gemeinsame Veranstaltung statt.

In den Theatern, Varietés usw. werden bevorzugte Plätze reserviert; Anmeldungen hierfür in der Empfangs- und Geschäftsstelle; Ausgabe der Karten zu ermäßigten Preisen in der Geschäftsstelle.

SONNABEND, DEN 25. MAI.

Gegen 6,30 Uhr: ABFAHRT des Sonderzuges vom HAUPTBAHNHOF nach OBERSCHLESIEN.

9,30—13 Uhr: BESICHTIGUNGEN DER INDUSTRIEWERKE in den unten vorgesehenen Gruppen (siehe Besichtigungsprogramm).

13—14,30 Uhr: MITTAGSPAUSE, während der den Teilnehmern ein Imbiß gereicht wird.

14,30—16,30 Uhr: FAHRT der Gruppen von Oppeln, Cosel und Gleiwitz mit der Reichsbahn, von Hindenburg, Borsigwerk und Bobrek mit Sonderzügen der elektrischen Straßenbahn bzw. mit Autobussen nach Beuthen.

Führungen durch Beuthen und Grenzlandfahrten an besonders bemerkenswerte Punkte der deutsch-polnischen Grenze.

16,30—17 Uhr: Versammlung sämtlicher Teilnehmer im Schützenhaus Beuthen.

17—18,15 Uhr: ABSCHLUSSFEIER IM SCHÜTZENHAUS BEUTHEN.

Anschließend Bewirtung der Teilnehmer mit einem einfachen Abendessen (kaltes Büfett).

19,30 Uhr: Gemeinsamer Abmarsch zum Bahnhof.

Gegen 20 Uhr: RÜCKFAHRT des Sonderzuges ab Bahnhof Beuthen.

Gegen 22,30 Uhr: Ankunft in Breslau.

Die Veranstaltung in Oberschlesien ist nur für die Herren und Chemikerinnen vorgesehen.

Mit Rücksicht darauf, daß die Fahrt im Sonderzuge vom Ortsausschuß der Kopfzahl der Teilnehmer entsprechend an die Reichsbahn gezahlt wird, ist es unbedingt erforderlich, über die Beteiligung bindende Zusagen zu machen.

Für eine beschränkte Anzahl von Herren, die aus besonderen Gründen verhindert sind, an dieser Veranstaltung teilzunehmen, besteht die Möglichkeit, sich am Damenausflug nach Freiburg-Salzbrunn zu beteiligen. Dahingehende Erklärungen sind auf der Anmeldungskarte zu vermerken.

Denjenigen Teilnehmern, welche noch in der Nacht nach Mittel- oder Westdeutschland weiterzufahren wünschen, wird für die Rückfahrt die Benutzung des Zuges D. 42: ab Beuthen 21,02, an Breslau 23,54, ab Breslau 0,07, an Berlin 7,25 Uhr (Schlafwagen) empfohlen. Anmeldungen hierfür werden auf der Anmeldungskarte erbeten. Bei großem Bedarf wird für Verstärkung oder Einstellung eines Vorzuges Sorge getragen.

SONNTAG, DEN 26. MAI.

AUSFLÜGE IN DIE SCHLESISCHEN BERGE.

1. nach dem Zobten,
2. nach dem Glatzer Bergland,
3. nach dem Riesengebirge.

Näheres im ersten Nachrichtenblatt und auf der Geschäftsstelle.

DAMENPROGRAMM

MITTWOCH, DEN 22. MAI.

15 Uhr: BESICHTIGUNGEN des Rundfunksenders und der Wetterwarte in Breslau-Krietern mit Kaffeetafel im Südpark-Restaurant.

Rundflüge vom Flughafen Breslau-Gandau mit Kaffeetafel im Flughafen.

20 Uhr: BEGRÜSSUNGSABEND im großen Saal des Konzerthauses, Gartenstr. 39/41 (siehe Allgemeine Tagesordnung).

DONNERSTAG, DEN 23. MAI.

9 Uhr: MITGLIEDERVERSAMMLUNG und ALLGEMEINE SITZUNG (siehe Allgemeine Tagesordnung).

13—14,45 Uhr: Gemeinsames MITTAGESSEN im Terrassenrestaurant der Jahrhunderthalle (siehe Allgemeine Tagesordnung).

15 Uhr: RUNDFAHRT DURCH DIE STADT BRESLAU in Autobussen, Kaffeetafel.

20 Uhr: GESELLIGER ABEND IM FRIEBEBERG (siehe Allgemeine Tagesordnung).

FREITAG, DEN 24. MAI.

10 Uhr: FÜHRUNGEN durch

das Schlesische Museum der bildenden Künste, Museumsplatz;

das Schlesische Museum für Kunstgewerbe und Altertümer, Graupenstr. 14;

das Schloßmuseum, Karlstr. 34;

die Schlesische Friedrich-Wilhelms-Universität, Universitätsplatz 1.

Versammlung der Teilnehmerinnen 9,45 Uhr am Haupteingang der betreffenden Stätten.

13—14,30 Uhr: MITTAGESSEN der Damen im Zwinger, Zwingerplatz 4.

15 Uhr: DAMPFERFAHRT auf der oberen Oder. Abfahrt von der Dampferhaltestelle an der Promenade (oberhalb der Sandbrücke) nach Wilhelmshafen, Strachate bis Margareth. Rückfahrt bis Oderschlößchen; dort Kaffeetafel und Rückfahrt bis Kaiserbrücke.

Der Abend ist frei gehalten (siehe Allgemeine Tagesordnung).

SONNABEND, DEN 25. MAI.

TAGESAUSFLUG NACH FÜRSTENSTEIN UND BAD SALZBRUNN.

8,55 Uhr: Abfahrt vom **Freiburger Bahnhof**, Breslau. Wanderung von Freiburg nach dem alten oder neuen Schloß und durch den Fürstensteiner Grund oder zu den Gärtnereien des Fürsten Pleß in Liebichau. Fahrt mit Autobussen nach Bad Salzbrunn, Mittagessen im „Schlesischen Hof", Kaffeetafel und Spaziergänge im Kurpark und nach der Wilhelmshöhe.

19,10 Uhr: Rückfahrt von Bahnhof Bad Salzbrunn.

21,11 Uhr: Ankunft in Breslau, Freiburger Bahnhof.

SONNTAG, DEN 26. MAI.

AUSFLÜGE IN DIE SCHLESISCHEN BERGE (siehe Allgemeine Tagesordnung).

BESICHTIGUNGEN

Sämtliche Besichtigungen erfolgen auf eigene Gefahr der Teilnehmer; eine Haftung für Unfälle irgendwelcher Art wird nirgends übernommen. Mit der Niederschlesischen Provinzial-Lebensversicherungs-Anstalt zu Breslau ist ein Abkommen getroffen, nach dem sich die Teilnehmer durch Eintragung in die auf der Empfangs- und Geschäftsstelle ausliegenden Listen gegen Unfälle bei den in Aussicht genommenen Besichtigungen versichern können. In diese Versicherung sind Unfälle auf dem unmittelbaren Wege vom Sammelpunkt bis zur Besichtigungsstelle und auf dem Rückwege einschließlich notwendig werdender Bahn-, Straßenbahn- oder Kraftwagenfahrten eingeschlossen. Die Prämie beträgt für jeden Teilnehmer 0,80 RM. und schließt ein:

10 000 RM. Kapitalzahlung bei Tod durch Unfall und
10 000 RM. Kapitalzahlung bei dauernder 100%iger Erwerbsunfähigkeit.

Die Versicherung kann auch auf ein Mehrfaches dieses Betrages abgeschlossen werden und wird durch Eintragung in die Liste und Zahlung des Betrages rechtsgültig.

Unverbindliche Anmeldungen hierzu werden auf dem Anmeldeblatt erbeten.

Angehörige von Konkurrenzfirmen sind bei den Besichtigungen Nr. I 3, 6, 7; II 11, 13 ausgeschlossen und werden bei Nr. I 8 gebeten, sich besonders bekanntzugeben.

Die Anmeldungen werden in der Reihenfolge des Einganges berücksichtigt. Umgehende Anmeldung ist im Interesse der Teilnehmer notwendig. Im Hinblick auf die umfangreichen Vorbereitungen (Bereitstellung von Transportmitteln, Führern, Verhandlungen mit den Werken usw.) ist der Meldeschluß auf den 15. April festgesetzt. Bei späteren Anmeldungen kann keine Gewähr übernommen werden, den Wünschen der Teilnehmer zu entsprechen.

Da die Werke sich auf die angemeldete Teilnehmerzahl vorbereiten, ist jeder Angemeldete auch im Interesse des Ansehens des Vereins **verpflichtet,** an den betreffenden Besichtigungen **teilzunehmen;** anderenfalls ist vorherige Abmeldung bei der Geschäftsleitung erforderlich. Das eigenmächtige Übergehen auf andere als die zugeteilten Besichtigungsgruppen ist ausgeschlossen. Die mitgegebenen Ordner sind verpflichtet, Herren ohne oder mit anderslautenden Besichtigungskarten von der Teilnahme an der betr. Besichtigung rücksichtslos auszuschließen.

Es kann nur je ein Werk besichtigt werden. Es wird empfohlen, für den Fall, daß die Höchstzahl der Anmeldungen für das betreffende Werk bereits erreicht ist, weitere Wünsche auf der Anmeldungskarte anzugeben.

Jeder Teilnehmer findet in seinem Teilnehmerheft seine Besichtigungskarte vor.

BESICHTIGUNGSTAG I.

AM MITTWOCH, 22. Mai, VORMITTAGS, sind Besichtigungen folgender industrieller Unternehmungen vorgesehen:

1. Linke-Hofmann-Busch-Werke A.-G., Grundstr. 12.
   9 Uhr: Versammlung an der Haltestelle Glogauerstr. der Straßenbahnlinien 5 und 6.
2. Halpaus-Zigaretten-Fabrik, G.m.b.H., am Wachtplatz.
   9 Uhr: Versammlung vor dem Verwaltungsgebäude. Straßenbahnlinien: 1, 5, 6, 12 und 21.
3.*) Hydrometer, Breslauer Wassermesserfabrik A.-G., Siebenhufener Str. 57/63.
   9 Uhr: Versammlung vor dem Freiburger Bahnhof (Ankunftsportal); Straßenbahnlinien: 7/8, 12, 15 und 22/23.
4. Schultheiß-Patzenhofer-Brauerei, A.-G., Matthiasstr. 204/208.
   10 Uhr: Versammlung vor dem Verwaltungsgebäude. Straßenbahnlinien: 14, 24.
5. Lagerbierbrauerei E. Haase, G. m. b. H., Ofener Str. 88/106.
   10 Uhr: Versammlung vor dem Verwaltungsgebäude. Straßenbahnlinie 5.
6.*) Steingutwerke A.-G., Matthiasstr. 198/202.
   10 Uhr: Versammlung vor dem Verwaltungsgebäude. Straßenbahnlinien: 14, 24.
7.*) Schlesische Mühlenwerke, A.-G., Breslau-Schottwitz.
   9,15 Uhr: Versammlung an der Endhaltestelle der Straßenbahnlinien: 14, 24, Matthiasstr.
8.*) Papierfabrik Sacrau, G. m. b. H., Sacrau.
   8,45 Uhr: Abfahrt vom Odertor-Bahnhof (Fahrkarte 3. Kl.). 9,02 Uhr: Ankunft in Sacrau. Versammlung am Bahnhof Sacrau. Rückfahrt: ab Sacrau 13,26 Uhr, an Breslau 13,42 Uhr. Straßenbahnverbindung zum Odertor-Bahnhof mit Linien: 2, 16, 22/23.

Die Zahl der Teilnehmer an diesen Besichtigungen ist zumeist beschränkt.

BESICHTIGUNGSTAG II.

AM SONNABEND, 25. MAI, VORMITTAGS, sind in Oberschlesien Besichtigungen folgender industrieller Unternehmungen vorgesehen:

1. Schlesische Portlandzement-Industrie A.-G., Oppeln.
   Werk Groschowitz: Modern ausgebaute Zementfabrik. 50 Teilnehmer.
2. Coseler Cellulose- und Papierfabriken A.-G.
   Papierfabriken. 50—60 Teilnehmer.
3. Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke A.-G., Gleiwitz.
   Stadtwerke Gleiwitz: Bandagenwerk, Rahmenpreßwerk, Blechwarenfabrik. 50 Teilnehmer.
4. Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke A.-G., Gleiwitz.
   Stahlröhrenwerk Gleiwitz-Stadtwald. 50 Teilnehmer.
5. Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke A.-G., Gleiwitz.
   Drahtwerke Gleiwitz. 50 Teilnehmer.

*) Konkurrenzbeschränkungen. Siehe oben.

BESICHTIGUNGSTAG II.

6. Kokswerke und Chemische Fabriken A.-G., Betriebs-Direktion Hindenburg.
Konsolidierte Gleiwitzer Steinkohlengrube: Tagesanlage, Neue Kokerei und Nebenproduktengewinnung. 50 Teilnehmer.

7. Wasserwerk Deutsch-Oberschlesien, Hindenburg O./S.
Wasserwerk Zawada. 30—40 Teilnehmer.

8. Preuß. Bergwerks- und Hütten A.-G., Berlin, Hüttenamt Gleiwitz.
Betriebswerkstätten: Eisen-, Kunst-, Stahlgießerei und Maschinenfabrik. 20 Teilnehmer.

9. Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke A.-G., Gleiwitz.
Donnersmarckhütte: Walzwerk, Maschinenfabrik, Gießerei. 50 Teilnehmer.

10. Schles. Elektrizitäts- und Gas-Akt.-Ges., Oberschles. Elektrizitätswerke, Gleiwitz.
Kraftwerk Hindenburg-Zaborze. 100—120 Teilnehmer.

11.*) Preuß. Bergwerks- und Hütten A.-G., Berlin.
Kokerei Delbrückschächte. Teilweise neu errichtet.
Königin Luise-Grube Ostfeld, Hindenburg-Zaborze: Schachtanlage.
Brikettfabrik Hindenburg-Zaborze. 30 Teilnehmer.

12.*) Preuß. Bergwerks- und Hütten A.-G., Berlin.
Königin Luise-Grube Ostfeld, Hindenburg-Zaborze: Schachtanlage.
Brikettfabrik Hindenburg-Zaborze.
Kokerei Delbrückschächte. 30 Teilnehmer.

13.*) Kokswerke und Chemische Fabriken A.-G., Chemische Werke Oberschlesien, Hindenburg (O./S.).
Teerdestillation und Benzolreinigungsanlage Skalley. 50 Teilnehmer.

14. Adolf Deichsel, Drahtwerke und Seilfabriken A.-G., Hindenburg.
Drahtwerke: Drahtzieherei, -beizerei, Hanfseilfabrik. 15 Teilnehmer.

15. Borsigwerk A.-G.
Hüttenwerk: Blechwalz-, Stabeisenwalz-, Hammer- und Stahlwerk. 20 Teilnehmer.

16. Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke A.-G., Gleiwitz.
Julienhütte: Hochofen-, Stahl- und Walzwerksbetrieb. 50 Teilnehmer.

17. Gräflich Schaffgottsch'sche Werke G. m. b. H., Gleiwitz.
Gräfin Johanna-Schachtanlage, Bobrek: Moderner Tagesbetrieb, 2 Doppelförderschächte, Luftverflüssigungsanlage, Elektrische Zentrale, Trockenaufbereitung. 50 Teilnehmer.

18. Gräflich Schaffgottsch'sche Werke G. m. b. H., Gleiwitz.
Kraftwerk O.-S. (Karbidwerk), bei Bobrek. 30 Teilnehmer.

*) Konkurrenzbeschränkungen. Siehe S. 249, oben.

19. Preuß. Bergwerks- und Hütten A.-G., Berlin.
Bleierz-Bergwerk Friedrichgrube, Miechowitz. 10 Teilnehmer.

20. Gräflich Schaffgottsch'sche Werke G. m. b. H., Gleiwitz.
Hohenzollerngrube: Älterer Tagesbetrieb, Luftverflüssigungsanlage, moderne Brikettfabrik. 30 Teilnehmer.

21. The Henckel von Donnersmarck-Beuthen Estates, Limited, Beuthen (Oberschles.).
Beuthengrube, Radzionkau: Tagesanlagen und Kohlenwäscherei. 20 Teilnehmer.

22. Bergwerksgesellschaft Georg von Giesche's Erben, Breslau.
Heinitzgrube, Beuthen: Steinkohlenbergwerk, Tagesanlagen. 25 Teilnehmer.

23. Bergwerksgesellschaft Georg von Giesche's Erben, Breslau.
Deutsch Bleischarley-Grube: Zink- und Bleierzbergwerk, Tagesanlagen. 25 Teilnehmer.

24. Schlesische Bergwerks- und Hütten A.-G., Beuthen O./S.
Steinkohlenbergwerk Vereinigte Karstenzentrum-Grube: Tagesbetrieb: Kohlenwäsche, Kohlenseparations-, Kompressoranlage, Fördermaschinenbetrieb. 10 Teilnehmer.

25. Oberschlesische Hauptstelle für das Grubenrettungswesen und Versuchsstrecke.
Laboratorien und Einrichtungen für Wetteruntersuchungen, Ausbildung der Rettungsleute, Organisation des Grubenrettungswesens. 25 Teilnehmer.

Bei den Grubenwerken werden nur Anlagen über Tage gezeigt; Besichtigungen unter Tage sind nicht zugelassen.

Die Teilnehmer werden auf den jeweiligen Bahnhöfen von Führern seitens der Industriewerke und des oberschlesischen Bezirksvereins abgeholt, und zwar

Auf Bahnhof	Die Gruppen	Die zugewiesenen Wagen stehen im Sonderzuge
Oppeln Kandrzin Gleiwitz	1 2 3—8	hinten
Hindenburg	9—14	in der Mitte
Borsigwerk Bobrek Beuthen	15 16—19 20—25	vorn

Vom Sonderzug bleiben in Gleiwitz die den Gruppen 1—8 zugewiesenen Wagen stehen, die Gruppen 9—14 und 15—25 fahren auf verschiedenen Strecken weiter. Aus diesem Grunde wird gebeten, bereits beim Besteigen des Sonderzuges auf dem Hauptbahnhof in Breslau nur in den den einzelnen Gruppen zugeteilten Wagen Platz zu nehmen.

Außerdem werden von den Fachgruppen SONDERBESICHTIGUNGEN veranstaltet.

FACHGRUPPENSITZUNGEN

(Vorläufige Tagesordnung)

I. FACHGRUPPE FÜR ANALYTISCHE CHEMIE.

1. Prof. Dr. G. Scheibe, Erlangen: „*Die Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen der Emmissionsspektralanalyse.*" — 2. Priv.-Doz. Dr. A. Sulfrian, Aachen: „*Die Organisation der Laboratoriumsarbeit.*" (Gemeinsam mit der Fachgruppe für Unterrichtsfragen und Wirtschaftschemie.) — 3. Priv.-Doz. Dr. A. Benedetti-Pichler, Graz: „*Fortschritte in der Mikroanalyse.*" — 4. Prof. Dr. F. L. Hahn, Frankfurt: „*Fortschritte im Gebiete der jodometrischen Analyse.*" — 5. Prof. Dr. G. Jander, Göttingen: „*Leitfähigkeitstitrationen mit visueller Beobachtung.*" (Demonstration mit einer neuen Apparatur.) — 6. Dr. Fresenius, Wiesbaden: „*Neuere Indikatoren.*" — 7. Dr. F. Ebert, Breslau: „*Neue Anwendungsmöglichkeiten der Röntgenspektroskopie auf chemisch-analytische Fragen.*" — 8. Dr.-Ing. Hartmann, Breslau: „*Die Bestimmung von S_2Cl_2, $SOCl_2$ und SO_2Cl_2 nebeneinander.*" — 9. Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig: „*Über die starre und flüssige Quecksilberkathode.*" (Nach Versuchen von Frl. N. Block, Moskau.) — 10. Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig: „*Über die Prüfung auf Natrium mit Kaliumantimoniat.*" — 11. Priv.-Doz.. Dr. K. Kürschner, Brünn: „*Ein neues Verfahren der quantitativen Cellulosebestimmung.*"

II. FACHGRUPPE FÜR ANORGANISCHE CHEMIE.

Bei der diesjährigen Tagung werden Vorträge über das allgemeine Thema „*Die Hydroxyde*" gehalten werden. Die allgemeinen Referate lauten:

1. Priv.-Doz. Dr. H. Kraut, München: „*Darstellung und Verwendung von Oxydhydraten, insbesondere in der Enzymchemie.*" — 2. Prof. Dr. W. Biltz, Hannover: „*Physikochemische und chemische Charakterisierung von Oxydhydraten.*" — 3. Dr. Böhm, Freiburg: „*Röntgenographische und optische Charakterisierung von Hydraten.*"

Zu dem Thema sind folgende Einzelvorträge angemeldet:

4. Prof. Dr. G. Hüttig, Prag: (Thema vorbehalten). — 5. Prof. Dr. R. Fricke, Münster: „*Einige Gesichtspunkte zu den Wandlungen der Oxydhydrate.*" — 6. Dr. A. Simon, Stuttgart: „*Hydroxyde.*" — 7. Prof. Dr. E. Jänecke, Heidelberg: „*Über die Lösungen des reziproken Salzpaares K-NH_4-NO_3-SO_4.*" — 8. Priv.-Doz. Dr. W. Klemm, Hannover: „*Messungen an Galliumhalogeniden.*" (Nach Versuchen von W. Tilk.)

IV. FACHGRUPPE FÜR MEDIZINISCH-PHARMAZEUTISCHE CHEMIE.

1. Prof. Dr. Eichholtz, Königsberg: „*Über die pharmakologische Prüfung von chemischen Verbindungen.*" — 2. Dr. Kreitmair, Darmstadt: „*Nachweis und Auswertung von Hormonen und Vitaminen im Tierexperiment.*" — 3. Dr. Wagner, Höchst: „*Prüfung von Medikamenten gegen Amöbendysenterie.*" (Filmvortrag.) — 4. Dr. K. Scharrer, Weihenstephan b. München: „*Die Art der Bindung des Jods in der Milch.*"

V. FACHGRUPPE FÜR GESCHICHTE DER CHEMIE.

1. Prof. Dr. J. Ruska, Berlin: „*Über die Turba Philosophorum.*" — 2. Prof. Dr. R. Winderlich, Oldenburg: „*Berzelius und Davy.*" — 3. Dr. E. Darmstädter, München: „*Geschichtliche Rückblicke*", 2. Teil: „Die Grundlagen der neueren Chemie." — 4. Prof. Dr. F. Henrich, Erlangen: (Thema vorbehalten). — 5. Dr. K. Würth, Schlebusch: „*Antike Maltechniken.*" — 6. Prof. Dr. M. Bloch, Leningrad: „*Einige Gesetzmäßigkeiten im wissenschaftlichen Schaffen hervorragender Chemiker, Parallele, Rückblicke und Ausblicke.*"

VI. FACHGRUPPE FÜR BRENNSTOFF- UND MINERALÖLCHEMIE.

Das Generalthema der Vorträge soll sich mit den *Kohlengasfragen* beschäftigen. Hierzu sind bisher vorgesehen:

1. Chefchemiker J. Bronn, Berlin: „*Gasverflüssigung.*" — 2. Dr. G. Lorenzen, Bochum: „*Schwefelinhaltstoffe der Gase.*" — 3. Geh. Rat Prof. Dr. F. Fischer, Mülheim/R.: „*Gasreaktionen.*" — 4. Prof. Dr. F. Frank, Berlin, oder Dr. Fischer: „*Gase der Braunkohlen.*"

Weiter sind angemeldet:

5. Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Berlin: „*Die Wirkung von Antiklopfmitteln und ihre Abhängigkeit vom Brennstoff.*" — 6. „*Über die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Erdöldestillaten.*" — 7. Prof. Dr. A. Eucken, Breslau: „*Ein vereinfachtes Calorimeter zu Heizwertbestimmungen, mit Demonstrationen.*"

VIII. FACHGRUPPE FÜR FETTCHEMIE.

1. Dr. K. Löffl, Berlin: „*Neue Anwendungsmöglichkeiten des Dispersoid-Druckverfahrens in der Fett- und Ölindustrie.*" — 2. Dr. H. Fincke, Köln: „*Konsistenz von Speisefetten.*" (Zus. mit der Fachgruppe für Lebensmittelchemie.) — 3. Dr. A. Verhein, Harburg: „*Die Verwendung von Chlornaphthalin bei der Analyse von Ölsaaten.*" — 4. Prof. Dr. H. Kaufmann, Jena: „*Beiträge zur Fettanalyse.*" — 5. Dr. Lederer: „*Beiträge zur physikalischen Chemie der Fettsäuren.*" — 6. Dr. F. Wilborn, Berlin: „*Untersuchungen über Manilakopale.*" — 7. Dr. K. Täufel, München: „*Die Kreisreaktion und das Ranzigwerden der Fette.*" — 8. „*Aussprache über die Methodik der Rohfettuntersuchung*" (unter besonderer Berücksichtigung der Probenahme, der Bestimmung des Gesamtfettes und Unverseifbaren und der Begutachtung). Referent: K. Rietz.

X. FACHGRUPPE FÜR CHEMIE DER FARBEN- UND TEXTILINDUSTRIE.

1. „Geschäftsbericht." Bericht über die Arbeiten der *Echtheitskommission* des Vereins deutscher Chemiker. — 2. Prof. Dr. H. Bucherer, München: „*Über die Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser.*" — 3. Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Berlin: „*Über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Lignin und Cellulose.*" — 4. Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Berlin: „*Salpetersäure und Holzaufschluß.*" — 5. Dr. R. Löwenthal, Frankfurt a. Main: (Thema vorbehalten).

XIV. FACHGRUPPE FÜR WASSERCHEMIE.

1. Dr. W. Wagenknecht, Breslau: „*Die Arbeiten zur Behebung der Breslauer Wasserkalamität (Mangan-Einbruch) im Jahre 1906 bis zur Jetztzeit.*" — 2. Dr. F. Egger, Breslau: „*Die Bestimmung von Permanganatverbrauch und Chlorzahl in stark eisenhaltigen Wässern.*" — 3. Dr. E. Naumann, Berlin-Dahlem: „*Trübungsmessung, Nephelometrie und Interferometrie im Dienste der Wasseruntersuchung.*" — 4. Dr. Engler, Stuttgart: „*Erfahrungen beim Betrieb einer Versuchsanlage des Städt. Wasserwerkes Stuttgart zur Aufbereitung von huminhaltigem Oberflächenwasser.*" — Dr. H. Pick, Aussig: „*Entchlorung von Trinkwasser durch aktive Kohle.*" — 6. Stadtamtsrat W. Olszewski, Dresden: „*Die Desinfektion von Wasser mit Silbersalzen sowie Katadynsilber*" (Krauseverfahren). — 7. Dr. W. Steffens, Bautzen: „*Das Wasser in der Kristalleisfabrikation.*" — 8. Dr. F. Egger, Breslau: „*Arbeitserfahrungen bei dem Nachweis des Zusammenhanges von Wasservorkommen durch Fluoresceïnfärbung.*" — 9. Dr. A. Splittgerber, Wolfen: „*Über die Bedeutung der Beseitigung von gelösten organischen Substanzen aus Kesselspeisewasser.*" — 10. Prof. Dr.-Ing. Heilmann, Halle: „*Der Bau eines Nachfaulraumes und die Möglichkeiten der Beförderung der Schlammfaulung.*" — 11. Stadtbaurat Mieder, Leipzig: „*Technische Erläuterungen über die neuzeitlichen Abwasserkläranlagen amerikanischer Großstädte.*" — 12. Dr. W. Hilland, Bitterfeld: „*Chemische Fragen bei diesen Kläranlagen.*" — 13. Prof. Dr. H. Haupt, Bautzen: „*Ein neues Verfahren zur Entfernung der Phenole aus Abwässern.*" — 14. Dr. H. Pick, Aussig: „*Chlorung von Zuckerfabrikabwässern.*" — 15. Dr. K. Viehl, Leipzig: „*Erfahrungen über Abwasserchlorung.*"

Anschließend: Bericht des Ausschusses über Schaffung von *Einheitsmethoden.*

16. Prof. Dr. H. Bruns, Gelsenkirchen: „*Was berechtigt uns, beim Ausbruch einer Typhusepidemie einen ursprünglichen Zusammenhang zwischen Leitungswasser und Epidemie anzusehen?*" — 17. Dr. Czensny, Berlin-Friedrichshagen: „*Über ein neues Keilcolorimeter zur Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration.*" — 18. Dr. von Luck, Magdeburg: „*Beiträge zur Untersuchung von Zuckerfabrikabwässern.*" — 19. Dipl.-Ing. H. Meyer, Magdeburg: „*Der biochemische Sauerstoffbedarf als Hilfsmittel zur Feststellung des Reinheitsgrades von Zuckerfabrikabwässern.*" —

Ferner finden statt:

Beratung über „*Methoden zur Untersuchung von Trinkwässern.*" Referent: Stadtamtsrat W. Olszewski.

Besichtigung der Breslauer Rieselfelder und Abwasserreinigungsanlagen, des Breslauer Schwimmbades der Breslauer Hallenschwimmbad-A.-G., der Breslauer Wasserwerke.

XV. FACHGRUPPE FÜR LANDWIRTSCHAFTSCHEMIE.

1. Prof. Dr. H. Kappen, Bonn: „*Über die Bestimmung des Sättigungszustandes der Böden nach neuen Methoden.*" — 2. N. N. von der I. G. Farbenindustrie: „*Verteilung und Kreislauf des Jodes in der Natur, Bedeutung des Jodes für die Pflanzen und den tierischen Organismus.*" — 3. Dr. Alten, Berlin: „*Chemische Betrachtungen zur Bodenbearbeitung und Düngung.*" — 4. Dr. K. Maiwald: „*Das Zusammenwirken der Elemente Kalium und Natrium beim Pflanzenwachstum.*" — 5. Dr. Wöhlbier: „*Neuere Untersuchungen über künstliche und natürliche Verdauung der Proteinstoffe.*"

XVI. FACHGRUPPE FÜR GERICHTLICHE, SOZIALE UND LEBENSMITTELCHEMIE.

1. Dr. H. Fincke, Köln: „*Gewichtsanalytische Fettbestimmung im Betriebslaboratorium.*" (Zu diesem Vortrag ist die Fachgruppe Nr. VIII eingeladen.) — 2. Dr. Alpers, Berlin-Tempelhof: „*Die Haltbarkeit von Kakaoerzeugnissen.*" — 3. Dr. H. Lengerich, Altona: „*Durch Fermente, Bakterien und chemisch-physikalische Einflüsse bedingte Veränderungen an Fischwaren.*" — 4. Dr. Th. Sabalitschka, Berlin: „*Konservierungsvermögen, chemischer Nachweis und Pharmakologie der p-Oxybenzoesäureester.*"

DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E.V.

HAUPTVERSAMMLUNG BRESLAU UND OBERSCHLESIEN VOM 21. BIS 26. MAI 1929.

1. Dr. W. Groothoff, Bonn a. Rh.: „*Moderne Herstellungsverfahren für feuerfeste Baustoffe.*" — 2. Dr.-Ing. Fr. Kranz, Dessau: „*Betriebsüberwachung durch Heizwertkontrolle.*" — 3. Dr. Zimmermann, Mannheim-Rheinau: „*Prodorit.*" — 4. Prof. Dr.-Ing. C. Heinel, Breslau: „*Die Begegnung des Chemikers und des Maschineningenieurs an Hand von Beispielen.*" — 5. Dir. O. Neuß, Berlin-Charlottenburg: „*Atemschutz in chemischen Betrieben.*" — 6. Dipl.-Ing. G. Quincke, Magdeburg: „*Großbrechanlagen in der chemischen Industrie.*"

Beitrag zur Chemie der Stickstoffoxyde.

Von F. Raschig† und W. Prahl, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 15. Dezember 1928.)

Hauptsächlich in den Jahren 1904—1907 fand in den Blättern dieser Zeitschrift eine lebhafte Auseinandersetzung zwischen Lunge und Berl[1]) einerseits und dem einen von uns[2]) andererseits über die Theorie des Bleikammerprozesses statt. Die bei dieser Gelegenheit von beiden Seiten ausgeführten Untersuchungen über die Eigenschaften der Oxyde des Stickstoffs und die zwischen beiden Parteien auftretenden Meinungsverschiedenheiten fanden ihre Deutung hauptsächlich durch die Arbeiten von Le Blanc[3]), Förster[4]) und Bodenstein[5]).

In den letzten Jahren unternahmen wir es, die früheren Versuche des einen von uns unter Berücksichtigung der durch die späteren Arbeiten gewonnenen Erkenntnisse nachzuprüfen. Es zeigte sich, daß die Erklärungen der oben genannten Forscher in allen wichtigen Punkten zutrafen, so daß eine Veröffentlichung über das wesentliche unserer neueren Versuche sich erübrigt. Es wurden indessen bei dieser Gelegenheit einige, mit der Hauptfrage in lockerem Zusammenhange stehende Tatsachen beobachtet, deren Mitteilung vielleicht von Interesse ist.

1. Gibt es höhere Oxyde des Stickstoffs als die bekannten?

Die durch die Vereinigung von Stickoxyd mit Sauerstoff entstehenden nitrosen Gase zeigen, in Natronlauge oder Schwefelsäure absorbiert, Zusammensetzungen, die zwischen den durch die Formeln N_2O_3 und NO_2 wiedergegebenen Oxydationsstufen liegen. Läßt man die gleichen Gase aber auf eine saure Zinnchlorürlösung einwirken, von der sie, wie der eine von uns fand, leicht aufgenommen und praktisch zur Stickoxydulstufe reduziert werden, so verbrauchen sie viel mehr von diesem Reduktionsmittel, als nach ihrer auf anderem Wege festgestellten Zusammensetzung zu erwarten ist. Aus dieser Tatsache wurde in den früheren Arbeiten des einen von uns der Schluß gezogen, daß in den roten Gasen bei Gegenwart von Sauerstoff im Überschuß höhere Stickoxyde, wie Isostickstoff-tetroxyd ON_2O_3 bis Isostickstoffheptoxyd N_2O_7, enthalten seien. Diese höheren Stickoxyde sollten beim Lösen in Natronlauge oder Schwefelsäure den überschüssigen Sauerstoff hauptsächlich in einer wenig aktiven Form molekular abgeben, während er beim Lösen der Gase in Zinnchlorür sich durch die Oxydation des Lösungsmittels bemerkbar machen sollte. Die Hauptgründe gegen diese Ansicht sind schon von anderen Seiten vorgebracht worden. Es konnte nur noch darauf ankommen, den Nachweis zu führen, daß die Oxydation des Zinnchlorürs von dem natürlich immer anwesenden freien Sauerstoff bewirkt werde, der infolge irgend einer katalytischen Einwirkung der nitrosen Gase auf das Zinnchlorür dieses angreifen kann.

Es lag nahe, festzustellen, ob das Gemisch der nitrosen Gase mit Sauerstoff auf andere Reduktionsmittel ebenso wirkte wie auf Zinnchlorür. Als diesem in der Reduktionskraft sehr ähnliches Reagens wurde Titanosulfat geprüft.

Die Darstellung dieses sehr leicht und billig zu gewinnenden Körpers sei kurz angegeben: Käufliches Titanweiß wird mit konzentrierter Schwefelsäure zum Brei angerührt, einige Zeit bis fast zum Sieden erhitzt, abgekühlt, auf Eis gegossen und filtriert. Das Filtrat wird in eine Tonzelle gefüllt und an einer Bleikathode reduziert. Es färbt sich zunächst violett, wird, je näher die Reduktion der Mitte des Prozesses kommt, schmutzig braunrot und färbt sich nach Überschreiten der Mitte allmählich wieder rein violett. Das Fortschreiten der Reduktion verfolgt man durch Titrieren herausgenommener Proben mit Permanganat. Die Oxydation des Titanosulfats durch Permanganat erfolgt sehr rasch, der Umschlag ist sehr scharf zu erkennen. Die zunächst rein violette Lösung wird bald schmutzig rot. Gegen Schluß der Titration geht die Farbe wieder in Violett über, ein Tropfen Permanganat genügt nun, die Flüssigkeit völlig zu entfärben, der nächste ruft die einige Zeit beständige, vom Permanganat herrührende Violettfärbung hervor.

Die Reduktion ist beendet, wenn der Permanganattiter der Kathodenflüssigkeit konstant bleibt. Die Lösung wird jetzt, am besten im Vakuum, eingedampft. Da sie noch viel überschüssige Schwefelsäure enthält, und das Titanosulfat in stärkerer Schwefelsäure ziemlich schwer löslich ist, kristallisiert die Hauptmenge bald aus und kann abgesaugt werden. Für viele Zwecke kann man die Kathodenlösung auch direkt verwenden.

Zur Erzeugung der nitrosen Gase wurde der von F. Raschig[6]) angegebene Apparat verwendet, der sich als sehr geeignet zur Handhabung dieser Gase erwies, für die Absperrflüssigkeiten kaum zu finden sind. Die Apparatur wurde dadurch etwas modifiziert, daß die als Absorptionsgefäße dienenden Waschflaschen mit in die ganz aus Glas zusammengeschmolzene Leitung eingeschmolzen wurden. Um sie bequem füllen und entleeren zu können, wurde ihnen die in Abb. 1 dargestellte Form gegeben, die sich vielleicht auch für andere Untersuchungen bewähren wird. Weiter wurden hinter die eigentlichen Absorptionsapparate noch stets Vorrichtungen geschaltet, die eine restlose Absorption der Stickoxyde ermöglichten, und zwar waren das beim Arbeiten mit Sauerstoffüberschuß oder bei Gegenwart größerer Mengen Stickstoff mehrere Waschflaschen mit Natronlauge. Im anderen Falle eine mit Natronlauge und einer Blase Sauerstoff gefüllte, umgekehrte Retorte, die die Gase in der von Bunsens Chlorbestimmungsapparat her bekannten Weise auffing. Das Volumen der Absorptionsflaschen betrug je nach dem beabsichtigten Zweck zwischen 3 und 30 ccm.

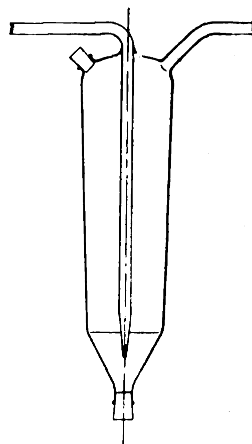


Abb. 1.

Die Einwirkung von Titanosulfat auf die Stickstoffoxyde wurde auf drei verschiedenen Wegen festgestellt. Es wurden in Glasröhrchen eingeschmolzene, gewogene Mengen Stickstofftetroxyd in mit Titanosulfat beschickten, evakuierten Flaschen zerbrochen, es wurden zweitens Lösungen von Natriumnitrit mit saurer Titanosulfatlösung umgesetzt, und es wurden nitrose Gase von der Zusammensetzung N_2O_3, also äquimolekulare Gemische von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd mittels des oben angegebenen Apparats durch Titanosulfatlösungen gedrückt. Die vielen ausgeführten Versuche lassen sich

[1]) Ztschr. angew. Chem. 17, 1659 [1904]; 18, 60 [1905]; 19, 807, 857, 881 [1906]; 20, 1713 [1907].

[2]) Ztschr. angew. Chem. 17, 1398, 1777 [1904]; 18, 1281 [1905]; 20, 694 [1907].

[3]) Ztschr. Elektrochem. 12, 541 [1906].

[4]) Ztschr. angew. Chem. 23, 2017 [1910].

[5]) Ztschr. Elektrochem. 24, 183 [1918].

[6]) Ztschr. angew. Chem. 18, 1284 [1905].

aus Raummangel im einzelnen nicht anführen. Es genügt, ihr Ergebnis mitzuteilen: Es verliefen stets drei Reaktionen nebeneinander. Die nitrosen Gase lösten sich erstens in der Titanosulfatlösung wie in Wasser unter Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure, von denen die letztere weiter zerfallen oder reduziert werden kann. Ein anderer Anteil der nitrosen Gase wird zweitens zu Stickoxyd reduziert, und drittens wird ein Teil in Stickoxydul übergeführt. Durch Arbeiten unter bestimmten Bedingungen — stark saures konzentriertes Titanosulfat — gelingt es, den ersten Vorgang praktisch auszuschalten. Bei Einhaltung dieser Bedingungen stimmte die Berechnung der Versuche auf die Annahme, daß der Anteil der Gase, der aus der Reaktionslösung austritt, Stickoxyd ist, während der Rest zu Stickoxydul reduziert wird. Nachdem weiter festgestellt war, daß eine Apparatfüllung Sauerstoff, die durch die Waschflaschen mit Titanosulfat geschickt wurde, dessen Titer praktisch nicht veränderte, und daß auch Stickoxyd ohne Einwirkung war, wurde Stickoxyd mit viel Sauerstoff gemischt in verschiedenen Reaktionsstadien durch das Titanosulfat gedrückt. Von der bei dem Zinnchlorür unter den gleichen Voraussetzungen beobachteten Erscheinung zeigten sich hier keine Spuren. Die Gase erwiesen sich in ihrem Sauerstoffgehalt als je nach der Reaktionszeit zwischen N_2O_3 und NO_2 liegend, genau wie es bei Absorption in Schwefelsäure oder Natronlauge der Fall war. Demnach scheint die Fähigkeit zur Aufnahme des Sauerstoffs bei Gegenwart nitroser Gase eine dem Zinnchlorür eigentümliche Eigenschaft zu sein.

Diese Ansicht mußte sich durch den Nachweis erhärten lassen, daß die früher angenommenen Grenzen des Zinnchlorürverbrauchs, die auf immerhin denkbare Verbindungen, z. B. NO_3, gepaßt hatten, sich noch überschreiten ließen. In der Tat gelang es, bei Gegenwart des 20fachen Volumens Sauerstoff gleichzeitig mit der Absorption des Stickstoffdioxyds so viel Sauerstoff auf das Zinnchlorür zur Einwirkung zu bringen, daß, auf ihr Atomverhältnis umgerechnet, ein Atom Stickstoff mit ungefähr sieben Atomen Sauerstoff hätte verbunden sein müssen. (Die durch die gleiche Menge Sauerstoff bei Abwesenheit von Stickoxyden eintretende Oxydation des Zinnchlorürs ist in dieser Zahl natürlich nicht enthalten.) Damit ist erwiesen, daß die Sauerstoffaufnahme nicht in einer dem aufgenommenen Stickoxyd entsprechenden Menge erfolgt, daß sie also ein katalytischer Vorgang ist.

In den früheren Arbeiten ist aber noch ein zweites Argument für die Bildung der höheren Stickoxyde angeführt. Die über das Verhältnis NO_2 hinausgehende Sauerstoffmenge sollte bei der Absorption der Gase in Schwefelsäure in der Hauptsache als inaktiver, molekularer Sauerstoff, zu einem kleinen Teil aber als Ozon abgespalten werden. Auf dessen Bildung bei der Vereinigung von Stickoxyd mit Sauerstoff war geschlossen worden, weil die nach Absorption der Stickoxyde in Schwefelsäure übrigbleibenden Gase auf Kaliumjodidlösung so wirkten, daß gleiche Mengen Jod und Alkali entstanden, was nur durch die Einwirkung von Ozon erklärbar zu sein schien; denn alle anderen Oxydationsmittel, die hier in Betracht kamen, hätten zum mindesten kein Alkali, teilweise aber sogar Säure bilden sollen. Weiter unten wird aber festgestellt werden, daß die Bildung gleicher Mengen Jod und Alkali aus Kaliumjodidlösungen auch durch die Einwirkung von Stickstoffdioxyd hervorgerufen werden kann, und eine Nachprüfung der Versuche ergab, daß in Wirklichkeit kein Ozon entstand, sondern daß die Bildung von Jod und Alkali restlos auf die Einwirkung geringer Mengen Stickstoffdioxyd, die durch die Absorptionsapparate hindurchgegangen waren, zurückzuführen war.

Die beiden Erscheinungen, aus denen auf die Existenz höherer Stickoxyde geschlossen wurde, sind damit als von anderen Ursachen herrührend erwiesen. Für die Existenz höherer Stickoxyde sind daher zur Zeit keine Anzeichen vorhanden. Sie sind aus der Literatur zu streichen.

2. Der thermische Zerfall des Stickstoffdioxyds.

Die Dissoziation des Stickstoffdioxyds in Stickoxyd und Sauerstoff wurde von Bodenstein[7]) messend verfolgt. Bodenstein bediente sich eines Reaktionsgefäßes aus Quarz, das sich auf die Versuchstemperatur erhitzen ließ, und maß mittels eines angeschlossenen Quarzmanometers den auftretenden Druck. Aus diesem wurde, nachdem der Einfluß der ebenfalls Druckverschiebung bewirkenden Reaktion $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ eliminiert war, die Dissoziation berechnet.

Im Zusammenhang mit unserer Hauptuntersuchung unternahmen wir es, die Lage des Dissoziationsgleichgewichtes rein chemisch, unabhängig vom Druck und auf die Druckmessung gestützten Hypothesen, zu messen. Es sei vorweg bemerkt, daß die auf chemischem Wege gefundenen Gleichgewichtskonstanten mit dem von Bodenstein auf physikalischem Wege ermittelten eine in Anbetracht der von uns verwendeten, vergleichsweise sehr primitiven Untersuchungsmethode überraschend gute Übereinstimmung zeigten, so daß eine Beschreibung unseres Untersuchungsverfahrens überflüssig wäre. Sie ist aber deshalb vielleicht nicht ohne Interesse, weil sie zeigt, daß man auch kompliziertere Gleichgewichtsverhältnisse unter Umständen mit den in jedem Laboratorium vorhandenen Mitteln ohne die komplizierte Apparatur, die die physiko-chemische Methode voraussetzt, mit in gewissen Fällen ausreichender Genauigkeit festzulegen imstande ist. Unsere Apparatur ist in Abbildung 2 dargestellt.

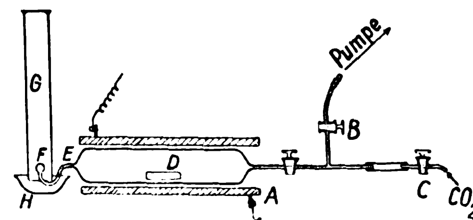


Abb. 2.

Das Reaktionsgefäß D war ein etwa 30 mm weites, nach beiden Seiten verjüngtes Glasrohr, das in einem elektrischen Ofen auf die Versuchstemperatur erhitzt werden konnte. Auf der einen Seite ging es in ein etwa 5 mm weites Glasrohr mit Hahn A und angeschlossenem Kohlensäureapparat, auf der anderen Seite in ein etwa 2 mm weites, schräg abwärts gebogenes, möglichst kurzes Rohr über, das am Ende zu einer dünnwandigen Kugel F aufgeblasen war. Letztere befand sich unter der aus einer Schale und einem umgestülpten Meßzylinder gebildeten, mit Natronlauge gefüllten pneumatischen Wanne. Die Arbeitsweise war folgende: Durch den weit gebohrten Hahn A wurde ein Glasröhrchen mit einer gewogenen Menge über Phosphorpentoxyd destillierten Stickstofftetroxyds in den Reaktionsraum eingeschoben. Dann wurde der Kohlensäureapparat angeschlossen und bei geöffnetem Hahn A der

[7]) Ztschr. Elektrochem. 15, 244 [1909]; Ztschr. physikal. Chem. 100, 68 [1922].

Reaktionsraum unter mehrfachem Ausspülen mit Kohlensäure durch B mittels einer Ölpumpe evakuiert. Dann wurden A und B geschlossen und, um das Eindringen von Luft zu verhindern, C geöffnet, wodurch sich der zwischen den Hähnen liegende Raum mit Kohlensäure füllte. Durch vorsichtiges Schütteln des Apparates wurde nun das Stickstofftetroxydröhrchen mittels eines im Reaktionsraum befindlichen dicken Glasstabes zerschlagen. Nachdem die Versuchstemperatur einige Zeit auf der gewünschten Höhe gehalten war, wurde die unter die pneumatische Wanne reichende Kugel F mittels einer Tiegelzange zerdrückt und gleichzeitig der Hahn A geöffnet. Das unter Druck stehende Gasgemisch strömte rasch in die vorgelegte Natronlauge, die die Stickoxyde und die zur Ausspülung des Apparates nachströmende Kohlensäure absorbierte, während der Sauerstoff sich sammelte. (Selbstverständlich durfte die Versuchstemperatur nicht so hoch liegen, daß mehr als die Hälfte des Stickstoffdioxyds zerfallen war; denn andernfalls wäre ein Teil des Stickoxyds unabsorbiert durch die Natronlauge gegangen, hätte sich mit Sauerstoff vereinigt und wäre dann, das Ergebnis fälschend, nachträglich absorbiert worden.) Der angesammelte Sauerstoff wurde gemessen und durch Absorption in Pyrogallollösung auf Reinheit geprüft. Außerdem wurde die als Absperrflüssigkeit benutzte Natronlauge mit Salzsäure und mit Permanganat titriert, wodurch ebenfalls die abgespaltene Sauerstoffmenge kontrolliert werden konnte.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Versuche dargestellt, und zwar ist in Spalte 2 das Volumen des Apparates, in Spalte 3 die Versuchstemperatur, in Spalte 4 und 5 die abgewogene Menge Stickstofftetroxyd in Gramm und in Mol. · 10^{-4}/l angegeben. Spalten 6—9 geben die Menge des abgespaltenen Sauerstoffs, Spalte 10 gibt die nach Einstellung des Gleichgewichts noch vorhandene Menge Stickstoffdioxyd an. Der Logarithmus des auf mol/l berechneten Dissoziationskoeffizienten ist in Spalte 11 angegeben. Das von der Sperrflüssigkeit verbrauchte Permanganat ist in Spalte 12 aufgeführt, die zur Kontrolle von Spalte 9 daraus berechnete Menge abgespaltenen Sauerstoffs zeigt Spalte 13, während Spalte 14 den daraus berechneten Sauerstoffgehalt der zur Absorption gebrachten Stickoxyde anzeigt. Die beiden ersten Versuche wurden zur Kontrolle des Apparats und des verwendeten Stickstoffdioxyds ausgeführt. Die folgenden sechs Versuche stellen nicht etwa eine Auswahl aus mehreren dar, sondern es sind sämtliche Versuche in ihrer Reihenfolge auch aufgeführt.

schließen die von Bodenstein für diese Konstanten experimentell gefundenen Werte ein, während die Kreuze unsere Messungen wiedergeben. Man sieht, daß die von uns gefundenen Werte der Dissoziationskonstanten bis zur Versuchstemperatur 320° dem theoretischen Werte überraschend nahekommen, während die Übereinstimmung bei höheren Temperaturen nicht mehr so gut ist. Die Ursache dafür liegt zweifellos darin, daß sich die Spaltprodukte auf dem Wege vom Zersetzungsgefäß bis zur Absorption zum Teil wieder vereinigen. Dieser Fehler wird um so größer werden, je weiter die Dissoziation vorgeschritten, je höher also die Versuchstemperatur ist.

Nr.	Vol.	t^0	Stickstoffdioxyd		Abgespaltener Sauerstoff				NO_2	log K	Permanganat-Verbrauch		
	ccm		g	Mol. 10^{-4}/l	ccm	Tem.⁰	mm	Mol. 10^{-4}/l	Mol. 10^{-4}/l		ccm	Mol. 10^{-4}/l	N : O
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
—	140	20	1,1147	—	—	—	—	—	—	—	241	—	1 : 2,008
—	140	100	1,2563	—	—	—	—	—	—	—	273	—	1 : 2,000
1	140	400	1,1026	1 712	48,0	21	754	138	1 437	0,802—4	319	141,5	1 : 1,84
2	238	400	0,2304	210	19,0	20	756	32,3	146	0,802—4	81,0	32,5	1 : 1,67
3	222	320	0,2609	255	12,3	18,5	756	22,6	210	0,018—4	77,2	23,1	1 : 1,82
4	222	270	0,3085	302	6,2	20	754	11,3	280	0,865—6	—	—	—
5	193	450	0,1853	209	22,0	18	752	48,4	112	0,559—3	79,0	50,1	1 : 1,53
6	193	230	0,2105	237	4,2	18	754	8,9	219	0,160—6	58,0	15,8	1 : 1,87

In der in Abb. 3 wiedergegebenen Darstellung bedeutet die ausgezogene Gerade die von Bodenstein[8])

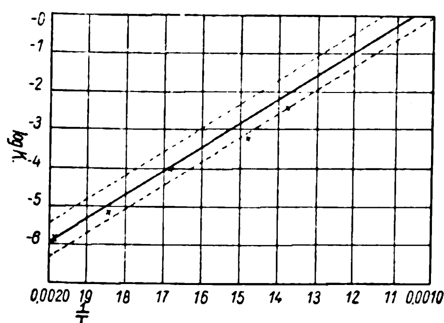


Abb. 3.

nach dem Wärmetheorem berechnete Kurve der Dissoziationskonstanten. Die beiden gestrichelten Geraden

[8]) Ztschr. Elektrochem. 15, 247 [1909].

3. Zerlegung von N_2O_3 in die Komponenten bei der Reaktion mit Kaliumjodid.

Im Verlauf der früheren Versuche hatte F. Raschig festgestellt, daß äquimolekulare Gemische von NO und NO_2 sich chemisch stets als N_2O_3 verhalten, und diese Beobachtung war von vielen Seiten bestätigt worden. Auf Grund dieser überraschenden Tatsache hatte sich Raschig sogar zu der Meinung bekannt, daß hier wirklich, trotz des Gesetzes von Avogadro, N_2O_3 vorliege. Um diese Meinung zu entkräften, lag es uns daran, eine Reaktion aufzufinden, bei der sich NO + NO_2 nicht als N_2O_3 verhielt, durch die also die Komponenten getrennt werden können. Eine solche Reaktion war schon von Schaarschmidt[9]) beobachtet worden, der fand, daß bei der Einwirkung von NO + NO_2 auf Benzol und Aluminiumchlorid nur das Stickstoffdioxyd zur Bildung der Komplexverbindung mitwirkte. Indessen lag diese Reaktion nicht ganz so durchsichtig, wie es uns erwünscht gewesen wäre. Die Aufgabe war also die, eine Reaktion zu finden, die für das Stickstoffdioxyd viel rascher ablief als für N_2O_3, während bei den bekannten Reaktionen der nitrosen Gase, z. B. mit Natronlauge oder Schwefelsäure, das N_2O_3 unvergleichlich viel rascher unter Nachbildung aus den Komponenten wegreagiert als diese selbst.

Beim Suchen nach dieser Reaktion ließen wir uns von der auffallenden Ähnlichkeit des Stickstoffdioxyds mit den Halogenen leiten. Das Stickstoffdioxyd ist farbig, ähnlich wie die Halogene, unter diesen speziell das Brom. Es substituiert Wasserstoff in organischen Verbindungen ganz wie die Halogene.



$\equiv CH + 2Br = \equiv CBr + HBr \qquad \equiv CH + 2NO_2 = \equiv CNO_2 + HNO_2$

Es addiert sich an Doppelbindungen ganz wie die Halogene, und diese Produkte verhalten sich, worauf Wieland[10]) hinwies, ganz wie Halogenide. Es löst sich in Natronlauge wie die Halogene zu Verbindungen zweier Oxydationsstufen.

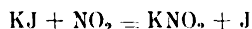


$$2NaOH + 2NO_2 = NaNO_2 + NaONO_2 + H_2O.$$

[9]) Ztschr. angew. Chem. 39, 1459 [1926].

[10]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 1776 [1921].

Brom reagiert mit Jodion enthaltenden Lösungen unter Freiwerden von Jod. Es lag nahe, auch die Einwirkung des Stickstoffdioxyds auf Kaliumjodidlösung zu untersuchen. Dabei zeigte es sich, daß hierbei die ganz analoge Reaktion



$$KJ + NO_2 = KNO_2 + J$$

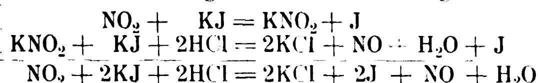
eintritt.

Es wurden $21,0 \cdot 10^{-4}$ Mol. NO_2 gemischt mit Sauerstoff in 20 ccm einer neutralen 10%igen Kaliumjodidlösung eingeleitet. Ein dahintergeschaltetes Waschfläschchen mit $^n/_{10}$-NaOH diente zur Kontrolle, ob Stickstoffdioxyd oder Stickoxyd, das infolge der Anwesenheit überschüssigen Sauerstoffs dort auch absorbiert worden wäre, entwich. Da in diesem nur Spuren von Säuren nachgewiesen werden konnten, war das Stickoxyd vom Kaliumjodid fast restlos absorbiert worden.

Um die auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung stehenden Glieder zu bestimmen, wurden zwei Versuche gemacht. Bei dem ersten wurde das nach Beendigung des Gaseinleitens abgeschiedene Jod titriert. Es verbrauchte 22,9 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat, blaute aber nach beendigter Titration wieder nach, ein Zeichen, daß die Lösung salpetrige Säure enthielt. In einem zweiten Versuch mit der gleichen Menge Stickstoffdioxyd wurde das Kaliumjodid zum Nachweis des gebildeten Nitrits im geschlossenen Kolben unter Durchleiten von Kohlensäure mit 50 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure versetzt. Das entweichende Gas wurde über Kalilauge im Azotometer aufgefangen, und das ausgeschiedene Jod wurde titriert. Das entwichene Gas betrug 47,2 ccm 19° 746 mm. Es stellte, da es restlos von Ferrosulfatlösung aufgenommen wurde, reines Stickoxyd dar. Das ausgeschiedene Jod entsprach 41,9 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat. Nach Titration des Jods verbrauchte die Lösung bis zur Neutralität gegen Methylorange 10,0 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Nach der Gleichung $NO_2 + KJ = KNO_2 + J$ hätten sich bilden sollen 21,0 ccm $^n/_{10}$ J. Gefunden wurden 22,9 ccm $^n/_{10}$ J. Nach der zum Nachweis des Nitrits verwendeten Gleichung $KNO_2 + KJ + 2HCl = 2KCl + NO + H_2O + J$ hätten entstehen sollen 21,0 ccm $^n/_{10}$ Jod, die zusammen mit der vorher ausgeschiedenen Menge von theoretisch 21,0 ccm $^n/_{10}$ J 42,0 ccm $^n/_{10}$ J ergeben hätten. Gefunden wurden 41,9 ccm $^n/_{10}$ J. Beim Ansäuern hätten, Gültigkeit beider Gleichungen vorausgesetzt, $21,0 \cdot 10^{-4}$ Mol NO entstehen sollen. Gefunden wurden $19,35 \cdot 10^{-4}$ Mol NO.

Man erkennt, daß die Absorption des Stickoxyds in wässeriger Kaliumjodidlösung fast quantitativ der angegebenen Gleichung folgt. Man erkennt weiter, daß bei der Aufeinanderfolge beider Gleichungen:

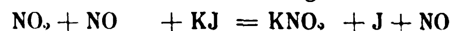


$$\begin{array}{l} NO_2 + KJ = KNO_2 + J \\ KNO_2 + KJ + 2HCl = 2KCl + NO + H_2O + J \\ \hline NO_2 + 2KJ + 2HCl = 2KCl + 2J + NO + H_2O \end{array}$$

ebensoviel Säure verbraucht wird, wie Jod entsteht. Durch diese Reaktionen war das Entstehen von Ozon bei der Vereinigung von Stickoxyd mit Sauerstoff vorgetäuscht worden.

Man erkennt ferner, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Stickstoffdioxyds mit Kaliumjodid ganz erheblich größer sein muß als die mit dem gleichzeitig anwesenden Wasser. Indessen bleibt die letztere Reaktion, wenigstens bei Verwendung 10%iger Kaliumjodidlösungen, nicht ganz aus. Die Abweichung der Analysenzahlen von der Berechnung, besonders die um fast 10% über die Theorie hinausgehende Bildung von Jod, in Verbindung mit dem Nachblauen der Lösung, beweist, daß ein Teil des Stickstoffdioxyds unter Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure mit dem Wasser reagiert hatte.

Unter diesen Umständen war es jetzt die Frage, ob die Reaktion des Stickstoffdioxyds mit Kaliumjodid auch rasch genug sein würde, um die Reaktionsgeschwindigkeit des N_2O_3 mit dem Wasser erheblich zu übertreffen. Es lag nahe, zu diesem Zweck die Möglichkeit der Reaktion der Gase mit Kaliumjodid zu erhöhen, die der Reaktion mit Wasser möglichst zu verringern, indem die 10%ige Kaliumjodidlösung durch eine konzentrierte Kaliumjodidlösung ersetzt wurde. Es zeigte sich in der Tat, daß die aufsteigenden Gasblasen, die aus einem äquimolekularen Gemisch von NO und NO_2 bestanden, beim Durchstreichen der konzentrierten Kaliumjodidlösung unter Jodabscheidung nur bis etwa zur Hälfte absorbiert wurden und daß das entweichende Gas Stickoxyd war. Aber damit war noch nicht viel gewonnen. Auch wenn sich das Gasgemisch als N_2O_3 gelöst hätte, wäre im Endzustand ganz dieselbe Reaktionsstufe erreicht worden. Denn einerlei, ob sich das Gasgemisch als $NO_2 + NO$ nach der Gleichung:



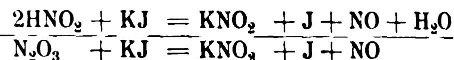
$$NO_2 + NO + KJ = KNO_2 + J + NO$$

verhalten hätte, oder ob es nach



$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

und



$$\begin{array}{l} 2HNO_2 + KJ = KNO_2 + J + NO + H_2O \\ \hline N_2O_3 + KJ = KNO_2 + J + NO \end{array}$$

reagiert hätte, im Endzustand wäre aus 1 Mol. N_2O_3 1 Mol. Nitrit, 1 Atom Jod und 1 Mol. Stickoxyd entstanden.

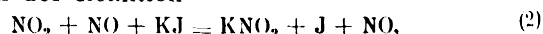
Der Augenschein zeigte allerdings schon, daß die zweite Reaktionsfolge nicht die Quelle des Stickoxyds sein konnte. Immer wenn sich Stickoxyd innerhalb einer Flüssigkeit bildet, z. B. beim Einleiten von Schwefeldioxyd in salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure oder beim Einleiten von nitrosen Gasen in Titanosulfat, wird zunächst das Gas völlig absorbiert, und dann erst entwickelt sich das Stickoxyd in kleinen durch die ganze Flüssigkeit verteilten Bläschen. Hier dagegen zeigte sich in der Flüssigkeit keine Spur einer Gasentwicklung, sondern die Blasen wurden von Anfang an nur zur Hälfte absorbiert.

Um aber einen exakten Beweis zu führen, war es nötig, die zweite Reaktionsfolge ganz auszuschließen, und das konnte geschehen durch Zusatz von Alkali zum Kaliumjodid. Die zweitangeführte Reaktionsfolge verläuft nur, solange die Lösung sauer ist. Wenn z. B. durch Zusatz von Natriumacetat die Wasserstoffionenkonzentration herabgesetzt wird, reagiert die salpetrige Säure nicht mehr mit Jodiden. Wenn nun gar Alkali zugegen ist, bleibt erst recht jede Einwirkung einmal gebildeter salpetrigsaurer Salze auf das Kaliumjodid aus. Wenn man also dem Kaliumjodid mehr Alkali zusetzte, als das Gasgemisch selbst bei völligem Übergang in salpetrige Säure neutralisieren konnte, mußte die oben für N_2O_3 als möglich angegebene Reaktionsfolge auf der ersten Stufe stehen bleiben. Das Gasgemisch mußte dann also entweder nach der Gleichung:



$$N_2O_3 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O \quad (1)$$

reagieren, wobei kein Stickoxyd, aber 2 Mol. Nitrit entstehen, die beim Ansäuern unter Bildung von 2 Mol. Stickoxyd mit dem Kaliumjodid reagieren, oder es konnte nach der Reaktion



$$NO_2 + NO + KJ = KNO_2 + J + NO, \quad (2)$$

während der Absorption 1 Mol. NO freigeben und nachher beim Ansäuern das zweite. Die vor und nach dem Ansäuern entwickelten Stickoxydmengen würden sich also im ersten Falle wie 0 : 2, im zweiten wie 1 : 1 verhalten. Aus ihrem wirklichen Verhältnis ließ sich leicht angeben, wieviel Prozent des Gases nach (1), wieviel nach (2) reagiert hatten. Der Versuch ergab folgendes:

Eine Mischung aus $18,0 \cdot 10^{-4}$ Mol. NO_2 und $18,0 \cdot 10^{-4}$ Mol. NO, die also bei glatter Reaktion zu salpetriger Säure 3,60 ccm NaOH $^n/_1$ neutralisiert hätten, wurden durch eine Mischung aus 19 ccm gesättigter Kaliumjodidlösung und 5 ccm

$^n/_1$-Natriumhydroxyd geleitet. In dem dahinter geschalteten Azotometer wurden 43,5 ccm NO von 23° und 753 mm = 17,75 Mol. · 10^{-4} aufgefangen. Das Kaliumjodid wurde im Kohlensäurestrom mit 12,0 ccm $^n/_1$-Salzsäure versetzt, in dem dahinter geschalteten Azotometer wurden 40,5 ccm Stickoxyd von 23° 753 mm = 16,55 Mol. · 10^{-4} NO aufgefangen. Das dabei freigewordene Jod entsprach 35,4 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat.

In der folgenden Zusammenstellung ist in der ersten Zeile angegeben, welche Werte für die Reaktion (1), in der zweiten, welche für die Reaktion (2) berechnet sind; in der dritten sind die gefundenen Werte eingetragen.

	Mol. · 10^{-4} NO vor Ansäuern	nach Ansäuern
1. Reaktion als N_2O_3 . .	0,0	36,0
2. „ „ NO_2+NO .	18,0	18,0
3. Gefunden	17,75	16,55

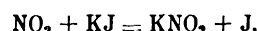
Die Reaktion ist also innerhalb der Fehlergrenzen vollständig nach Reaktion (2) verlaufen. **Ein äquimolekulares Gewicht von NO und NO_2 reagiert mit Kaliumjodidlösung nicht als N_2O_3, sondern als NO_2 + NO.**

Es ist von Interesse, unter Berücksichtigung dieser Feststellungen über die Reaktion der nitrosen Gase mit Kaliumjodidlösung die früher von F. Raschig[11]) angegebene Methode der Bestimmung von nitrosen Gasen neben schwefliger Säure zu betrachten. Die Methode beruht darauf, daß durch Zusatz von Natriumacetat die Acidität der Jodion enthaltenden Lösung so weit herabgesetzt wird, daß zwischen den Jodiden und der salpetrigen Säure resp. ihren Salzen keine Reaktion mehr stattfindet. Diese Methode ist völlig richtig, solange die Voraussetzung gilt, daß die nitrosen Gase primär mit dem Wasser der Reaktionslösung reagieren. Denn in diesem Falle gehen die nitrosen Gase glatt in Gemische von Salpetersäure und salpetriger Säure über, die, von Natriumacetat abgestumpft, gegen die Jodide unwirksam sind. Es wäre aber, trotz der geringen Konzentration des Jodids in dieser Lösung möglich, daß ein, wenn auch sehr kleiner Teil der NO_2-Moleküle direkt nach der Gleichung:



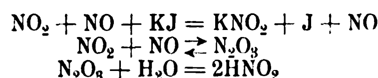
$$NO_2 + KJ = KNO_2 + J$$

reagiert. Und diese Reaktion, die sogar in alkalischer Lösung verlaufen kann, wird durch den Zusatz von Acetat natürlich nicht verhindert. In der Tat ist diese Erscheinung bemerkt worden. Erst neuerdings veröffentlicht Hansen[12]) entsprechende Beobachtungen. Die von ihm angeführten vier Gleichungen, die die beobachtete Jodabscheidung und Bildung von Stickoxyd erklären sollen, sind natürlich alle nicht stichhaltig. Sie verlaufen sämtlich nur in saurer Lösung, und eine solche liegt in der mit großen Mengen Natriumacetat gepufferten Lösung nicht vor. Die Erklärung für diese Beobachtung gibt dagegen die Gleichung:



$$NO_2 + KJ = KNO_2 + J,$$

die im Gegensatz zur ersteren nicht nur in neutraler, sondern sogar in alkalischer Lösung ablaufen kann. Damit stimmt überein, daß Hansen die Jodabscheidung dort, wo SO_2 im Überschuß vorlag, wo also die nitrosen Gase dem N_2O_3 näher lagen, nicht beobachtete. Denn die Reaktionsgeschwindigkeit des N_2O_3 mit Wasser ist im Gegensatz zu der von NO_2 so groß, daß bei der geringen Jodidkonzentration im Gleichgewicht der drei Reaktionen



$$NO_2 + NO + KJ = KNO_2 + J + NO$$
$$NO_2 + NO \rightleftarrows N_2O_3$$
$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

praktisch nur die letztere sich auswirkt. [A. 226.]

[11]) Ztschr. angew. Chem. 22, 1182 [1909].

[12]) Chem.-Ztg. **1928**, 830.

Die chemische Untersuchung des Blattes als diagnostisches Mittel zur Bestimmung des Nährstoffbedarfes des Weinstocks.

Von Dr. A. Jacob, Berlin.

Vorgetragen auf der Herbsttagung der D. L. G., Heidelberg 1928, vor dem Ausschuß für Rebendüngung.

(Eingeg. 3. Dezember 1928.)

Da die Anstellung von Düngungsversuchen im Weinbau wegen des störenden Einflusses der Witterung sehr große Schwierigkeiten verursacht, ist der Wunsch nach einer Methode besonders dringend, die es mit Zuverlässigkeit ermöglicht, eine mangelhafte Ernährung der Rebe zu erkennen, um durch Düngung Abhilfe schaffen zu können. Hierzu erscheint in erster Linie eine diagnostische Methode aussichtsreich, welche die wachsende Rebe selbst über ihren Ernährungszustand befragt. Die Arbeiten von Prof. Lagatu von der Landwirtschaftlichen Hochschule Montpellier stellen einen interessanten Versuch zur Lösung der Frage der Rebendüngung in der Weise dar, daß der zeitliche Verlauf der Nährstoffaufnahme des Weinstocks bei verschiedenem Ernährungszustand als Anzeichen für den Düngerbedarf des Weinstocks betrachtet wurde.

Lagatu beschränkte sich bei seiner Untersuchung in der Hauptsache auf die Pflanzenhauptnährstoffe Stickstoff, Phosphorsäure und Kali. Außerdem ermittelte er aber noch die Aufnahme von Kalk und Magnesia, während er andere Nährstoffe, die vielleicht mehr eine stimulierende Wirkung ausüben, außer Betracht ließ. Der zeitliche Verlauf der Aufnahme der Hauptnährstoffe ist in den Kurven 1 bis 4 (S. 258) wiedergegeben.

Wir sehen zunächst bei den Blättern, daß in der ersten Enwicklungszeit das Kali den Kalk überwiegt. Dieses Überwiegen des Kalis über den Kalk ist kennzeichnend für alle jungen Gewebe, insbesondere für die in der Entwicklung begriffenen Blätter, so lange, bis diese sich in ein Laboratorium für den Aufbau von Kohlehydraten, bei deren Bildung das Kali bekanntlich unentbehrlich ist, verwandelt haben. Ist dieser Zustand erreicht, was bei der Rebe mit dem Beginn der Fruchtbildung zusammenfällt, so tritt in den Blättern die Kaliaufnahme gegenüber der von Kalk zurück. Zur Zeit der Ernte enthalten die Blätter hauptsächlich Kalk und Magnesia, scheinbar als Abfallstoffe des Lebensprozesses, ihr Kaligehalt ist relativ gering. In den Zweigen ist der Verlauf ähnlich, wenn auch die Änderungen weniger ausgesprochen sind. Ganz anders ist dagegen der Verlauf der Nährstoffaufnahme in den Trauben. Bei diesen tritt das Kali um so mehr hervor, je näher sie der Reife kommen, während Kalk und Magnesia dann völlig in den Hintergrund treten.

Der Verlauf der gesamten Aufnahme des Weinstocks an Kali und Kalk entspricht zunächst der Nährstoffaufnahme der Blätter, solange diese die Hauptmasse der Rebe darstellen, während die Traubenbildung später Veranlassung gibt, daß ein anderer Kurs eingeschlagen wird, und daß das Kali sehr stark hervortritt.

Die Geschwindigkeit, mit der die Aufnahme der Basen Kali und Kalk in den einzelnen Entwicklungs-

zeiten vor sich geht, ist sehr verschieden. Der Kalk wird zunächst nur langsam aufgenommen, von der Blüte ab nimmt die Geschwindigkeit seiner Aufnahme dagegen zu, um dann wieder abzunehmen in den letzten

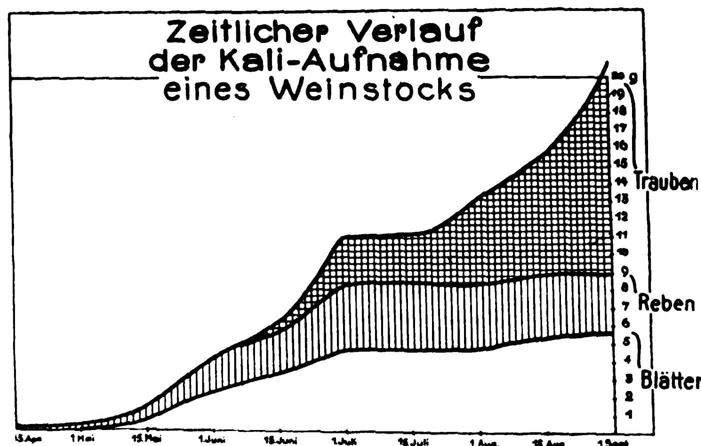


Abb. 1.

Wochen vor der Ernte, in denen keine neuen Blätter produziert werden. Die Geschwindigkeit der Kaliaufnahme ist ziemlich groß von der Blüte bis zum 1. Juli. Dann wird sie geringer, um noch einmal gewaltig aufzuflackern in den letzten vier Wochen vor der Ernte. Der Kalibedarf der Rebe ist also besonders stark während zweier kurzen Perioden. In diesen geht die Kaliaufnahme mit so großer Geschwindigkeit vor sich, daß der natürliche Kaligehalt der meisten Böden nicht ausreichen wird, um den Bedarf zu befriedigen. Diesem Umstand wird man bei der Berechnung des Nährstoffgehaltes der Weinberge aus der Neubauer-Analyse Rechnung tragen müssen. Im allgemeinen setzt man bei der Übertragung der Neubauerzahlen voraus, daß die auf Kilogramm je Hektar umgerechneten Neubauerzahlen denjenigen Kalimengen entsprechen, die bei gleichmäßiger Nährstoffaufnahme im Laufe einer Vegetationsperiode den Pflanzen zur Verfügung stehen. Bei der Rebe liegen die Verhältnisse aber anders, da hier ein großer Teil des Kalibedarfs in besonders kurzer Zeit befriedigt werden muß. Dies gilt vor allem für den sehr starken Bedarf an leichtlöslichem Kali, der während der Periode der Reife der Rebe eintritt, und

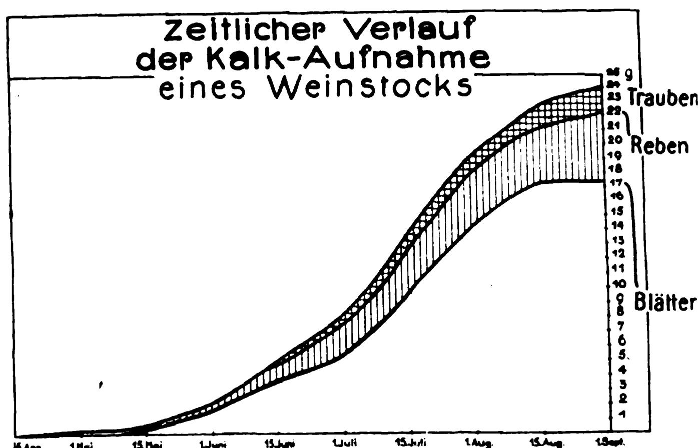


Abb. 2.

es ist daher zu befürchten, daß in dieser Zeit selbst auf kalireichen Böden oft ein Mangel an Kali vorliegen wird. Wahrscheinlich steht damit in Zusammenhang der günstige Einfluß der Kalidüngung auf die Qualität des Weines, den man in der Regel beobachten kann, und der wenigstens teilweise auf einer Förderung der Reife beruht.

Der Stickstoff tritt mit einer im ganzen Verlaufe der Entwicklung ungefähr gleichmäßigen Geschwindigkeit in die Rebe ein; für die Stickstoffernährung der Rebe zieht Lagatu daraus die Folgerung, daß während der

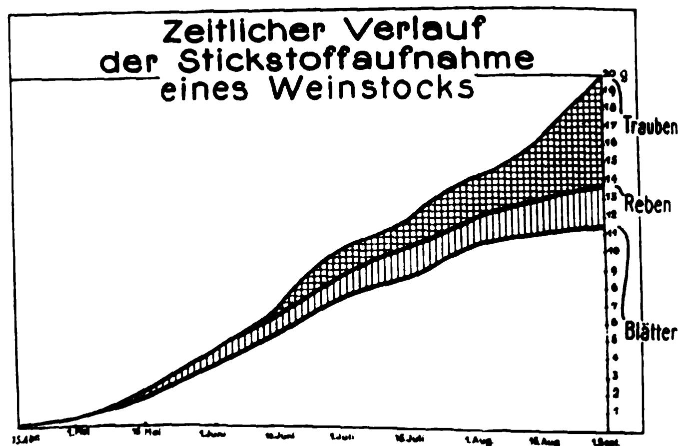


Abb. 3.

ganzen Entwicklungszeit eine regelmäßige Ernährung mit Stickstoff gesichert sein muß, daß man also neben rasch wirkendem Stickstoff auch eine langsam wirkende Form des Stickstoffs verabreichen soll.

Die Aufnahme der Phosphorsäure erfolgt in der ersten Entwicklungsperiode mit einer verhältnismäßig großen Geschwindigkeit, läßt aber dann vom Monat Juni ab sehr stark nach. Hieraus folgt nach Lagatu, daß bei der Düngung eine leichtlösliche, rasch wirkende Form der Phosphorsäure zu bevorzugen ist.

Lagatu folgert aus seinen Studien über den Verlauf der Nährstoffaufnahme, daß es stets notwendig ist, der Rebe eine ihrem Bedarfe an Nährstoffen entsprechend zusammengesetzte Volldüngung zu verabreichen. Über die Möglichkeit, die am besten geeignete Düngungsformel zu erkennen, handeln seine weiteren Arbeiten, in denen er untersucht, in welcher Weise die chemische Zusammensetzung des Rebenblattes, die durch die verschiedene Ernährung beeinflußt wird, ein Kriterium für den Düngungsbedarf darstellt. Lagatu nimmt zu diesem Zwecke von Mitte Mai ab am 15. jedes Monats von der Basis der fruchttragenden Reben das erste Blatt. Dieses Blatt analysiert er und

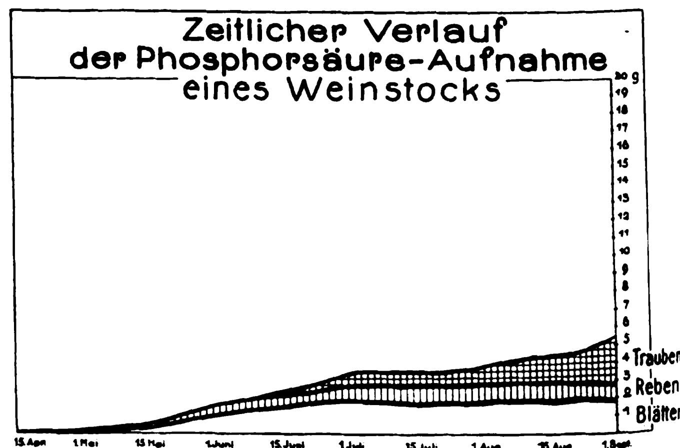


Abb. 4.

erhält auf diese Weise eine Reihe von Zahlen, die den Nährstoffgehalt in der Trockensubstanz dieses Blattes angeben (Tab. 1—3). Es bleibt natürlich zunächst die Frage offen, ob man berechtigt ist, die Zusammensetzung eines Blattes als maßgebend für den Ernährungszustand der ganzen Pflanze anzusehen. Lagatu ist

sich dessen auch vollkommen bewußt; er verzichtet auf eine theoretische Begründung und verweist zur Rechtfertigung seiner Arbeitsweise auf die damit erzielten Ergebnisse. Der von ihm eingeschlagene Weg erscheint

Tabelle 1.
% K_2O in Trockensubstanz.

	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.
O	1,65	1,39	1,50	1,45	0,83	0,53
NPK . . .	1,98	1,71	1,66	1,73	1,80	1,10
NP	1,60	1,26	1,33	1,05	0,95	0,48
NK	2,39	2,16	1,46	1,58	1,41	0,81
PK	3,05	2,43	1,82	2,35	1,80	0,95
N Rohphosph. K	1,93	1,32	1,26	1,29	0,64	0,56

Tabelle 2.
% Stickstoff in Trockensubstanz.

	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.
O	1,98	1,65	1,50	1,20	1,35	0,95
NPK . . .	2,59	2,15	1,95	1,30	1,75	1,03
PK	2,15	1,35	1,15	0,85	0,95	0,75
$^1/_2$NPK .	2,10	1,90	1,70	1,45	1,55	1,15
2NPK . .	3,70	3,05	2,50	1,90	2,10	1,35
N_2PK . . .	3,75	3,15	2,75	2,05	2,15	1,25
NK	3,85	3,15	2,65	2,00	2,05	1,35
NP	2,75	2,15	1,75	1,35	1,40	1,25
N Rohphosph. K	3,15	3,00	2,45	2,05	2,10	1,25

Tabelle 3.
% P_2O_5 in Trockensubstanz.

	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.
O	0,50	0,32	0,26	0,14	0,13	0,15
NPK . . .	0,80	0,70	0,50	0,36	0,25	0,30
NK	0,43	0,27	0,19	0,16	0,12	0,17
NP	1,05	0,76	0,56	0,38	0,12	0,17
PK	1,37	0,78	0,52	0,46	0,32	0,38
N Rohphosph. K	0,82	0,51	0,39	0,26	0,15	0,18

immerhin insofern nicht unbegründet, als tatsächlich das Blatt — das Laboratorium, in welchem die Bestandteile der Pflanze aufgebaut werden — im allgemeinen dasjenige Organ ist, dessen Zusammensetzung am meisten den Schwankungen, die durch die Ernährungsverhältnisse bedingt sind, folgt.

Bereits Geh. Rat Wagner, Darmstadt, hat übrigens diesen Weg der Untersuchung des Blattes begangen, indem er aus der Zusammensetzung der Blätter im Herbst auf den Nährstoffbedarf der Rebe Schlüsse zog. Die Untersuchungen wurden zwar nicht weiter ausgebaut für die Düngung der Reben, für Heu hat sich aber eine entsprechende, von Wagner angegebene Methode bekanntlich gut bewährt. Für Obstbäume wurde von Hofrat Prof. Dr. F. Wagner, Weihenstephan, ebenfalls die chemische Untersuchung der Blätter herangezogen, um einen Mangel an aufnehmbaren Nährstoffen zu erkennen.

Der grundlegende Versuch von Lagatu läuft seit 1919 in einem Weinberge der Domäne Grandmont, der mit Aramon und Rupestris und auf Sorte 3309 bepflanzt ist. Der Boden ist alpines Diluvium, ziemlich trocken, steinig, nicht kalkreich, jedoch auch nicht sauer. Bei dem in Frage stehenden Versuche hat Lagatu die Zusammensetzung der Volldüngung wie folgt gewählt:

80 kg Stickstoff,	davon	40 als Blutmehl
		20 als Hornmehl
		20 als Kalisalpeter
90 kg Kali,	davon	66 als Kalisalpeter
		24 als schwefelsaures Kali
75 kg Phosphorsäure,		als Superphosphat

Diese Volldüngung wie auch die Mangeldüngungen, bei denen der eine oder andere Nährstoff ausgelassen worden ist, werden jährlich seit 1919 auf die Parzellen ausgestreut.

Um die Anwendbarkeit seiner Methode zu prüfen, benutzte sie Lagatu zunächst zur Beantwortung einer Reihe von Fragen, auf welche die Antwort auf Grund der vorliegenden Erfahrungen von vornherein feststand. Die erste dieser Fragen, an welchen die Blattdiagnose erprobt werden sollte, war:

In welcher Weise werden durch die Volldüngung gegenüber Ungedüngt die Prozentgehalte an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali in der Trockensubstanz des zur Untersuchung gewählten Blattes geändert?

Wenn der Nährstoffgehalt des Blattes den Ernährungszustand der ganzen Pflanze widerspiegeln soll,

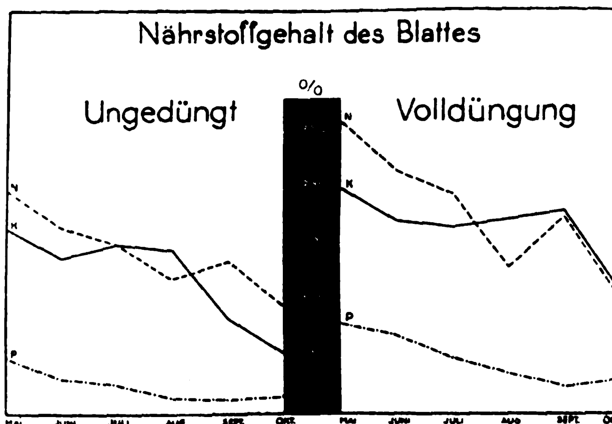


Abb. 5.

so müßte das Blatt auf der Volldüngungsparzelle einen höheren Gehalt an sämtlichen Nährstoffen aufweisen als das Blatt der ungedüngten Parzelle. Die Kurventafel 5 zeigt, daß die Analysenzahlen dieser Erwartung tatsächlich entsprechen.

Die zweite Frage lautet: In welcher Weise werden die Gehalte an Phosphorsäure, Kali und Stickstoff im Vergleiche zur Volldüngung verändert durch einseitige Düngungen, welche an diesen betreffenden Nährstoffen Mangel haben?

Auch hier ist von vornherein zu erwarten, daß das Blatt einer Pflanze, die in bezug auf einen Nährstoff un-

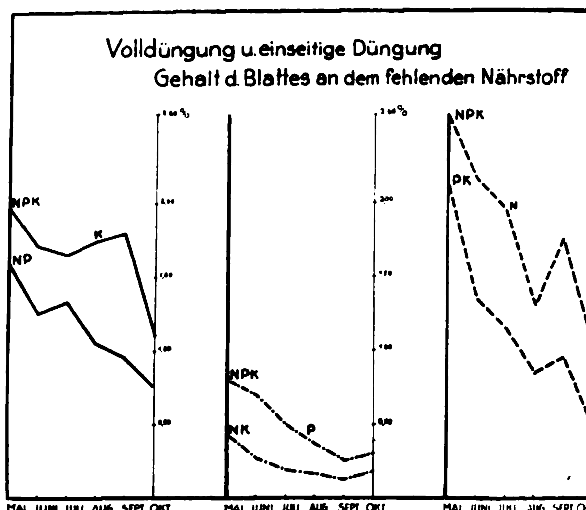


Abb. 6.

genügend versorgt ist, einen geringeren Gehalt an dem betreffenden Nährstoff haben müßte als das Blatt einer Volldüngungspflanze; aus Kurve 6 geht hervor, daß dieser Nährstoffmangel sich durchweg in einer Herabsetzung des Gehaltes des Blattes an dem betreffenden Nährstoffe äußert.

Um die Methode mittels der verschiedenen Löslichkeit von Phosphorsäuredüngern nachzuprüfen, wurde die Düngung mit Superphosphat verglichen mit einer solchen mit Rohphosphat, und zwar wurde Tunisphosphat mit 12,5% kohlensaurem Kalk angewandt. Da die Phosphorsäure des Rohphosphats schwer löslich ist, wird die Phosphorsäureernährung der Pflanzen auf der Rohphosphatparzelle zwar besser sein als die derjenigen von der Phosphorsäuremangelparzelle, aber schlechter als die der Pflanzen von der Volldüngungsparzelle. Die Untersuchung des Blattes bestätigt, daß die Phosphorsäure des Rohphosphats stärker als diejenige des Bodens, aber weniger stark als die des Superphosphats aufgenommen wurde; die verschiedene Löslichkeit der Phosphorsäure spiegelte sich also in der Zusammensetzung des Blattes gut wider (vgl. Abb. 7).

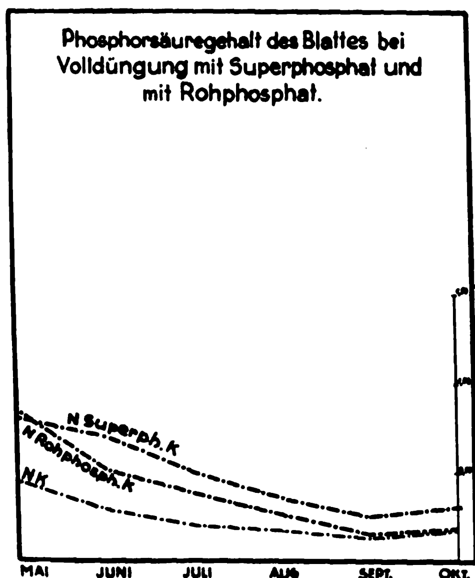


Abb. 7.

Der Einfluß der Höhe der Düngergabe wurde nur für den Stickstoff untersucht. Steigende Stickstoffgaben bewirkten ein Ansteigen des Stickstoffgehaltes im Blatte (vgl. Abb. 8).

Sämtliche Antworten waren von vornherein zu erwarten, und Lagatu zieht aus dieser Übereinstimmung die Folgerung, daß die Zusammensetzung des von der Basis der fruchttragenden Rebe entnommenen Blattes ein zuverlässiges und empfindliches Anzeichen für die Ernährungsverhältnisse der Rebe ist. Als praktisch wertvoll nimmt er für seine Methode in Anspruch, daß die Aufnehmbarkeit der Nährstoffe unmittelbar an der zur Untersuchung stehenden Rebe beobachtet wird, und zwar unter den chemischen und physikalischen Bedingungen, unter welchen diese in dem Jahre der Untersuchung zu leben hatte, so daß die örtlichen und zeitlichen Verhältnisse volle Berücksichtigung erfahren. Man muß Prof. Lagatu darin beipflichten, daß nur derartige genaue Einzelbeobachtungen, die alle Umstände berücksichtigen, die Elemente einer Statistik liefern können und sich dadurch zu einer ernährungsphysiologischen Grundlage der Rebendüngung ausbauen lassen.

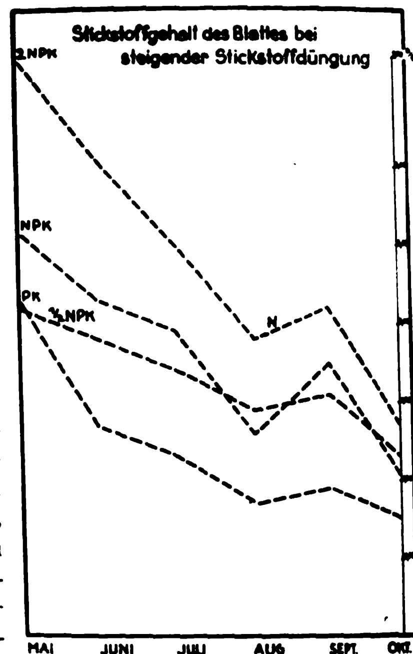


Abb. 8.

Lagatu fühlt sich durch diese verschiedenen Bestätigungen der von ihm vorgeschlagenen Arbeitsmetho-

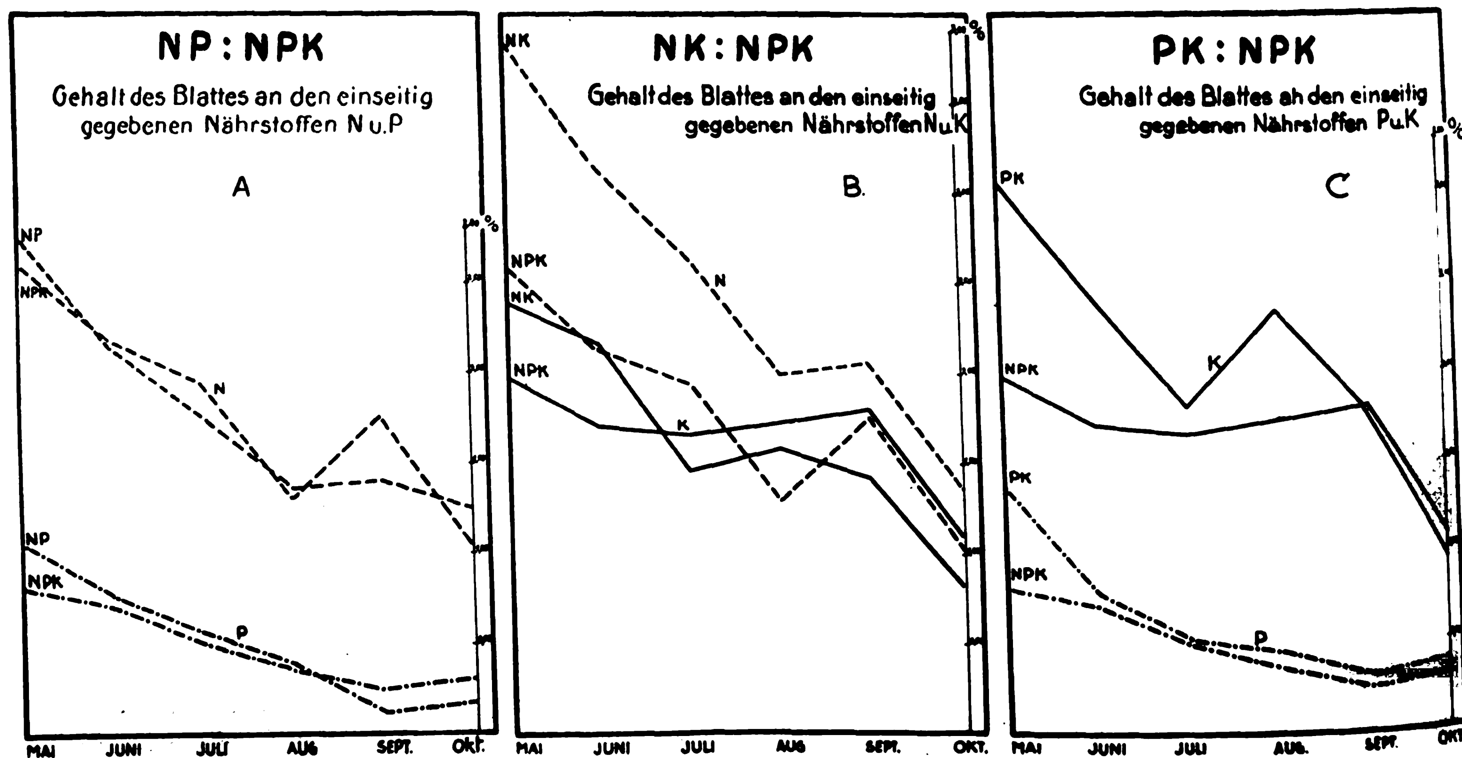


Abb. 9.

den berechtigt, die Blattdiagnose auch zur Prüfung von Fragen heranzuziehen, für welche die Antwort nicht von vornherein feststeht, um diese Antwort dann experimentell zu bestätigen. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um Fragen, welche die Wechselwirkungen der verschiedenen Nährstoffe auf ihre Aufnahme durch die Pflanze betreffen.

Zunächst wurde in diesem Zusammenhange untersucht, welchen Einfluß das Weglassen eines Nährstoffes aus der Volldüngung auf die Aufnahme der anderen einseitig gegebenen Nährstoffe hat. (Abb. 9.) Um diese Frage zu untersuchen, wurden das Blatt der Parzelle Volldüngung (NPK) und dasjenige der Stickstoffmangelparzelle (PK) auf ihren Gehalt an Phosphorsäure und Kali geprüft. Entsprechend wurden Blätter von der Phosphorsäuremangelparzelle (NK) hinsichtlich ihres Gehaltes an Stickstoff und Kali mit Blättern von der Volldüngungsparzelle NPK verglichen und Blätter von der Kalimangelparzelle NP hinsichtlich ihres Gehaltes an Stickstoff und Phosphorsäure mit Blättern von der Volldüngungsparzelle NPK. Die Ergebnisse sind zwar nicht ganz eindeutig, sie lassen aber doch im allgemeinen den Schluß zu, daß bei Mangel an einem Nährstoff die Aufnahme der beiden anderen Nährstoffe erhöht wird, allerdings mit einer Ausnahme, auf welche gleich zurückgekommen werden wird. So sehen wir in der Kurve 9, daß bei Stickstoffmangel sowohl der Kaligehalt wie der Phosphorsäuregehalt des Blattes durchgehend erhöht sind. Bei Mangel an Phosphorsäure wird ebenfalls auf der Mangelparzelle der Stickstoffgehalt des Blattes wesentlich erhöht, während der Kaligehalt zwar im Anfang der Entwicklung erhöht ist, dann aber herabgedrückt wird. Bei Kalimangel ist der Phosphorsäuregehalt im allgemeinen erhöht, während der Stickstoffgehalt des Blattes auf der Kalimangelparzelle niedriger ist. Diese letztere Ausnahme erklärt Lagatu dadurch, daß er der Phosphorsäure die Eigenschaft zuschreibt, gewissermaßen bremsend auf die Stickstoffaufnahme zu wirken. Wenn also bei Kalimangel die Phosphorsäureaufnahme erhöht ist, so wird dadurch zwangsläufig nach seiner Meinung die Stickstoffaufnahme herabgedrückt, so daß der Stickstoffgehalt des Blattes bei der Kalimangelparzelle niedriger sein muß wie auf der Volldüngungsparzelle.

Im Zusammenhang mit diesem Vergleich prüft Lagatu weiter, wie es sich bei den Mangelparzellen hinsichtlich des weggelassenen Nährstoffes im Vergleiche zu der Aufnahme dieses Nährstoffes auf den ungedüngten Parzellen verhält. Aus dem Nährstoffgehalt der untersuchten Blätter ergibt sich folgende Antwort: Stickstoff wird bei der Düngung PK und Kali bei der Düngung NP in wesentlich geringerem Maße aufgenommen als auf der ungedüngten Parzelle, während die Phosphorsäureaufnahme wenigstens im Durchschnitt der gesamten Entwicklungszeit herabgedrückt ist (Abb. 10.)

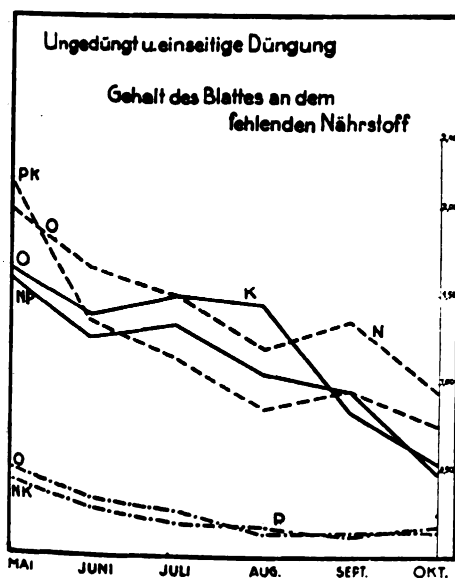


Abb. 10.

Diese beiden Folgerungen, zu welchen die Methode von Lagatu führt, stehen scheinbar im Widerspruch zu dem Gesetz vom Minimum, welches lehrt, daß die Aufnahme eines Nährstoffes nicht mehr erfolgen kann, wenn ein anderer Nährstoff ins Minimum geraten ist. Lagatu erklärt diesen Widerspruch mit der Fähigkeit der Pflanze, sich der einseitigen Ernährung anzupassen. Diese Anpassung äußert sich nach den Ergebnissen seiner Untersuchung darin, daß die Pflanze sich in einer solchen Richtung entwickelt, daß die einseitig gegebenen Nährstoffe in erhöhtem Maße aufgenommen werden, der fehlende Nährstoff dagegen weniger benötigt wird. Wenn z. B. Phosphorsäure oder Kali fehlen, die für die Traubenbildung notwendig sind, so wird die Rebe die Traubenbildung unterlassen und ihre Kräfte auf die Entwicklung der Blätter konzentrieren; wenn Stickstoff fehlt, der für die Traubenbildung nicht so wichtig ist wie für die Blattbildung, dann wird die Rebe Trauben liefern, aber die Entwicklung der Blätter und Zweige einschränken. Für diese Annahme ist natürlich die Bestätigung durch das Experiment erforderlich, und den Beweis für diese Auslegung sieht Lagatu durch den Einfluß der verschiedenen Düngungsarten auf die Entwicklung und den Ertrag der Rebe geliefert, der in Tab. 4 dargestellt ist.

Tabelle 4.
Einfluß verschiedener Düngungsarten auf Entwicklung und Ertrag der Rebe.

		Ertrag von 130 Stämmen kg	NPK = 100 %
NPK. . .	Blätter gesund	540	100
NK . . .		324	60
NP. . . .		320	59,8
PK . . .	Blätter vorzeitig abgestorben	500	92,6
O		440	81,5

Die gegenseitige Beeinflussung, welche die drei Hauptnährstoffe auf ihre Aufnahme durch die Rebe ausüben, ist nicht die einzige Wechselwirkung von Nährstoffen, welcher der Winzer Rechnung tragen muß. Wir hatten gesehen, daß das Blatt der ungedüngten Parzelle weniger reich an Kali war als das der Volldüngungsparzelle und der Parzelle NK. Bei der Düngung mit Rohphosphat sollte man nun erwarten, daß das Blatt von der Parzelle mit Rohphosphat einen Kaligehalt hätte, der zwischen dem der Volldüngungsparzelle und dem der Parzelle NK liegen würde; in Wirklichkeit hat es aber einen Kaligehalt, der sogar unter dem der ungedüngten Parzelle liegt. Das Rohphosphat hat also die Aufnahme der 90 kg Kali aus dem Kalisalpeter und schwefelsauren Kali vollkommen verhindert. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß das Rohphosphat eine Substanz enthält, welche der Kaliaufnahme feindlich ist, und zwar sind dies die darin enthaltenen 12,5% kohlensaurer Kalk. Dies bestätigt sich auch wieder durch den Düngungsversuch: Während die ungedüngte Parzelle immerhin 81,5% der Volldüngungsparzelle lieferte, ist auf der Parzelle mit Rohphosphat die Verschiebung des Nährstoffgleichgewichts von einer Verringerung der Ernte auf nur 65% begleitet gewesen. Man kann sich

danach erklären, warum das Auftreten von schwarzen Flecken, die ihre Ursache im Kalimangel haben, hauptsächlich auf Kalkböden beobachtet wird und warum auf Kalkböden andererseits oft noch außerordentlich hohe Kaligaben von Erfolg sind.

Lagatu fühlt sich auf Grund seiner Ergebnisse zu der Schlußfolgerung berechtigt, daß die chemische Zusammensetzung des Blattes tatsächlich die allgemeinen Ernährungsverhältnisse der Rebe zuverlässig und empfindlich wiedergibt. Indem er die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Blattes und der Ernährung des Weinstockes als richtig unterstellt, hat er weiterhin untersucht, wie sich der Einfluß verschiedener Faktoren, insbesondere der Witterung, auf die Zusammensetzung des Blattes äußert. Dabei zeigte sich eine große Veränderlichkeit der Zusammensetzung des Blattes unter dem Einfluß verschiedener Witterungsverhältnisse, und zwar betreffen die Veränderungen sowohl die Gesamtmengen der aufgenommenen Nährstoffe wie auch das gegenseitige Verhältnis derselben. So ist der Nährstoffgehalt des Blattes einer gedüngten Parzelle zwar gewöhnlich dem eines Blattes von der ungedüngten Parzelle überlegen; es gibt aber auch Ausnahmen, welche beweisen, daß bei ungünstiger Witterung auch eine gut gedüngte Parzelle unter Umständen nicht besser ernährt ist als eine gedüngte Parzelle. Die Düngung kann also die Ungunst der Witterung nicht vollständig ausgleichen.

Die Wirkung der Witterung auf die allgemeine Ernährung wird von Lagatu dargestellt durch das Verhältnis des Gesamtnährstoffgehalts im Blatte der Volldüngungsparzelle zu dem der ungedüngten Parzelle. Vergleicht man mit dieser Zahl das Verhältnis des Ertrages der Volldüngung zu demjenigen der ungedüngten Parzelle, so müßten nach Lagatu's Hypothese beide Zahlen übereinstimmen, unter der Voraussetzung. daß beide Parzellen unter vollkommen gleichen Bedingungen gestanden haben. Tab. 5 zeigt, daß diese Übereinstimmung der beiden Zahlen in der Tat ziemlich gut ist.

Tabelle 5.

	Verhältnis des Nährstoffgehalts im Blatte Volldüngung: Ungedüngt	Verhältnis der Erträge Volldüngung: Ungedüngt
1923	0,98	1,08
1924	1,45	1,42
1925	1,35	1,23
1926	1,18	nicht bestimmt
1927	1,11	0,84

Wenn die Übereinstimmung keine vollständige ist, so liegt dies daran, daß auch das Nährstoffverhältnis im Blatt von Jahr zu Jahr sehr verschieden ist: Wenn die Rebe wenig Nährstoffe aufnimmt, nimmt sie diese nämlich gewöhnlich auch in einem schlechten Verhältnisse auf. Als besonders wichtig für eine gute Ernte erweist sich bei der Betrachtung des Einflusses der Witterung das Verhältnis zwischen Stickstoff und Kali: in schlechten Jahren ist der Kaligehalt des Blattes dem Stickstoff unterlegen, in guten Jahren überlegen.

Wenn wir die Ergebnisse der Arbeiten von Lagatu zusammenfassend betrachten, so kommen wir zu folgenden Hauptgesichtspunkten, die sich daraus für die Düngung der Rebe ergeben:

1. Der Traubenertrag steht in Beziehung sowohl zu dem gesamten Nährstoffgehalt des Blattes wie auch zu dem gegenseitigen Verhältnis der Mengen dieser Nährstoffe während des Verlaufs der Wachstumsperiode.

2. Das Mengenverhältnis der Nährstoffe ist hauptsächlich von Einfluß auf den Traubenertrag, während die absolute Menge der aufgenommenen Nährstoffe mehr im Zusammenhang mit der allgemeinen Entwicklung des Rebstockes steht.

3. Fehlt einer der drei Nährstoffe in der Düngung, während die beiden anderen durch Düngung zugeführt werden, so wird die Aufnahme der letzteren erhöht, und zwar über das Maß hinaus, in dem dieselbe bei harmonischer, dem Bedarf der Rebe entsprechender Volldüngung erfolgt. Ein solches Übermaß ist stets von Schaden entweder für den Ertrag oder für die gesunde Entwicklung der Rebe.

4. Wird bei der Düngung der Rebe ein Nährstoff ausgelassen, so kann die Rebe auch den Gehalt des Bodens an diesem Nährstoff nur in geringerem Maße ausnutzen, als sie tun würde, wenn sie überhaupt nicht gedüngt wäre.

5. Das günstigste Nährstoffverhältnis für den Traubenertrag herrscht dann, wenn der Kaligehalt des Blattes während der ganzen Entwicklungszeit den Stickstoffgehalt überwiegt.

Mit diesen Folgerungen sind noch nicht alle Möglichkeiten erschöpft, welche die Methode von Lagatu bieten könnte, insbesondere ist der Einfluß der Düngung auf die Qualität des Weines noch nicht unter Zuhilfenahme der Blattdiagnose untersucht worden. In Frankreich verspricht man sich sehr viel von dieser Methode, wie daraus hervorgeht, daß man sie für wert hielt, in das Bulletin der französischen Akademie aufgenommen zu werden.

Eine Methode, welche es gestatten würde, den Nährstoffbedarf der Rebe genau zu erkennen, würde auch für unseren Weinbau von der größten wirtschaftlichen Bedeutung sein, da sie es ermöglichen würde, durch eine rationelle, intensive Anwendung der Kunstdünger die Ertragsfähigkeit der Weinberge erheblich zu steigern und die Rentabilität des Weinbaus dadurch zu verbessern. Ehe man weitergehende Hoffnungen an die eben besprochene Methode knüpft, wird es aber doch notwendig sein, daß dieselbe auch unter unseren Verhältnissen unter Anwendung möglichst wechselnder Bedingungen nachgeprüft wird, da natürlich die Bestätigung durch einen einzigen, unter bestimmten Bodenverhältnissen durchgeführten Versuch unmöglich genügen kann, um weittragende Schlüsse zu stützen, zu denen die Methode die Blattdiagnose nach Lagatu's Untersuchungen berechtigen soll. [A. 232.]

Literatur:

1. H. Lagatu, L'Absorption des principes fertilisants par la vigne aux différentes époques de sa végétation, Le Progrès Agricole et Viticole, No. 36, 3. Sept. 1922.

2. H. Lagatu u. L. Maume, Sur le contrôle chimique du mode d'alimentation de la vigne par les engrais, Communication de M. Lagatu au Congrès des engrais azotés de synthèse, Montpellier 1927.

3. H. Lagatu u. L. Maume, Contrôle chimique du mode d'alimentation de la vigne, Comptes rendus des séances de l'Academie d'Agriculture de France. 11. April u. 11. Mai 1927.

4. H. Lagatu u. L. Maume, Le diagnostic foliaire appliqué au contrôle de l'alimentation d'une vigne de coteau avec ou sans fumure, Comptes rendus des séances de l'Académie d'Agriculture de France, 13. Juni 1928.

Über Unterphosphorsäure.

Von Dr. FRIEDRICH VOGEL.
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 8. Januar 1929.)

Vor einiger Zeit machte Max Speter[1]) darauf aufmerksam, daß bei der Oxydation von rotem Phosphor mit Chlorkalk Unterphosphorsäure entsteht. Ich habe dieser Bemerkung hinzuzufügen, daß Unterphosphorsäure resp. ihr Salz sich stets neben Phosphat bei der alkalischen Oxydation von Phosphor bilden. Die Beobachtungen Speters, daß dabei eine neue Modifikation des Phosphors auftritt, resp. die Oxydation nur gegenüber einer Form im Phosphorgemisch wirksam wird, konnte ich nicht bestätigen. Auch gelber Phosphor gibt bei der Behandlung mit alkalischer Permanganatlösung nachweisbare, wenn auch geringe Mengen Unterphosphorsäure.

Dagegen ergibt roter Phophor mit alkalischen Oxydationsmitteln so reichliche Mengen Subphosphat, daß die Methode sich zur bequemen und schnellen Darstellung dieser sonst schwer zugänglichen Substanz eignet.

I. Versuch. 7,596 g roten Phosphors wurden mit 9 g Kaliumpermanganat und 8 g Natriumhydroxyd in 250 ccm Wasser geschüttelt. Das Gemisch wurde heiß, und seine Farbe ging bald in die des Manganates über. Dann wurde es noch einige Zeit erwärmt, bis die über den Manganoxyden stehende Flüssigkeit farblos erschien. Die vom überschüssigen Phosphor und den Manganoxyden abfiltrierte und mit der Waschflüssigkeit vereinigte Lösung wurde mit Essigsäure kräftig angesäuert und heiß mit Bariumchlorid versetzt, bis nach erneuertem Zusatz kein Niederschlag des in Essigsäure schwer löslichen $BaPo_3$ mehr erschien. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und bei 100° getrocknet. Er wog 3,841 g.

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 588/89.

Aus dem ersten Rückstande wurden die Manganoxyde mit verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure herausgelöst. Der zurückgebliebene Phosphor wog 5,529 g. Am verbrauchten Phosphor (2,067 g) gemessen, betrug die Ausbeute an Subphosphat also 26%.

Auffälligerweise erfolgte die Oxydation nur in stark alkalischer Lösung. Mit Natriumbicarbonat versetzte Kaliumpermanganatlösung reagierte mit rotem Phosphor nicht. Solche Lösungen konnten trotz stundenlangem Kochen durch roten Phosphor nicht wesentlich reduziert werden. Deshalb erwies sich auch sodaalkalische Permanganatlösung als zur Oxydation wenig geeignet.

II. Versuch. 5,132 g roter Phosphor wurden mit 9 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser und 100 ccm etwa 3%igen Wasserstoffsuperoxydes versetzt und geschüttelt, bis sich in einer abgenommenen Probe kein Wasserstoffsuperoxyd mehr nachweisen ließ. Dann wurde der überschüssige Phosphor abfiltriert, gewaschen und gewogen. Es waren 4,302 g. Verbraucht waren also 0,830 g Phosphor.

Im Filtrat wurde wie oben die Unterphosphorsäure als Bariumsalz bestimmt. Es ergaben sich 4,174 g $BaPO_3$, also 81% Ausbeute.

Auch ohne Zusatz von Alkali oxydiert wässeriges Wasserstoffsuperoxyd roten Phosphor zu Phosphor- und Unterphosphorsäure.

Versuche, mit alkalischen Permanganatlösungen Arsen zu oxydieren, ergaben, daß hierbei nur Arsensäure entsteht. [A. 19.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über die Bestimmung des Erweichungspunktes von Pechen und Asphalten.

Von Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. A. SPILKER, Duisburg-Meiderich.

(Eingeg. 4. Februar 1929.)

Nachdem A. Stock seine interessanten und Aufsehen erregenden Ausführungen über die Giftigkeit des Quecksilbers gemacht hat[1]), haben die Chemiker alle Arbeiten im Laboratorium, bei denen Quecksilber benutzt wird, und die Verwendung von Quecksilber in den Betrieben mit Aufmerksamkeit nachgeprüft und sich überall Rechenschaft zu geben versucht, ob das Quecksilber nicht zweckmäßig durch andere Stoffe zu ersetzen wäre. — Von diesem Gesichtspunkte aus hat H. Mallison[2]) auch gegen die bekannte Kraemer-Sarnow-Methode zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Pechen und Asphalten, bei der mit Quecksilber gearbeitet wird, Einwendungen erhoben und vorgeschlagen, diese Methode ganz fallen zu lassen und sie durch die „Ring- und Ball"-Methode zu ersetzen.

Es muß nun allerdings gesagt werden, daß trotz 25jähriger Anwendung der ersten Methode in den vielen einschlägigen Laboratorien kein Fall bekanntgeworden ist, in dem eine Schädigung durch Quecksilber auch nur vermutet werden konnte. Insbesondere ist in den Laboratorien der Gesellschaft für Teerverwertung, in denen täglich Hunderte solcher Bestimmungen gemacht werden, nie eine Erkrankung der vielen Laboranten und Arbeiter beobachtet worden, die ähnliche Symptome zeigte, wie sie Stock beschreibt. Nach der ganzen Art der Anwendung des Quecksilbers bei dieser Arbeit ist das auch kaum zu erwarten. Trotzdem wird der gewissenhafte Chemiker, gern dem Vorschlage Mallisons folgend, sich Rechenschaft darüber geben, ob auch hier nicht Quecksilber durch eine Änderung der Methode ausgeschaltet werden könnte.

Dabei geht aber m. E. Mallison viel zu weit, wenn er bei dieser Gelegenheit die ganze Methode gleich durch eine andere zu ersetzen vorschlägt, die, um mich nicht in Einzelheiten einzulassen, vor der Methode Kraemer-Sarnow keine Vorzüge voraus hat, dagegen den Nachteil mit sich bringt, daß alle bisherigen Zahlen mit der neuen nicht vergleichbar sind, da rechnungsmäßige Beziehungen beider Methoden nicht bestehen, was Mallison selbst festgestellt hat[3]).

Einen anderen Weg schlägt Heydecke[4]) vor, indem er unter Beibehaltung der Grundzüge der Methode Kraemer-Sarnow das Quecksilber durch Wasser ersetzt. Die Wahl von Wasser erscheint mir

[1]) Ztschr. angew. Chem. 41, 663 u. frühere [1928].
[2]) Ebenda 41, 839 [1928].
[3]) Teer u. Bitumen 1928, S. 602.
[4]) Ebenda 1928, S. 567.

unzweckmäßig, einmal, weil die in dem Artikel selbst bereits als störend beschriebene Länge der Wassersäule das Resultat erheblich zu beeinflussen vermag, vor allem aber deshalb, weil ein scharfer Durchbruch der Wassersäule durch das erweichende Pech gar nicht beobachtet werden kann. Der Wasserspiegel in dem Röhrchen sinkt oft langsam ab und ein scharfer Ablesezeitpunkt kann so nicht bestimmt werden. Außerdem dürfte das mitgeteilte Material kaum genügen, um die Vergleichbarkeit der neuen Methode mit der alten sicherzustellen.

Viel näher liegt es, das Quecksilber bei der angeführten Methode durch einen Metallkörper zu ersetzen, der natürlich seiner Form und seinem Gewicht nach genau bestimmt sein muß, damit bei einer Anwendung genau dieselben Zahlen gefunden werden, wie bei der Kraemer-Sarnowschen Methode durch Quecksilber. Als Material kam zunächst wegen seines hohen spezifischen Gewichts das Blei in Frage. Die Weichheit dieses Metalles, die leicht zur Deformation der Körper Veranlassung gegeben haben würde, daneben aber auch befürchten ließ, daß das Gewicht der Körper durch häufigen Gebrauch verändert werden könnte, war in bekannter Weise leicht durch einen Zusatz von Antimon zu beheben, der auch die Formgebung wesentlich erleichtert und vereinfacht. Gewählt wurde Letternmetall 80 : 20. Um die bisherigen Ausführungen der Methode Kraemer-Sarnow beizubehalten, wurde als einfachste Form des Fallkörpers ein gerader Stab gewählt. Sein unteres Ende ist, um für alle Fälle die gleiche Form sicherzustellen, als Halbkugel ausgebildet, das obere glatt abgeschnitten, um das Gewicht genau abstimmen zu können. Versuche mit verschieden starken Stäbchen dieser Art ergaben, daß ein Durchmesser von 5 mm zweckmäßig ist, da dieser in dem Glasröhrchen von 6 mm innerem Durchmesser eine Bewegung ohne Reibung gestattet, aber auch gegen Schrägliegen und Klemmen genügend sichert. Da ich, wie ich nochmals betone, den größten Wert darauf lege, daß die Resultate der abgeänderten Methode sich mit denen der alten durchaus decken, also ohne jede Umrechnung vergleichen lassen, wurde durch eine große Zahl von Versuchen das erforderliche Gewicht des Stäbchens zu 8,0 g festgestellt.

Kleine Abweichungen von dem Gewicht haben keinen erheblichen Einfluß auf die Bestimmung. Zum Beweis sei das Durchschnittsergebnis einer Versuchsreihe von je 14 Versuchen mit Bleistäbchen verschiedenen Gewichts angegeben:

Erweichungspunkte von Steinkohlenteerpech. Gefunden durch:

Quecksilber	Bleistäbchen im Gewicht von g					
	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3
°C 56,54	55,88	56,07	56,39	55,90	56,56	54,90

Jedenfalls sind danach Abweichungen im Gewicht von 0,05 g unwesentlich. Mit solchen Stäbchen wurde eine sehr große Anzahl von Versuchen durchgeführt, deren Ergebnisse ich hierunter kurz zusammenstelle, da die Einzelheiten nicht interessieren dürften.

Bemerkt sei noch, daß es vorkommt, daß die Stäbchen an dem erweichenden Pech haften bleiben und erst einige Sekunden nach dem Durchbrechen der Pechschicht auf den Boden des Becherglases fallen. In ähnlicher Weise kommt es bei der Methode Kraemer-Sarnow vor, daß sich das Quecksilber in das Pech völlig einhüllt und einige Sekunden schwebend am Rohrende hängenbleibt. Um jeden Irrtum auszuschließen, wurde deshalb der Zeitpunkt, in dem der Fallkörper den Boden des Becherglases berührt, als maßgebend betrachtet.

Aus einer großen Anzahl von Kontrollanalysen möge die Anführung der folgenden Durchschnittswerte genügen:

Reihe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Zahl der Versuche	20	20	20	10	10	10	10
Erweichungspunkte nach Kraemer-Sarnow . °C	68,59	67,37	47,57	61,70	62,90	65,25	71,00
Erweichungspunkte nach Kraemer-Spilker . °C	68,47	67,42	47,67	61,83	62,75	65,72	70,85

Reihe	VIII	IX	X	XI
Zahl der Versuche	12	12	12	12
Erweichungspunkte nach Kraemer-Sarnow . °C	46,40	57,55	87,80	36,40
Erweichungspunkte nach Kraemer-Spilker . °C	46,10	57,38	87,42	36,26

Man sieht schon aus dieser Zusammenstellung, daß die Unterschiede der beiden Methoden innerhalb der Fehlergrenzen liegen, mit denen die Methode Kraemer-Sarnow behaftet ist.

Schließlich sei noch eine Zusammenstellung weiterer Versuchsergebnisse gegeben mit folgenden Ziffern:

Reihe	XII	XIII	XIV	XV
Zahl der Versuche	25	7	13	7
Erweichungspunkte nach Kraemer-Sarnow . °C	65,98	82,26	44,42	36,2
Erweichungspunkte nach Kraemer-Spilker . °C	66,07	81,91	44,59	36,5
Größte beobachtete Abweichungen °C	+ 0,5 — 0,5	+ 0,7 — 0,1	+ 0,2 — 0,5	+ 0,3 — 0,7

Hieraus ist zu ersehen, daß auch die einzelnen Abweichungen — nicht nur die Mittelwerte — sich durchaus in zulässigen Grenzen halten. Für den Nachweis der Brauchbarkeit der Methode als solcher dürfte damit auch neues Material beigebracht sein; allerdings müssen willkürliche Änderungen der Methode seitens einzelner Kritiker, wie sie auch Mallison angeführt (l. c.), unterbleiben, da eben sonst der Charakter der Konventionsmethode, und das ist und bleibt die hier diskutierte, verloren geht.

Abschließend schlage ich daher den Kollegen unseres engeren Faches vor, die Konventionsmethode nach Kraemer-Sarnow in der Art abzuändern, daß statt der bisher verwandten 5 g Quecksilber ein glattes Stäbchen aus Blei-Antimon im Verhältnis 80 : 20 von 5 mm Durchmesser angewandt wird im Gewicht von 8,0 g, dessen unteres Ende halbkugelförmig abgedreht ist. Als maßgebend ist der Zeitpunkt zu betrachten, in dem das durch den Pechpropfen durchfallende Stäbchen den Boden des Becherglases berührt.

Ich schlage ferner vor, dieser abgeänderten Methode den Namen „Methode Kraemer-Spilker" zu geben. Zu diesem Vorschlage halte ich mich um so mehr berechtigt, als ich bereits an der Ausarbeitung der Methode Kraemer-Sarnow im Laboratorium der Aktien-Gesellschaft für Teeröl- und Erdöl-Industrie zu Erkner seinerzeit maßgebend beteiligt war.

[A. 20.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Verein für innere Medizin und Kinderheilkunde.

Berlin, 7. Januar 1929.

Prof. Dr. H. Bansi: *„Arbeitsstoffwechsel und Kreislauf bei endokrinen Krankheiten."*

Bei den Untersuchungen des Stoffwechsels sind heute noch zahlreiche Fragen in Diskussion, so besonders die der Fettsucht. So hat es Vortr. versucht, durch neue Untersuchungsmethoden und Verfahren den Betriebsstörungen bei den endokrinen Erkrankungen näherzukommen. Vortr. beschreibt zunächst die für die Feststellung des Sauerstoffverbrauchs angewandte Apparatur, die stets aus zwei Douglas-Säcken bestand, so daß ohne Betriebsstörung ein Sack ausgewechselt werden konnte. Für die Prüfung der Arbeitsleistung wurde im Gegensatz zu anderen Forschern das Treppensteigen benutzt, weil hier die meisten Menschen über ein natürliches Training verfügen. Die Versuchspersonen ruhten vor Beginn der Versuche meist eine halbe Stunde am Anfang der Treppe, stiegen diese dann hinauf und ruhten am Ende der Treppe auf einem Ruhesofa oft bis dreiviertel Stunden, wobei sie stets in die Säcke atmeten, und so konnte der Sauerstoffverbrauch genau studiert werden. Es konnte der Sauerstoffverbrauch pro m/kg Leistung festgestellt und der Nutzeffekt der Arbeit errechnet werden. Es ergab sich, daß bei Basedow der Sauerstoffverbrauch oft um 100, ja auch um 300% gesteigert ist. Zerlegt man die einzelnen Stadien des Sauerstoffverbrauchs in seine Phasen, so ergibt sich, daß bei Basedow alles gesteigert ist. Auch der Kreislauf ist im Gegensatz zu den Herzkranken hier gesteigert. Bei Basedow arbeitet alles in unökonomischer Weise. Das Gegenstück zu morbus basodowi bilden die Mixödem-Erkrankungen. Am undurchdringlichsten sind die Verhältnisse bei der Fettsucht. Hier ist der gesamte Sauerstoffverbrauch etwa wie bei dem normalen Menschen. Es ist möglich, daß die Fettsüchtigen alle Bewegungen zu langsam ausführen, also rationeller, ökonomischer arbeiten. Vielleicht gelingt es, von diesem Gesichtspunkt aus das Fettsuchtproblem zu lösen. Jedenfalls liefern die meßbaren Resultate der Stoffwechseluntersuchungen den Schlüssel zum Verständnis der endokrinen Erkrankungen. —

Prof. Dr. H. Zondek: *„Ergänzungen zu dem Vortrag von Dr. Bansi."*

Bei Basedow vollzieht sich die Muskelarbeit nur mangelhaft, der Milchsäuregehalt ist erhöht. Das Tyroxin spielt bei der Oxydation der Milchsäure die Rolle eines Katalysators. Es drängt sich die Frage auf, wozu braucht der Organismus aber die Hormone, da ja auch durch Fermente die Oxydation gesteigert wird. Es ist ja bisher auch nie gelungen, die Oxydationssteigerung durch die Schilddrüse im Reagensglas nachzuweisen. Sie ist an die Gegenwart vitaler Zellularoberflächen gebunden. Die Basedowkranken zeigen in der Ruhe dieselbe Sauerstoff-Dissoziationskurve wie Gesunde. Ganz anders ist es jedoch bei der Arbeit. Es besteht kein Zweifel, daß die Schilddrüse irgendetwas mit der Sauerstoffdissoziation des Blutes zu tun hat. Durch sie wird der Kreislauf angekurbelt und bei Basedow eine Lockerung des Blutsauerstoffs herbeigeführt und seine Übertragung an die Gewebe bewirkt. Bei Basedow geht schon während der Ruhe eine enorme Verbrennung vor sich, und so erklärt sich, warum man die Vorgänge nicht im Reagensglas beobachten kann. Eben weil das Tyroxin kein chemischer, sondern ein physikalischer Katalysator ist, der nur an bestimmten Grenzflächen wirkt. Das Schilddrüsenhormon dient zur Unterstützung des Kreislaufs, und eine Überkompensation führt zur Erkrankung. Daher tritt eine Besserung ein, wenn man die Schilddrüse operativ verkleinert, oder wenn man kleine Mengen Jod zuführt, wodurch Schilddrüsenhormon aus der Zirkulation gezogen wird. Deshalb konnte man auch den Versuch machen, die Zellen weniger hormonempfindlich zu machen, was durch die Anwendung von Narkoticis gelingt. Neuerdings hat Knoll ein Narkoticum herausgebracht, das hundertmal so stark hormonverdrängend wirkt als etwa Propylalkohol, nach dessen Anwendung sich die Patienten sehr wohl befinden. Die Rolle der Schilddrüse erschöpft sich nicht mit der Zelloxydation, aber es handelt sich immerhin um eine wichtige Teilfunktion. —

Dr. Dresel: *„Zum Basedow-Problem."*

Vortr. hat in erster Linie die Frage untersucht, wie es zur Oxydationssteigerung kommt und welche Organe daran beteiligt sind. Er hat seine Arbeitsversuche am Dynamometer durchgeführt und den Gehalt des Venenblutes an Milchsäure gemessen und ihn bei Basedowkranken um 100% gesteigert gefunden. Er hat versucht, die Oxydationssteigerung durch Tyroxin in vitro in Gegenwart von verschiedenstem Gewebe nach der Warburgschen Methode festzustellen; nur in Gegenwart von Leber, Hoden und Retina ließ sich eine schwache Steigerung der Oxydation beobachten. In vitro gefundene Werte standen aber in gar keinem Verhältnis zu denen in vivo. Es wurde dann Tyroxin an Ratten injiziert und der Gesamtstoffwechsel beobachtet, insbesondere Leber und Niere. Es ergab sich bei der Leber eine Steigerung nach 24 Stunden um 60%, nach 48 Stunden um 100% und nach 72 Stunden um 200%. Es oxydiert also zweifellos die Zelle nach der Injektion stärker, und insofern kann Vortr. den Ausführungen Zondeks nicht ganz beistimmen. Da die Leber an der Oxydation beteiligt ist, so müssen wohl erst Stoffe entstehen, die die Oxydation hervorrufen. Es wurde zunächst an Eiweiß-Abbauprodukte gedacht und daraufhin untersucht. Es fand sich auch tatsächlich nach der Injektion erheblich mehr Aminostickstoff, und es wurde daraufhin eine große Zahl von Eiweißabbauprodukten untersucht, ob sie die Oxydation steigern. Alle Versuche waren negativ, bis auf die mit Tyrosin, das noch in seiner Verdünnung von 1 : 30 000 eine Oxydationssteigerung um 30% hervorrief. Die Annahme ist wahrscheinlich, daß aus Tyrosin und Jod im Organismus Tyroxin gebildet wird, und so ist vielleicht auch der Einfluß kleiner Jodmengen bei Basedow zu verstehen. Es wurde dann die Frage geprüft, ob bei Basedow mehr Tyroxin im Blute vorhanden sei. Es konnte festgestellt werden, daß das Filtrat vom Blut mit Trichloressigsäure stets getrübt ist, aber wenn Tyroxin vorhanden ist, vollkommen klar ist. Bei der Trübung handelt es sich um Glykogen. Es konnte auch auf dem Sektionstisch festgestellt werden, daß die Leber bei Basedow glykogenfrei war. Der Glykogentest wurde dazu benutzt, Schilddrüsenpräparate zu standardisieren. 0,05 mg Tyroxin genügten, um die Leber einer Maus glykogenfrei zu machen. Dann wurde an Stelle von Tyroxin Basedowblut injiziert. ½ bis 1 ccm Basedowserum genügten, um die Leber der Maus glykogenfrei zu machen. Da die Methode es gestattet, 50 α Tyroxin nachzuweisen, so muß die im Basedowblut vorhandene Substanz hundertfach so wirksam sein als das Tyroxin. Es muß sich also im Blut von Basedowkranken eine tyroxinähnliche Substanz, die aber viel stärker wirksam ist, befinden.

Berliner Bezirksverein Deutscher Ingenieure.

Berlin, den 9. Januar 1929.

Vorsitzender: F. Dopp.

Dr. H. Wolff, Berlin: *„Neuere Fortschritte zum Schutz von Ingenieurerzeugnissen durch Anstriche."*

Die Anstrichstoffe sollen zwei Aufgaben erzielen: sie sollen die damit angestrichenen Gegenstände vor äußeren Angriffen, insbesondere vor der Witterung schützen, und sie sollen den Gegenständen ein besonderes Aussehen verleihen, sei es zum Zeichen der Kennzeichnung, wie z. B. bei Signalmasten und dergleichen, sei es aus ästhetischen Gründen. Je nachdem, welcher der Zwecke überwiegt, wird man den Anstrich wählen müssen. Bei den flüchtigen Lacken verdunstet das Lösungsmittel, so daß der gelöste Stoff oder das Stoffgemisch, das man als Lackkörper bezeichnet, in zusammenhängender und an der Oberfläche haftender Schicht am Anstrichkörper zurückbleibt; hierzu gehören Schellack, Kolophoniumpräparate, Celluloselacke. Von allgemeinerer Bedeutung sind aber heute Ölfirnisse und Öllacke und die damit hergestellten Farben, insbesondere für den Zweck der Rostschutzanstriche. Man verwendet hierzu meist Leinöl mit Bleiweiß, Zinkweiß und dergleichen. Das innige Mischen erfolgt auf Walzenstühlen oder in Strichmühlen. Wie sich ein und derselbe Anstrich auf dem gleichen Untergrund je nach den verschiedenen Witterungsbeanspruchungen ganz verschieden verhalten kann, zeigt Vortr. an dem Aussehen eines Benzintankhäuschens an der Spree, das von einer Seite ein ganz unversehrtes Aussehen des Anstriches zeigt, während auf der anderen Seite des Häuschens, die dem Winde ausgesetzt ist, der Anstrichstoff nicht so lange hält. Die Anstriche zeigen alle Eigenschaften kolloider Gemische. Der Leinölfilm kann wieder flüssig werden, er nimmt Flüssigkeit auf und kann zu einer Art Wasserspeicher werden. Eine wichtige Auf-

gabe der Anstriche ist es, gerade Wasser vom angestrichenen Körper fern zu halten, besonders wenn es sich um Rostschutzfarben handelt. Beim Rosten haben wir es mit einem elektrolytischen Vorgang zu tun. An Hand von Lichtbildern zeigt Vortr. den komplizierten Aufbau der Bleiweiß- und Zinkweißanstriche. Beim Bleiweiß liegt unter einer dünnen Ölschicht eine Schicht mit einer Anhäufung der Farbteilchen. Es folgt eine Zone, in welcher das Bleiweiß nicht mehr so eng aneinander gelagert ist, darunter eine dichte Anhäufung des Pigments. Beim Zinkweiß haben wir auch eine dichte Grundschicht, eine weniger dichte Mittelschicht, die Oberschicht zeigt aber nicht diese deutliche Anhäufung der Pigmente wie beim Bleiweiß. Früher hat man bei den Anstrichfarben nur die chemischen Eigenschaften im Auge gehabt und hat angenommen, daß durch die basischen Pigmente die Öle zerlegt werden und die Fettsäuren sich mit den basischen Bestandteilen zu Seifen verbinden. Heute weiß man, daß freie Fettsäuren schon beim Trocknen des Öles abgespalten werden, diese werden durch die basischen Körper abgefangen. Die kolloidale Struktur der Seifen wird bei dem Verhalten der Anstriche eine Rolle spielen. Vortr. erörtert dann den Einfluß der physikalischen Struktur der Anstrichfarben und den Einfluß der Teilchengröße. Nicht immer ist die Feinheit der Teilchengröße für die gute Schutzwirkung maßgebend. Aluminiumpulver und Eisenglimmer haben trotz verhältnismäßig hoher Teilchengröße eine gute Schutzwirkung. Einen besonderen Wert legt man darauf, durch Abänderung des Bindemittels die Schutzwirkung zu erhöhen und eine Beschleunigung des Anstrichverfahrens zu erzielen. Die Wasserfestigkeit der Anstriche ist noch durch Verwendung von chinesischem Holzöl zu steigern. Alle Anstriche zeigen infolge der kolloidalen Struktur die Eigenschaft des leichten Springens. Man hat nach verschiedenen Methoden der Abkürzung der Trockenzeit gesucht. Vortr. verweist auf das Verfahren von Scheiber, Leipzig, der mit der Beschleunigung der chemischen Reaktion beim Trocknen arbeitet, aber es versucht, die Schädigungen durch die dabei auftretende Steigerung der Abbauprodukte nach dem Trocknen zu verhindern, indem er den Anstrich mit Stoffen behandelt, die als „Antioxygene" bezeichnet werden, die gewissermaßen die Sikkative entfernen, ihre Wirkung nach dem Trocknen hemmen. Man kann die Trocknung durch Zusatz von Holzöl verkürzen. Es ist bei bestimmten Anstrichstoffen möglich, eine Verkürzung der Trocknung zu erreichen, indem man von dem alten Prinzip, den nächsten Anstrich erst nach vollkommenem Trocknen des vorhergehenden aufzutragen, abgeht. Noch wesentlicher als die Verkürzung der Anstrichzeit ist die Lackierungsbeschleunigung. Vortr. erörtert den Vorgang der Metallackierung, die in drei Stufen vor sich geht; das Metall bekommt erst einen dünnen Anstrich mit einer geeigneten Ölfarbe, darüber kommt ein sogenannter Spachtelanstrich, auf diesen kommen die Farbanstriche, als oberster ein sogenannter Schleiflack und darüber wird dann der Überzugslack aufgetragen. Eine andere Methode der Lackierung kürzt das Verfahren dadurch ab, daß zunächst ein Bleiweißanstrich erfolgt, dann Spachtelanstriche und darüber Emaille. Ganz ähnlich geht man beim Holz vor. Die alte Kutschenlackierung, die etwa eine Zeitdauer von drei Wochen erforderte, ist heute im Zeitalter des Automobiles verlassen. Man kürzt die Trockenzeit ab, indem man die Anstriche in geheizten Trockenräumen vornimmt. Diese Verfahren genügen aber noch nicht den Ansprüchen der Serienfabrikation, und man ging von den ölhaltigen Anstrichstoffen zu den flüchtige Stoffe enthaltenden Anstrichen über, besonders zu den Nitrocelluloselacken, die sehr rasch verdunsten. Für diese Lacke benutzt man fast ausschließlich Spritzapparate. Heute ist man mit Erfolg bemüht, Schleifapparate zu konstruieren, um das Schleifen, das den Zeitgewinn der Spritzlacke wieder aufhebt, rascher vollziehen zu können. Bei Lackierung kleinerer Gegenstände wird gespritzt oder getaucht. Die mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit der Nitrocelluloseanstriche ist sehr gut. Der wunde Punkt ist die geringe Haftfestigkeit auf dem Untergrund, die aber vielfach nicht vom Lack, sondern vom Untergrund abhängt. Die Lederlackierung arbeitet heute schon vollständig mit Nitrocelluloselacken. Vortr. geht dann zum Schluß auf die Prüfverfahren der Anstriche ein und betont, daß man sich bei der Prüfung möglichst den Verhältnissen der Praxis nähern muß. Man darf einen Anstrich auf keinem andern Material prüfen, als er in der Praxis verwendet wird.

Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften.

Berlin, 9. Januar 1929.

Vorsitzender: Exzellenz von Harnack.

Dr. Fischer, Kopenhagen: *„Die Krebszelle."*

Bisher bildete den Zentralpunkt der Forschung die Krebsgeschwulst. Man suchte sie mit Hilfe der mikroskopischen Technik näher zu erfassen. Die bakteriologische Ära hat hier ihre Spuren hinterlassen und zum Teil verzögernd gewirkt, denn dreißig Jahre lang hat man Krebsgewebe in allen möglichen Formen überimpft und nach dem angeblichen Erreger gesucht, und dies hat zum Teil verhindert, daß man die Fragen nach der Entstehung und dem Wachstum des Krebses physiologisch geprüft und durchgearbeitet hat. Erst die technische Züchtung von Krebszellen und die Arbeiten Otto Warburgs über den respiratorischen Stoffwechsel haben dazu geführt, qualitative Begriffe quantitativ zu erfassen. Wir können heute Krebszellen wie normale Zellen ganz wie Bakterien in Kulturen züchten und ihre Biologie studieren. Verschiedene Gewebezellen können außerhalb des Organismus wachsend erhalten werden. Vortr. besitzt Stämme, die bereits siebzehn Jahre alt sind, und so läßt sich das Wachstum und der Stoffwechsel genau studieren. Vor sechs Jahren gelang es Vortr., permanente Stämme von einem Hühnersarkom zu züchten. Gerade das Hühnersarkom hatte die Forschung bei den Pathologen in Mißkredit gebracht, denn auch das Filtrat war imstande, bei Hühnern das Sarkom hervorzurufen, und bestärkte so in der Annahme, daß es sich hierbei doch um einen Erreger handeln müsse. Vortr. gelang der Nachweis, daß es sich hier um ein Gemisch von zwei Zellenarten handle, einmal Bindegewebszellen und das andere Mal Zellen von amöboidem Charakter. Nur die letzteren sind bösartig und ließen sich viele Jahre züchten, ohne ihre Fähigkeiten zu verlieren. Es kann also die Eigenschaft nur an der Zelle haften. Diese Zellen bewahren eben, solange sie leben, ihre Eigenschaft, die Krebsgeschwulst zu erzeugen, wenn sie auf gesunde Tiere überimpft werden. Vor zwei Jahren gelang es in Dahlem, Mäusekrebs zu züchten in einem Nährsubstrat aus Ratten- und Hühnereiweiß, dem Embryonalextrakt von Hühnern zugesetzt war. Die Zellen lebten also von Zellenprotoplasmen aus Tieren, auf die sie sich nicht übertragen ließen, und gaben bei der Überimpfung auf Mäuse in 100% der Fälle Geschwülste. Man kann also beim Krebs nicht von einem Erreger sprechen, sondern muß die Krebszellen selbst als den Erreger der Krebskrankheit ansehen. Daß wir nicht wissen, wie die Umwandlung aus der normalen Zelle vor sich geht, muß unserer Unkenntnis über das Wachstumsphänomen überhaupt zugeschrieben werden. Es entsteht nun die Frage, warum die Krebszelle gleichsam schrankenlos wächst. Das Wachstum ist von der Konzentration der Nährstoffe abhängig, und das Wachstum der Krebszelle geht in einem Medium vor sich, das für die normale Zelle ungeeignet ist. Dazu kommt noch die Eigenschaft der bösartigen Zellen, das Plasma der normalen zu autolysieren und ihre Fähigkeit zur Glykolyse. Alle diese Tatsachen sind imstande, das überwuchernde Wachstum der Krebszellen zu erklären. Vortr. führt dann einen Film vor. Während der erste Teil des Films sich mit den Vorgängen in der normalen Zelle beschäftigte, zeigte der zweite Teil die bösartigen Zellen. Besonders interessant war in dem letzten Teil die Vorführung eines Hühnersarkoms, das, weiter gezüchtet, bei der Überimpfung stets bösartige Geschwülste hervorrief.

Akademie der Wissenschaften in Wien.

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 10. Januar 1929.

Das wirkliche Mitglied Prof. Dr. E. Späth legt drei Abhandlungen aus dem Chemischen Institute der Universität Innsbruck vor: 1. Ernst Philippi und Eberhard Galter: *„Die Einwirkung von Ammoniak auf die Ester ungesättigter Säuren."* — 2. Ernst Philippi: *„Präparative Notizen zur Darstellung einiger aliphatischer ungesättigter Säuren und Ester."* — 3. Franz Hernler: *„Die drei isomeren Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazole-1,2,4 und einige ihrer Salze."*

Das korresp. Mitglied Prof. Dr. Karl Linsbauer übersendet einen vorläufigen Bericht über eine im pflanzenphysiologischen Institute der Universität Graz im Gange befindliche

Untersuchung des Doz. Dr. Egon Bersa: *„Zur Kultur- und Ernährungsphysiologie der Gattung Pilobolus."*

Das korresp. Mitglied Prof. Dr. Stefan Meyer übersendet eine vorläufige Mitteilung, betitelt: *„Mitteilungen des Instituts für Radiumforschung, Nr. 228 b."* — Karl Przibram: *„Verfärbung durch Radiumstrahlen und Rekristallisation des Steinsalzes."*

Die Versuche führten zur Feststellung neuer Tatsachen, die in folgenden Sätzen zusammengefaßt werden können: 1. Vor 2 Jahren partiell schwach gepreßte Stücke zeigen, neuerlich bestrahlt, noch immer an den gepreßten Stellen stärkere Gelbfärbung. — 2. Vor 2 Jahren stark gepreßte Stücke zeigen, neuerlich bestrahlt, Gelbfärbung wie ungepreßte Stücke; dagegen werden frisch gepreßte Stücke bald schwarz bzw. im Lichte blau. — 3. Frisch gepreßte Stücke, lange einer intensiven Radiumbestrahlung unterworfen, werden erst schwarz, nach 1—2 Monaten zeigen aber gewisse Stücke gelbliche Stellen, die sich täglich mehr ausdehnen, bis das ganze Stück, ausgenommen der Rand, gelb gefärbt ist. — 4. Bei Unterbrechung der Radiumbestrahlung schreitet die einmal eingeleitete Hofbildung fort. — 5. Vor 2 Jahren mittelstark gepreßte Stücke, die damals durch Bestrahlung und Belichtung blau gefärbt und dann im Dunkeln aufbewahrt wurden, sind noch heute blaugefärbt. — 6. Die unter 5 erwähnten blauen Stücke verfärben sich, neuerlich bestrahlt, nur wenig. — 7. Alte gepreßte Stücke sind an Bruchflächen spiegelnd glatt, frisch gepreßte weisen feinkörnige bis faserige oder schuppige Struktur auf. — Es scheint, daß gepreßte Steinsalze Rekristallisation zeigen, die um so rascher eintritt, je stärker die Pressung war; die Fähigkeit der Blauverfärbung verschwindet, sobald die Rekristallisation erfolgt ist. Letztere wird durch Radiumbestrahlung wesentlich beschleunigt. Die raschere Rekristallisation stärker gepreßter Stücke stimmt überein mit der bei Metallen beobachteten Abnahme der Rekristallisationstemperatur bei zunehmendem Verformungsgrad. *S.*

Deutscher Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums.

Berlin, 17. Januar 1929.

Vorsitzender: Patentanwalt Dr. Mintz, Berlin.

Rechtsanwalt Dr. Carl Becher, Berlin: *„Die wettbewerbsrechtlichen Bestimmungen des Unionsvertrages."*

Vor fünf Jahren hat Prof. Osterrieth einen Vortrag über die Ergebnisse der Wirtschaftskonferenz in Genf auch in bezug auf den unlauteren Wettbewerb gehalten. Genf war bekanntlich die Vorbereitung für Haag, und so hat Osterrieths letzte Schrift das Rüstzeug für dieses Gebiet geliefert. Bis Haag spielte das Wettbewerbsrecht im Unionsvertrage kaum eine Rolle, erst in Brüssel wurde der Artikel eingefügt, wonach die Ausländer in Sachen des unlauteren Wettbewerbs den gleichen Schutz genießen sollten wie Inländer. Im Jahre 1911 wurde dann in Washington diese Bestimmung im Artikel 2 aufgenommen und hier ausgesprochen, daß die Verbandsstaaten einen wirksamen Schutz gegen unlauteren Wettbewerb gewähren sollten. Das bedeutete durchaus nicht, daß die Staaten eine Sondergesetzgebung durchführen müßten. So hat Frankreich diesen Schutz auf Grund des § 13, 82 des Code civil durchgeführt, andere Staaten haben Sondergesetze erlassen. Durch den Haager Beschluß von 1925 wurden die Bestimmungen über den unlauteren Wettbewerb zum internationalen materiellen Recht. Zweifellos kann man Osterrieth zustimmen, wenn er sagt, daß die Generalklausel des Unionsvertrages inhaltloser ist als der § 1 des deutschen Wettbewerbsgesetzes. Ganz anders dagegen ist es mit den Sonderbestimmungen. Bei der hier betonten Verwechselung der Ware zeigt sich deutlich der Einfluß der Unterschiebungsklage des englischen und amerikanischen Rechts. Wir haben in unserem Wettbewerbsgesetz nichts Ähnliches. Dies ist wohl dadurch bedingt, daß beim Zustandekommen des deutschen Wettbewerbsgesetzes das Warenzeichengesetz bereits vorhanden war, dessen § 16 die Verwechselungsgefahr ausschließt. Leider hat aber die Rechtsprechung durch das Reichsgericht diese Scheidewand restlos niedergerissen. Auch in einem jüngst erschienenen Aufsatz hat Harms an Hand der Sonnengold-Entscheidung klargelegt, daß durch die Rechtsprechung des Reichsgerichts auf Grund des Unionsvertrages § 16, 3 obsolet geworden ist. Der Unterschied zwischen Wettbewerbsrecht und Warenzeichenrecht ist der, daß das Wettbewerbsrecht die vorhandene Verkehrsgeltung zur Voraussetzung hat, während das Warenzeichenrecht im scharfen Gegensatz hierzu die Anwartschaft auf Verkehrsgeltung sichert. Es ist eine Frage, ob es einen Sinn hat, für eine Ware, die bereits Verkehrsgeltung erhalten hat, ein Warenzeichen eintragen zu lassen. Sie ist zu bejahen, denn wer eine Klage auf das Wettbewerbsrecht stützt, der muß erst die Verkehrsgeltung beweisen; wer auf Grund des Warenzeichenrechts klagt, braucht nur sich auf die Zeichenrolle zu berufen. Auch bei dem jüngst an gleicher Stelle gehaltenen Vortrag von Prof. Wassermann waren sich ja alle Diskussionsredner darüber einig, daß die Gerichte strengere Anforderungen an die Beweisführung, ob Verkehrsgeltung vorhanden sei, stellen müßten. Dazu kommt, daß das Warenzeichen für das Reichsgebiet gilt, die Verkehrsgeltung dagegen kann örtlich beschränkt sein. Wenn das Warenzeichenrecht einen Ausschnitt des Wettbewerbs darstellt, dann darf das Warenzeichenrecht auch nicht mißbraucht werden, um unlauteren Wettbewerb zu treiben. Das gilt also erstens für den Zeichenraub und zweitens für die Fälle, wo jemand aus dem Hinterhalt sich ein Gegenzeichen eintragen läßt, um dann die unliebsamen Konkurrenten aus dem Felde zu schlagen. Man kann also auch durch Ausübung eines formalen Rechts unlauteren Wettbewerb treiben. Dieser Satz gilt auch für das Namensrecht. Man darf unter Umständen auch den eigenen Namen nicht gebrauchen, um Verwechselungen herbeizuführen, und damit ist auch der Schlüssel gegeben für die Grenzen des Rechts am eigenen Namen. Wenn der Name zur Marke geworden ist, hört das Recht auf den Namen auf, und dementsprechend hätten die Fälle Arnheim, Malzmann und Stollwerck entschieden werden müssen. Das Reichsgericht hat anders entschieden, es hat seine Entscheidung abhängig gemacht davon, ob der Namensträger eine G. m. b. H., eine Aktiengesellschaft oder Einzelfirma ist. Hierfür fehlt dem Vortragenden jedes Verständnis. Vortr. belegt dies mit einem Beispiel seiner eigenen Praxis. Was nun den zweiten Sonderfall des § 10 des Unionsvertrages betrifft, so ist hier der Fortschritt in der Tatsache zu erblicken, daß auch die Gefährdung des Rufes einer Ware dadurch ausgeschlossen ist. Was die Rechtsfolgen des Unionsvertrages anbelangt, so ist ausdrücklich festgelegt, daß der Schutz wirksam sein muß. Im übrigen ist den Ländern völlige Freiheit zu lassen. Nur in einem einzigen Punkt ist eine besondere Regelung getroffen, nämlich die, daß, wenn es in einem Lande gestattet sei, daß die Klage durch einen Verband geführt wird, dann soll dieses Recht auch dem Kläger in den Verbandsstaaten zustehen. In der schon erwähnten Schrift Prof. Osterrieths gibt dieser an, daß man ursprünglich in Genf gewünscht habe, daß selbst die diplomatische Vertretung das Recht haben sollte, hier als Kläger aufzutreten. In Haag ist man vernünftiger gewesen, denn man habe eingesehen, daß häufig auch bei Klagen dieser Art der Kläger Unrecht bekommen könne, und daß man so die diplomatischen Vertretungen leicht Unannehmlichkeiten aussetze. Deshalb hat man sich dann in Haag auf die Verbände bzw. deren Syndici beschränkt. Da nun durch den Unionsvertrag die Ausländer den gleichen Schutz genießen wie die Inländer, so wäre es falsch, die Bestimmungen des Unionsvertrages etwa nur auf die Ausländer anzuwenden, sondern es müßte eigentlich auch der Inländer Klageansprüche auf den Unionsvertrag stützen können. De lege ferenda wird dies sehr zu begrüßen sein, und tatsächlich hat auch Italien de lege lata die Schlußfolgerungen hieraus gezogen. —

Deutsche keramische Gesellschaft, Märkische Bezirksgruppe.

Berlin, den 22. Januar 1929.

Vorsitzender: Dr. H. Harkort, Velten.

Dr. H. Möhl, Berlin: *„Die mikroskopische Untersuchung von Rohmaterialien in der Keramik."*

Nachdem man erkannt hatte, daß Rohmaterialien mit möglichst gleichmäßigem Korn die besten Eigenschaften für die Verarbeitung in der Keramik aufweisen, nachdem man die Verfilzung von Quarz und Tonsubstanz für das Verhalten des Quarzes bei der weiteren Verarbeitung erkannt hatte, ergab sich die Notwendigkeit der gesteigerten Anwendung des Mikroskops. Aus den Untersuchungen hat sich eine Reihe von Anhaltspunkten für die Eignung der Rohstoffe ergeben. Für

die weitere Verarbeitung der Rohstoffe in der Keramik ist es wesentlich, ob man es mit amorphen, isotropen oder anisotropen kristallinen Materialien zu tun hat. Man muß zunächst unterscheiden lernen, was ist Quarz, Feldspat und Tonsubstanz. Diese Unterscheidung erfolgt durch die verschiedenen Brechungsindices der Substanzen, in die man das zu untersuchende Material einbettet. Auf einem Tausendmaschensieb geht alles durch, was eine Korngröße unter 50 μ besitzt, auf dem 4900-Maschensieb alles, was unter 10 μ ist. Unter dem Mikroskop läßt sich der Bereich zwischen 1 μ und 80 bis 90 μ sehen. Die Brownsche Bewegung ist bei etwa 3 μ sichtbar. Vortr. verweist weiter auf die physikalisch-technischen Untersuchungen von Kaolinen von Johannes Stark, der auf die Verwitterung der Feldspate besonders hinwies. Solange die Tonsubstanz dünn ist, bleibt sie an der Feldspatschicht haften und reißt sich erst von dieser los, sobald sie eine gewisse Dicke erreicht hat. Die Tonsubstanz hat in allen Materialien die gleiche Korngestalt, nur die Größe und Dichte ist verschieden. Der beim Polieren auftretende Glanz wird von den Sekundärteilchen abgegeben. Die kristallinen blättchenhaften Primärteilchen sind von den amorphen Sekundärteilchen zu unterscheiden. Als dritte Type haben wir noch die dispersen Kolloidteilchen. Aus der Kornverteilung im sichtbaren Gebiet kann man auf eine analog verlaufende Verteilung im mikroskopischen Gebiet schließen. Die Starksche Annahme des Aufbaues der Kaoline aus Ton und einer Füllmasse von Quarz und Feldspat stimmt bei den Sekundärteilchen, ebenso die Annahme, daß die Plastizität und die anderen Eigenschaften sich je nach den Haftkräften innerhalb der Tonsubstanzkörner ändern. Bei der Vorbereitung der Proben für die mikroskopische Untersuchung besteht das einfachste Verfahren darin, daß man das Material mit Hilfe von Deckgläschen und Objektträgern in eine Brechungsflüssigkeit einbettet; als solche kommen hauptsächlich Chinolin und Rüböl in Betracht. Aus dem mikroskopischen Bild kann man schon Anhaltspunkte für das Verhalten der Tone finden, so für die Aufnahmefähigkeit von magernden Substanzen, für die Glasurrißsicherheit, die Brennschwindung, die Plastizität. Nicht nur über die Tonsubstanz, auch über den Quarz ist schon eine Reihe von mikroskopischen Arbeiten durchgeführt worden. Vortr. verweist insbesondere auf die Untersuchungen, die im Bureau of Standards durchgeführt wurden, und auf die besondere Rolle der Felsquarzite von deutlich kristallinem Gefüge für die Silicaindustrie. Durch besonders günstige Eigenschaften für die Silicaindustrie ist der Quarz aus der Braunkohlenformation des Tertiärs ausgezeichnet. Nach dem durch das Mikroskop festgestellten Gefüge hat man schon Fingerzeige, wohin man sich zu wenden hat, wenn man Tone mit kristalliner Ausbildung braucht. Zum Schluß verweist Vortr. noch auf das verschiedene Verhalten der Substanzen beim Trocknen nach Befeuchten mit Leitungswasser, destilliertem Wasser und Alkohol. Am besten geht man nach den Erfahrungen des Vortragenden von Alkohol aus. Bei den sekundären Teilchen haben wir zu unterscheiden die Art, die sich durch gute Bindekraft und starke Plastizität auszeichnet, und die kristalline Ausbildung, die geringere Bindekraft, geringe Schwindung und gute Feuerfestigkeit besitzt. Die kleinste Schwindung zeigen die Westerwälder Kaoline mit dispersem lockerem Material, das sich besonders für Preßartikel eignet. Die kristalline Ausbildung ist für die Schwindung von Vorteil, das Material paßt sich sehr gut den Formen an. Die Gießfähigkeit bei den Tonen und Kaolinen ist durch die humosen Teilchen bedingt. Vortr. verweist dann noch auf die Schlemmanalyse und die Sedimentationsanalyse und erwähnt besonders den Apparat von Lorenz, Tharandt, der nach dem von Wigner ausgearbeiteten Prinzip arbeitet und in der Praxis gute Dienste leistet. Der Arbeitsweise liegt das Stokessche Gesetz zugrunde.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Deutsche Keramische Gesellschaft E. V.

Märkische Bezirksgruppe.

Einladung zu dem am Donnerstag, den 14. März 1929, nachmittags 5½ Uhr, in der Aula der Preußischen Geologischen Landesanstalt, Berlin N 4, Invalidenstr. 44, stattfindenden Vortrag des Herrn Dipl.-Ing. Helm, Berlin, über: *„Untersuchungen des Arbeitsverfahrens im Gießereibetriebe feinkeramischer Fabriken.“* Zur Deckung der Unkosten wird ein Beitrag von 0,50 RM. für Mitglieder, 0,75 RM. für Nichtmitglieder erhoben. Mitgliedskarte als Ausweis nicht vergessen! Nach dem Vortrag geselliges Beisammensein im Restaurant Schünemann, Luisenstraße 46.

Bund angestellter Akademiker technisch-naturwissenschaftlicher Berufe E. V.

10. Sprechertagung, Sonnabend, den 9. März 1929, Berlin (Reichswirtschaftsrat), anläßlich der 10jährigen Wiederkehr des Gründungstages des Bundes.

Aus den Referaten und Vorträgen:

Dr. G. Baum, Berlin: *„Der Akademiker in der Entwicklung des Arbeitsrechts der letzten 10 Jahre.“*

Dr. Werner, Mainz-Mombach: *„Das moderne Syndikat im Lichte der beiden Schmalenbach-Gutachten.“*

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Donnerstags, für „Chem. Fabrik“ Montags.)

Chemiker Dipl.-Ing. R. Marzahn, Dresden-Blasewitz, Mitarbeiter der „Gummizeitung“ und „Pharmazeutischen Zentralhalle“, feierte am 6. März seinen 80. Geburtstag.

Von der Bayerischen Akademie der Wissenschaften wurden gewählt: zum ordentlichen Mitglied der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung Dr. W. Manchot, o. Prof. für organische Chemie an der Universität München; zu korrespondierenden Mitgliedern der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung: Dr. O. Dimroth, o. Prof. für Chemie an der Universität Würzburg, Dr. G. Barger, Prof. für medizinische Chemie an der Universität Edinburgh, Dr. O. Hammarsten, Prof. für physiologische Chemie an der Universität Upsala.

Dr. A. Bühl, Assistent am Physikalischen Institut der Universität Freiburg, Br., habilitierte sich für Physik daselbst.

Dr. phil. Th. Barth, Assistent am Institut für Mineralogie und Petrographie, Leipzig, ist die Lehrberechtigung für Mineralogie und Petrographie in der philosophischen Fakultät daselbst erteilt worden.

Gestorben sind: Dr. W. Graf, Chemisches Laboratorium, Bad Nauheim, am 7. November 1928. — L. Gutersohn, Chemiker, Berlin. — Fabrikbesitzer J. D. Hoyermann, Mitinhaber der Chemischen und Farbwarenfabriken Dr. Hoyermann, Diedrich & Co., Nürnberg, im Alter von 73 Jahren vor kurzem. — Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c. W. Küster, Vorstand des Laboratoriums für organische und pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, am 5. März, im Alter von 66 Jahren.

NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Lehrbuch der praktischen Physik. Von F. Kohlrausch. 15. stark vermehrte Auflage, neu bearbeitet von W. Bothe, E. Brodhun, E. Giebe, L. Holborn, K. Scheel und O. Schönrock. B. G. Teubner, Leipzig-Berlin 1927.

Das Lehrbuch von Kohlrausch gehört zum eisernen Bestande jeder noch so bescheidenen Sammlung physikalischer Bücher in deutscher Sprache. Es gibt in unserem Lande wohl keinen Physiker, der nicht aus diesem Buche gelernt hat und es häufig von neuem zu Rate zieht. Dem Referenten ist das Buch seit 25 Jahren ein treuer Freund. Aber gerade ein treuer Freund hat Anspruch auf unbedingte Aufrichtigkeit. Man erweist ihm dankbare Anhänglichkeit besser durch offene Kritik als durch wohlwollendes Hinweggleiten über entstehende Schwächen. Unter diesem Gesichtspunkt bittet der Referent, die folgenden Zeilen zu lesen.

Im Vorwort zur zweiten Auflage hat Kohlrausch 1872 die vier Aufgaben seines Lehrbuches der praktischen Physik formuliert. 1. Es soll den physikalischen Experimentalunterricht in quantitativer Hinsicht ergänzen. 2. Es soll dem Chemiker, Mineralogen, Mediziner, Pharmazeuten und Techniker die Kenntnis etlicher physikalischer Methoden vermitteln. 3. Es soll eine Vorschule für die eigene experimentelle wissenschaftliche Forschung sein. 4. Es soll nebenbei auch der Heranbildung physikalischer Lehrer dienen.

In den späteren Auflagen ist der dritte Punkt bewußt mehr und mehr in den Vordergrund gestellt worden, dem Bedürfnis des elementaren Unterrichtes sollte durch die Herstellung eines Auszuges, des Leitfadens der praktischen Physik (oder kurz „des kleinen Kohlrausch") Rechnung getragen werden. Trotzdem sollte auch das eigentliche Lehrbuch ein Buch bleiben, aus dem man lernt, kein encyklopädisches Nachschlagewerk, in dem man sich ohne kritische Führung zurechtfinden muß.

Kurz vor seinem Tode hat Kohlrausch das Vorwort zur elften, 1910 erschienenen Auflage geschrieben. Aus wohlverstandener Pietät haben die derzeitigen Bearbeiter dies Vorwort auch in der jetzigen fünfzehnten Auflage wieder abgedruckt. Es ist ein Vermächtnis. Kohlrausch nimmt, auf 40 Jahre der Entwicklung seines Lehrbuches rückblickend, Abschied von seinem Werk und faßt noch einmal programmatisch sein Ziel in seiner knappen und klaren Art zusammen. Er schreibt: „Während nun so der Stoff des Buches beschleunigt wächst, ist seinem Umfange (Volumen, Preis) durch die Aufgabe, auch dem Unterricht zu dienen, eine Grenze gesteckt, die gegenwärtig voll erreicht sein dürfte." Sind nun die Autoren, die die nächsten vier Auflagen besorgt haben, der Zielsetzung des Meisters treu geblieben? Diese Frage muß man bekümmert verneinen: der Umfang wächst dauernd, innerlich wie äußerlich.

Gewiß schwillt, wie in allen andern Wissenschaften, auch in der Physik der Stoff in oft erschreckender Weise an. Das ist nicht zu bestreiten. Aber ebenso unbestreitbar ist, daß unsere Köpfe nicht in gleichem Ausmaße mitwachsen. Man muß daher im Laufe der Jahre aussondern und auswählen, so schwer das zuweilen mit Gefühlen historischer Pietät vereinbar ist. Das verlangt den Mut der Verantwortung, und an dem scheint es oft zu fehlen.

Braucht man wirklich ¾ Seite, um von der Existenz von Koordinatenpapier und graphischer Darstellung Kenntnis zu geben? Müssen der Geißlerschen Quecksilberpumpe und der Strahlpumpe beim heutigen Stande der Pumptechnik eine Seite geopfert werden? Muß man dem werdenden oder dem praktisch tätigen Physiker noch Anweisungen über die Handhabung von Wassermotoren geben? Weiß nicht schon jeder Schuljunge, daß man bei der Bestellung eines Elektromotors die Betriebsspannung angeben muß, und daß Elektromotore für 110 bzw. 220 Volt im Handel meist vorrätig sind? Muß man drei volle Seiten auf die Eichung eines Gewichtstückensatzes verwenden? Haben Spektroskope mit mehreren Prismen und mechanisch-automatischer Erhaltung des Minimums die Bedeutung, daß man ihnen eine halbe Seite opfern muß? Brauchen einfache elektrische Stromwender den gleichen Platz? Beansprucht eine Tangentenbussole als Meßinstrument drei volle Seiten? Das ist nur eine ganz kleine Auswahl von Dingen, bei denen man streichen und kürzen kann.

Viel ernster aber erscheint dem Referenten eine andere Sorge: Kohlrausch hat in seinem obengenannten Vermächtnis von der unerbittlichen Sparsamkeit gesprochen, die zwar als Tugend von jedem gelobt, in ihrer Ausführung jedoch von wenigen geliebt wird. Daran anschließend charakterisiert er seinen eigenen, so vorbildlich knappen und mit sichtlichem Fleiß durchgearbeiteten Stil. Man glaubt es Kohlrausch gern, daß die Arbeit an seinem Lehrbuch sich schließlich „zu einem starken Bruchteil seiner Lebenstätigkeit ausgewachsen hat". Zu Kohlrauschs Lebzeiten war es daher eine Arbeit aus einem Guß, von eigenartigem, persönlichen Gepräge knapper und lang durchdachter Darstellung. Das ist jetzt nicht mehr der Fall. Keiner der Bearbeiter hat mehr die einheitliche Führung und Oberleitung übernommen, und an vielen Stellen ist die straffe Disposition, Prägnanz und Kürze geschwunden. Mit zahlreichen Einschiebungen und Ergänzungen ist es nicht getan. Die Darstellung des Saitengalvanometers auf 12 Zeilen gegen die des Weberschen Elektrodynamometers auf fast drei Seiten stehen im Mißverhältnis zueinander. Die Behandlung der heterochromen Photometrie wirkt oberflächlich. Das Fehlen elastischer Nachwirkung bei Wolframeinkristalldrähten findet sich nicht im Abschnitt 70 über elastische Nachwirkung, sondern beiläufig unter Dehnungsmessungen in Abschnitt 63. Das sind nur wenige Stichproben. Überall vermißt man die Arbeit eines Redakteurs, der das Buch ganz und gar in seinem Kopf hat und mit diktatorischer Vollmacht die einzelnen Abschnitte zusammenstreicht und aufeinander abgleicht. Man darf nicht einzelne Abschnitte als gelegentliche Nebenarbeit, wie Sammelreferate für eine Zeitschrift, behandeln. Das Buch enthält noch heute viel Wertvolles, noch kann man ihm nichts Gleichwertiges an die Seite stellen. Aber die Gefahr ist groß. Bleibt der Mangel an straffer Oberleitung bestehen, so ist es nur eine Frage der Zeit, bis das ganze Lehrbuch durch Hypertrophie und Unausgeglichenheit entwertet wird. Und das werden alle diejenigen bitter empfinden, die, wie der Referent, der Lebensarbeit unseres großen Meisters der Meßtechnik dankbare Anhänglichkeit bewahren.

R. W. Pohl, Göttingen. [BB. 204.]

Lehrbuch der Physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. Von Dr. John Eggert, a. o. Professor an der Universität Berlin. Zweite, verbesserte Auflage, gemeinsam bearbeitet mit Dr. Lothar Hock, Priv.-Doz. an der Universität Gießen, XI und 552 Seiten, mit 123 Abbildungen. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1929. Geh. RM. 25,—; geb. RM. 27,—.

Schon bei Abfassung der ersten Auflage wurde der Verfasser von Dr. Hock unterstützt. Bei dieser Neubearbeitung hat Hock, wie im Vorwort hervorgehoben wird, so wesentlich mitgeholfen, daß sein Name auch auf dem Titelblatt genannt wurde. Eine besonders gründliche Umarbeitung hat der Abschnitt A: „Die Grundlagen der atomistischen und energetischen Betrachtungsweise" erfahren, indem jetzt auch der zweite Hauptsatz der Thermodynamik in etwas strengerer Ableitung in diesem Kapitel aufgenommen ist. Dadurch ist einer der kleinen Mängel der ersten Auflage beseitigt. Auch die übrigen hat der Verfasser sich bemüht zu mildern. Bereicherungen erfahren hat besonders die Darstellung jener Gebiete, die das Hauptziel der gegenwärtigen Forschung bilden und sich infolgedessen in den letzten Jahren besonders entwickelt haben und mehr in den Vordergrund des allgemeinen Interesses gerückt sind: Kristallgitter-Struktur, Beziehung zwischen Molekularbau und Spektrum, Vorgänge in Phasengrenzflächen, molekularkinetische Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit (einschließlich Katalyse) usw. Verwunderlich erscheint es beim ersten Durchblättern, daß trotz dieser Bereicherung des Inhalts der Umfang des Buches nur um 14 Seiten zugenommen hat. Soweit dies durch engeren Druck erreicht wird, ist freilich die „Konstanz des Volumens" nur eine scheinbare. An vielen Stellen aber hat auch eine konzisere Fassung und Fortlassen von Nebensächlichem den Platz für das neu Hinzugekommene frei gemacht. So haben es die Verfasser ermöglicht, daß die neue Auflage vom Verlag zu nahezu dem gleichen Preise wie die erste geliefert wird, was im Interesse unserer Studierenden mit besonderer Freude zu begrüßen ist.

Beim Erscheinen der ersten Auflage habe ich diesem vorzüglichen Buche eine rasche Verbreitung vorausgesagt[1]). Das schnelle Erscheinen der zweiten Auflage beweist, daß sich meine Erwartung erfüllt hat. Schon heute ist der „Eggert" mit Recht das best eingeführte Lehrbuch im physikalisch-chemischen Hochschulunterricht. Darüber hinaus kann es auch allen denjenigen Fachgenossen warm empfohlen werden, die sich mit der neueren Entwicklung der physikalischen Chemie vertraut machen wollen, oder ein Lehrbuch in die Hand zu nehmen wünschen, in dem das Wesentlichste dessen, was sie in den physikalischen und physikalisch-chemischen Zeitschriften der letzten Jahre verstreut gelesen haben, in knapper und übersichtlicher Form abgehandelt wird. Für manchen, besonders der älteren Fachgenossen, wird es von Wert sein, zu hören, daß man das Buch lesen und zum allergrößten Teile auch verstehen kann, ohne differenzieren und integrieren zu können.

Riesenfeld. [BB. 21.]

Die Geschichte der Färberei. Von Paul Ruggli. Verlag Georg & Cie., Basel. 2 Frk.

Das Erscheinen dieser Schrift ist zu begrüßen, da es bis jetzt an einer einzeln herausgegebenen zusammenfassenden Darstellung der Geschichte der Färberei mangelte. Der Verfasser gliedert den Stoff in die drei üblichen Zeitalter. Die Entwicklung der Färberei, durch Gesetze und Kultusvorschriften

[1]) Ztschr. angew. Chem. 40, 211 [1927].

stark beeinflußt, ist eine rein empirische, und gerade verwickeltere Färbeverfahren (z. B. für Beizenfarbstoffe oder Küpenfarbstoffe usw.) gehören zu den ältesten. Was das Altertum anbelangt, so wird zunächst die Färberei der Chinesen, Inder und Ägypter besprochen. Aus den ältesten Schriften und Dokumenten der Färberei, „Papyrus Graecus Holmiensis" und „Leydener Papyrus X" lernen wir eine Reihe interessanter Färbevorschriften kennen. Es wäre aber vielleicht vorteilhafter gewesen, die den Urkunden entnommenen Vorschriften den Abschluß des Kapitels bilden zu lassen, wodurch der Zusammenhang der Färberei der ältesten Kulturvölker und der Färberei der Juden, Griechen und Römer und damit eine größere Einheitlichkeit gewahrt gewesen wäre.

Der Verfasser läßt nun ein Kapitel „Farbstoffe" folgen. Einer Geschichte der Färberei würde es jedoch besser entsprechen, die Farbstoffe nicht so stark in den Vordergrund zu stellen und ihre Konstitutionsformeln jedenfalls überhaupt wegzulassen. Das Zurücktreten der Farbstoffe könnte erreicht werden durch die geschichtliche Besprechung der Färbemethoden, die am besten mit einer ganz kurzen Besprechung der gebräuchlichsten Farbstoffe eingeleitet würde. Es sei aber erwähnt, daß manches Kapitel bereits in diesem Sinne ausgeführt ist. In dem Abschnitt Farbstoffe finden sich sehr wissenswerte und mühevoll gesammelte Angaben, welche bei der empfohlenen Änderung wohl noch mehr zur Geltung kommen würden.

Das Mittelalter scheint das dürftigste Zeitalter zu sein, sowohl mit Bezug auf die geschichtlichen Quellen als auch auf neue Färbematerialien und Färbemethoden. Diese brachte erst die Entdeckung Amerikas, nämlich die Cochenille und die verschiedensten Farbhölzer. Dementsprechend wird die Cochenille vom Verfasser zu unrecht schon dem Altertum zugeschrieben, sie erscheint für uns vielmehr als ein Farbstoff der Neuzeit. Indessen aber liegt es überhaupt in der Natur des Gegenstandes, daß seine geschlossene übersichtliche Darstellung ohne Zerstreuung der einzelnen Tatsachen eine sehr schwierige Aufgabe bedeutet. Dem Verfasser bleibt das Verdienst, diese Aufgabe mit Verständnis und Sachkenntnis aufgegriffen und durchgeführt und damit ein Werk geschrieben zu haben, das nicht nur dem Fachmann, sondern auch dem Chemiker und dem Historiker empfohlen werden kann. *Brass.* [BB. 269.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark. Bericht über die Sitzung am 1. Januar 1929, 19¼ Uhr, im Hofmannhaus, Sigismundstr. 4. Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. R. Pschorr. Schriftführer: Dr. A. Buß. Mehr als 200 Teilnehmer.

Der Vorsitzende dankt dem Verein für das ehrenvolle Vertrauen, das ihm durch die in der Hauptversammlung im Dezember erfolgten Wahl zum 1. Vorsitzenden erwiesen wurde und spricht auch dem scheidenden Vorsitzenden, Dr. Hans Alexander, unter dem Beifall der Versammlung den Dank des Vereins für dessen langjährige und erfolgreiche Arbeit aus.

Dr. Leo Busch: *„Fortschritte in der photographischen Umkehrung und das neue Kodak-Farbenverfahren*[1]*)."*

Im Jahre 1923 kündigte der Direktor der Untersuchungslaboratorien der Eastman-Kodak Co., Dr. Kenneth Mees, an, daß die Kodak-Gesellschaft den Versuch unternehme, durch Einführung eines Spezialfilmes dem Privatmann die Möglichkeit zu geben, eigene Filmaufnahmen herzustellen, und es zeigte sich bald, daß gerade dieser Schmalfilm geeignet ist, auch auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Forschung große Bedeutung zu gewinnen.

Es ist bekannt, daß in einer Emulsion die größeren Bromsilberkörner eine höhere Empfindlichkeit aufweisen als die kleineren, vorausgesetzt, daß alle Bromsilberkörner demselben Reifungsprozeß entstammen. Wird eine solche Emulsion belichtet, so werden zuerst die hochempfindlichen großen Körner vom Licht beeinflußt. Durch eine erste Entwicklung werden sie in schwarzes metallisches Silber verwandelt und darauf durch geeignete Oxydationsmittel in Lösung gebracht. Die verbleibenden restlichen feinen Bromsilberkörner werden einer erneuten Belichtung ausgesetzt, das latente Bild wiederum entwickelt und so in das endgültige Positiv übergeführt.

Die Vorteile des Umkehrbildes bestehen in dem außerordentlich feinkörnigen Aufbau des Bildes, wodurch eine wesentlich bessere Wiedergabe der feinsten Einzelheiten ermöglicht wird. Das Korn des Umkehrfilmes ist etwa drei- bis viermal feiner als das eines gewöhnlichen negativ-positiv kopierten Filmes. Hierdurch ist man in der Lage, das Bildformat zu verkleinern, die Apparaturen zu vereinfachen und durch solche Verbilligung dem Amateur die Beschäftigung mit der Kinematographie zugänglich zu machen.

Der Umkehrfilm besitzt infolge seines feinen Korns ein Auflösungsvermögen, das größer ist als das der meisten Negativ-Emulsionen. In einer Arbeit von I. C. Matthews und I. J. Crabtree aus dem Untersuchungslaboratorium der Kodak aus dem Jahre 1927 finden wir schon 3 Jahre nach Einführung des Schmalfilms erwähnt, daß sich eine Reihe von Wissenschaftlern für ihre Forschungen mit Erfolg seiner bediente und, weil sie sofort ein Positiv erhielten, dadurch die Kosten für diese Aufnahmen gewaltig herabsetzten.

Das Amateurgerät gestattet auch die Anpassung von Objektiven verschiedener Brennweite, ferner Einzelaufnahmen, durch kleine Zusatzinstrumente, Zeitraffer- und Zeitlupenaufnahmen und unter Verwendung der neuen, besonders lichtstarken Objektive Aufnahmen auch unter den ungünstigsten Verhältnissen. Dabei ist es häufig wichtiger, ein einzelnes, einwandfreies Positiv zu erzielen, als ein Negativ, das zwar die Herstellung vieler Duplikate gestattet, aber durch den Kopierprozeß eine Fehlerquelle für unsere Forschungen bildet. Durch die Herstellung eines Spezialfilms, die im letzten Jahre gelungen ist, ist es möglich, einwandfreie Doppel des Originals zu erhalten. In kleinen Kontakt-Kopierapparaten werden die Filme, ähnlich wie im Negativ-Positiv-Prozeß, belichtet, dann einem gleichen Umkehrverfahren unterworfen.

Die Entwicklung wird in automatischen Maschinen ausgeführt, in denen der Film ununterbrochen durch die einzelnen Lösungen geführt wird, um auf der anderen Seite der Maschine als Positiv fertig und trocken zur Projektion herausgenommen zu werden. Er wird also zuerst als Negativ entwickelt, dann wird das entwickelte Silber durch ein Bleichbad entfernt; die Reste des Bleichbades auf dem Film werden beseitigt und dem Film durch eine geeignete Lösung seine Lichtempfindlichkeit wieder verliehen. Bei der zweiten Belichtung wird die Länge der Expositionszeit durch die optische Dichte des Originalfilmes selbst kontrolliert, und zwar beim Durchgang des Filmes zwischen einer roten Lichtquelle und einer Thermosäule. Der Strom der Thermosäule wird durch den Heizeffekt des roten Lichtes, das durch den Film fällt, reguliert und beeinflußt dann seinerseits die Stellung des Galvanometerflügels, der in ein optisches System eingebaut ist, das zur eigentlichen Belichtung dient. Dann wird wieder entwickelt, gewässert, getrocknet und nach etwa einer Stunde ist der Film fertig für die Projektion. Jede Maschine nimmt ungefähr alle 5 Minuten einen neuen Film auf.

Redner beschreibt dann die drei hauptsächlichsten Anwendungsgebiete des Schmalfilms, und zwar als erstes die Anwendung des Schmalfilmes für den Unterricht. Die zweite Anwendung des Schmalfilmes, nämlich im Bankwesen, beruht auf einer Eigenart der amerikanischen Banken, die Schecks nach Einlösung und Entwertung den Eigentümern wieder zuzustellen und nur eine photographische Kopie zu behalten. Mit Hilfe von Lichtbildern zeigt Vortr., wie jeder Scheck durch einen Apparat läuft, in dem auf zwei Filmen nebeneinander die Abbildung erfolgt. Auf jedes Bildfeld des Schmalfilmes, das 7,5×10 mm groß ist, kommen zwei Schecks. Da 30 m Film rund 4000 Bildfelder enthalten, können auf diese Weise auf 30 m Film 8000 Schecks photographiert werden. Das Wiedergabevermögen dieses Umkehrfilmes läßt alle Details auch für etwa notwendig werdende gerichtliche Fälle erkennen. Gleichzeitig ist dieses Instrument, das nach den Vorschlägen von Mr. George L. McCarthy von der Eastman Kodak Co. unter dem Namen „Recordak" auf den Markt gebracht worden ist, mit einer Addiermaschine verbunden, die automatisch auch eine Berechnung der bisher ausgezahlten Beträge macht.

Bei der dritten Anwendung des Schmalfilmes handelt es sich um das unter dem Namen „Kodacolor" in Amerika ein-

[1]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 31 [1929].

geführte Verfahren zur Farbenkinematographie, das die Kodak-Gesellschaft etwa Ostern dieses Jahres auch den deutschen Amateuren zugänglich machen zu können hofft. Vor etwa drei Jahren, zur gleichen Zeit als die Kodak-Gesellschaft die Umkehrung für gewöhnliche schwarz-weiße Bilder einführte, wurde die Aufmerksamkeit auf einen Vorschlag gelenkt, der schon vor mehreren Jahren von Berthon gemacht wurde. Berthon tat sich später mit Keller-Dorian zusammen und arbeitete das nach letzterem benannte Verfahren aus. Das Verfahren steht im Gegensatz zu den bisherigen für Farbenkinematographie auf rein optischen Grundlagen. Redner beschreibt zunächst kurz das Lumière-Verfahren zur Wiedergabe der natürlichen Farben, bei dem bekanntlich Farbfilter und Emulsion sich auf dem Schichtträger gemeinsam befinden. Das Kodacolor-Verfahren dagegen trennt das Farbenfilter von der photographischen Schicht und verlegt es in die Optik des Objektivs.

Der Schichtträger besitzt auf seiner Rückseite eine große Reihe von außerordentlich feinen, halbzylindrischen Linsen eingeprägt, von denen sich ungefähr 25 auf dem Millimeter Film befinden. Vor das Objektiv des photographischen Aufnahmeapparates wird ein Filter aus den drei Farben rot, grün und blau gesetzt, das die Vereinigung der Lichtstrahlen ungefähr an der Stelle dieser feinen Linsen herbeiführt, die ihrerseits nun wie kleine photographische Objektive wirken und eine Abbildung der Dreifarbenblende auf der photographischen Schicht ergeben. Der in dieser Weise festgehaltene Lichteindruck wird einem Umkehrverfahren unterworfen. An den Stellen, wo ein farbiger Lichtstrahl den entsprechenden Anteil des Filters passierte, wird die Schicht durchsichtig. Projiziert man den Film wieder mit dem Farbenfilter, so tritt eine Umkehrung der optischen Verhältnisse ein und es erfolgt eine Vereinigung der Einzelfarben zu den Originalfarben des aufgenommenen Gegenstandes. Dr. Busch zeigt zunächst die Schwarz-Weiß-Wiedergabe eines Filmes, die durch Vorsetzen des Farbenfilters vor das Objektiv in ein farbiges Bild verwandelt wird, und erläutert dann an Mikrophotogrammen die Entstehung der Farben durch die auf dem Schichtträger eingeprägten halbzylindrischen Linsen.

Die Herstellung der feinen Linsen auf der Rückseite des Filmes geschieht mittels heißer Walzen, von denen die eine hochpoliert ist, während die andere die feinen Riffelungen aufweist. Die Farbenwiedergabe verlangt aber einen Grad der Präzision der panchromatischen Emulsion, der in der Praxis nicht immer erreicht werden kann. Ein geringes Schwanken der Emulsion in ihrer Empfindlichkeit gegenüber den einzelnen Farbanteilen des Filters ergibt eine Verfälschung der Farbtonwerte. Um diesen Fehler auszugleichen, werden bei der Aufnahme die farbigen Anteile des Filters durch einen geeigneten Kompensator, der jedem Film seiner Emulsion entsprechend beigegeben wird, weitest gehend ausgeglichen. Bei der Wiedergabe ist der Kompensator nicht mehr nötig, da die Korrektur ausschließlich bei der Aufnahme erfolgt*). —

In der Aussprache meinte Dr. Buß, daß die Amateurkinematographie in ihrer Ausbreitung weniger von der Güte der lichtempfindlichen Schicht, als besonders von der Feuersicherheit des verwendeten Materials abhänge. Er weist auf die Unglücksfälle mit dem bisher meist verwendeten Nitrocellulose-Film hin und gibt seiner Freude Ausdruck, daß die Kodak für das Heimkino ausschließlich den Acetfilm, den nicht entflammbaren „Cellonfilm" verwendet. Bei dieser Gelegenheit erwähnt Redner, daß gerade in diesen Tagen das Cellon-Patent von Dr. Arthur Eichengrün den 20. Geburtstag feiert und die Versammlung drückt durch Beifallskundgebung zu diesen Worten den an der Versammlung teilnehmenden Dr. Eichengrün ihren Glückwunsch aus. — Nachsitzung im Bayernhof, über 100 Teilnehmer.

R. Pschorr. A. Buß.

*) Die Literaturstellen, die Dr. Busch im Laufe seines Vortrages anführt, sind: Motion Picture Photography for the Amateur by C. E. K. Mees, Journ. Franklin Inst., August 1923. Motion Photomicrography with the Ciné Kodak by C. Tuttle, Trans. Soc. Mot. Pict. Eng. 11, Nr. 30, 213 [1927]. Camera (Luzern) 6, 113 [1927]. Photography as a Recording Medium for Scientific Work by G. E. Matthews and J. I. Grabtree. Reprinted from Journal of Chemical Education Vol. 4, Nr. 2, February 1927. A. P. H. Trivelli u. E. P. Wightman, Ind. Eng. Chem. 17, 164 [1925]. France Colloid Sym. Mono., III, 317 [1925]. Elliott Program of 68th and 71st meetings, Journ. Amer. chem. Soc. Amateur Cinematography and the Kodacolor Process by G. E. K. Mees, Photogr. Korrespondenz, Wien, Januar 1929. Kodacolor von L. Busch, Photogr. Rundschau, Januar 1929 und Kinotechnik, Dezember 1928.

Bezirksverein Hannover. Sitzung am 15. Januar 1929 im Vortragssaal der „Continental". Vortrag Prof. Beger: *„Über Kristallisieren"* (mit Vorführung eines von Prof. Siedentopf aufgenommenen Films über die Kristallisation des Schwefels).

Der Nachdruck des Vortrages lag darauf, zu zeigen, daß die Kristallisation eine Folge der Anisotropie des Kristalles ist; ferner: daß jedem Stoff eine besondere Anordnung der Vektoren (Symmetrieverhältnisse, Winkelbeziehungen!) zukommt, vergleichbare Zustände vorausgesetzt. Eine sorgfältige Beschreibung der Kristallform charakterisiert daher eine Substanz im allgemeinen besser als die Angabe des Schmelzpunktes oder des spezifischen Gewichtes.

Welche Fülle von Erkenntnissen man durch die Beobachtung des Kristallisierens gewinnen kann, zeigte ein Film, der von Prof. Siedentopf im Laboratorium der Firma Carl Zeiß aufgenommen worden ist nach Untersuchungen von Linck und Korinth im Mineralogischen Institut der Universität Jena, über deren Ergebnisse in der Ztschr. anorgan. allg. Chem. **171**, 312 [1928] und **174**, 57 [1928] berichtet ist.

Bezirksverein Sachsen und Anhalt. Vortrag von Dr. W. Hilland, Bitterfeld, am 26. Januar 1929 in Halle a. d. S.: *„Abwasser- und Trinkwasserreinigung in den Vereinigten Staaten von Nordamerika."*

Vortr. hat im Sommer 1928 an einer Studienreise durch die Vereinigten Staaten teilgenommen, welche bezweckte, dort die Reinigung von Abwasser und Trinkwasser kennenzulernen. Für die Reinigung des Abwassers werden als biologische Verfahren Tropfkörper und Schlammbelebung angewandt, als chemisches die Chlorung. Letztere hat den Zweck, den üblen Geruch der Abwässer zu beseitigen, dieselben zu desinfizieren oder ihre Fäulnisfähigkeit aufzuheben. Chlor findet vielfach als Ergänzung der biologischen Verfahren Anwendung, zur Vervollständigung der Desinfektion, zur Oxydation des Belebtschlamms bei Gewinnung von trockenem Dünger, zur Fortnahme des Geruches der Abgase aus Schlammtrockenanlagen.

Infolge der geologischen Verhältnisse sind die Vereinigten Staaten für Trinkwassergewinnung hauptsächlich auf Oberflächenwasser aus Talsperren, Flüssen und Seen angewiesen. Die größte Wasserversorgung durch eine Talsperre hat New York durch die Katskill-Anlage, welche 3,3 Millionen cbm/Tag liefert. Die hauptsächliche Reinigung besteht in der zweimaligen Belüftung und dreimaligen Chlorung. Das Flußwasser enthält meistens Trübungen aus Ton und kolloidal gelöstem Ton. Nach dem Passieren von großen Absitzbecken wird das Wasser mit Eisenvitriol, Aluminiumsulfat, letzteres oft unter gleichzeitigem Zusatz von Chlor, behandelt. Die sich ausscheidenden Flocken von Eisen- und Aluminiumhydroxyd entfernen die Trübungen und den kolloidal gelösten Ton. Die freigewordenen Säuren werden durch gelöschten Kalk abgebunden. Nach Reinigung durch Absitzen und Filtration erfolgt vor Eintritt in das Leitungsnetz Chlorung. Es findet also häufig Doppelchlorung statt. Das aus den Seen entnommene Wasser wird vielfach nur mit Chlor desinfiziert, bisweilen erfolgt Behandlung mit Aluminiumsulfat mit nachfolgender Filtration und Chlorung. Bei dem Wasser anhaftendem schlechten Geschmack wird eine gleichzeitige Anwendung von Permanganat und Chlor gebraucht. Das erstere übernimmt die Arbeit der Geschmacksverbesserung, das letztere die der Desinfektion.

Vorstände der Bezirksvereine für 1929.

Bezirksverein Braunschweig: Prof. Dr. W. A. Roth, Braunschweig, Vorsitzender; Prof. Dr. A. Gehring, Braunschweig, Stellvertreter; Prof. Dr. F. Krauß, Braunschweig, Schriftführer; Dr. von Morgenstern, Braunschweig, Kassenwart; Dr. D. Lamering, Braunschweig, Dr. W. Buchler, Braunschweig, Dr. Schifferdecker, Braunschweig, stud. chem. F. W. Kahle, Braunschweig, Beisitzer; Prof. Dr. F. Krauß, Vertreter im Vorstandsrat; Prof. Dr. A. Gehring, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Frankfurt: Prof. Dr. F. Mayer, Frankfurt/M., Vorsitzender; Direktor Dr. H. Specketer, Frankfurt-Griesheim, u. Prof. Dr. G. Popp, Frankfurt, Stellvertreter; Dr. R. Klement, Frankfurt/M., Schriftführer; Dr. W. Zisch, Frankfurt/M., Stellvertreter; Dr. G. Jaeger, Frankfurt/M., Kassenwart; Direktor Dr. Jacobi, Frankfurt-Griesheim, Priv.-Dozent Dr. F. Speyer, Frankfurt/M., u. Prof. Dr. H. v. Halban, Frankfurt/M., Beisitzer; Prof. Dr. F. Mayer und Dr. A. Heß, Frankfurt-Höchst, Stellvertreter im Vorstandsrat; Dr. H. Mengel, Frankfurt-Höchst, und Dr. R. Klement, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark: Geh. Reg.-Rat Dr. R. Pschorr, Berlin, Vorsitzender; Prof. Dr. K. Arndt, Berlin, Stellvertreter; Dr. A. Buß, Berlin, Schriftführer; Dr. H. Dersin, Berlin, Stellvertreter; Phil. Buch, Berlin, Kassenwart; Dr. E. Beccard, Berlin, Stellvertreter; Dr. E. B. Auerbach, Berlin, Dr. F. Evers, Berlin, Dr. H. Kretzschmar, Berlin, Prof. Dr. H. Simonis, Berlin, Prof. Dr. E. Tiede, Berlin, und Dr. W. Urban, Berlin, Beisitzer; Phil. Buch, Prof. Dr. R. Hömberg, Studienrat Dr. W. Dahse, Verwaltungsrat der Hilfskasse; Dr. K. Lüdecke und Dr. C. Wiegand, Rechnungsprüfer; Dr. H. Alexander, Berlin, Dr. A. Lange, Berlin, Dr. E. Auerbach, Berlin, Stellvertreter im Vorstandsrat; Dr. A. Buß, Prof. Dr. K. Arndt, Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Hamburg: Dr. R. Ehrenstein, Hamburg, Vorsitzender; Prof. Dr. M. Diersche, Hamburg, Stellvertreter; Dr. E. Jantzen, Hamburg, Schriftführer; Dr. R. Kraul, Hamburg, Stellvertreter; Dr. K. Bode, Hamburg, Kassenwart; Dr. C. Ahrens, Hamburg, Dr. R. Bünz, Hamburg, Dr. P. Lewino, Hamburg, Dr. J. Schlinck, Hamburg, Dr. H. Stuewer, Beisitzer; Dr. R. Ehrenstein, Prof. Dr. M. Diersche, Vertreter im Vorstandsrat; Dr. E. Jantzen, Dr. P. Lewino, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Hannover: Dir. Dr. Dr.-Ing. E. h. M. Buchner, Hannover-Kleefeld, Vorsitzender; Prof. Dr. A. Skita, Hannover, Stellvertreter; Privatdozent Dr. W. Klemm, Hannover, Schriftführer; Dr. Th. Frantz, Hannover, Stellvertreter; Direktor Dr. R. Weil, Hannover, Kassenwart; Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze, Dr.-Ing. G. Soika, Hannover, Ober-Reg.- u. Gewerberat Dr. L. Voltmer, Hannover, Direktor Dr.-Ing. K. Hachmeister, Hannover, Beisitzer; Prof. Dr. A. Skita, Vertreter im Vorstandsrat; Dr. Th. Frantz, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Leipzig: Dr. O. Lampe, Naumburg, Vorsitzender; Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig, Stellvertreter; Dr. J. Volhard, Leipzig, Schriftführer; Dr. P. Martin, Leipzig, Kassenwart; Geh. Rat Prof. Dr. C. Paal, Leipzig, Prof. Dr. G. Reddelien, Leipzig, Prof. Dr. F. Härtel, Leipzig, Prof. Dr. H. Wienhaus, Miltitz, Prof. Dr. F. Hein, Leipzig, Dr. O. Schramm, Leipzig, Beisitzer; Dr. O. Lampe, Vertreter im Vorstandsrat; Dr. J. Volhard, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Magdeburg: Apotheker R. A. Feldhoff, Magdeburg, Vorsitzender; Dr. E. Nolte, Magdeburg, Stellvertreter; Dr. E. Heller, Magdeburg, Schriftführer; Dr. R. Weber, Kassenwart; Dr. H. Heller, Magdeburg, Dr. A. Schöne, Magdeburg, Beisitzer; R. A. Feldhoff, Vertreter im Vorstandsrat; Dr. E. Nolte, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Nordbayern: Prof. Dr. R. Pummerer, Erlangen, Vorsitzender; Direktor Dipl.-Ing. Th. Schmiedel, Nürnberg, Stellvertreter; Dr. E. Boersch, Nürnberg, Schriftführer; Dr. L. Kummerer, Stellvertreter; Dipl.-Ing. Freiherr von Bibra, Nürnberg, Kassenwart; Dr. F. Jacob, Nürnberg, Chemierat Dr. H. Wagner, Nürnberg, Kassenprüfer; Dir. a. D. H. Schlegel, Nürnberg, Geh. Rat Prof. Dr. M. Busch, Erlangen, Oberchemierat Dr. H. Hofmann, Nürnberg, Oberstudienrat L. Häusler, Nürnberg, Beisitzer; Prof. Dr. R. Pummerer, Vertreter im Vorstandsrat; Dir. Dipl.-Ing. Th. Schmiedel, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Oberrhein: Prof. Dr. H. Mark, Ludwigshafen, Vorsitzender; Prof. Dr. G. v. Hevesy, Freiburg i. Br., und Prof. Dr. K. Freudenberg, Heidelberg, Stellvertreter; Dr. E. Rabald, Mannheim, Schriftführer; Dr. R. Brunswig, Mannheim-Rheinau, Kassenwart; Dr. E. Köbner, Mannheim, Dr. H. Geigel, Mannheim, Prof. Dr. H. Mark, Vertreter im Vorstandsrat; Dr. E. Rabald, Dr. M. Fleischmann, Mannheim, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Österreich. Dr. H. Koller, Wien, Vorsitzender; Prof. Dr. W. J. Müller, Wien, Stellvertreter; Dr. H. Wagner, Wien, Schriftführer; Dr. M. Niessner, Wien, Stellvertreter; Dr. Th. Kleinert, Wien, Kassenwart; Dr. W. Kurz, Wien, und Hofrat Dr. Hölbling, Wien, Kassenprüfer; Prof. Dr. E. Abel, Wien, Prof. Dr. F. Franke, Wien, Komm.-Rat Direktor Dr. K. Mangold, Wien, Beisitzer; Dr. H. Koller, Vertreter im Vorstandsrat; Dr. H. Wagner, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Pommern: Direktor Dr. W. Schulz, Sydowsaue, Vorsitzender; Betriebsleiter O. Schönwald, Stettin, Stellvertreter und Schriftführer; K. Krawczynski, Stettin, Kassenwart; Prof. Dr. B. Helferich, Greifswald, Dr. A. Buchwald, Stettin, Beisitzer; Dr. W. Schulz, Vertreter im Vorstandsrat; O. Schönwald, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Rheinland: Dr. H. Oehme, Köln-Kalk, Vorsitzender; Dr. Ph. Naoum, Schlebusch, Stellvertreter; Dr.-Ing. H. Rasquin, Köln-Mülheim, Schriftführer, Dr. L. Gräfenberg, Köln-Lindenthal, Stellvertreter; Dr. F. Großmann, Köln-Kalk, Kassenwart; Dr. H. Oehme, Dr. J. Wagner, Köln, Dr. L. da Rocha-Schmidt, Bonn, Vertreter im Vorstandsrat; Dr. K. Höfchen, Leverkusen, Dr. Luise Reuver, Köln-Mülheim, Priv.-Doz. Dr. R. Wizinger, Bonn, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Rheinland-Westfalen: Dr. P. Hoffmann, Gerthe, Vorsitzender; Dr. G. Baum, Essen, Stellvertreter; Dr. K. Mattenklodt, Duisburg, Schriftführer; Dr. W. Mühlendyck, Dortmund, Stellvertreter; Dr. W. Sierp, Essen-Stadtwald, Kassenwart; Dr. H. Broche, Essen, und Dr. D. Reininghaus, Kassenprüfer; Gen.-Dir. Dr. Pott, Essen, Gen.-Dir. Dr. Spilker, Duisburg, Dr. L. Ebel, Duisburg-Wanheimerort, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. F. Fischer, Mülheim/Ruhr, Gen.-Dir. Dr. Th. Goldschmidt, Essen, Dr. F. Wolf, Essen, Beisitzer; Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. F. Fischer, Dr. P. Hoffmann, Vertreter im Vorstandsrat; Dr. H. Toussaint, Essen, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein an der Saar: Dr. H. Eckstein, Völklingen, Vorsitzender; Dipl.-Ing. S. Meyer, Neunkirchen, Stellvertreter; Dr. H. Bleibtreu, Sulzbach, Schriftführer; Chefchemiker a. D. V. Meurer, Saarbrücken, Kassenwart; Dr. R. Hartleb, Saarbrücken, Beisitzer; Dr. H. Eckstein, Vertreter im Vorstandsrat; Dipl.-Ing. S. Meyer, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Sachsen und Anhalt: Dir. Dipl.-Ing. F. Wegener, Teutschental, Vorsitzender; Prof. Dr. E. Weitz, Halle, Stellvertreter; Dr.-Ing. K. Zepf, Neu-Rössen, Schriftführer; Dr. K. Keßler, Halle/Saale, Kassenwart; Dr. K. Bube, Halle, Dr. E. H. Lampe, Schlettau, Dir. Dr. V. Erchenbrecher, Halle/S., Dr. Schöner, Wolfen, Dir. Dr. Koettnitz, Halle/S., Dr. F. Hochstetter, Bitterfeld, Beisitzer; Dir. Dipl.-Ing. F. Wegener, Vertreter im Vorstandsrat; Prof. Dr. E. Weitz, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Württemberg: Priv.-Doz. Dr. A. Simon, Stuttgart, Vorsitzender; Stadtchemiker, Nahrungsmittelchemiker H. Jesser, Stuttgart, Stellvertreter; Dipl.-Ing. P. Bauer, Stuttgart, Schriftführer; Dr.-Ing. F. Schoder, Feuerbach, Kassenwart; Priv.-Doz. Dr. A. Simon, Vertreter im Vorstandsrat; Stadtchemiker, Nahrungsmittelchemiker H. Jesser, Stellvertreter im Vorstandsrat.

AUS DEN FACHGRUPPEN

Fachgruppe für Wasserchemie.

Die ersten vorläufigen Vorschläge für die deutschen Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung (zunächst Trinkwasser) sind vervielfältigt und einstweilen den Persönlichkeiten, die Fragebogen erhalten hatten, zugegangen. Weitere Interessenten, die zu einer Überprüfung der Vorschläge bereit sind, wollen sich an Dr. Hilland, Bitterfeld, Werk Elektron Nord II, oder an den Referenten, Stadtamtsrat W. Olszewski, Dresden-N., Wilhelminenstr. 9, wenden.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN • • • GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR. FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.
BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.
BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — BEILAGEN nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 11 — 16. MÄRZ 1929 • SEITE 273—300 — 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 273—300 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 15 | 16. März 1929, Nr. 11

Zum 70. Geburtstage von Hermann Thoms.

Von Professor Dr. K. W. ROSENMUND, Kiel.

(Eingeg. 5. März 1929.)

Am 20. März begeht Geheimer Regierungsrat Professor Dr. *Hermann Thoms*, der hervorragende Förderer der wissenschaftlichen und praktischen Pharmazie, seinen 70. Geburtstag. In seltener körperlicher und geistiger Frische kann er auf ein Lebenswerk zurückblicken, das in seiner Vielseitigkeit bemerkenswert und an Erfolgen reich ist. Tausende von Schülern, Angehörige der reinen Wissenschaft und der praktischen Berufe begrüßen ihn an diesem Tage; aus allen Teilen der Welt fliegen freundliche Wünsche dem Jubilar zu, die dem Wissenschaftler, der Persönlichkeit und dem Menschen gelten.

Hermann Thoms wurde am 20. März 1859 in Neustrelitz geboren. Im Alter von 17 Jahren begann er seine praktische Ausbildung als Apotheker. Zunächst in Woldegk in Mecklenburg, dann in der Hempelschen Apotheke in Gießen und schließlich in Koblenz (alte Mohrsche Apotheke) erlernte er sein Fach mit der ihm eigenen Gründlichkeit und vollendete seine Ausbildung durch ein vierjähriges Universitätsstudium, das ihn von Jena nach Würzburg führte und das er 1886 mit seiner Promotion in Erlangen abschloß.

In dem gleichen Jahr vermählte er sich mit Fräulein Luise Schlotter und übernahm die Leitung der Weimarer Hofapotheke. Bis zum Jahre 1889 war er hier tätig, aber die Verhältnisse waren ihm zu eng, sein ins Weite gerichteter Blick ließ ihn andere Möglichkeiten sehen, den in ihm nach außen drängenden Kräften Spielraum zu schaffen. Er wandte sich nach Berlin, wo er in die chemische Fabrik von J. D. Riedel eintrat, zunächst als Analytiker, später als ihr wissenschaftlicher Leiter.

Zu der gleichen Zeit übernahm er die Mitredaktion der Pharmazeutischen Zentralhalle, immer bestrebt, die enge Fühlung mit der praktischen Pharmazie nicht zu verlieren, denn immer deutlicher erkannte er seine Lebensaufgabe, die praktische Pharmazie wissenschaftlich zu fördern und dem Apothekerberuf die wissenschaftlichen Ideale zu erhalten und zu stärken.

In diesem Bestreben rief er im Jahre 1890 die Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft ins Leben, deren vornehmste Aufgabe es war, Wissenschaft zu verbreiten und die wissenschaftlich interessierten Kräfte des Apothekerstandes zu sammeln. Hier zeigte sich zum ersten Male das große Organisationstalent, das zu vielen Erfolgen von *Hermann Thoms* beigetragen hat. Ihm ist es zuzuschreiben, daß die Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft den großen Aufschwung genommen hat, der sie an die Seite der größten wissenschaftlichen Vereinigungen Deutschlands stellt.

Im Jahre 1894 übernahm *Thoms* die Redaktion der Apothekerzeitung und habilitierte sich an der Universität Berlin mit einer Vorlesung über: „Aufgaben und Grenzen der wissenschaftlichen Pharmazie". Zwei Jahre später wurde er Leiter des pharmazeutischen Laboratoriums der Universität Berlin, das anfangs sein Heim im chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule hatte und von 1900 bis 1902 dem I. Chemischen Institut unter dem Direktorium Emil Fischers angegliedert war.

1897 wurde *Thoms* zum Professor ernannt, und wenige Jahre später konnte er in das in Berlin-Dahlem neu erbaute und nach seinen Angaben eingerichtete Pharmazeutische Institut der Universität Berlin übersiedeln.

25 Jahre hindurch hat *Thoms* dies schöne Institut geleitet, und mehr als zehntausend Studierende sind in dieser Zeit durch ihn in die Wissenschaft eingeführt worden. Welches Ansehen und welche Liebe *Thoms* an dieser Stelle erworben hat, zeigte in voller Großartigkeit die Feier des 25jährigen Bestehens des Pharmazeutischen Instituts der Universität Berlin, die sich zu einer imposanten Kungebung für *Thoms* gestaltete*). Hierbei überbrachten die Vertreter zahlreicher europäischer und außereuropäischer Länder dem Jubilar die Grüße ihrer Heimat, und die großen Räume des Instituts vermochten die Zahl der Besucher kaum zu fassen.

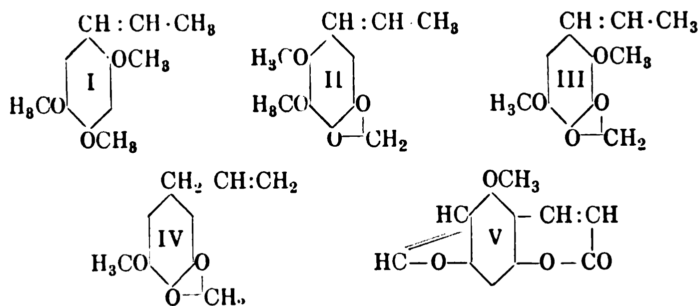
Thoms hat eine umfassende wissenschaftliche Tätigkeit entwickelt, deren Ergebnisse in mehreren hundert Veröffentlichungen niedergelegt sind. Sie umfassen neben rein chemischen Problemen die Arzneimittel, und ein wesentlicher Teil dieser Untersuchungen hatte den Zweck, das Unwesen, welches der Geheimmittelschwindel trieb, aufzuzeigen und zu bekämpfen. Vieles, was sich hier gebessert hat, geschah durch sein Zutun.

*) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 462 [1928].

Eine besondere Vorliebe hatte *Thoms* für das Gebiet der Phytochemie. Von Jugend auf ein großer Freund der Natur, betrieb er die Gärtnerei mit Liebe und Geschick und zugleich mit wissenschaftlichem Ernst. Es interessierte ihn, in die Geheimnisse des Pflanzenlaboratoriums zu schauen und besonders die Abhängigkeit der Produktion bestimmter Inhaltsstoffe von den Umweltbedingungen zu ermitteln. Zwei Probleme von wirtschaftlicher Bedeutung waren es vor allen Dingen, die er mit Nachdruck verfolgte: das Problem, unter welchen Bedingungen der Mohnbau zum Zwecke der Opiumgewinnung in Deutschland möglich ist, und die Aufgabe, für Deutschland oder seine Kolonien die Kultur der japanischen Pfefferminze auf Grundlagen zu stellen, die einen Wettbewerb mit dem japanischen Pfefferminzmonopol möglich machten.

Die zunächst im Garten des Pharmazeutischen Instituts in Angriff genommenen Kulturen bestimmter Varietäten brachten den Nachweis, daß sich auch in Deutschland ein Pfefferminzöl gewinnen läßt, das hinsichtlich seiner Zusammensetzung den japanischen Ölen an Wert nicht nachsteht. Besonders in Deutsch-Südwestafrika entwickelten sich die Pflanzen so günstig, daß das Reichskolonialamt offiziell der Frage von Großkulturen nahetrat. Der Verlust unserer Kolonien brachte es mit sich, daß Nutzen aus diesen Erfolgen für Deutschland nicht gezogen werden konnte.

Die Beschäftigung mit dem Pfefferminzöl lenkte das Interesse von *Thoms* auf das Gebiet der ätherischen Öle überhaupt. Wir verdanken ihm hier wichtige Untersuchungen über ihre Inhaltsstoffe, unter anderen die Aufklärung der Konstitution des Asarons (I), Dillapiols (II), Petersilienapiols (III), Myristicins (IV), Bergaptens (V).



Nächst den Arbeiten über ätherische Öle pflegte *Thoms* die Untersuchung von Kolonialprodukten und der pflanzlichen Nahrungsmittel. Seine Erfahrungen auf diesem Gebiet waren nicht nur für die Wissenschaft wichtig, sondern auch für die Praxis; so ein Verfahren zur Entbitterung von Lupinen, das während des Krieges für die Volksernährung nutzbar gemacht wurde.

Die Dienste, welche *Thoms* durch stille Mitarbeit auf Gebieten, die das Allgemeinwohl betreffen, geleistet hat, sind groß. Seine umfassenden Beziehungen zum In- und Ausland und seine reichen Erfahrungen nutzte er im allgemeinen Interesse, und sein Urteil und Rat waren von Behörden und Körperschaften gesucht und begehrt. Die damit verbundene Arbeitslast bewältigte er, ohne seine Wissenschaft und amtlichen Pflichten nur um ein Geringes zu vernachlässigen. Sein Arbeitstag begann morgens um 7 Uhr und endete oft nach Mitternacht.

Die Kräfte, welche ihn hierzu befähigten, wurzelten nicht nur in seiner ungeheuren Energie und Gesundheit, sie entsprangen dem Schoß seiner Familie. Seine Lebensgefährtin, *Luise Thoms*, die ihn mehr als 40 Jahre auf seinem Lebensweg begleitet und ihm auch noch heute als beste Freundin zur Seite steht, ist ihm stets eine treue Helferin gewesen, die ihn mit seltener Klugheit und feinem Takt geleitet, beraten und gestützt hat.

Thoms ist nicht nur der hervorragendste Vertreter der wissenschaftlichen Pharmazie Deutschlands, sondern einer derjenigen, welche Weltgeltung besitzen. Er hat von dieser seiner Stellung oft Gebrauch gemacht, wenn es galt, deutsches Wesen und deutsche Wissenschaft dem Ausland gegenüber zu vertreten, und am eindringlichsten wohl damals, als er in der Zeit tiefsten Niedergangs nach dem Kriege seine Weltreise antrat und in den Vereinigten Staaten, Japan und China als deutscher Wissenschaftler und deutscher Patriot davon Kunde gab, daß Deutschland noch nicht vernichtet und als ernst zu nehmender Faktor zu werten sei.

Neben seinen wissenschaftlichen Arbeiten hat *Thoms* folgende selbständige Werke von Bedeutung verfaßt: Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin (13 Bände), Schule der Pharmazie, Chemischer Teil, Arzneimittel der organischen Chemie, Grundzüge der Nahrungsmittelchemie, Grundzüge der pharmazeutischen und medizinischen Chemie und Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie. Ebenso ist er Mitherausgeber der Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie und des Archivs der Pharmazie und der Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft. Gemeinsam mit seiner Gattin hat er die Erlebnisse und Erfahrungen seiner Weltreise in dem Buche: „Weltwanderung zweier Deutscher" geschildert.

Als *Thoms* vor zwei Jahren wegen Erreichung der Altersgrenze aus seinem Amte schied, war er noch ungebrochen an körperlicher Kraft und in voller geistiger Frische. Noch immer steht er auf Außenposten, um die Belange der deutschen Pharmazie dem In- und Ausland gegenüber zu vertreten und seine großen Erfahrungen der Allgemeinheit nutzbar zu machen. In welchem Umfange dies geschieht, kann man aus der großen Zahl der Ämter ersehen, die er zur Zeit bekleidet. *Thoms* ist Vorsitzender der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, Vizepräsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Vorsitzender des Verbandes der Vertreter der wissenschaftlichen Pharmazie deutscher Hochschulen, Vorsitzender der Friedrich Althoff-Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Literatur der Pharmazie, Mitglied des Verwaltungsrates der Jubiläumsstiftung des Reichsgesundheitsamtes, Mitglied des Preußischen Landesgesundheitsrates, Mitglied des Reichsgesundheitsrates, Vorstandsmitglied und Vertreter für Deutschland in der Fédération pharmaceutique internationale, Kommissionsmitglied der Universitätsapotheke in Berlin, Vorsitzender des Hauptausschusses für die Fortbildungskurse der Apotheker in Preußen.

Wenn wir heute am 70. Geburtstag von *Hermann Thoms* unsere Gedanken zu ihm wenden, so geschieht dies nicht nur, wie so oft bei Jubilaren, wegen früherer, oft weit zurückliegender Verdienste, sondern wegen seiner Geltung zu dieser Zeit und am heutigen Tage. Wer, wie *Thoms*, im biblischen Alter eine solche Fülle von Ämtern bekleidet und vorbildlich verwaltet, den drückt nicht in der Stille, wenn die Feste verrauscht und die Reden verklungen sind, das Gefühl, daß eine reiche Vergangenheit nichts ist im Vergleich zur lebendigen Gegenwart; der lebt und empfindet noch genau so stark wie die Jugend, vielleicht sogar stärker, denn er hat auch noch die Erinnerung und das stolze Bewußtsein, sein Leben ausgefüllt zu haben. Alle, die am heutigen Tage seiner gedenken, wünschen ihm noch viele Jahre in gleicher Frische und Tatkraft an der Seite seiner treuen Lebensgefährtin. [A. 34.]

Wolfram als chemisch-technischer Werkstoff.

Von Dr. H. ALTERTHUM, Berlin.

(Eingeg. 6. Dez. 1928.)

1. Einleitung.

Die wachsende Anwendung hoher Temperaturen und Drucke in der chemischen Technik, die mit der Benutzung gasförmiger Ausgangs- oder Zwischenstoffe und den dadurch gegebenen hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und -möglichkeiten eine immer umfassendere Bedeutung erlangt, stellt ständig steigende Anforderungen an die Werkstoffe der Gefäße, in denen diese Reaktionen zum Ablauf gelangen sollen. Im besonderen beziehen sich diese Anforderungen auf Druckfestigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen chemischen Angriff, Beständigkeit in jeder Beziehung auch bei höheren Temperaturen, Bearbeitbarkeit und für bestimmte Zwecke auf mehr abseits liegende Eigenschaften, wie Wärmeleitvermögen oder elektrische Leitfähigkeit. Stoffe, die alle Bedingungen erfüllen, gibt es, wenn wir von den Edelmetallen aus naheliegenden Gründen absehen, unter den übrigen Elementen nicht, und so weit auch heute die Technik der Metallegierung fortgeschritten ist, so ist es ihr doch noch nicht gelungen, die obige Aufgabe restlos zu lösen; das dürfte auch um so schwieriger sein, als die gestellten Anforderungen nicht in allen Fällen die gleichen sind, man also von vornherein mit einer Vielheit von Zusammenstellungen zu rechnen hat.

Eines der Elemente, die die üblichen, für größere Anforderungen aber nicht ausreichenden Nutzmetalle für obige Zwecke brauchbar machen, sie also „veredeln" können, ist das Wolfram. Rechnete es auch ursprünglich zu den „seltenen" Metallen, so haben sich doch mit den Verwendungsmöglichkeiten auch die Fundstätten so entsprechend vermehrt, daß es heute in jeder Menge verfügbar ist. Ursprünglich als Stahlhärtungsmittel angewandt, verdankt es seinen eigentlichen Ruf und insbesondere die wissenschaftliche Durchforschung seiner Eigenschaften, die wohl kaum bei einem anderen Metall so weit gediehen ist, seiner bekannnten Anwendung in der Elektrotechnik. Seines hohen Schmelzpunktes und seiner geringen Verdampfungsgeschwindigkeit wegen ist es das geeignetste Material für Lichtquellen, die in der Form der Metalldrahtlampen und Wolframbogenlampen allen Zwecken angepaßt sind, seiner hohen Elektronenemission wegen ist es eine Zeitlang fast als einziges Material für Sende- und Verstärkerröhren gebraucht worden, als Antikathodenmaterial ist es noch heute in Röntgenröhren unentbehrlich. Wichtig ist noch seine Verwendung als Kontaktplättchen in Magnetzündern, wo Temperaturbeständigkeit sowie chemische und mechanische Festigkeit gleichzeitig verlangt werden, damit ist aber auch die Reihe der Anwendungsgebiete des reinen Wolframs im wesentlichen erschöpft. Rein mengenmäßig stehen alle diese Anwendungen weit hinter denen des Wolframs im legierten oder gebundenen Zustande zurück und betragen nur wenige Prozente des Gesamtverbrauchs an Wolfram.

2. Herstellung des Metalls.

Die Weltproduktion an Wolframerz (1)*) kann man für das Jahr 1926 auf 8000 t schätzen, sie ist in ständigem Steigen begriffen. Die hauptsächlichsten Erze sind der Wolframit ([FeMn]WO_4) und der etwas seltener vorkommende Scheelit ($CaWO_4$). Die Fundstätten dieser Erze sind in der ganzen Welt verstreut (2), in Asien decken die Vorkommen in Burma, den Malaienstaaten, China, Korea und Japan weit über den halben Weltbedarf, Australien zeichnet sich durch seine Scheelitlager in Queensland und Tasmanien aus, in Südamerika sind außer den alten Fundstätten in Bolivien und Argentinien weitere aufgefunden worden, die jedoch trotz ihrer großen Ausdehnung nur von geringem Erzgehalt sind; die Vereinigten Staaten können trotz weitverbreiteter Vorkommen, besonders in Californien und Colorado, wo der Wolframit häufig mit Gold vergesellschaftet vorliegt und wodurch der Abbau hier besonders lohnend sein muß, daraus nur etwa ein Viertel ihres Eigenbedarfs decken, und ebenso ist Europa mit dem Hauptfundland Portugal und kleineren Vorkommen in Rußland, Spanien, der skandinavischen Halbinsel, England und Deutschland in der Hauptsache auf Erzeinfuhr angewiesen. Sie betrug für Deutschland (1) 1924 27 730 dz, 1925 39 988 dz und 1926 wieder weniger, nämlich 23 661 dz. Wolframerz wird nach dem Gehalt an WO_3 gehandelt, und zwar beträgt der Weltpreis für 1% W pro Tonne Erz etwa 16 Schilling. Der Gehalt schwankt zwischen ½ und 2%, doch treten auch höhere Gehalte, bis zu 6%, auf. Die Verarbeitung geschieht zum weitaus größten Teile auf Ferrowolfram, das meist einen Gehalt an Reinwolfram von 80—85% besitzt und für Legierungszwecke, d. h. besonders für die Stahlindustrie, das gegebene Material ist. Nur wenige Prozent, 5—10, werden für elektrotechnische bzw. rein chemische Zwecke auf reines Wolfram verarbeitet.

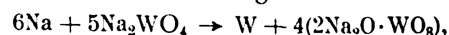
*) Literatur am Schluß der Arbeit.

Zunächst hat die Trennung der Wolframmineralien von den Beimengungen (3) der Gangart zu erfolgen, was durch Brechen und Pochen des Gesteins und durch das Flotationsverfahren geschieht, für das Wolframerze wegen ihrer hohen Dichte sehr geeignet sind. Eine Trennung des wegen seines Eisengehalts paramagnetischen Wolframits von unmagnetischen Beimengungen geschieht durch elektromagnetische Abscheidung (4). Sind Arsen und Schwefel in störenden Mengen vorhanden, so werden die gewaschenen und gemahlenen Erze einer mehrstündigen Röstung in Flammöfen unterworfen und die Arsenate und Sulfate ausgelaugt; die Waschwässer können auch lohnend auf Kupfer, Molybdän und Eisenvitriol verarbeitet werden, während Wismut beim nachfolgenden Aufschluß mit Soda unlöslich im Rückstande bleibt. Die Weiterverarbeitung erfolgt entweder auf WO_3, die sogenannte Wolframsäure, oder auf Natriumwolframat. Der bequemste Weg dazu ist das Schmelzen mit Soda, das unter dauerndem Umrühren bei 1000° unter Luftzutritt vorgenommen wird (5). Nach dem Zerkleinern wird das wasserlösliche Natriumwolframat heiß extrahiert und die Lauge von den ungelöst gebliebenen, in Suspension befindlichen Mangan- und Eisenoxyden sowie von Kalk und Kieselsäure durch Pressen durch Filtertücher getrennt. Zinn, eine der Hauptverunreinigungen, bleibt bei diesem Verfahren als unlösliches Dioxyd zurück. In anderen Betrieben (6), z. B. den koreanischen, wird die Mischung nicht bis zum Schmelzen, sondern nur zwei Stunden auf 800° erhitzt. Das Manganoxyd oxydiert sich dabei zu Braunstein, das Eisenoxydul zu Fe_2O_3; nach dem Auslaugen mit Wasser wird dann mit Chlorcalcium als Calciumwolframat gefällt und dieses mit Salzsäure versetzt, wobei eine Säure von 99,5% H_2WO_4 entsteht. Teurer ist der Aufschluß mit Ätznatron im Autoklaven unter Druck (7), doch entschädigen die größere Vollkommenheit und die kürzere Zeitdauer des Aufschlusses sowie die bessere Entfer-

nung der Verunreinigungen dafür, so daß das Verfahren sich vielfach eingebürgert hat. Die Darstellung der Wolframsäure aus einem nach dieser oder noch anderen Methoden hergestellten Natriumwolframat geschieht durch Eintragen der Kristalle oder Einfließenlassen der konzentrierten Lösung in heiße oder kalte Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure, wobei wegen des nachher schwer zu entfernenden Schwefels meistens die beiden letzteren Säuren bevorzugt werden. Aus demselben Grunde haben auch Ausschlußverfahren mit Bisulfat oder Schwefelalkalien, die für die unmittelbare Überführung der Erze in WO_3 an sich möglich sind, keine Anwendung gefunden. Der Aufschluß mit Chlor, mit und ohne Salzsäurezusatz, der die Flüchtigkeit der Wolframchloride bzw. Oxychloride benutzt, ist wegen der bei seiner Durchführung an die Apparatur gestellten Anforderungen technisch nicht ausgeführt worden. Die Herstellung des Wolfram**metalls** ist auf sehr verschiedene Weise möglich, die der Art der späteren Verwendung bis ins einzelne angepaßt ist, so daß schließlich jeder Betrieb heute sein eigenes Reduktionsverfahren besitzt. Soweit eine Verarbeitung auf Ferrowolfram erfolgt, ist diese rein metallurgischer Natur und soll deshalb hier übergangen werden. Sowohl die reine Wolframsäure als auch fast alle anderen Wolframverbindungen, z. B. die Wolframate, können direkt zu Metall reduziert werden, wobei in letzteren Fällen die Metalloxydreste zurückbleiben und ausgewaschen werden müssen; die Reduktion führt niemals zu flüssigem Metall, also auch nicht zur Schlackenbildung, sondern nur zu einem mehr oder weniger zusammenbackenden Pulver. Die früheste Art war die Reduktion mit Zink (8), sie ist ebenso wie die mit anderen Metallen, wie Aluminium, oder Calciumdampf, mit Bor, Silicium, Wolframsilicid heute in den Hintergrund getreten. Für Wolfram zu Legierungszwecken reduziert man heute fast ausschließlich nach dem billigsten Verfahren, dem mit Kohlenstoff (8), wobei gleichzeitig stets mehr oder weniger Wolframcarbid entsteht, da ein geringer Überschuß an Kohlenstoff schon zur Carburierung ausreicht. Um die bei der Erhitzung leicht auftretende Entmischung zu vermeiden, setzt man als Bindemittel organische Substanzen, z. B. Kolophonium, zu, die gleichzeitig reduzierend wirken und bei der Dosierung des Kohlenstoffes mit in Rechnung gestellt werden müssen. Auch darf man keine Graphittiegel verwenden, sondern das Reduktionsgut wird zur Verdrängung der Luft möglichst dicht in Tontiegel eingestampft, die in Windöfen, Tiegelflammöfen oder mit Regenerativfeuerung erhitzt werden.

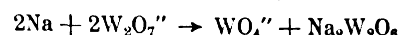
Will man **kohlenstofffreies** Wolfram herstellen, so ist dazu der bequemste Weg die Reduktion mit Gasen, besonders mit Wasserstoff, der im Strom über die in einem heißen Ofenrohr liegende Wolframsäure geleitet wird; dadurch wird das Reduktionsprodukt, der Wasserdampf, fortgeleitet, und die Reduktion führt je nach der Temperatur mehr oder weniger schnell zu Metall, das keiner nachträglichen Raffinierung mehr bedarf und dessen Reinheitsgrad lediglich von dem der als Ausgangsmaterial verwandten Wolframsäure abhängig ist. Als Rohrmaterialien können entweder hochfeuerfeste Stoffe direkt verwandt werden oder Nickel (9), mit denen Rohre aus solchen Materialien ausgekleidet werden. Die Korngröße des Metallpulvers (10), die für die Weiterverarbeitung von besonderer Wichtigkeit ist, ist je nach der Reduktionstemperatur und der Geschwindigkeit des überströmenden Wasserstoffs verschieden, bei tieferen Temperaturen (700°) entsteht feines, schwarzes, bei höheren (1000°) graues, grobkristallinisches Metall. Die Weiterverarbeitung dieser Wolframpulver zu den in der Elektrotechnik gebrauchten kompakten Werkstücken, wie Drähten, Bändern und Blechen, ist ein Sondergebiet der Metalltechnik (11) und soll daher hier nicht näher beschrieben werden.

Die Aufgabe, Wolfram **elektrolytisch** niederzuschlagen, ist erst in den allerletzten Jahren technisch gelöst worden. Bereits 1867 (12) gelang es, durch Schmelzelektrolyse von Natriumwolframat mit einer Eisenkathode Wolfram in Form einiger kleiner Kristalle abzuscheiden, die hierzu nötige, sehr hohe Temperatur konnte 30 Jahre später durch Anwendung (13) von Lithium-parawolframat auf 1150° erniedrigt werden, doch war das Wolfram wegen der dabei benutzten Platinelektroden stets platinhaltig. Wiederholungen der Versuche von verschiedenen Seiten machten es übrigens wahrscheinlich, daß dabei im wesentlichen nur die sogenannten Wolframbronzen zur Abscheidung gelangten (14), die noch Sauerstoff und Alkali enthalten. Sämtliche Verfahren, Wolfram bei gewöhnlicher oder nur wenig höherer Temperatur aus Lösungen z. B. der parawolframsauren Salze in Salzsäure oder von Wolframhexafluorid bzw. -chlorid in einem organischen, stromleitenden oder stromleitend gemachten Lösungsmittel, z. B. Glycerin, niederzuschlagen, führen (15) höchstens zu Beginn zu einer Abscheidung von Wolfram, die aber sehr bald aufhört und deshalb keinerlei Aussichten auf technische Verwendung bietet. Auch die Schmelzelektrolyse von Wolframnatriumchlorid mittels Wolframcarbidanoden und Wolframkathoden ist technisch nicht durchführbar, trotzdem man mit Temperaturen von wenigen hundert Grad auskommt; dies ist besonders dann der Fall, wenn man als Kathode geschmolzenes Blei verwendet (16), mit dem sich bis zu 15% Wolfram legieren, ohne zu erstarren. Das Blei kann durch Sublimation wieder entfernt werden. Zu einem Wolframregulus von 90% W führt die Schmelzelektrolyse von Bariumwolframat im Graphittiegel (17), die, bei 2000° durchgeführt, kohlenstoffhaltiges Wolfram ergibt. Die der Elektrolyse von Wolframaten entgegenstehende Schwierigkeit überwindet, anscheinend allerdings unbewußt, zum erstenmal ein amerikanisches Verfahren (18), das mit einem Gemisch von Wolframsäure und Ätzkalk arbeitet; das Neue an diesem Verfahren ist, daß es nicht mit saurem oder neutralem Elektrolyten arbeitet, der durch den Ablauf der Elektrolyse sofort sauer wird, sondern mit basischem. Diese Tatsache zum ersten Male in ihrer Bedeutung wirklich erkannt zu haben, ist das Verdienst eines holländischen Verfahrens (19), das nicht mit (sauren) Parawolframaten, sondern mit neutralen Alkaliwolframaten als Elektrolyten arbeitet und von vornherein zum Alkalischhalten Ätznatron zugibt. Die Elektrolyse ist, wie auch alle früheren, nur eine indirekte insofern, als sich primär Natrium bildet, das durch Entladung an der Kathode entsteht (20). Dieses wirkt auf das geschmolzene Wolframat nach der Gleichung



$$6Na + 5Na_2WO_4 \rightarrow W + 4(2Na_2O \cdot WO_3),$$

wobei sich also basisches Wolframat bildet. Wäre die Schmelze sauer wie bei den früheren Versuchen, so würde die Reduktion des Natriums nach



$$2Na + 2W_2O_7'' \rightarrow WO_4'' + Na_2W_2O_6$$

vor sich gehen, also nur zu Wolframbronze führen. Man muß also in neutraler oder **schwach** alkalischer Schmelze arbeiten, da in großem Überschuß von Alkali sich das abgeschiedene Wolfram auch wieder auflösen würde. Die Alkalität wird durch Zugabe von etwas Ätz-

natron, oder besser Natriumsuperoxyd, dosiert, dessen Menge im einzelnen jedoch von dem gewählten Tiegel- und Elektrodenmaterial abhängt. Dessen Wahl wiederum ist durch die Arbeitstemperatur der Elektrolyse, also einmal durch die Schmelzpunkte der verwendbaren Wolframate oder Wolframatgemische bestimmt, wobei man bezüglich der Temperatur aber noch Rücksicht zu nehmen hat auf die Form, in der man das Wolfram zur Abscheidung bringen will.

Arbeitet man nämlich bei Temperaturen unterhalb 900°, so erhält man das Wolfram in Form von Pulver, also genau so wie bei der rein chemischen Reduktion der Wolframsäure. Die Schmelzpunkte der reinen Wolframate liegen zwischen 700 und 980°, eine ternäre Mischung von Natrium-, Kalium- und Lithiumwolframat schmilzt jedoch schon bei 400°; bei dieser oder selbst noch bei etwas höheren Temperaturen ist die Korngröße des Pulvers so klein, daß sich nur Metallnebel bilden, die sich nicht absetzen und daher an der Oberfläche leicht oxydieren. Man wird auch aus Gründen einer besseren Leitfähigkeit lieber bei höherer Temperatur elektrolysieren, bei 700—1000°. Der Tiegel selbst wird zweckmäßig als Kathode geschaltet, für diesen Fall kann er aus alitiertem Eisen, Eisenchrom- oder Nickelchromlegierungen oder Silber bestehen, während bei gesonderter Kathode die üblichen feuerfesten Stoffe, Battersea oder Quarz verwendet werden. Als Anode kommt ein Stab aus Graphit, Wolfram oder Wolframcarbid in Frage, als Kathode der zu wolframierende Gegenstand oder der Tiegel. Durch Reaktion mit Tiegelmaterial kann die Schmelze leicht sauer werden,



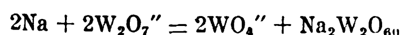
$$2NaWo_4 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + Na_2W_2O_7,$$

man gibt also auf jeden Fall Ätznatron oder Natriumsuperoxyd hinzu. Bei Verwendung angreifbarer Elektroden wird dagegen die Schmelze von selbst alkalischer, man kann also dann das Verfahren durch allmähliche Zugabe von WO_3 ohne weiteres kontinuierlich gestalten.

3. Anwendungen des reinen Wolframs.

a) Für Überzüge.

Für die Herstellung zusammenhängender, festhaftender Wolframschichten (21), also zum „Wolframieren" auf galvanischem Wege, ist Bedingung die Erhöhung der Temperatur auf über 900°, wobei sich jedoch herausstellt, das nur mit saurem Elektrolyten gearbeitet werden kann, z. B. 38% Na_2WO_4, 32% Li_2WO_4, 30% WO_3. Mit der Zeit scheidet sich dann natürlich Wolframbronze ab, die aber mit Hilfe einer Stahlbürste entfernt werden kann und einen gut deckenden, polierbaren Wolframüberzug hervortreten läßt. Mit Lithiumwolframat wurden dabei bessere Ergebnisse erzielt als mit dem Natrium- und Kaliumsalz, was darauf beruht, daß Lithiumbronzen am unbeständigsten sind, sich also nicht in so großer Menge auf Kosten des freien Wolframs bilden werden. Der Vorgang der Wolframabscheidung ist nach allem hier ein ganz anderer wie in basischen Schmelzen, er führt zwar auch über eine intermediäre Bildung von Natrium, dieses reduziert das überschüssige saure Wolframat aber nur nach



$$2Na + 2W_2O_7'' = 2WO_4'' + Na_2W_2O_6,$$

zu Bronze, die dann rein thermisch nach



$$3Na_2W_2O_6 = Na_2WO_4 + 2Na_2W_2 + W$$

in neutrales und saures Wolframat sowie freies Wolfram zerfällt, eine Reaktion, die bei Bronzen an sich bereits bekannt ist. Die Höhe der Temperatur ist durch die Eigenschaften des zu wolframierenden Gegenstandes nach oben begrenzt, sie beträgt für Kupfer z. B. also 1050°. Die Stromdichte, von der die Beschaffenheit eines Niederschlages immer stark abhängt, soll zwischen 20 und 80 A/qdm liegen. Unter diesen Bedingungen lassen sich auf Kupfer, dessen Oberfläche sauber, insbesondere oxydfrei sein muß, bei einmaliger Behandlung Wolframschichten von 30 bis 100 μ herstellen. Auch Nickel läßt sich bei 1340° mit einem Elektrolyten aus 90% $LiWO_4$ und 10% WO_3 bequem wolframieren, während auf Kobalt und Eisen weniger gut haftende, auf Silber und Palladium gar keine Überzüge herstellbar sind. Man wird also häufig vorher zu verkupfern oder zu vernickeln haben und erst hierauf das Wolfram niederschlagen. Auf Kupfer haftet ein Überzug z. B. so gut, daß ein Blech mehrfach hin und her gebogen werden kann, ohne daß der Überzug abblättert oder zerreißt. Er ist also darin manchen anderen galvanischen Überzügen überlegen.

Man kann von Gegenständen aus Wolfram oder mit Wolframüberzug in der chemischen Technik immer dann Gebrauch machen, wenn Festigkeit gegen Säuren verlangt wird; Ätzkalien greifen Wolfram verhältnismäßig leicht an, besonders in Gegenwart von Sauerstoff, während die Mineralsäuren einzeln gar nicht, sondern nur als Königswasser oder Flußsalpetersäuregemisch lösend wirken. Temperaturbeständigkeit ist bis oberhalb 3000° vorhanden (Schmelzpunkt 3665° abs.) (22), aber nur in neutraler oder reduzierender, nichtkohlender Atmosphäre, wobei die Temperatur beginnender Oxydation bzw. Carburierung vom Dispersitätsgrad abhängt. Es muß sehr darauf geachtet werden, daß die Überzüge dicht haften.

Auf anderem Wege solche Überzüge herzustellen, ist bisher noch nicht einwandfrei gelungen; in dieser Richtung ist z. B. vorgeschlagen worden, Wolframsäure in Form einer Paste mit einem organischen Bindemittel auf Metalloberflächen aufzubringen (23), durch Erhitzung in oxydierender Atmosphäre das Bindemittel zu entfernen und dann durch Reduktion die Wolframsäure in Metall zu verwandeln. Nickel, Eisen, Kupfer und deren Legierungen lassen sich so mit einem mehr oder weniger dichten Überzug von Wolfram versehen und damit für viele chemische Zwecke brauchbar machen, für die sie es sonst nicht wären.

b) Für Oberflächenhärtung.

Wird gleichzeitig oder vorzugsweise mechanische Härte der Oberfläche verlangt, so ist reines Wolfram dafür nicht besonders geeignet, da es zwar hart, aber auch spröde ist. In Frage kommt dann eine Härtung der Oberfläche durch Hineindiffundierenlassen (24) von Wolfram, ähnlich wie es bei Eisen mit Aluminium nach dem bekannten Alitierverfahren geschieht. Entsprechend kann man Eisen in Wolframpulver verpackt erhitzen und erhält so je nach Dauer und Temperatur Eisenwolframidschichten verschiedener Dicke. Im Schliffbild sieht man dann eine schmale Diffusionszone den grobkristallinen Eisenkern umrahmen. Naturgemäß ist der Verwendbarkeit wolframierter Gegenstände stets eine Grenze gesetzt durch die Temperatur, bei der das Kernmaterial schmilzt oder sich in seinen wesentlichen Eigenschaften ändert. Man wird also immer im Hinblick darauf die Wahl zu treffen haben.

c) Für chemisch-technische Zwecke.

Für Öfen (25), die bei 2—3000° betrieben werden sollen, kommt daher nur massives Wolfram in Frage, das durch Pressen und Sintern von Wolframpulver hergestellt wird. Auf diese Weise können auch Tiegel, Röhren und Stäbe für die verschiedensten Zwecke angefertigt werden (26), wobei man als Bindemittel, das beim Sintern herausgeht, z. B. eine 25%ige Glucoselösung verwendet. Auch zum Schmelzen optischer, besonders schlierenfreier Gläser (27) sind Gefäße aus gepreßtem Wolfram angewandt worden, die innen mit einem Platin-Iridium-Überzug versehen sind, wodurch eine erhebliche Ersparnis an Edelmetallen erzielt werden kann.

Ein Vorschlag, solche Wolframkörper auch zur Herstellung von Normalgewichten zu verwenden (28), die chemisch unangreifbar sind und nicht leicht angekratzt werden können, ist wohl nicht in die Praxis umgesetzt worden.

d) Für Elektroden.

Die Anwendung von Wolfram für elektrotechnische Zwecke ist bereits weiter oben erwähnt worden. Hier sei noch ein Verfahren erwähnt, das große Kohleelektroden (29), wie sie in elektrischen Öfen zur Stahlherstellung verwandt werden, mit einer Seele aus Wolfram versieht, um sie besser stromleitend zu machen. Wolframelektroden selbst sind für viele schmelzelektrolytische Zwecke brauchbar, nicht aber in wässerigen Elektrolytlösungen, da sie dort an der anodischen Seite wahrscheinlich infolge Bildung einer Oxydhaut den Stromdurchgang sperren (30). Dagegen kann man einen zwischen Wolframelektroden übergehenden Lichtbogen mit Vorteil dann an Stelle von Kohleelektroden verwenden, wenn bei letzteren eine Abgabe von Kohlenstoff, der ja stark dabei verdampft, dem gewollten Zwecke hinderlich sein würde. Das ist z. B. der Fall bei der Lichtbogenschweißung von Metallen, besonders von Eisen, und von amerikanischer Seite ist daher das Schweißverfahren mit Wolframelektroden (31) in sinnreicher Weise ausgebaut worden. Dabei kann man gleichzeitig statt in oxydierender in einer reduzierenden Atmosphäre von Wasserstoff arbeiten, wodurch die Oxydhäutchen der Oberflächen in Metall zurückverwandelt werden und eine weit glättere Schweißung bewirkt wird. Bläst man dazu den Wasserstoff aus einer Düse in den Lichtbogen, der in einer ruhenden Wasserstoffatmosphäre brennt, so tritt dabei noch etwas anderes ein: Ein großer Teil der Wasserstoffmoleküle wird in Atome aufgespalten und vereinigt sich erst eine Strecke jenseits des Lichtbogens wieder zu Molekeln. Es ist dies nichts anderes als die thermische Aufspaltung von Wasserstoffmolekeln, wie sie auch an glühenden Wolframdrähten auftritt. Man weiß, daß diese H-Atome eine weit größere Lebensdauer zeigen, als ihnen nach der vorhandenen Wiedervereinigungsmöglichkeit bei einfachen Zusammenstößen zukommt, weil nur Dreierstöße zur Rekombination führen. Bei dieser Rekombination wird nun die gesamte, zur Aufspaltung benötigte Energie wieder in Freiheit gesetzt und so außerhalb des eigentlichen Lichtbogens verfügbar. Selbstverständlich kann an der Wiedervereinigungsstelle keine wesentlich höhere Temperatur erzeugt werden als an der Zerfallsstelle im Lichtbogen zwischen den Wolframelektroden, aber die Anordnung macht technisch die Lichtbogenschweißung weit bequemer und einfacher als die bisher gebräuchlichen Formen, bei denen das Werkstück entweder unmittelbar in den Lichtbogen, also zwischen die Elektroden, gebracht oder der Bogen selbst z. B. auf magnetischem Wege nach außen gezogen werden mußte; hier transportiert einfach die Strömung des aus der Düse austretenden Wasserstoffs auf dem Wege über den atomaren Wasserstoff die Wärmeenergie des Bogens aus diesem heraus an eine Stelle, die natürlich nicht allzuweit entfernt liegen kann. Es soll auf diese Weise sogar gelungen sein, Molybdän, Wolfram und andere hochschmelzende Metalle zum Schmelzen zu bringen, was bisher nur auf dem Wege der Heizung von Stäben durch Stromdurchgang möglich war, wobei die beginnende Schmelzung meist sofort den Strom und damit das Schmelzen selbst unterbrach (32).

Die apparative Durchführung für das Schweißen mit atomarem Wasserstoff ist verhältnismäßig einfach, die Vorrichtungen dazu bestehen (32a) z. B. aus zwei Wolframstäbchen von 3 mm Durchmesser, die im spitzen Winkel zueinander stehen und für den Lichtbogen einen Abstand von 25 mm lassen. Der Wasserstoff strömt hier aus einem Rohre aus oder kann bei einer anderen Apparatur auch aus größerem Abstand herangeblasen werden, so daß er gleichzeitig die Elektroden vor Luftzutritt schützt. Zweckmäßig wendet man eine Spannung von 400 Volt an, wobei auf den Bogen selbst 60—100 Volt je nach dem Elektrodenabstand entfallen. Die Stromstärke schwankt von 20—70 Ampere, je nach dem Zweck, für stärkere Ströme müssen stärkere Elektroden als die oben angegebenen verwandt werden. Der Wasserstoffverbrauch beträgt normalerweise 18 bis 27 Liter pro Stunde. Eine Abnutzung der Wolframelektroden findet beim Schweißen statt, die bei Gleichstrom wegen der ungleichen Temperatur der beiden Elektroden größer ist als bei Verwendung von Wechselstrom. Die Flamme, mit der das eigentliche Schweißen erfolgt, hat eine fächerförmige Gestalt, soweit sie durch den Wasserstoff allein bedingt ist. Bei Arbeiten im Freien, z. B. bei Wind, ist auch der Wasserstoffverbrauch größer. Es empfiehlt sich, nicht reinen Wasserstoff zu verwenden, sondern ein Gemisch aus gleichen Mengen Wasserstoff und Stickstoff.

e) Als Katalysator.

Von sonstigen Anwendungsgebieten des reinen Wolframs ist der Vollständigkeit halber noch die Verwendung von Wolframpulver als Katalysator bei Gasreaktionen zu erwähnen, über die eine Reihe von Patenten existiert (33). Es ist jedoch nichts bekannt geworden, was darauf schließen läßt, daß Wolfram in dieser Beziehung anderen Metallen überlegen ist, obgleich man die Möglichkeit in der Hand hat, den Dispersitätsgrad sehr weit zu steigern. Vielleicht sind es aber die auf der Oberfläche dieser feinen Pulver wahrscheinlich vorhandenen Oxydhäutchen, die die katalytische Wirksamkeit bedingen und deren Undefiniertheit die Ergebnisse beeinträchtigt.

Einen interessanten Fall der Umkehr einer synthetisierenden Wirkung (34) stellt die Zersetzung von Alkohol dar, der in Berührung mit Wolfram bei 350° in Wasser und Äthylengas zerfällt, wobei ein bis jetzt nicht isoliertes Zwischenprodukt auftritt. [A. 223.]

(Fortsetzung folgt.)

Über die Dampfdrucke einiger für den Ammoniak-Sodaprozeß wichtiger Salzlösungen.

Von BERNHARD NEUMANN, RICHARD DOMKE und ERNST ALTMANN.
Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 22. Dezember 1928.)

Vor einiger Zeit wurden von uns[1]) Untersuchungen über „Die Gleichgewichtsverhältnisse beim Ammoniaksodaprozeß unter Druck" veröffentlicht. Dabei wurden die Gleichgewichtsverhältnisse zum ersten Male unter Bedingungen studiert, die den physikalischen Verhältnissen bei der technischen Ausführung möglichst nahekommen. Im Anschluß an die Untersuchung des Gleichgewichts: Bodenkörper-Lösung wurden die Ausbeuten bestimmt, die mit den verschieden zusammengesetzten Lösungen zu erhalten waren. Die optimale Ausbeute bei 30° ergab eine Lösung, die in 1000 ccm 5,64 Mole NaCl auf 5,84 Mole NH_3 enthält. Sie hat bei einem CO_2-Partialdruck von 1,2 Atm. im Bodenkörper ausschließlich $NaHCO_3$, in Lösung dagegen $NaHCO_3$, NH_4HCO_3 und NaCl. Im Zustandsdiagramm wird sie durch den Punkt $PI_{30°}$ dargestellt, der eine kongruent gesättigte Lösung bezeichnet. Nach der älteren Untersuchung von Fedotieff liegt dieser Punkt noch im Gebiet der inkongruent gesättigten Lösungen.

Da also bei diesem Punkte eine ammoniumbicarbonat-, ammoniumchlorid- und natriumbicarbonathaltige Lösung mit Natriumbicarbonat als Bodenkörper im Gleichgewicht ist, und da das Ammoniumbicarbonat bei 30° schon erheblich in Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser dissoziiert, so muß ein gewisser NH_3- und CO_2-Partialdruck in der Gasphase vorhanden sein, dessen Größe bis jetzt noch nicht bestimmt ist. Die Kenntnis dieser Drucke würde aber in verschiedener Hinsicht von Interesse sein; aus diesem Grunde wurden die nachstehenden Messungen angestellt.

Bei den Messungen wurde die dynamische Methode angewandt. Besondere Schwierigkeiten entstanden bei der Ausführung durch die starke Zersetzlichkeit des Ammonbicarbonats, welches zunächst unter CO_2-Abspaltung in Ammoncarbonat übergeht, wodurch eine Änderung des Bodenkörpers erfolgt. Dadurch traten größere Schwankungen bei den zu messenden Werten auf, als man sie sonst bei Druckmessungen nach der dynamischen Methode erhält. Dennoch zeigen die gemessenen Drucke einen regelmäßigen Gang, der den Verlauf der Partialdrucke für die verschieden zusammengesetzten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen deutlich erkennen läßt.

Apparatur.

Der Dampfdruck der Gase H_2O, NH_3 und CO_2 über den gesättigten Lösungen wurde, wie schon erwähnt, nach der Strömungsmethode gemessen. Die Partialdrucke wurden aus dem Gesamtvolumen, dem Gesamtdruck und den durch Analyse ermittelten Teilvolumina der Einzelbestandteile berechnet.

Die Versuchsanordnung war folgende. Als indifferentes Gas wurde Luft benutzt, die aus einer Bombe durch ein Reduzierventil unter einem Drucke, der gerade den inneren Widerstand der Apparatur zu überwinden vermochte, in das Glasrohr B (Abb. 1) trat, dessen Gummistopfen an den Enden durch starke Federn festgehalten wurden und das mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllt war. Sie trat dann durch ein längeres Zuführungsrohr in das erste Sättigungsgefäß C unten ein. Solche Sättigungsgefäße waren sechs Stück vorhanden; sie bestanden aus starkem Jenaer Glas und waren besonders für Druckversuche hergestellt; Schliffstopfen und Unterteil wurden durch starke Federn zusammengehalten. Alle sechs Gefäße waren in einem elektrisch beheizten Thermostaten von etwa 50 l untergebracht, dessen Temperatur durch eine elektrische Temperaturregulierung auf ± 0,1° konstant gehalten wurde. Die mit den Gasen gesättigte Luft gelangte aus dem sechsten Sättigungsgefäß zu dem Dreiwegehahn D. Solange die Versuchsbedingungen noch nicht konstant waren, war dieser Hahn so gestellt, daß die Gase durch die Staucapillare H und einen Blasenzähler ins Freie gingen. Bei dem eigentlichen Versuche ging das Luft-Gas-Gemisch vom Hahn D aus durch eine Capillare gleichen Durchmessers wie die obige in die Adsorptionsgefäße 1 bis 4. Die Staucapillare bewirkte, daß das Luft-

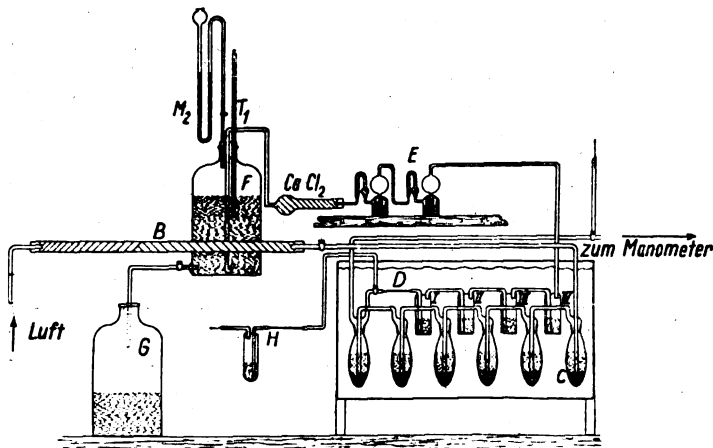


Abb. 1.

Gas-Gemisch sich in den Sättigungsgefäßen vollständig sättigen konnte und in langsamem Strome durch die Absorptionsgefäße ging. Das sechste Sättigungsgefäß war durch ein Rohr mit dem großen Manometer verbunden, welches den auf der Flüssigkeit lastenden Gesamtdruck anzeigte.

Das erste und zweite Absorptionsgefäß waren zur Absorption des Ammoniaks mit je 10 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 gefüllt, das dritte und vierte zur Adsorption des Wassers mit 100%iger Schwefelsäure. Die Absorptionsgefäße waren ebenfalls im Thermostaten untergebracht, um zu vermeiden, daß sich bei Zimmertemperatur vielleicht NH_4HCO_3 aus dem Luft-Gas-Gemisch abscheiden könnte. Bei den Versuchen mit höheren Temperaturen befand sich das letzte Gefäß außerhalb des Thermostaten. Nach der Absorption des Ammoniaks und Wassers ging das Gas-Luft-Gemisch noch durch mehrere Kaliapparate E, die bei den Versuchen mit höherer Temperatur durch Natronkalktürme ersetzt wurden. Die von den Gasen befreite Luft trat dann durch ein Chlorcalciumrohr in eine 5 l fassende Gassammelflasche F, die mit Wasser gefüllt war, und verdrängte dort ein entsprechendes Volumen Wasser in die Flasche G. Die Einstellung auf Atmosphärendruck wurde nach den Angaben des Manometers M_2 reguliert.

Bei einer zweiten Gruppe von Versuchen wurde an Stelle von Luft Kohlendioxyd durch die Sättigungsgefäße gedrückt, das Rohr B und die zwei Niveauflaschen F und G wurden entfernt und die Kaliapparate E durch einen großen Natronkalkturm ersetzt.

Um festzustellen, ob die beschriebene Apparatur den gestellten Anforderungen entspräche, wurde zunächst mit derselben der Dampfdruck von reinem Wasser bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Drucken ermittelt. Die sechs Sättigungsgefäße waren dabei mit je 50 ccm destilliertem Wasser gefüllt. Die Absorption des vom Luftstrome mitgeführten Wasserdampfes geschah mit 100%iger Schwefelsäure, während die Luft in den beiden Gassammelflaschen aufgefangen wurde. Aus der nachstehenden Tabelle 1 ergibt sich, daß die gefundenen Werte mit den zuverlässigsten Werten der Landolt-Börnsteinschen Tabellen relativ gut übereinstimmen.

[1]) Ztschr. Elektrochem. 34, 136 [1928].

Tabelle 1.

t °C	Gefunden P_w mm Hg	P_w nach Landolt-Börnstein mm Hg	Gesamtdruck mm Hg
0,0	5,10*	4,60	754,6
10,0	9,73	9,20	763,9
20,0	17,44	17,50	752,8
30,0	31,50	31,84	753,5
35,0	42,43	42,20	748,8
37,5	49,00	48,40	771,2
40,0	54,91	55,32	751,2
40,0	55,93	55,32	1798,0
40,0	55,18	55,32	2309,5

Ausführung eines Versuches.

Die Salze wurden in solcher Menge in die Sättigungsgefäße gefüllt, daß bei Zugabe von 500 ccm Wasser bei der betreffenden Versuchstemperatur immer noch genügend Bodenkörper vorhanden war. Die Sättigungsgefäße wurden nun verschlossen und in den Thermostaten gehängt, dann wurde gewartet, bis sie die Thermostatentemperatur angenommen hatten und eine Sättigung der Lösung eingetreten war; sodann wurde Luft durch die Gefäße geschickt, bis 2—4 Liter Luft in der Niveauflasche F sich angesammelt hatten. Dabei wurde der Überdruck unter Beobachtung des großen Manometers konstant gehalten. Für jeden Versuch wurden die Gefäße neu beschickt. Vor und nach dem Versuche wurden die Absorptionsgefäße gewogen. Die Gewichtszunahme ergab einerseits das Gewicht der aufgenommenen Kohlensäure und andererseits die Summe vom Wasserdampf und Ammoniak. Durch Rücktitration der vorgelegten $^n/_{10}$-H_2SO_4 ergab sich das Ammoniak und aus der Differenz das Wasser.

Bei der zweiten Gruppe von Versuchen wurde Kohlensäure statt Luft durch die Sättigungsgefäße geschickt und die Änderung des Druckes von Ammoniak und Wasser gegenüber den mit Luft ausgeführten Versuchen festgestellt. Die aus der Zersetzung der Salze herrührende Kohlensäure konnte hier natürlich nicht mehr als Bestandteil der Gasphase bestimmt werden. Bomben-Kohlensäure wurde mit einem Druck durch die Apparatur geschickt, der den inneren Widerstand in jedem Falle zu überwinden vermochte.

Die Berechnung.

Als Beispiel für die Berechnung der Partialdrucke sei hier folgender Versuch mit Ammoniumbicarbonat bei 37,5° mitgeteilt. Aus dem Niveaugefäß sind 2015 g H_2O von 20° ausgeflossen, diese entsprechen 2139,6 ccm Luft von 37,5° und 760 mm. Durch Analyse wurden ermittelt

$$\left.\begin{array}{l} CO_2 = 4{,}0744\,g = 2344{,}6\,ccm \\ H_2O = 0{,}1664\,g = 235{,}6\,ccm \\ NH_3 = 0{,}0697\,g = 102{,}7\,ccm \end{array}\right\}\text{von } 37{,}5^0 \text{ und } 760 \text{ mm Hg.}$$

Insgesamt sind also bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in der Gasphase vorhanden:

2139,6 ccm Luft
2344,6 ccm CO_2
235,6 ccm H_2O
102,7 ccm NH_3
4822,5 ccm

Der mittlere Überdruck betrug am großen Manometer 450 mm. Der Gesamtüberdruck ist also: 450 mm Überdruck + 744 mm reduzierter Barometerstand = 1194,0 mm Gesamtdruck.

Aus der Proportion:

$$\frac{4822{,}5}{1194{,}0} = \frac{235{,}6}{P_{w_x} \text{ bei } 37{,}5^0}$$

ergibt sich für H_2O ein Dampfdruck von 58,33 mm, für NH_3 und CO_2 aus den Analysenergebnissen ein Druck von 25,44 mm für NH_3 und 580,5 mm für CO_2.

Aus weiter unten angegebenen Gründen wurde auch ermittelt, wieviel Milligramm im Liter Gasphase diese Dampfdrucke der einzelnen Gase entsprechen.

Es besteht die Beziehung

$$\frac{4822{,}5}{0{,}1665} = \frac{1000 \text{ ccm}}{x \text{ g } H_2O}$$

woraus sich ergibt, daß sich im Liter Gas-Luft-Gemisch bei 37,5° befanden

34,5 mg H_2O
14,45 mg NH_3
844,80 mg CO_2

Die Berechnung der im zweiten Teile mit Kohlensäure durchgeführten Versuche ist die gleiche.

Versuchsergebnisse.

Messungen mit Luft.

Gemessen wurden folgende Systeme:

1. NH_4HCO_3,
2. NH_4HCO_3, $NaHCO_3$,
3. NH_4HCO_3, NH_4Cl,
4. NH_4HCO_3, $NaHCO_3$, NH_4Cl.

Für den Ammoniaksodaprozeß ist besonders System 4 von Bedeutung, das bei 30° die kongruent gesättigte, mit $NaHCO_3$ als Bodenkörper im Gleichgewicht befindliche Lösung darstellt, die eine optimale $NaHCO_3$-Ausbeute gewährleistet.

System Ammonbicarbonat.

Die Messungsergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt, und zwar sind hier nur die Durchschnittswerte aus mehreren Versuchen eingetragen.

Tabelle 2.

t °C	P_w nach Landolt-Börnstein	Druck in mm Hg H_2O	NH_3	CO_2	Bei t° C Versuchstemp. mg im Liter H_2O	NH_3	CO_2
0,0	4,6	4,0	2,8	70,0	1,9	2,0	190,7
10,0	9,2	20,2	3,5	206,0	15,0	2,4	400,0
20,0	17,5	38,1	7,0	342,0	25,0	4,0	622,0
30,0	31,8	55,2	10,7	483,0	36,8	7,0	793,7
35.0	42,2	64,5	14,8	539,7	38,9	8,6	851,6
37,5	48,4	74,8	18,0	633,4	38,2	10,2	921,8
40,0	55,3	59,0	37,1	649,0	33,8	16,2	985,1

Diese Ergebnisse wurden graphisch aufgezeichnet. Auf den nachstehend mitgeteilten Kurvenblättern sind auf der Abszisse die Temperaturen, auf der Ordinate der Gehalt der Gasphase an NH_3, CO_2 und H_2O in mg/l aufgetragen. Der besseren Übersichtlichkeit halber ist für das Kohlendioxyd auf der rechten Seite ein besonderer Maßstab in 20facher Verkleinerung angegeben. Die Ammoniakkurve steigt anfangs recht schwach, später wesentlich schneller an, die Kohlensäurekurve steigt fast gradlinig an, weist aber zwischen 30° und 40° eine Abweichung auf, die sich bei allen Versuchen wiederholt. Sehr auffällig ist dagegen die Form der Wasserdampfkurve, sie steigt ebenfalls fast gradlinig bis zu einer Temperatur von 35° an, um dann stark abzufallen. Trägt man die gemessenen Drucke in der gleichen Weise in ein Koordinatensystem ein, so zeigt die Wasserdampfkurve fast genau die gleiche Form. Vergleicht man nun diese Wasserdampfkurve mit der Kurve des reinen Wassers, so überrascht, daß der Wasserdampfpartialdruck der ammoniumbicarbonathaltigen Lösung wesentlich größer ist, während doch durch Auflösung eines Salzes eine Dampfdruckerniedrigung eintreten müßte. Die Erklärung hierfür liegt darin, daß

in der Gasphase neben Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasserdampf auch undissoziiertes Ammonbicarbonat vorhanden ist; man findet also sämtliche Drucke zu hoch. Die gemessenen Drucke dürfen also nicht als „Partialdrucke" bezeichnet werden. Es wurden deshalb in den drei letzten Spalten der Tabelle die Mengen an Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf in Milligramm pro Liter der Gasphase bei der betreffenden Versuchstemperatur angegeben. Diese Zahlen berücksichtigen den Anteil an undissoziiertem Ammonbicarbonat mit und sind die Summen von dissoziiertem und undissoziiertem Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf. Nur diese Zahlen sind in den nachstehenden Kurvenblättern aufgezeichnet.

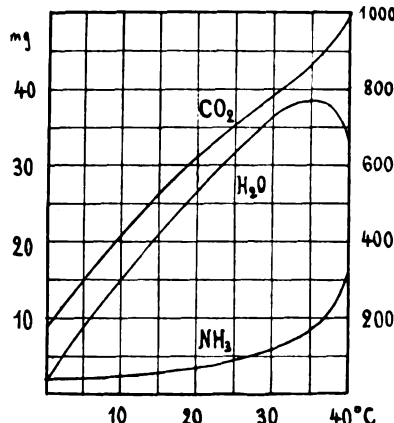
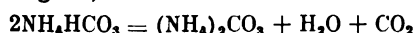


Abb. 2.

Der Rückgang des Wasserdampfdruckes bzw. des Wassergehaltes in 1 Liter der Gasphase erklärt sich daraus, daß oberhalb 35° undissoziiertes Ammonbicarbonat in der Gasphase nicht mehr beständig ist, daß man bei höheren Temperaturen also mehr und mehr den „wahren Partialdrucken" näher kommen würde. Das ist aber nicht ganz zu erreichen, da oberhalb 40° das Ammonbicarbonat in der gesättigten Lösung nicht beständig ist, sondern sich nach



$$2NH_4HCO_3 = (NH_4)_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

zu neutralem Ammoncarbonat umsetzt. Diese Umsetzung beginnt schon weit unter 40°, doch überwiegt während der Dauer des Versuches das Bicarbonat stark.

System Ammonbicarbonat-Natriumbicarbonat.

Die Ergebnisse der Druckmessungen mit diesem System sind folgende:

Tabelle 3.

t °C	P_w nach Landolt-Börnstein	Druck in mm Hg H_2O	NH_3	CO_2	Bei t° C Versuchstemp. mg im Liter H_2O	NH_3	CO_2
0,0	4,6	2,2	1,3	80,4	2,0	1,0	152,2
10,0	9,2	17,4	1,8	195,3	13,2	1,3	365,2
20,0	17,5	28,5	3,1	345,3	19,3	2,1	574,4
30,0	31,8	52,9	8,0	494,0	34,3	5,0	788,7
35,0	42,2	69,5	23,1	534,9	42,2	13,5	799,0
37,5	48,4	62,9	28,8	577,1	37,4	16,5	845,0
40,0	55,3	53,5	35,4	607,6	32,8	20,7	917,7

In dem beistehenden Diagramm, Abb. 3, sind wieder die Zahlenwerte der letzten drei Spalten (mg/l) graphisch aufgezeichnet. Der Kurvenverlauf ist seiner Form nach ein ganz ähnlicher wie vorher beim Ammonbicarbonat, wenn auch die Einzelwerte andre sind. Auch hier steigt die Ammoniakkurve bei kleinen Drucken erst sehr langsam und später sehr rasch an, die Kohlendioxydkurve wieder fast gradlinig, und die Wasserdampfkurve zeigt wieder ein ausgesprochenes Maximum bei 35°, hierauf aber einen stärkeren Abfall. Auch hier liegen die gefundenen Drucke höher als die bei destilliertem Wasser. Hiernach ist also auch bei dem Salzgemisch Ammonbicarbonat-Natriumbicarbonat in der Gasphase undissoziiertes Ammonbicarbonat vorhanden, welches oberhalb 35° zu dissoziieren beginnt.

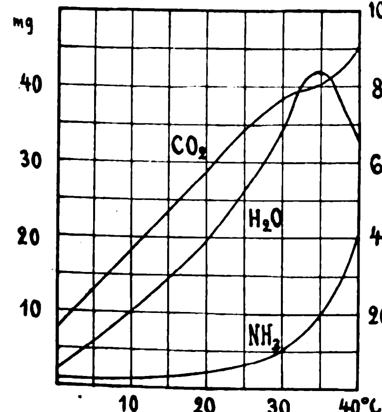


Abb. 3.

System Ammonbicarbonat-Ammonchlorid.

Die Messungen bei diesem System hatten folgendes Ergebnis:

Tabelle 4.

t °C	P_w nach Landolt-Börnstein	Druck in mm Hg H_2O	NH_3	CO_2	Bei t° C Versuchstemp. mg im Liter H_2O	NH_3	CO_2
0,0	4,6	4,2	1,9	85,4	4,7	1,5	155,2
10,0	9,2	13,5	1,9	164,0	10,1	1,3	302,3
20,0	17,5	31,7	4,4	289,4	23,8	3,2	535,1
30,0	31,8	44,1	19,9	414,8	28,2	12,9	700,3
35,0	42,8	54,7	23,6	468,8	33,7	14,0	711,1
37,5	48,4	40,4	48,6	531,0	24,0	27,8	777,1
40,0	55,3	15,0	81,5	562,0	9,3	48,5	828,0

Trägt man wieder die Zahlenwerte der letzten drei Spalten graphisch auf (Kurvenblatt 4), so ist das Gesamtbild zwar ähnlich, die Ammoniakkurve steigt aber viel schneller und zu viel höheren Werten an, während der Abfall der Wasserdampfkurve oberhalb des Maximums bei 35° viel gewaltiger ist. Hier schneiden sich die Ammoniak- und die Wasserdampfkurve bei etwa 37°, bei dieser Temperatur ist also gleichviel Ammoniak und Wasser in der Gasphase vorhanden.

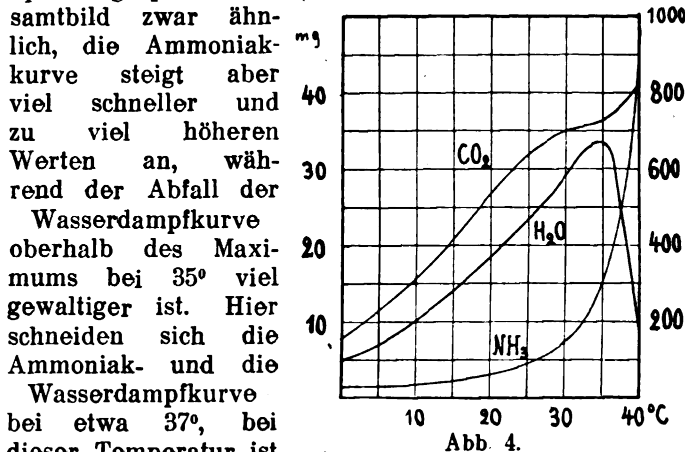


Abb. 4.

System Ammonbicarbonat-Natriumbicarbonat-Ammonchlorid.

Dieses Dreisalzgemisch ist von besonderer Bedeutung für den Ammoniaksodaprozeß. Die Meßergebnisse waren folgende:

Tabelle 5.

t °C	P_w nach Landolt-Börnstein	Druck in mm Hg H_2O	NH_3	CO_2	Bei t° C Versuchstemp. mg im Liter H_2O	NH_3	CO_2
0,0	4,6	4,4	1,4	50,3	3,2	1,3	120,0
10,0	9,2	15,4	2,1	164,8	12,4	1,4	297,7
20,0	17,5	37,9	3,0	269,0	25,8	2,0	451,3
30,0	31,8	50,4	6,1	391,7	27,9	4,1	566,6
35,0	42,2	41,6	17,0	440,0	25,4	16,2	676,8
37,5	48,4	39,2	37,7	489,0	23,1	21,3	709,7
40,0	55,3	16,2	73,7	505,0	19,8	42,8	753,1

Die Zahlenwerte sind im Kurvenblatt 5 eingezeichnet. Die Form der drei Kurven ist annähernd dieselbe geblieben wie bei den vorher untersuchten Systemen. Die Ammoniakkurve zeigt aber einen schnelleren Anstieg als bei dem Gemisch $NH_4HCO_3 - NaHCO_3$; die Kohlendioxydkurve verläuft wieder fast gradlinig, liegt aber etwas tiefer als bei den vorher untersuchten Gemischen; die

Wasserdampfkurve andererseits zeigt zwar auch wieder oberhalb 30° den üblichen Abfall. Sie verläuft aber wesentlich flacher und liegt tiefer als bei dem Gemisch NH_4HCO_3—$NaHCO_3$, dagegen höher als bei dem Gemisch NH_4HCO_3—NH_4Cl. Der absteigende Kurvenast der Wasserdampfkurve nach Überschreitung des Maximums erscheint fast wie der Mittelwert zwischen den eben genannten Salzpaaren.

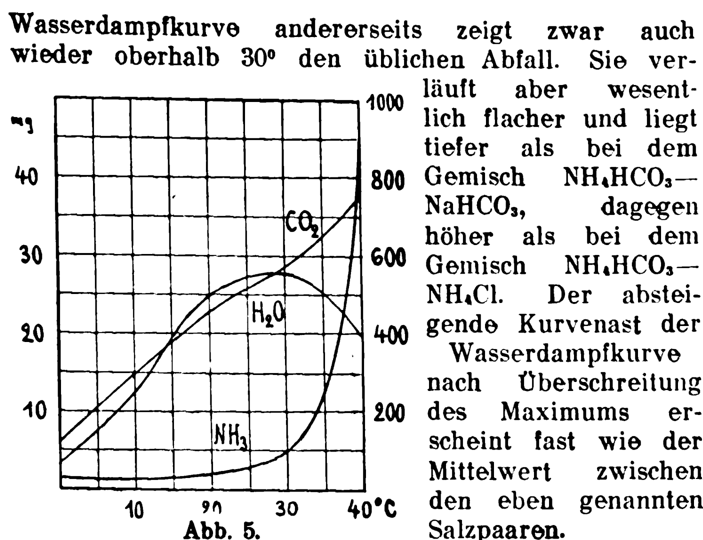


Abb. 5.

Messungen mit Kohlendioxyd.

Bei den folgenden Versuchsreihen wurden die Messungen statt mit der bisher verwendeten Luft unter einem Kohlendioxydüberdruck ausgeführt. Zunächst wurden Messungen am reinen Ammonbicarbonat vorgenommen.

Lösung von Ammonbicarbonat.

Die Meßergebnisse zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6.

t °C	P_w nach Landolt-Börnstein	In Luft: NH_4HCO_3 Druck i. mm Hg H_2O	NH_3	In Kohlendioxyd: Druck in mm Hg H_2O	NH_3	Bei t°C Versuchstemp. mg i. Liter H_2O	NH_3
0,0	4,6	4,1	2,5	3,8	2,1	1,2	1,7
10,0	9,2	19,8	3,0	15,7	2,5	8,7	1,7
20,0	17,5	37,2	5,4	26,7	4,7	16,8	2,5
30,0	31,8	55,2	10,5	41,0	6,3	26,6	4,0
35,0	42,2	64,5	12,7	41,5	12,4	23,4	6,8
37,5	48,4	58,0	25,0	30,9	21,7	18,9	12,0
40,0	55,3	59,9	37,4	19,1	34,9	11,6	14,5

Bei der graphischen Wiedergabe (Kurvenblatt 6) sind zum Vergleich punktiert die Kurven der Messungen im Luftstrom mit eingezeichnet. Die Ammoniakkurve zeigt eine geringe Druckabnahme, der Verlauf ist aber sonst annähernd derselbe. Anders verhält sich die Wasserdampfkurve; der Wendepunkt liegt hier bei 30°, im Gegensatz zu den Versuchen mit Luft, wo die Umkehr erst bei 35° einsetzt, der Wasserdampfdruck ist im Kohlendioxyd an sich viel kleiner und der Abfall hinter dem Maximum viel steiler. Sogar die P_w-Kurve des destillierten Wassers wird unterschritten, d. h. man kommt hier mehr in das Gebiet des wahren Partialdruckes.

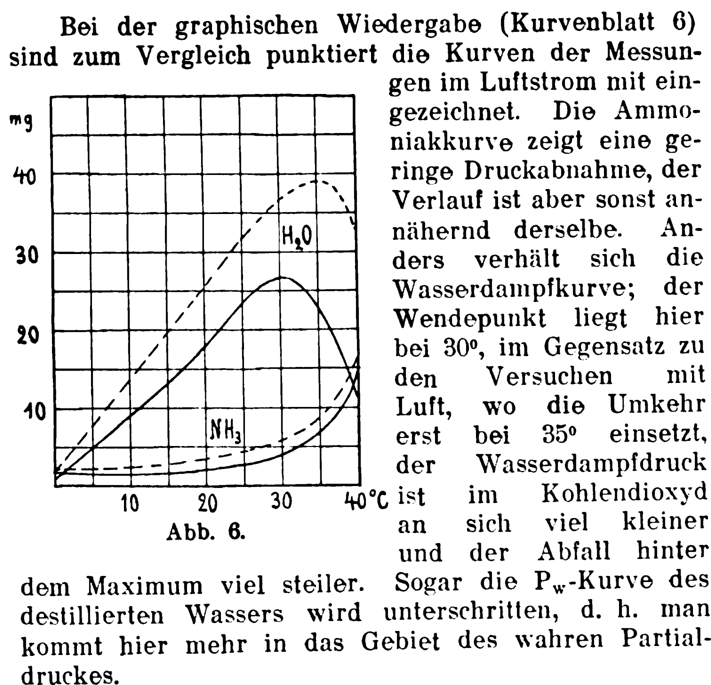


Abb. 6.

System Ammonbicarbonat-Natriumbicarbonat-Ammonchlorid.

Die Meßergebnisse an diesem Dreisalzgemisch im Kohlendioxydstrome zeigt nachstehende Tabelle.

Tabelle 7.

t °C	P_w nach Landolt-Börnstein	Gemessen in Luft: Druck in mm Hg H_2O	NH_3	Gemessen i. Kohlendioxyd: Druck in mm Hg H_2O	NH_3	Bei t°C Versuchstemp. mg i. Liter H_2O	NH_3
0,0	4,6	4,4	1,5	4,5	1,1	2,7	0,4
10,0	9,2	16,3	2,4	15,9	1,5	10,7	0,8
20,0	17,5	34,7	3,2	30,3	1,8	19,3	1,7
30,0	31,8	50,4	6,1	40,5	6,4	24,8	3,2
35,0	42,2	46,0	18,4	36,9	10,0	21,4	5,6
37,5	48,4	39,2	37,7	22,3	23,7	14,3	12,7
40,0	55,3	19,5	70,8	3,0	57,0	2,2	31,9

Das Dreisalzgemisch liefert im Kohlendioxydstrom ganz ähnliche Druckerniedrigungen wie das Ammonbicarbonat. Die Ammoniakdampfdrucke liegen anfangs etwas niedriger als beim Ammonbicarbonat, steigen aber über 35° viel bedeutender an. Die Wasserdampfdruckkurve erreicht beim Salzgemisch nicht ganz die Höhe wie beim Ammonbicarbonat, fällt nachher aber etwas steiler ab. Bei 37° sind die in der Gasphase im Liter vorhandenen Mengen von Ammoniak und Wasserdampf gleich groß, bei den Messungen in Luft waren je 22 mg H_2O und NH_3 im Liter vorhanden, bei den Versuchen mit Kohlendioxyd nur etwa 14 mg. Das Kohlendioxyd erniedrigt also die Konzentration des Ammoniaks und des Wasserdampfes in der Gasphase. Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch schon vorher bei den Messungen der Salzgemische in Luft, wo durch Zusatz eines Salzes mit gleichem Kation, also NH_4Cl zu NH_4HCO_3, oder umgekehrt des gleichen Anions, $NaHCO_3$ zu NH_4HCO_3, eine Verminderung des Ammoniak- und Wasserdampfdruckes eintrat.

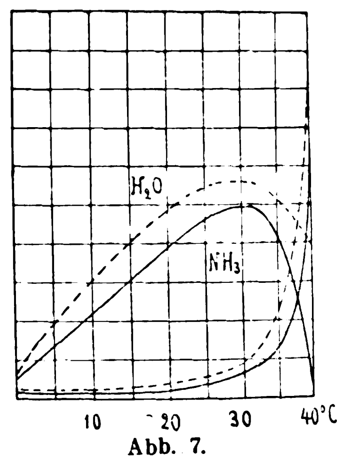


Abb. 7.

Schlußfolgerungen.

Die ausgeführten Versuche zeigen mit aller Deutlichkeit, daß über dem Dreisalzgemisch bei 30° ein wenn auch geringer Ammoniakdruck vorhanden ist; bei der Messung in Luft sind es 12,9 mg, bei der im Kohlendioxydstrom 6,4 mg pro Liter Gasphase. Mit steigender Temperatur steigt der Ammoniakgehalt in der Gasphase schnell an. Aus der Messung des Wasserdampfdruckes ergibt sich dabei die Tatsache, daß in der Gasphase undissoziiertes Ammoniumbicarbonat vorhanden ist, welches bei den Messungen mit Luft oberhalb 35°, bei denen mit Kohlendioxyd bereits oberhalb 30° stark zu dissoziieren beginnt; in beiden Fällen ist die Dissoziation bei 40° fast vollständig. Versuche oberhalb 40° wurden infolge der durch die starke Zersetzlichkeit des Ammoniumbicarbonates bedingten Änderungen des Bodenkörpers nicht ausgeführt.

Nach unseren früheren Untersuchungen über die „Gleichgewichtsverhältnisse beim Ammoniaksodaprozesse unter Druck" wurde ermittelt, daß bei 1,2 Atm. Kohlendioxyddruck der ausgezeichnete Punkt, in dem sich nur Natriumbicarbonat und Ammoniumchlorid in Lösung befinden, bei 25,9° liegt. Unterhalb dieser Temperatur tritt neben diesen beiden Salzen Natriumchlorid, oberhalb Ammoniumbicarbonat in der Lösung auf. Bei 2,5 Atm. Kohlendioxyddruck liegt dieser Punkt

bei 27,8°. Im Temperaturgebiet unterhalb der genannten Grenze dürfte daher in der Gasphase kein Ammoniakpartialdruck auftreten, wogegen er oberhalb ansteigen müßte. Die vorliegenden unter Kohlendioxyd ausgeführten Messungen bestätigen das auch, insofern, als von 30° ab ein schnelles Ansteigen des Ammoniakgehaltes in der Gasphase beobachtet wurde; andererseits wurde aber auch bei 0°, 10° und 20° ein geringer Ammoniakgehalt von 0,4, 0,8 und 1,7 mg in der Gasphase festgestellt. Da in diesem Falle nur Natriumchlorid, Natriumbicarbonat und Ammoniumchlorid im Gleichgewicht in Lösung sind, so war das einzig vorhandene Ammoniumsalz, das Ammoniumchlorid, für den Ammoniakgehalt verantwortlich zu machen. Durch einen Versuch haben wir den direkten Beweis für den Ammoniakpartialdruck über einer gesättigten Ammoniumchloridlösung bei 20° erbracht und folgende Werte ermittelt:

t	P_w nach Landolt-Börnstein	H_2O	NH_3
20°	17,54	3,4	7,5 mm Hg
20°	17,54	3,5	7,2 mm Hg

Danach ergibt eine gesättigte Ammoniumchloridlösung tatsächlich einen geringen Ammoniakpartialdruck. Daß der über der Dreisalzlösung im Kohlendioxydstrome bei 20° gemessene kleiner ist als der in Luft gemessene, ist verständlich.

Auch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zeigen wieder, daß man in der Praxis die Fällung des Bicarbonates möglichst in der Nähe von 30° vornehmen muß. Steigt die Temperatur höher, so wird Ammoniak in zunehmendem Maße flüchtig, sinkt die Temperatur unter 30°, so tritt mehr und mehr unzersetztes Ammonbicarbonat in der Gasphase auf und führt zu Verstopfungen. [A. 10.]

Die Halogenabspaltung aus halogenierter Elaeostearinsäure.

(Mit Bemerkungen zum Nachweis der Phthalsäure durch die Fluoresceinreaktion.)

Von D. Holde, W. Bleyberg und M. A. Aziz.

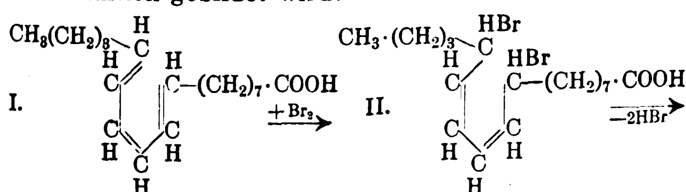
Laboratorium für Öle und Fette der Technischen Hochschule Berlin.

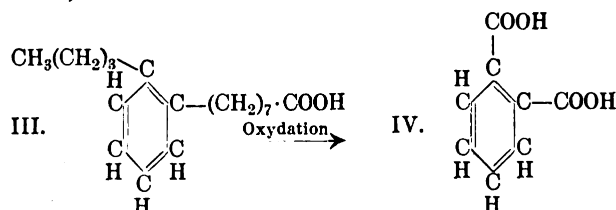
(Eingeg. 20. Februar 1929.)

Vor einiger Zeit[1]) hatten wir bei Untersuchung der Einwirkung des Hanusreagens ($^n/_5$-Lösung von JBr in Eisessig) auf Holzöl und Elaeostearinsäure festgestellt, daß der weitaus größte Teil des anfänglich von dem Öl bzw. der Fettsäure aufgenommenen Halogens nach der Entfernung des Halogenüberschusses durch Natriumthiosulfat wieder spontan abgespalten schien. Z. B. enthielten halogenierte Proben, die bei der titrimetrischen Jodzahlbestimmung nach Hanus scheinbar 3—4 Mol. JBr aufgenommen hatten, nach der Aufarbeitung nur noch 1—2 Atome Halogen, während der Rest als abgespaltener Bromwasserstoff bzw. Jodwasserstoff in den wässerigsauren Teil des Titrationsgemisches übergegangen war. Analoge Beobachtungen machte kürzlich auch H. P. Kaufmann[2]) bei der Einwirkung seiner Bromlösung (Brom in gesättigter Natriumbromid-Methanollösung) auf Holzöl und Elaeostearinsäureglycerid.

Nach unseren damaligen Versuchsergebnissen konnten wir noch nicht entscheiden, ob die nur bei Holzöl, nicht aber bei anderen Fetten bzw. Fettsäuren unter den gleichen Bedingungen beobachtete spontane Abspaltung der Halogenwasserstoffsäure aus den halogenierten Fettsäuren unter Rückbildung von Doppelbindungen oder durch Verseifung zu Oxysäuren oder dgl. stattfand; für den ersteren Fall hatten wir die Möglichkeit erörtert, daß die Elaeostearinsäure (I) infolge ihrer drei konjugierten Doppelbindungen eine Tendenz zum Ringschluß und zur Bildung ortho-disubstituierter aromatischer Körper zeigen könnte.

Zur Prüfung dieser Frage untersuchten wir nun, wie damals in Aussicht genommen, ob durch Bromwasserstoffabspaltung aus α-Elaeostearinsäuredibromid (II) und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Kaliumpermanganat oder mit Chromsäure Phthalsäure gemäß folgender Reaktion gebildet wird:





Zu diesem Zweck wurde das nach Nicolett[3]) hergestellte Dibromid der α-Elaeostearinsäure mit dem Schmp. 85°[4]) fünf Stunden mit alkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 130° erhitzt, die enthalogenierte Fettsäure mit Salzsäure abgeschieden und in verschiedenen Versuchen teils mit 10%iger Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung, teils mit Chromsäure in Eisessiglösung und teils mit neutraler wässeriger Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert.

In den Oxydationsprodukten wollten wir die etwa entstandene Phthalsäure durch die im Beilstein, 4. Aufl.[5]) als Erkennungsreaktion für Phthalsäure angeführte Schmelze mit Resorcin und konzentrierter Schwefelsäure (Fluoresceinbildung) nachweisen.

Eine Mischung von je 0,1 g Resorcin und der zu prüfenden Säure wurde mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 3 Min. auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in 2 ccm 10%iger Natronlauge aufgenommen und die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen.

Wir erhielten hierbei in der Tat lebhaft grün fluorescierende Lösungen, so daß wir zunächst glaubten, die Bildung von Phthalsäure nach dem oben angegebenen Reaktionsverlauf bestätigt zu haben.

Vergebliche Versuche, die so scheinbar nachgewiesene Phthalsäure auch in Substanz abzuscheiden, veranlaßten uns aber, die Fluoresceinreaktion und auch insbesondere die einschlägigen Literaturangaben eingehender nachzuprüfen. Dabei zeigte sich, daß einerseits schon wiederholt festgestellt wurde, daß zahlreiche

[1]) Farben-Ztg. 33, 3141 [1928].

[2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 392 [1929].

[3]) Journ. Amer. chem. Soc. 43, 938 [1921].

[4]) In neueren Versuchen konnte der Schmelzpunkt des Dibromids durch Umkristallisieren aus Äthyläther bei tiefer Temperatur (Eis-Viehsalz-Mischung) auf den von M. Ishio, Journ. pharmac. Soc. Japan 501, 789 [1923], angegebenen Wert 91° gesteigert werden.

[5]) Bd. 9, S. 796; nach Boswell, Journ. Amer. chem. Soc. 29, 235 [1907].

Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Chloride, ein- und zweibasische Säuren, Ester) sich mit Resorcin bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zu in alkalisch-wässeriger Lösung grün fluorescierenden Produkten, z. B. „Acetfluorescein" und „Succinylfluorescein", kondensieren[6]), daß aber andererseits die Fluoresceinreaktion immer noch vielfach unbedenklich zum Nachweis von Phthalsäure, z. B. in vergälltem Alkohol, benutzt wird[7]). Die von W. Treibs[8]) im Rahmen einer „Literaturzusammenstellung über die Eigenschaften der Benzolcarbonsäuren" ausgesprochene Warnung vor der Anwendung der Fluoresceinreaktion zum Phthalsäurenachweis scheint also — vielleicht auch wegen des umfassenderen Titels der Arbeit — nicht allgemeine Beachtung gefunden zu haben.

Bei der nach obiger Vorschrift ausgeführten Resorcinschmelze der verschiedensten höheren Fettsäuren (Stearinsäure, Ölsäure, Elaeostearinsäure), auch von Naphthensäuren und von Holzöl selbst erhielten wir stets positive Fluorescenzreaktionen; allerdings war die Fluorescenz des in Wasser gegossenen Reaktionsproduktes meist dunkelgrün (im Gegensatz zum reinen leuchtenden Gelbgrün des echten Fluoresceins) und nicht sehr stark, während die Lösungen im durchfallenden Licht viel dunkler (rotgelb bis rotbraun) erschienen als bei Fluorescein.

Bedeutend ähnlicher dem echten Fluorescein erwies sich dagegen das Kondensationsprodukt aus Resorcin und Eisessig, und das aus Bernsteinsäure und Resorcin erhaltene Produkt war von Fluorescein weder an der Farbe noch an der Fluorescenz der alkalischen Lösung zu unterscheiden.

Es gelang uns aber, die Kondensationsbedingungen so zu variieren, daß von den oben genannten Stoffen nur Phthalsäure eine grünfluorescierende Lösung gab, während die übrigen Säuren mehr oder weniger dunkel gefärbte, aber nicht fluorescierende Lösungen lieferten. Wir erreichten dies dadurch, daß wir die konzentrierte Schwefelsäure bei der Kondensation wegließen, dafür aber die Temperatur auf 205—210° (d. h. etwas über den Schmelzpunkt des Phthalsäureanhydrids) steigerten[9]). Die Erhitzungsdauer von 3 Minuten wurde beibehalten. Die Fluoresceinbildung war zwar nach dieser Zeit anscheinend noch nicht beendet, genügte aber für den vorliegenden analytischen Zweck, während eine entsprechende Reaktion der übrigen Säuren, insbesondere auch der Bernsteinsäure, auf diese Weise sicher vermieden wurde. Zum Beispiel konnte auf diese Weise 1% Phthalsäure in Mischung mit Stearinsäure deutlich nachgewiesen werden. Die Frage, inwieweit etwa auch andere als die oben genannten Stoffe (z. B. Aldehyde oder Ketone) unter den veränderten Bedingungen nicht mehr mit Resorcin reagieren, wurde von uns einstweilen aus Zeitmangel nicht weiter verfolgt.

Nach der so verbesserten Fluoresceinreaktion, bei welcher ein- und zweibasische aliphatische Säuren nicht die Reaktion gaben, wurden nun die aus Elaeostearinsäure in der angegebenen Weise hergestellten Oxydationsprodukte nochmals auf Phthalsäure geprüft. Die Prüfung fiel nunmehr, im Einklang mit unserem sonstigen negativen Befund an Phthalsäure, negativ aus, so daß die eingangs zur Diskussion gestellte Formulierung offenbar nicht dem tatsächlichen Reaktionsverlauf entspricht.

Über die möglichen positiven Vorgänge bei der Halogenabspaltung, z. B. über die etwaige Bildung sauerstoffhaltiger oder polymerisierter Produkte, sind noch Versuche im Gange. [A. 29.]

[6]) Vgl. Beilstein, 4. Aufl., Bd. 6, S. 800—804, 811/12. Rajendra Nath Sen u. Nripanda Nath Sinha, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2984 [1923]; Chem. Ztrbl. **1924**, I, 1531. R. N. Sen u. Sarbani Sahaya Guha Sircar, Quart. Journ. Ind. Chem. Soc. **1**, 151 [1924]; Chem. Ztrbl. **1925**, I, 1993.

[7]) Vgl. z. B. J. A. Handy u. L. F. Hoyt, Journ. Amer. pharmac. Assoc. **11**, 928 [1923]; Chem. Ztrbl. **1923**, III, 1359. R. E. Andrew, Ind. Engin. Chem. **15**, 838 [1923]; Chem. Ztrbl. **1923**, IV, 908. S. Levinson, Ind. Engin. Chem. **17**, 929 [1925]; Chem. Ztrbl. **1926**, I, 1894. Dagegen H. Leffmann u. M. Trumper, Amer. Journ. Pharmac. **97**, 507 [1925]; Chem. Ztrbl. **1926**, I, 183.

[8]) Ges. Abhandl. zur Kenntnis d. Kohle **5**, 605 [1921].

[9]) S. a. die präparative Darstellung von Fluorescein ohne Kondensationsmittel; Beilstein, 3. Aufl., Bd. 2, S. 2060 [1896].

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.

Von Dr. Rudolf Thilenius und Dr. Robert Winzer.

Phys.-Chem. Laboratorium der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 21. Dez. 1928.)

Bei einer Untersuchung über die Verdampfbarkeit des Quecksilbers unter verschiedenen Bedingungen waren wir den ausführlichen Vorschriften von A. Stock und seinen Mitarbeitern gefolgt und waren dabei auf gewisse Schwierigkeiten gestoßen, die uns veranlaßten, uns von neuem prinzipiell mit dieser Frage zu beschäftigen.

Nachdem eingehendste und auf buchstäblich über Zehntausende von Ablesungen an der Mikrowaage sich stützende Untersuchungen dargetan hatten, daß zumindest mit dem von uns benutzten Exemplar einer Mikrowaage eine größere Sicherheit der Einzelwägung — nach dem Interpolationsverfahren mit fünf Umkehrpunkten und zwei einschließenden Nullpunktsbestimmungen — als $\pm 2\,\gamma$ nicht zu erhalten war, wandten wir uns der colorimetrischen Quecksilberbestimmung nach Cazeneuve[1]) und Menière[2]) zu und haben die hierzu dienende Bildung der blauen Additionsverbindung von Quecksilber und Diphenylcarbazon eingehend studiert. Wir fanden dabei, daß in Schichten von 30 mm Dicke die sichere Erkennbarkeit der Farbstoffbildung bei etwa 0,2 γ/ccm aufhört, konnten also die von den französischen Entdeckern angegebene Empfindlichkeitsgrenze bestätigen, die sich auch mit dem von Stock und Zimmermann angegebenen Wert von 0,05 γ in 0,5 ccm bei 50 mm Schichtdicke praktisch deckt. Wie weit sich die absolute Nachweisgrenze herabsetzen läßt, ist dann nurmehr eine Frage der praktisch möglichen Konzentrationssteigerung durch Einsparung an Lösungsmittel. Gelänge es, den 30 mm tiefen Colorimeter-

[1]) Compt. rend. Acad. Sciences **130**, 1478.

[2]) Ebenda **146**, 754.

becher so eng zu machen, daß er nur noch 0,1 ccm faßt — und warum sollte man nicht noch wesentlich unter diese Grenze kommen können? —, so wäre die absolute colorimetrische Nachweisgrenze schon auf 0,02 γ herabgesetzt.

Ferner fanden wir, daß völlig reine und „neutrale" Quecksilberchloridlösungen eine auffallend beständige kolloidale Farbstofflösung ergeben, die nach 24stündigem Stehen mit frisch bereiteter Vergleichslösung aus der gleichen Flasche verglichen noch bis zu 90% ihrer anfänglichen Farbintensität bewahrt hatte. Dagegen bestätigte sich auch die Angabe von Stock, daß die geringsten Spuren von Säuren, Alkalien oder Salzen den Farbstoff sofort ausflockten, die geringsten Chlorspuren ihn zerstörten, und daß, freilich nicht in Übereinstimmung mit Herrn Stock, weder Harnstoff, der sich bei unseren Versuchen in reinen Testlösungen überhaupt als in jeder Beziehung wirkungslos erwies, noch Natriumacetat imstande war, diese Störung zu paralysieren. Dagegen trat durch Natriumacetatzusatz eine ganz außerordentliche Vertiefung der Farbintensität des als Reagens benutzten Diphenylcarbazons ein, die so stark ist, daß sie eine brauchbare Colorimetrierung fast völlig unausführbar macht. Diese Schwierigkeit dürfte auch der Grund dafür gewesen sein, daß nach der Stockschen Vorschrift bei Quecksilbermengen unter 1 γ/ccm nur Harnstoffzusatz benutzt und erst bei höheren Konzentrationen statt dessen Natriumacetat zum Abstumpfen der Säure verwendet werden soll.

Es ist nun beim Lösen des in einem engen Röhrchen gebildeten Quecksilberkondensats, wie es im letzten Stadium des Stockschen Arbeitsganges erhalten wird, in Chlorwasser gar nicht möglich, die Bildung von Salzsäure durch Umsetzung des Chlors mit dem Lösungswasser völlig zu verhindern. Allerdings gelang es Stock, durch Einleiten nur einiger Blasen gasförmigen Chlors in die wenigen Tropfen Wasser zum Lösen, diese Säurebildung auf ein Mindestmaß zu beschränken, eine Einzelheit, die wir mündlicher Mitteilung von Herrn Prof. Stock verdanken und die leider in seiner Veröffentlichung versehentlich nicht angegeben wurde. Aber auch dieses Minimum ist noch immer sehr merklich störend. Ferner gelingt das Entfernen des Chlors auch nicht immer ganz vollständig.

Das Verschwinden der blauen Färbung der Additionsverbindung der Diphenylcarbazonverbindung mit dem Quecksilbersalz besteht nicht in einer chemischen Veränderung der Natur der Verbindung, sondern in dem Ausflocken seiner kolloidalen Lösung durch Elektrolyte. Wir haben daher versucht, die Ionenkonzentration zu bestimmen, bei der das Ausflocken in der für die Messung in Betracht kommenden Zeit eintritt.

Zuerst wurde potentiometrisch die Wasserstoffionenkonzentration von Lösungen bestimmt, in denen die Reaktion einwandfrei verläuft, bei Anwendung reiner Komponenten.

1. Lösungswasser	p_H	4,11 4,08 4,11
2. verschiedene $HgCl_2$-Lösungen, 2—16 γ Hg/ccm	p_H	4,06—4,14
3. wie 2. + 1 ccm Diphenylcarbazonlösung	p_H	4,01—4,05

Zusatz von drei Tropfen gesättigter Harnstofflösung zu 5 ccm des Wassers bzw. der Lösungen änderte diese Werte nicht.

Eine etwa $n/_{0,0001}$ starke Säure stört die Reaktion demnach nicht.

Beim Auflösen der Komponenten in $n/_{0,001}$ Salzsäure, p_H 3,01, tritt dagegen keine Färbung mehr ein.

Die Grenze der Beständigkeit der kolloidalen Lösung liegt also zwischen $p_H = 4$ und $p_H = 3$, sie wurde zu $p_H = 3,5$ für Salzsäure und Schwefelsäure bestimmt, indem zu einer Farblösung solange $n/_{0,001}$ Säure gegeben wurde, bis innerhalb 10′ Ausflockung eintrat.

Für Salze einwertiger Ionen (NaCl, KCl) liegt die Ausflockungsgrenze für die gleiche Zeit bei einer Konzentration von etwa $n/_{0,001}$. Für schwache Elektrolyte (Ammonacetat) kann die Konzentration auf $n/_{0,01}$ ansteigen. Borsäure fällt auch in gesättigter Lösung nicht.

Nach dieser Feststellung der Grenze der Ausflockung wurde die Ionenkonzentration der nach der Stockschen Arbeitsmethode durch Auflösen des Metallkondensats in Chlorwasser resultierenden Quecksilberchloridlösung gemessen.

Das Quecksilber in den Kondensationsröhren wird in gesättigtem Chlorwasser gelöst, der Überschuß des Chlors mit Luft vertrieben. Das p_H eines Chlorwassers (bei Tageslicht hergestellt, in brauner Flasche aufbewahrt) nach 6stündigem Durchleiten von Luft beträgt 1,83. Die starke Acidität des Chlorwassers war zu erwarten, da Chlorwasser immer, besonders bei Belichtung, Salzsäure enthält. Um festzustellen, wie weit die Acidität durch Ausschluß des Tageslichtes usw. herabgedrückt werden kann, wurden Proben von je 2 ccm Leitfähigkeitswasser im Dunkeln mit Chlor und dann mit Luft behandelt und gemessen.

p_H nach 4stündigem Durchleiten von Luft . .	2,26
p_H „ 20 „ „ „ „ . .	2,36

Mit dieser Lösung konnte eine aus reiner Quecksilberchloridlösung erzeugte blaue Färbung glatt ausgeflockt werden.

In einer solchen sauren Lösung, die befähigt ist, bestehende Lösungen des Farbstoffs zu entfärben, ist eine colorimetrische Bestimmung nach Zusatz von Carbazon natürlich nicht möglich.

Daß der Harnstoff die Störung durch Wasserstoffionen nicht beeinflußt, möge durch folgende Versuche illustriert werden: 1. Eine Lösung von Sublimat, enthaltend 2 γ Metall im Kubikzentimeter Leitfähigkeitswasser ($p_H = 4,06$) ergibt eine haltbare Menière-Reaktion. 2. Die gleiche Lösung in Wasser vom $p_H = 3,4$ ist nach 5 Minuten farblos. 3. Die gleiche Lösung wie unter 2., aber mit drei Tropfen gesättigter Harnstofflösung auf 1 ccm versetzt, ist ebenfalls nach 5 Minuten entfärbt. Der Harnstoffzusatz war also nicht imstande, die Säurewirkung zu neutralisieren oder auch nur abzuschwächen, und dies nicht einmal in relativ noch hoher Metallkonzentration. Die Wirkungslosigkeit des von Stock zum Unschädlichmachen der Säure empfohlenen Zusatzes von Harnstoff auf die Wasserstoffionenkonzentration wurde durch potentiometrische p_H-Messungen kontrolliert:

p_H gesättigter Harnstofflösung . . .	7,02
p_H in 5 ccm der entchlorten Lösung .	2,36
+ 1 ccm ges. Harnstofflösung . . .	2,46
+ 5 ccm „ „ . . .	2,56

Der Zusatz von Harnstoff hat auf die Wasserstoffionenkonzentration also nur einen kleinen Einfluß. Ein Abstumpfen der Säure durch Alkali oder Pufferlösung kommt nicht in Betracht, da Neutralsalze ebenfalls störend auf den Reaktionsverlauf wirken (s. oben). Versuche mit einer Borsäure-Borax-Pufferlösung zeigten, daß das bei der Neutralisation der Salzsäure entstehende Kochsalz bereits genügt, um die Färbung mit Diphenylcarbazonlösung rasch verschwinden zu lassen, trotzdem das p_H dieser gepufferten Lösung 5,8 war, d. h. die Acidität der Lösung weit unter der Störungsgrenze lag.

Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Chloride, ein- und zweibasische Säuren, Ester) sich mit Resorcin bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zu in alkalisch-wässeriger Lösung grün fluorescierenden Produkten, z. B. „Acetfluorescein" und „Succinylfluorescein", kondensieren[6]), daß aber andererseits die Fluoresceinreaktion immer noch vielfach unbedenklich zum Nachweis von Phthalsäure, z. B. in vergälltem Alkohol, benutzt wird[7]). Die von W. Treibs[8]) im Rahmen einer „Literaturzusammenstellung über die Eigenschaften der Benzolcarbonsäuren" ausgesprochene Warnung vor der Anwendung der Fluoresceinreaktion zum Phthalsäurenachweis scheint also — vielleicht auch wegen des umfassenderen Titels der Arbeit — nicht allgemeine Beachtung gefunden zu haben.

Bei der nach obiger Vorschrift ausgeführten Resorcinschmelze der verschiedensten höheren Fettsäuren (Stearinsäure, Ölsäure, Elaeostearinsäure), auch von Naphthensäuren und von Holzöl selbst erhielten wir stets positive Fluorescenzreaktionen; allerdings war die Fluorescenz des in Wasser gegossenen Reaktionsproduktes meist dunkelgrün (im Gegensatz zum reinen leuchtenden Gelbgrün des echten Fluoresceins) und nicht sehr stark, während die Lösungen im durchfallenden Licht viel dunkler (rotgelb bis rotbraun) erschienen als bei Fluorescein.

Bedeutend ähnlicher dem echten Fluorescein erwies sich dagegen das Kondensationsprodukt aus Resorcin und Eisessig, und das aus Bernsteinsäure und Resorcin erhaltene Produkt war von Fluorescein weder an der Farbe noch an der Fluorescenz der alkalischen Lösung zu unterscheiden.

Es gelang uns aber, die Kondensationsbedingungen so zu variieren, daß von den oben genannten Stoffen nur Phthalsäure eine grünfluorescierende Lösung gab, während die übrigen Säuren mehr oder weniger dunkel gefärbte, aber nicht fluorescierende Lösungen lieferten. Wir erreichten dies dadurch, daß wir die konzentrierte Schwefelsäure bei der Kondensation wegließen, dafür aber die Temperatur auf 205—210° (d. h. etwas über den Schmelzpunkt des Phthalsäureanhydrids) steigerten[9]). Die Erhitzungsdauer von 3 Minuten wurde beibehalten. Die Fluoresceinbildung war zwar nach dieser Zeit anscheinend noch nicht beendet, genügte aber für den vorliegenden analytischen Zweck, während eine entsprechende Reaktion der übrigen Säuren, insbesondere auch der Bernsteinsäure, auf diese Weise sicher vermieden wurde. Zum Beispiel konnte auf diese Weise 1% Phthalsäure in Mischung mit Stearinsäure deutlich nachgewiesen werden. Die Frage, inwieweit etwa auch andere als die oben genannten Stoffe (z. B. Aldehyde oder Ketone) unter den veränderten Bedingungen nicht mehr mit Resorcin reagieren, wurde von uns einstweilen aus Zeitmangel nicht weiter verfolgt.

Nach der so verbesserten Fluoresceinreaktion, bei welcher ein- und zweibasische aliphatische Säuren nicht die Reaktion gaben, wurden nun die aus Elaeostearinsäure in der angegebenen Weise hergestellten Oxydationsprodukte nochmals auf Phthalsäure geprüft. Die Prüfung fiel nunmehr, im Einklang mit unserem sonstigen negativen Befund an Phthalsäure, negativ aus, so daß die eingangs zur Diskussion gestellte Formulierung offenbar nicht dem tatsächlichen Reaktionsverlauf entspricht.

Über die möglichen positiven Vorgänge bei der Halogenabspaltung, z. B. über die etwaige Bildung sauerstoffhaltiger oder polymerisierter Produkte, sind noch Versuche im Gange. [A. 29.]

[6]) Vgl. Beilstein, 4. Aufl., Bd. 6, S. 800—804, 811/12. Rajendra Nath Sen u. Nripanda Nath Sinha, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2984 [1923]; Chem. Ztrbl. **1924**, I, 1531. R. N. Sen u. Sarbani Sahaya Guha Sircar, Quart. Journ. Ind. Chem. Soc. **1**, 151 [1924]; Chem. Ztrbl. **1925**, I, 1993.

[7]) Vgl. z. B. J. A. Handy u. L. F. Hoyt, Journ. Amer. pharmac. Assoc. **11**, 928 [1923]; Chem. Ztrbl. **1923**, III, 1359. R. E. Andrew, Ind. Engin. Chem. **15**, 838 [1923]; Chem. Ztrbl. **1923**, IV, 908. S. Levinson, Ind. Engin. Chem. **17**, 929 [1925]; Chem. Ztrbl. **1926**, I, 1894. Dagegen H. Leffmann u. M. Trumper, Amer. Journ. Pharmac. **97**, 507 [1925]; Chem. Ztrbl. **1926**, I, 183.

[8]) Ges. Abhandl. zur Kenntnis d. Kohle **5**, 605 [1921].

[9]) S. a. die präparative Darstellung von Fluorescein ohne Kondensationsmittel; Beilstein, 3. Aufl., Bd. 2, S. 2060 [1896].

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.

Von Dr. Rudolf Thilenius und Dr. Robert Winzer.

Phys.-Chem. Laboratorium der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 21. Dez. 1928.)

Bei einer Untersuchung über die Verdampfbarkeit des Quecksilbers unter verschiedenen Bedingungen waren wir den ausführlichen Vorschriften von A. Stock und seinen Mitarbeitern gefolgt und waren dabei auf gewisse Schwierigkeiten gestoßen, die uns veranlaßten, uns von neuem prinzipiell mit dieser Frage zu beschäftigen.

Nachdem eingehendste und auf buchstäblich über Zehntausende von Ablesungen an der Mikrowaage sich stützende Untersuchungen dargetan hatten, daß zumindest mit dem von uns benutzten Exemplar einer Mikrowaage eine größere Sicherheit der Einzelwägung — nach dem Interpolationsverfahren mit fünf Umkehrpunkten und zwei einschließenden Nullpunktsbestimmungen — als $\pm 2\gamma$ nicht zu erhalten war, wandten wir uns der colorimetrischen Quecksilberbestimmung nach Cazeneuve[1]) und Menière[2]) zu und haben die hierzu dienende Bildung der blauen Additionsverbindung von Quecksilber und Diphenylcarbazon eingehend studiert. Wir fanden dabei, daß in Schichten von 30 mm Dicke die sichere Erkennbarkeit der Farbstoffbildung bei etwa 0,2 γ/ccm aufhört, konnten also die von den französischen Entdeckern angegebene Empfindlichkeitsgrenze bestätigen, die sich auch mit dem von Stock und Zimmermann angegebenen Wert von 0,05 γ in 0,5 ccm bei 50 mm Schichtdicke praktisch deckt. Wie weit sich die absolute Nachweisgrenze herabsetzen läßt, ist dann nurmehr eine Frage der praktisch möglichen Konzentrationssteigerung durch Einsparung an Lösungsmittel. Gelänge es, den 30 mm tiefen Colorimeter-

[1]) Compt. rend. Acad. Sciences **130**, 1478.

[2]) Ebenda **146**, 754.

becher so eng zu machen, daß er nur noch 0,1 ccm faßt — und warum sollte man nicht noch wesentlich unter diese Grenze kommen können? —, so wäre die absolute colorimetrische Nachweisgrenze schon auf 0,02 γ herabgesetzt.

Ferner fanden wir, daß völlig reine und „neutrale" Quecksilberchloridlösungen eine auffallend beständige kolloidale Farbstofflösung ergeben, die nach 24stündigem Stehen mit frisch bereiteter Vergleichslösung aus der gleichen Flasche verglichen noch bis zu 90% ihrer anfänglichen Farbintensität bewahrt hatte. Dagegen bestätigte sich auch die Angabe von Stock, daß die geringsten Spuren von Säuren, Alkalien oder Salzen den Farbstoff sofort ausflockten, die geringsten Chlorspuren ihn zerstörten, und daß, freilich nicht in Übereinstimmung mit Herrn Stock, weder Harnstoff, der sich bei unseren Versuchen in reinen Testlösungen überhaupt als in jeder Beziehung wirkungslos erwies, noch Natriumacetat imstande war, diese Störung zu paralysieren. Dagegen trat durch Natriumacetatzusatz eine ganz außerordentliche Vertiefung der Farbintensität des als Reagens benutzten Diphenylcarbazons ein, die so stark ist, daß sie eine brauchbare Colorimetrierung fast völlig unausführbar macht. Diese Schwierigkeit dürfte auch der Grund dafür gewesen sein, daß nach der Stockschen Vorschrift bei Quecksilbermengen unter 1 γ/ccm nur Harnstoffzusatz benutzt und erst bei höheren Konzentrationen statt dessen Natriumacetat zum Abstumpfen der Säure verwendet werden soll.

Es ist nun beim Lösen des in einem engen Röhrchen gebildeten Quecksilberkondensats, wie es im letzten Stadium des Stockschen Arbeitsganges erhalten wird, in Chlorwasser gar nicht möglich, die Bildung von Salzsäure durch Umsetzung des Chlors mit dem Lösungswasser völlig zu verhindern. Allerdings gelang es Stock, durch Einleiten nur einiger Blasen gasförmigen Chlors in die wenigen Tropfen Wasser zum Lösen, diese Säurebildung auf ein Mindestmaß zu beschränken, eine Einzelheit, die wir mündlicher Mitteilung von Herrn Prof. Stock verdanken und die leider in seiner Veröffentlichung versehentlich nicht angegeben wurde. Aber auch dieses Minimum ist noch immer sehr merklich störend. Ferner gelingt das Entfernen des Chlors auch nicht immer ganz vollständig.

Das Verschwinden der blauen Färbung der Additionsverbindung der Diphenylcarbazonverbindung mit dem Quecksilbersalz besteht nicht in einer chemischen Veränderung der Natur der Verbindung, sondern in dem Ausflocken seiner kolloidalen Lösung durch Elektrolyte. Wir haben daher versucht, die Ionenkonzentration zu bestimmen, bei der das Ausflocken in der für die Messung in Betracht kommenden Zeit eintritt.

Zuerst wurde potentiometrisch die Wasserstoffionenkonzentration von Lösungen bestimmt, in denen die Reaktion einwandfrei verläuft, bei Anwendung reiner Komponenten.

1. Lösungswasser	p_H	4,11 4,08 4,11
2. verschiedene $HgCl_2$-Lösungen, 2—16 γ Hg/ccm	p_H	4,06—4,14
3. wie 2. + 1 ccm Diphenylcarbazonlösung	p_H	4,01—4,05

Zusatz von drei Tropfen gesättigter Harnstofflösung zu 5 ccm des Wassers bzw. der Lösungen änderte diese Werte nicht.

Eine etwa $n/_{0,0001}$ starke Säure stört die Reaktion demnach nicht.

Beim Auflösen der Komponenten in $n/_{0,001}$ Salzsäure, p_H 3,01, tritt dagegen keine Färbung mehr ein.

Die Grenze der Beständigkeit der kolloidalen Lösung liegt also zwischen $p_H = 4$ und $p_H = 3$, sie wurde zu $p_H = 3,5$ für Salzsäure und Schwefelsäure bestimmt, indem zu einer Farblösung solange $n/_{0,001}$ Säure gegeben wurde, bis innerhalb 10' Ausflockung eintrat.

Für Salze einwertiger Ionen (NaCl, KCl) liegt die Ausflockungsgrenze für die gleiche Zeit bei einer Konzentration von etwa $n/_{0,001}$. Für schwache Elektrolyte (Ammonacetat) kann die Konzentration auf $n/_{0,01}$ ansteigen. Borsäure fällt auch in gesättigter Lösung nicht.

Nach dieser Feststellung der Grenze der Ausflockung wurde die Ionenkonzentration der nach der Stockschen Arbeitsmethode durch Auflösen des Metallkondensats in Chlorwasser resultierenden Quecksilberchloridlösung gemessen.

Das Quecksilber in den Kondensationsröhren wird in gesättigtem Chlorwasser gelöst, der Überschuß des Chlors mit Luft vertrieben. Das p_H eines Chlorwassers (bei Tageslicht hergestellt, in brauner Flasche aufbewahrt) nach 6stündigem Durchleiten von Luft beträgt 1,83. Die starke Acidität des Chlorwassers war zu erwarten, da Chlorwasser immer, besonders bei Belichtung, Salzsäure enthält. Um festzustellen, wie weit die Acidität durch Ausschluß des Tageslichtes usw. herabgedrückt werden kann, wurden Proben von je 2 ccm Leitfähigkeitswasser im Dunkeln mit Chlor und dann mit Luft behandelt und gemessen.

p_H nach 4stündigem Durchleiten von Luft	2,26
p_H „ 20 „ „ „ „	2,36

Mit dieser Lösung konnte eine aus reiner Quecksilberchloridlösung erzeugte blaue Färbung glatt ausgeflockt werden.

In einer solchen sauren Lösung, die befähigt ist, bestehende Lösungen des Farbstoffs zu entfärben, ist eine colorimetrische Bestimmung nach Zusatz von Carbazon natürlich nicht möglich.

Daß der Harnstoff die Störung durch Wasserstoffionen nicht beeinflußt, möge durch folgende Versuche illustriert werden: 1. Eine Lösung von Sublimat, enthaltend 2 γ Metall im Kubikzentimeter Leitfähigkeitswasser ($p_H = 4,06$) ergibt eine haltbare Menière-Reaktion. 2. Die gleiche Lösung in Wasser vom $p_H = 3,4$ ist nach 5 Minuten farblos. 3. Die gleiche Lösung wie unter 2., aber mit drei Tropfen gesättigter Harnstofflösung auf 1 ccm versetzt, ist ebenfalls nach 5 Minuten entfärbt. Der Harnstoffzusatz war also nicht imstande, die Säurewirkung zu neutralisieren oder auch nur abzuschwächen, und dies nicht einmal in relativ noch hoher Metallkonzentration. Die Wirkungslosigkeit des von Stock zum Unschädlichmachen der Säure empfohlenen Zusatzes von Harnstoff auf die Wasserstoffionenkonzentration wurde durch potentiometrische p_H-Messungen kontrolliert:

p_H gesättigter Harnstofflösung	7,02
p_H in 5 ccm der entchlorten Lösung	2,36
+ 1 ccm ges. Harnstofflösung	2,46
+ 5 ccm „ „	2,56

Der Zusatz von Harnstoff hat auf die Wasserstoffionenkonzentration also nur einen kleinen Einfluß. Ein Abstumpfen der Säure durch Alkali oder Pufferlösung kommt nicht in Betracht, da Neutralsalze ebenfalls störend auf den Reaktionsverlauf wirken (s. oben). Versuche mit einer Borsäure-Borax-Pufferlösung zeigten, daß das bei der Neutralisation der Salzsäure entstehende Kochsalz bereits genügt, um die Färbung mit Diphenylcarbazonlösung rasch verschwinden zu lassen, trotzdem das p_H dieser gepufferten Lösung 5,8 war, d. h. die Acidität der Lösung weit unter der Störungsgrenze lag.

Wir versuchten nun, diese Schwierigkeit dadurch zu umgehen, daß wir das Quecksilberkondensat im Mikrobömbchen in trocknem Chlorgas einschmolzen und durch Erhitzen in Sublimat überführten. Wurde dieses dann geöffnet, so konnte durch mehrmaliges Abpumpen des Gases mit der Wasserstrahlpumpe und jedesmaliges Nachspülen mit Luft das Chlor äußerst rasch und vollständig entfernt werden, und das zurückbleibende, völlig chlor- und salzsäurefreie Mercurichlorid gab nach Lösen in reinem Wasser eine sehr haltbare und farbenreine Menière-Reaktion bei Vermeidung aller sonstigen Zusätze.

Bevor wir auf die Einzelheiten dieses Teiles der Untersuchung eingehen, müssen wir mit einigen Worten der besonderen Schwierigkeiten gedenken, die beim Colorimetrieren dieser Lösungen zu beachten und zu beheben sind.

Es sind hier Lösungen zu vergleichen, die gleichzeitig durch zwei Farbkörper gefärbt sind, von denen der eine in stets sich gleichbleibender Stärke anwesend ist, während die des anderen variiert und als Maß für den zu bestimmenden Stoff dienen muß. Daraus folgt sogleich zweierlei.

Erstens wird die resultierende Farbintensität um so mehr von dem als Meßgrundlage benutzten Farbstoff abhängen, je schwächer der Farbanteil des anderen ist, und folglich die Einstellung relativ um so schärfer erfolgen können, je mehr der Begleitfarbstoff zurücktritt. Zweitens wird bei Benutzung des Dubosq-Colorimeters und bei Beleuchtung mit weißem Licht nur dann Gleichheit der zu vergleichenden Felder eintreten können, wenn in beiden Lösungen gleichzeitig für beide Farbstoffe Intensitätsgleichheit herbeigeführt werden kann. Durch Variation der Schichtdicke ist das natürlich nur möglich, wenn das Intensitätsverhältnis beider Farbstoffe in der Prüflösung gerade gleich demjenigen in der Vergleichslösung ist. Denn nur dann tritt Gleichheit bei entsprechender Schichtdicke bzw. Tauchtiefe ein, und nur hierbei erhält man Intensitätsgleichheit auch für die Begleitfarbe. In allen anderen Fällen entsteht die Helligkeitsgleichheit bei Verschiedenheit der Vergleichsfelder in bezug auf die Mischfarbe. Allerdings ließe sich dieser Fehler dadurch vermeiden, daß man mit einem Licht beleuchtet, für welches der Begleitfarbstoff überhaupt keine Absorption zeigt, der zu bestimmende Farbstoff eine möglichst große. Genähert sucht Stock dieses Ziel dadurch zu erreichen, daß er bei dem Licht einer gelben Dunkelkammerlampe colorimetriert, und er erreicht damit auch fraglos eine gewisse Verbesserung. Indessen ist die oben formulierte Forderung in praxi nie streng erfüllbar, sondern nur genähert. Auch hierbei wird der Fehler natürlich um so fühlbarer, je stärker die Intensität des Begleitfarbstoffes die des zu messenden überwiegt, und je weiter die Intensitäten der Meßfarbe in Prüflösung und Vergleichslösung auseinanderliegen.

Nun hat Bürker[3]) gezeigt, wie man in solchen Fällen durch geeignete Abänderung des Meßverfahrens die Störung durch den zweiten Farbstoff kompensieren kann. Er erreicht dies durch Hinzufügen zweier Tröge konstanter Länge zum Dubosq-Colorimeter und derartige Koppelung seiner Tauchstäbe, daß sie stets gleich tief eintauchen. Er hat dann also in jedem der beiden Lichtwege zwei Tröge übereinander, oben einen von fester, unten einen von veränderlicher Länge. Bringt er nun in den linken festen Trog Lösungsmittel mit allen Reagenzien, aber ohne den zu messenden Körper, in den rechten die Vergleichslösung mit allen Reagenzien, in den linken variablen Trog die Lösung des zu messenden Stoffes mit allen Reagenzien und in den rechten variablen wieder nur Lösungsmittel mit allen Reagenzien, so hat er beide Lichtwege unter allen Umständen, also auch bei allen Tauchtiefen, völlig identisch gemacht, insbesondere also auch identisch für Begleitfarbstoffe, dagegen im allgemeinen nicht identisch einzig für den zu messenden Körper. Stellt man nun jene Tauchtiefe her, für die dann diese Identität ebenfalls herbeigeführt ist, so müssen beide Felder nicht nur helligkeitsgleich, sondern auch ihrer spektralen Zusammensetzung nach gleich sein. Ein nach diesem Prinzip gebautes Kompensationscolorimeter, wie es Ernst Leitz in Wetzlar herstellt, scheint uns für Messungen der hier vorliegenden Art geradezu notwendig, und wir haben uns desselben bei unseren Messungen ausschließlich bedient. Daß es auch hierbei zum mindesten zweckmäßig, praktisch gesprochen, äußerst vorteilhaft ist, die Intensität der Begleitfarbe so schwach wie nur irgend möglich zu machen, ist wohl überflüssig zu sagen. Das aber ist bei dem durch trockene Chlorierung erhaltenen reinen und neutralen Sublimat, wie oben schon gesagt, möglich.

Notwendig aber scheint uns, hier auf einen praktisch wichtigen Punkt hinzuweisen. Wenn es uns auch gelungen ist, die Beständigkeit der kolloidalen Lösung des Farbstoffes von Cazeneuve sehr zu verbessern, so bleibt doch die Tatsache bestehen, daß diese Pseudolösungen unbeständig sind und dauernd Spuren des Farbkörpers ausscheiden. Dieser Niederschlag setzt sich auf alle benetzten Flächen der Meßtröge ab und verrät sich schließlich auch bei flüchtiger Betrachtung durch seinen grünlichen, an festes Methylviolett erinnernden Metallglanz. Lange vorher aber hat der Niederschlag die von dem zur Messung dienenden Licht zu durchsetzenden Glasoberflächen, also die untere Tauchstabfläche und die innere Fläche des Trogbodens, so stark belegt, daß eine meßbare, sich über die im Trog zu messende überlagernde Absorption entsteht, die deren Betrag zu hoch erscheinen läßt. Aus diesem Grund ist es unumgänglich notwendig, die genannten Flächen nach jeder Messung durch Abwischen mit verdünnter Salpetersäure und Waschen mit Wasser zu reinigen. Tröge mit festem Boden sind daher höchst unzweckmäßig, und es sollten nur Tröge verwendet werden, deren Bodenplatten ähnlich wie die planen Verschlußplatten an Polarimeterrohren nach Abschrauben eines Fassungsringes abgenommen, gereinigt und flüssigkeitsdicht wieder angebracht werden können. (Bei dem schon genannten Instrument von Leitz ist diese Forderung erfüllt.)

Wenden wir uns nunmehr zu den Belegversuchen, die wir angestellt haben, um die Brauchbarkeit bzw. Überlegenheit der trockenen Chlorierungsmethode über die Chlorierung mit Chlorwasser zu beweisen.

Wir hatten bei anderer Gelegenheit gefunden, daß man durch Zerdrücken eines winzigen Quecksilbertröpfchens zwischen zwei Objektträgern leicht Tröpfchen erhalten kann, die 2—3 μ im Durchmesser haben und sich mit entsprechend starken Trockensystemen (korrigiert zur Benutzung ohne Deckglas!) sehr genau messen lassen. Solche Tröpfchen müssen nach Rechnung unter 0,0001 γ wiegen. 5,2 μ Durchmesser ergeben 0,001 γ, 52 $\mu = 1\ \gamma$. Sie lassen sich mit einer spitzen Nähnadel sehr gut aufnehmen, auf einen reinen Objekt-

[3]) K. Bürker, Ein neuer Colorimeter mit völlig symmetrischem Strahlengang, Ztschr. angew. Chem. 36, 427 [1923] (s. a. Liste Mikro E 2010 der Fa. Ernst Leitz, Wetzlar: Colorimeter mit völlig symmetrischem Strahlengang nach Bürker).

träger übertragen, nachmessen, wieder aufnehmen und in ein Glasröhrchen überführen, ohne ihren Durchmesser zu ändern. Um von der durch die Abplattung der Berührungsfläche mit dem Objektträger, also der Abweichung von der Kugelgestalt, möglicherweise herrührenden Verschiedenheit des wahren Gewichtes von dem aus dem Durchmesser berechneten eine Vorstellung zu bekommen, haben wir zunächst bei einer Anzahl solcher Tröpfchen ihren größten Durchmesser und den Durchmesser ihrer Auflagefläche gemessen. In dem Bereich von 0,05—250 γ erwies sich das Verhältnis dieser Größen als konstant. Ist d_t der Tropfendurchmesser und d_a der Durchmesser der Auflagefläche, so ergibt sich $\frac{d_a}{d_t} = 0{,}54$. Nunmehr bestimmten wir bei einer größeren Zahl von Tropfen das Gewicht auf der Mikrowaage und erhielten folgende Werte:

Durchmesser in μ	Gewicht berechnet aus ⌀ γ	Gewicht gefunden γ
161	28,5	24,2
172	35	33,4
222	75	77,8
241	92	89,3
280	150	146,4
325	235	235,3
338	245	247,3

Das zu erwartende Mindergewicht war auffälligerweise nicht vorhanden. Es hätte uns aber zu weit geführt, durch Untersuchung der Krümmungsverhältnisse des Tropfens nachzuweisen, wie diese Gewichtskompensation zustande kommt.

Die indirekte Gewichtsbestimmung durch mikroskopisches Ausmessen wollte schon A. Stock[4]) zur Grundlage eines analytischen Verfahrens machen, doch ist es damals nicht gelungen, das destillierte Metall mit Sicherheit zu einem einzigen ausmeßbaren Tropfen zu vereinigen. Wir sind mit der Ausarbeitung einer entsprechenden Methodik beschäftigt, über die wir später berichten werden.

Ein solcher gemessener Tropfen von 0,5—50 γ Gewicht wurde nun mit einem 0,1 mm starken Draht aus Feingold aufgenommen, das mit Quecksilber beladene Ende in ein einseitig geschlossenes und etwa 4 cm vor dem geschlossenen Ende ausgezogenes Röhrchen aus Schottschem Fiolaxglas, etwa 6 mm weit, eingeführt, die Drahtspitze abgeschnitten und in den geschlossenen Teil überführt (a). Nun wird etwa 4 cm vor der ersten Verengung abgezogen und die feine Capillare etwa



Abb. 1.

5 cm weit von b abgeschnitten. Durch Erhitzen des geschlossenen Endes wird das Quecksilber in den zwischen den Verengungen liegenden, gekühlten Teil überdestilliert. Nach der Destillation wird der geschlossene Teil mit dem Draht kurz abgeschnitten, und der das Kondensat enthaltende, jetzt beiderseits offene Teil mit seiner Capillare in das Anschlußrohr für die Chlorzuleitung eingeführt. Dieses besteht aus einem kurzen, kurz vor dem einen Ende etwas verengten Stückchen Biegerohr von etwa 5—6 mm lichter Weite, in dessen Ende ein winzig kurzes Stückchen, etwa 2 mm weiten, schwarzen oder roten Capillarschlauches hineingesteckt wurde. Das so vorbereitete Röhrchen sieht wie Abb. 2 aus:



Abb. 2.

Nunmehr werden 20—30 Blasen durch konzentrierte Schwefelsäure gewaschenes Bombenchlor durch das Röhrchen geleitet, das freie Ende mit der Sparflamme zugeschmolzen, das Röhrchen aus der Manschette herausgezogen und das andere Ende gleichfalls zugeschmolzen. Dieses Rohr, das Mikrobömbchen, wird im Kupferblock mit geeigneter Bohrung und und Verschlußkappe 15 Minuten seiner ganzen Länge nach auf 250° erhitzt. Die Reaktion des Metalles im Dampfzustand mit dem Chlor läuft nach der mikroskopischen Beobachtung fast momentan ab. Nach dem Chlorieren wird das Bömbchen so weit aus dem Block herausgenommen, daß die Capillare herausragt und mit Fließpapier und Wasser gekühlt werden kann. In dieser Stellung wird drei Stunden bei 250—300° gehalten. Das Quecksilberchlorid sublimiert in die Kühlzone und setzt sich dort in großen, einheitlichen Kristallen ab. Die Sublimationsdauer von 2—3 Stunden ist erforderlich, noch bei 1—1½stündiger Behandlung fallen die Werte etwas zu niedrig aus. Nach der Sublimation und völligem Erkalten wird das Rohr am rückwärtigen, capillaren Ende geöffnet, durch eine ähnliche Verbindung, wie oben beschrieben, mit der Wasserstrahlpumpe verbunden und evakuiert. Nach dem Evakuieren läßt man durch Lüften der Gummimanschette Luft einströmen, dann wird wieder evakuiert usw., und diese Entfernung des Chlors noch etwa dreimal wiederholt. Durch Erhitzen der äußersten Spitze des Capillarrohres mit der Sparflamme werden die dort befindlichen geringen Mengen Quecksilberchlorid höher in den Schenkel hineinsublimiert, und hierauf die äußerste Spitze abgeschnitten. Das Quecksilberchlorid in der Capillare wird mit einer gemessenen Menge Wasser durch Aufsaugen gelöst, die Lösung mit einem Tropfen Diphenylcarbazonlösung (konzentrierte alkoholische Lösung mit Alkali auf das Vierfache verdünnt) versetzt und nach den Vorschriften von Bürker (vgl. Meßschrift Leitz) colorimetriert.

Das benutzte Colorimeter war vorher auf optische Symmetrie durch Vertauschen der Meß- und Vergleichsgefäße rechts und links der Symmetrieachse geprüft worden. Zur Eichung des Apparates wurden Indigcarminlösungen bekannten Gehaltes benutzt und für sie das Beersche Gesetz als richtig angenommen. Die Beobachtungen erfolgten in mit 5%iger Bichromatlösung in 1 cm dicker Schicht gefiltertem Licht, um an Stelle von Färbungsunterschieden die leichter zu bestimmenden Intensitätsunterschiede zu messen. Die maximale Eintauchtiefe beträgt 30 mm, die Schichtdicke der Vergleichslösung ist 10 mm. Die Ablesungen stimmen auf ± 0,1 Skalenteile überein. Als Vergleichslösungen dienen aus reinem Quecksilberchlorid hergestellte Lösungen bekannten Gehaltes. Die Verdünnung der Analysenlösung wird bei größeren Hg-Mengen möglichst so gewählt, daß sie etwa 8—12 γ/ccm enthält.

So ausgeführt lieferten die Versuche folgende Zahlen:

Quecksilber.

Gegeben: Durchm. μ	Gegeben: Hg γ	Gefunden: Hg γ
189	45,1	43,1
147	22,1	22,0
138	18,0	17,2

[4]) A. Stock und W. Zimmermann, Bestimmung kleinster Quecksilbermengen, Ztschr. angew. Chem. 41, 546 [1928].

Gegeben: Durchm. μ	Gegeben: Hg γ	Gefunden: Hg γ
121	12,2	12,8
108	8,6	6,9
98,5	6,7	6,7
95	5,9	6,0
84	4,0	4,0
79	3,4	3,4
57	1,28	1,10
56	1,20	1,15
49	0,80	0,70
46	0,76	0,66

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen Gegebenem und Wiedergefundenem so gut, wie es bei so kleinen Stoffmengen billigerweise erwartet werden kann, und die Abweichungen, die noch vorhanden sind, beweisen die Abwesenheit systematischer Fehler, die eine einseitige Entstellung bedingen könnten.

Die Ausführung der praktischen Analysen deckt sich vollständig mit dem hier beschriebenen Gang der Prüfungsversuche, da auch sie auszugehen hat von Kupfer- oder Golddrähten, die das zu messende Quecksilber in metallischer Form, etwa als Amalgam, tragen und daher mit der hier benutzten Ausgangsform ganz identisch sind.

Zusammenfassung:

1. Die bei der Bestimmung kleinster Quecksilbermengen (nach A. Stock und seinen Mitarbeitern) auftretenden Schwierigkeiten werden beschrieben, und es wird gezeigt, wie diese durch Änderung der Arbeitsbedingungen zu vermeiden sind. Die Auflösung des Quecksilbers im Chlorwasser, die mit störender Salzsäurebildung verbunden ist, wird durch trockene Chlorierung bei höherer Temperatur ersetzt. Weiter wird gezeigt, welche Fehlerquellen beim Colorimetrieren auftreten und wie sie beseitigt werden können.

2. Eine genaue Arbeitsvorschrift zur Bestimmung kleinster Quecksilbermengen wird gegeben und durch Testanalysen belegt. [A. 233.]

Über die Beziehungen der Darstellung des Chinhydrons zu seiner potentiometrischen Eignung.

Von Dr. M. Trénel und Dr. C. Bischoff.

Preuß. Geologische Landesanstalt, Berlin.

(Eingeg. 7. Februar 1929.)

Von verschiedenen Autoren ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mit der „Chinhydron-Elektrode" von der Güte des verwendeten Chinhydrons abhängig ist. Auch wir machten bei der Prüfung des destillierten Wassers die Beobachtung, daß dieses bei Verwendung eines Chinhydronpräparats von Kahlbaum p_H 4,5 zeigte, und zwar nahm die saure Reaktion mit steigenden Mengen Chinhydron zu. Zur Prüfung der Frage, ob das destillierte Wasser tatsächlich so sauer reagierte, wurde dieselbe Messung unter Verwendung von umkristallisiertem Chinhydron „Kahlbaum" wiederholt. Dieses Präparat, das nach Mitteilung von Kahlbaum aus Essigester umkristallisiert ist, zeigt eine erheblich geringere Wasserlöslichkeit als das Rohprodukt. Das mit ihm potentiometrisch*) untersuchte destillierte Wasser ergab eine Reaktionszahl p_H 6,8.

Da das Chinhydron gewöhnlich durch Oxydation von Hydrochinon mittels Eisenammoniak-Alaun hergestellt wird, lag die Vermutung nahe, die Verunreinigung mit dem stark sauer reagierenden Eisenammoniak-Alaun für die saure Reaktion des Chinhydrons verantwortlich zu machen.

Das Eisen wurde durch Veraschen von je 1 g Chinhydron im Platintiegel bestimmt, und es zeigte sich, daß das sauerste Präparat den höchsten Eisengehalt hatte:

Präparat	Fe_2O_3-Gehalt g	Reaktion des destillierten Wassers
Kahlbaum Rohprodukt	0,0066	p_H 4,5
Dr. Bischoff I	0,0038	p_H 5,5
Dr. Bischoff II	0,0020	p_H 6,3
Dr. Bischoff III	0,0010	p_H 6,5
„Kahlbaum" f. analyt. Zwecke	0,0000	p_H 7,0

*) M. Trénel: „Über eine einfache Vorrichtung für elektrochemische Potentialmessung", Ztschr. Elektrochem. 1924, S. 544.

Um das Rohprodukt von den sauer reagierenden Ferrisalzen zu befreien, erwies sich ein siebenmaliges Auswaschen auf einer ausreichend großen Nutsche notwendig. Dann erst war das Waschwasser frei von Ferriionen. Die nähere Untersuchung ergab, daß es nicht frei war von Ferroionen, wovon wir uns durch Oxydation mit Bromwasser jedesmal überzeugen konnten. Auch die Untersuchung des ausgewaschenen Chinhydrons selbst ergab, daß es nicht möglich ist, das Chinhydron durch Auswaschen von dem bei seiner Oxydation eingeschlossenen Ferroion völlig zu befreien. Stets enthalten die Rohprodukte Eisen, das sowohl colorimetrisch-qualitativ als auch gravimetrisch-quantitativ bestimmt wurde.

Es wurde ferner der Einfluß von Konzentration, Temperatur und Art der Abkühlung auf den Eisengehalt des Chinhydrons untersucht, und die Biilmannsche Vorschrift[1]), wie folgende Tabelle ausweist, entsprechend variiert:

Lfd. Nr.	Abänderung der Darstellung	Fe_2O_3-Gehalt d. Asche	Reakt. mit aq. dest. pH	Ausbeute[2])
1	Mit umkristallisiertem Eisenalaun 7mal ausgewaschen, im übrigen nach Biilmann-Lund	0,0004	6,5	16 g
2	100 g Eisenalaun in 200 ccm Wasser (anstatt 300 ccm) u. über Nacht stehen gelassen, 7mal ausgewaschen . . .	0,0012	6,1	18 g
3	Bei 50° oxydiert, 100 g Alaun in 200 ccm Wasser, über Nacht stehen gelassen	0,0008	6,1	17 g
4	Wie vorher, in 300 ccm Wasser	0,0008	6,3	15,5 g
5	Wie vorher, in 400 ccm Wasser	0,0006	6,5	12 g
6	Wie vorher, in 250 ccm Wasser, sofort abgekühlt unter Rühren und anschliessend abgesaugt, Kristalle fallen sehr fein aus	0,0006	6,5	18 g

[1]) E. Biilmann u. Lund, Ann. Chim., 9. Serie, XV., 339 [1921].

[2]) Biilmann u. Lund (loc. cit.) geben 15—16 g an (drei- bis viermal ausgewaschen).

Es zeigt sich also, daß die Ausbeuten von der Konzentration der Eisenalaunlösung abhängen, und daß eine Herabsetzung der Temperatur die Ausbeuten nicht verschlechtert. Wir sind mit der Reaktionstemperatur deshalb heruntergegangen, weil wir stets beobachteten, daß bei höherer Temperatur schwerlösliche basische Ferrisalze ausfielen, wenn man die Eisenlösung zu lange im Wasserbad beließ. Das Über-Nacht-Stehenlassen hat die Ausbeuten nicht verbessert; es wirkt im Gegenteil eher ungünstig, weil die dadurch bedingten größeren Kristalle mehr Ferroeisen einschließen.

Die Nachrechnung der zur Oxydation notwendigen Mengen Eisenalaun ergab, daß theoretisch rund 109,5 g Eisenalaun notwendig sind, um 25 g Hydrochinon zu Chinhydron zu oxydieren. Tatsächlich gelang es, durch Anwendung von 115 g Eisenalaun die Ausbeute weiter auf 21 g, also im ganzen um 40% zu erhöhen. Der gravimetrisch bestimmte Eisengehalt betrug 0,0008 g, und das destillierte Wasser ergab mit diesem Präparat p_H 7,2[3]).

Da das aus Essigester umkristallisierte Produkt mit Wasser schwer benetzbar und darum schwerer löslich ist, wurde die Umkristallisation aus Wasser vorgezogen. 18,6 g Chinhydron wurden in 500 g Wasser von 80° unter Rühren gelöst, und daraus durch Abkühlung auf 0° 13,7 g reines Produkt wiedergewonnen. Das Filtrat war frei von Ferri-Ionen, nicht dagegen frei von Ferroionen, wie zu erwarten war.

³) Dieses destillierte Wasser entstammte einer anderen Lieferung als das früher untersuchte.

Die Untersuchung bestätigt, daß es für potentiometrische Zwecke nicht unbedingt notwendig ist, das Chinhydron umzukristallisieren. Die Vorschrift von Biilmann ist als durchaus einwandfrei zu bezeichnen, sofern beachtet wird, die Eisenalaunlösung nicht über 60° und nicht länger als nötig zu erhitzen, und sofern das Rohprodukt sorgfältig vom Ferrisalz befreit wird. Durch Erhöhung der Konzentration läßt sich die Ausbeute trotz der Auswaschungsverluste erheblich verbessern.

Zur Verbesserung der Ausbeuten sind wir auf folgende Vorschrift abgekommen:

Man löst 115 g „Eisenammoniak-Alaun" in 230 ccm Wasser von 50° im Wasserbad auf und gießt diese Lösung unter Umrühren in eine 60° warme Lösung von 25 g Hydrochinon in 100 ccm Wasser.

Man stellt das Reaktionsgefäß unter Rühren zuerst in kaltes Wasser, dann in Eis und saugt das feinkristalline Chinhydron auf einer geräumigen Nutsche ab. Nach dem siebenmaligen sorgfältigen Auswaschen bis zum Verschwinden der Ferri-Ionen im Waschwasser wird das Produkt zwischen Fließpapier getrocknet. Ausbeute 21 g trotz der starken Auswaschungsverluste.

[A. 24.]

Zur Chemie des Ruthens.

Von Prof. Dr. H. Remy, Hamburg.

Unter obiger Überschrift hat vor kurzem F. Krauß[1]) in dieser Zeitschrift einen Bericht über den derzeitigen Stand einiger umstrittener Fragen aus dem Gebiete der Ruthenchemie gebracht. Durch Kombination der Ergebnisse der verschiedenen Forscher hat er eine Klärung und Lösung dieser Probleme zu erbringen gesucht. Das Referat von Krauß stützt sich auf eine gründliche Kenntnis der Literatur und auf durch eigene Arbeiten auf den in Frage kommenden Gebieten gewonnene Erfahrungen über die den betreffenden Problemen innewohnenden Schwierigkeiten. Auch verdient die Mühe Anerkennung, die sich der Verfasser gegeben hat, die Ergebnisse der verschiedenen Forscher objektiv zur Darstellung zu bringen und die scheinbaren Widersprüche zu beseitigen.

Unter der gleichen Überschrift ist dann ein Aufsatz von H. Gall erschienen[2]), der im Untertitel eigentümlicherweise als „Erwiderung" auf die Ausführungen von Krauß bezeichnet wird. Um diese Gallsche „Erwiderung" zu charakterisieren, genügt es, einen Satz derselben herauszugreifen und kritisch zu beleuchten. Es handelt sich dabei um die Frage nach der Wertigkeit des Ruthens in der durch Reduktion von dessen Chlorid erhältlichen blauen Lösung. Gall schreibt: „Nachdem H. Remy die Frage nach der Wertigkeit des Rutheniums in der blauen Lösung offen gelassen hatte, haben H. Gall und G. Lehmann[3]) durch Messung des Wasserstoffverbrauchs bei der katalytischen Hydrierung und Isolierung der reinen Substanz $RuCl_2$ in eindeutiger Weise die Zweiwertigkeit des Rutheniums sichergestellt."

Erstens trifft die Behauptung, Remy hätte die Frage nach der Wertigkeit „offen gelassen", nicht zu; denn Remy schrieb in der in Rede stehenden Arbeit[4]): „Die Versuche beweisen, daß in der blauen Lösung das Ruthenium im wesentlichen im zweiwertigen Zustand vorliegt", und Howe[5]) hat aus den Versuchen Remys den gleichen Schluß gezogen, indem er schreibt: „Remy has investigated the reduction of ruthenium trichloride by titrating its solution with sodium amalgam, and his results indicate that the ruthenium in the blue solution is present in bivalent form . . ." — Zweitens ist es unzutreffend, daß Gall und Lehmann „durch Messung des Wasserstoffverbrauchs bei der katalytischen Hydrierung . . . die Zweiwertigkeit des Rutheniums sichergestellt" haben. Von mehr als einer Seite[6]) ist darauf hingewiesen worden, daß die Versuche von Gall und Lehmann, da bei ihnen stets ein Verbrauch von mehr als 1 Äquivalent Wasserstoff für die Reduktion beobachtet wurde, die Zweiwertigkeit des Ruthens in der reduzierten Lösung nicht sicherstellen. — Drittens haben Gall und Lehmann niemals eine experimentelle Unterlage für ihre Behauptung gegeben, daß sie die „reine Substanz $RuCl_2$" „isoliert" haben. Sie haben lediglich das Verhältnis Ru : Cl in ihrer Substanz bestimmt und es annähernd gleich 1 : 2 gefunden, was weder für die Reinheit des Präparats noch für die Wertigkeit des Ruthens darin etwas besagt[7]).

Derartige unzutreffende Wiedergaben finden sich zahlreich in der Gallschen „Erwiderung". Hinzu treten zahlreiche Schiefheiten der Darstellung. So liest man gleich im Anschluß an den oben zitierten Satz: „Remy[8]) (hat) . . . die Einwertigkeit zugrunde gelegt." In Wirklichkeit hat Remy die Einwertigkeit des Reduktionsprodukts erschlossen, indem er die Dreiwertigkeit seines Ausgangsprodukts zugrunde legte. Ferner ist die Arbeit von Zintl[9]) nicht, wie Gall angibt, durch die Veröffentlichung von Crowell und Yost[10]) „gegenstandslos geworden", und J. L. Howe[11]) hat nicht „dagegen Stellung genommen", sondern Howe hat der Arbeit von Zintl eine andere Grundlage gegeben, indem er aus seinen eigenen Versuchen die Vierwertigkeit der Ausgangslösung Zintls ableitete, usw.

Die von Krauß am Schluß seines Aufsatzes versuchte Lösung des Fragenkomplexes durch die Annahme, daß das Ruthen in der blauen Lösung ein- und in der hellgelb-

¹) Ztschr. angew. Chem. **41**, 413 [1928].

²) Ebenda **41**, 1070 [1928].

³) Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2856 [1926].

⁴) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **113**, 229 [1920].

⁵) Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 335 [1924].

⁶) H. Remy u. Th. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 493 [1927]. E. Zintl u. Ph. Zaimis, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 842 [1927].

⁷) Bekanntlich neigt das Ruthen sehr zur Bildung basischer Chloride.

⁸) H. Remy u. Th. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 493 [1927]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. **168**, 1 [1928].

⁹) Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 842 [1927].

¹⁰) Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 374 [1928].

¹¹) Ebenda **49**, 2381 [1927].

Gegeben: Durchm. µ	Hg γ	Gefunden: Hg γ
121	12,2	12,8
108	8,6	6,9
98,5	6,7	6,7
95	5,9	6,0
84	4,0	4,0
79	3,4	3,4
57	1,28	1,10
56	1,20	1,15
49	0,80	0,70
46	0,76	0,66

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen Gegebenem und Wiedergefundenem so gut, wie es bei so kleinen Stoffmengen billigerweise erwartet werden kann, und die Abweichungen, die noch vorhanden sind, beweisen die Abwesenheit systematischer Fehler, die eine einseitige Entstellung bedingen könnten.

Die Ausführung der praktischen Analysen deckt sich vollständig mit dem hier beschriebenen Gang der Prüfungsversuche, da auch sie auszugehen hat von Kupfer- oder Golddrähten, die das zu messende Quecksilber in metallischer Form, etwa als Amalgam, tragen und daher mit der hier benutzten Ausgangsform ganz identisch sind.

Zusammenfassung:

1. Die bei der Bestimmung kleinster Quecksilbermengen (nach A. Stock und seinen Mitarbeitern) auftretenden Schwierigkeiten werden beschrieben, und es wird gezeigt, wie diese durch Änderung der Arbeitsbedingungen zu vermeiden sind. Die Auflösung des Quecksilbers im Chlorwasser, die mit störender Salzsäurebildung verbunden ist, wird durch trockene Chlorierung bei höherer Temperatur ersetzt. Weiter wird gezeigt, welche Fehlerquellen beim Colorimetrieren auftreten und wie sie beseitigt werden können.

2. Eine genaue Arbeitsvorschrift zur Bestimmung kleinster Quecksilbermengen wird gegeben und durch Testanalysen belegt. [A. 233.]

Über die Beziehungen der Darstellung des Chinhydrons zu seiner potentiometrischen Eignung.

Von Dr. M. Trénel und Dr. C. Bischoff.

Preuß. Geologische Landesanstalt, Berlin.

(Eingeg. 7. Februar 1929.)

Von verschiedenen Autoren ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mit der „Chinhydron-Elektrode" von der Güte des verwendeten Chinhydrons abhängig ist. Auch wir machten bei der Prüfung des destillierten Wassers die Beobachtung, daß dieses bei Verwendung eines Chinhydronpräparats von Kahlbaum p_H 4,5 zeigte, und zwar nahm die saure Reaktion mit steigenden Mengen Chinhydron zu. Zur Prüfung der Frage, ob das destillierte Wasser tatsächlich so sauer reagierte, wurde dieselbe Messung unter Verwendung von umkristallisiertem Chinhydron „Kahlbaum" wiederholt. Dieses Präparat, das nach Mitteilung von Kahlbaum aus Essigester umkristallisiert ist, zeigt eine erheblich geringere Wasserlöslichkeit als das Rohprodukt. Das mit ihm potentiometrisch*) untersuchte destillierte Wasser ergab eine Reaktionszahl p_H 6,8.

Da das Chinhydron gewöhnlich durch Oxydation von Hydrochinon mittels Eisenammoniak-Alaun hergestellt wird, lag die Vermutung nahe, die Verunreinigung mit dem stark sauer reagierenden Eisenammoniak-Alaun für die saure Reaktion des Chinhydrons verantwortlich zu machen.

Das Eisen wurde durch Veraschen von je 1 g Chinhydron im Platintiegel bestimmt, und es zeigte sich, daß das sauerste Präparat den höchsten Eisengehalt hatte:

Präparat	Fe_2O_3-Gehalt g	Reaktion des destillierten Wassers
Kahlbaum Rohprodukt	0,0066	p_H 4,5
Dr. Bischoff I	0,0038	p_H 5,5
Dr. Bischoff II	0,0020	p_H 6,3
Dr. Bischoff III	0,0010	p_H 6,5
„Kahlbaum" f. analyt. Zwecke	0,0000	p_H 7,0

*) M. Trénel: „Über eine einfache Vorrichtung für elektrochemische Potentialmessung", Ztschr. Elektrochem. 1924, S. 544.

Um das Rohprodukt von den sauer reagierenden Ferrisalzen zu befreien, erwies sich ein siebenmaliges Auswaschen auf einer ausreichend großen Nutsche notwendig. Dann erst war das Waschwasser frei von Ferriionen. Die nähere Untersuchung ergab, daß es nicht frei war von Ferroionen, wovon wir uns durch Oxydation mit Bromwasser jedesmal überzeugen konnten. Auch die Untersuchung des ausgewaschenen Chinhydrons selbst ergab, daß es nicht möglich ist, das Chinhydron durch Auswaschen von dem bei seiner Oxydation eingeschlossenen Ferroion völlig zu befreien. Stets enthalten die Rohprodukte Eisen, das sowohl colorimetrisch-qualitativ als auch gravimetrisch-quantitativ bestimmt wurde.

Es wurde ferner der Einfluß von Konzentration, Temperatur und Art der Abkühlung auf den Eisengehalt des Chinhydrons untersucht, und die Biilmannsche Vorschrift[1]), wie folgende Tabelle ausweist, entsprechend variiert:

Lfd. Nr.	Abänderung der Darstellung	Fe_2O_3-Gehalt d. Asche	Reakt. mit aq. dest. pH	Ausbeute[2])
1	Mit umkristallisiertem Eisenalaun 7mal ausgewaschen, im übrigen nach Biilmann-Lund	0,0004	6,5	16 g
2	100 g Eisenalaun in 200 ccm Wasser (anstatt 300 ccm) u. über Nacht stehen gelassen, 7mal ausgewaschen . . .	0,0012	6,1	18 g
3	Bei 50° oxydiert, 100 g Alaun in 200 ccm Wasser, über Nacht stehen gelassen	0,0008	6,1	17 g
4	Wie vorher, in 300 ccm Wasser	0,0008	6,3	15,5 g
5	Wie vorher, in 400 ccm Wasser	0,0006	6,5	12 g
6	Wie vorher, in 250 ccm Wasser, sofort abgekühlt unter Rühren und anschliessend abgesaugt, Kristalle fallen sehr fein aus	0,0006	6,5	18 g

[1]) E. Biilmann u. Lund, Ann. Chim., 9. Serie, XV, 339 [1921].

[2]) Biilmann u. Lund (loc. cit.) geben 15—16 g an (drei- bis viermal ausgewaschen).

Es zeigt sich also, daß die Ausbeuten von der Konzentration der Eisenalaunlösung abhängen, und daß eine Herabsetzung der Temperatur die Ausbeuten nicht verschlechtert. Wir sind mit der Reaktionstemperatur deshalb heruntergegangen, weil wir stets beobachteten, daß bei höherer Temperatur schwerlösliche basische Ferrisalze ausfielen, wenn man die Eisenlösung zu lange im Wasserbad beließ. Das Über-Nacht-Stehenlassen hat die Ausbeuten nicht verbessert; es wirkt im Gegenteil eher ungünstig, weil die dadurch bedingten größeren Kristalle mehr Ferroeisen einschließen.

Die Nachrechnung der zur Oxydation notwendigen Mengen Eisenalaun ergab, daß theoretisch rund 109,5 g Eisenalaun notwendig sind, um 25 g Hydrochinon zu Chinhydron zu oxydieren. Tatsächlich gelang es, durch Anwendung von 115 g Eisenalaun die Ausbeute weiter auf 21 g, also im ganzen um 40% zu erhöhen. Der gravimetrisch bestimmte Eisengehalt betrug 0,0008 g, und das destillierte Wasser ergab mit diesem Präparat p_H 7,2[3]).

Da das aus Essigester umkristallisierte Produkt mit Wasser schwer benetzbar und darum schwerer löslich ist, wurde die Umkristallisation aus Wasser vorgezogen. 18,6 g Chinhydron wurden in 500 g Wasser von 80° unter Rühren gelöst, und daraus durch Abkühlung auf 0° 13,7 g reines Produkt wiedergewonnen. Das Filtrat war frei von Ferri-Ionen, nicht dagegen frei von Ferroionen, wie zu erwarten war.

[3]) Dieses destillierte Wasser entstammte einer anderen Lieferung als das früher untersuchte.

Die Untersuchung bestätigt, daß es für potentiometrische Zwecke nicht unbedingt notwendig ist, das Chinhydron umzukristallisieren. Die Vorschrift von Biilmann ist als durchaus einwandfrei zu bezeichnen, sofern beachtet wird, die Eisenalaunlösung nicht über 60° und nicht länger als nötig zu erhitzen, und sofern das Rohprodukt sorgfältig vom Ferrisalz befreit wird. Durch Erhöhung der Konzentration läßt sich die Ausbeute trotz der Auswaschungsverluste erheblich verbessern.

Zur Verbesserung der Ausbeuten sind wir auf folgende Vorschrift abgekommen:

Man löst 115 g „Eisenammoniak-Alaun" in 230 ccm Wasser von 50° im Wasserbad auf und gießt diese Lösung unter Umrühren in eine 60° warme Lösung von 25 g Hydrochinon in 100 ccm Wasser.

Man stellt das Reaktionsgefäß unter Rühren zuerst in kaltes Wasser, dann in Eis und saugt das feinkristalline Chinhydron auf einer geräumigen Nutsche ab. Nach dem siebenmaligen sorgfältigen Auswaschen bis zum Verschwinden der Ferri-Ionen im Waschwasser wird das Produkt zwischen Fließpapier getrocknet. Ausbeute 21 g trotz der starken Auswaschungsverluste.

[A. 24.]

Zur Chemie des Ruthens.

Von Prof. Dr. H. Remy, Hamburg.

Unter obiger Überschrift hat vor kurzem F. Krauß[1]) in dieser Zeitschrift einen Bericht über den derzeitigen Stand einiger umstrittener Fragen aus dem Gebiete der Ruthenchemie gebracht. Durch Kombination der Ergebnisse der verschiedenen Forscher hat er eine Klärung und Lösung dieser Probleme zu erbringen gesucht. Das Referat von Krauß stützt sich auf eine gründliche Kenntnis der Literatur und auf durch eigene Arbeiten auf den in Frage kommenden Gebieten gewonnene Erfahrungen über die den betreffenden Problemen innewohnenden Schwierigkeiten. Auch verdient die Mühe Anerkennung, die sich der Verfasser gegeben hat, die Ergebnisse der verschiedenen Forscher objektiv zur Darstellung zu bringen und die scheinbaren Widersprüche zu beseitigen.

Unter der gleichen Überschrift ist dann ein Aufsatz von H. Gall erschienen[2]), der im Untertitel eigentümlicherweise als „Erwiderung" auf die Ausführungen von Krauß bezeichnet wird. Um diese Gallsche „Erwiderung" zu charakterisieren, genügt es, einen Satz derselben herauszugreifen und kritisch zu beleuchten. Es handelt sich dabei um die Frage nach der Wertigkeit des Ruthens in der durch Reduktion von dessen Chlorid erhältlichen blauen Lösung. Gall schreibt: „Nachdem H. Remy die Frage nach der Wertigkeit des Rutheniums in der blauen Lösung offen gelassen hatte, haben H. Gall und G. Lehmann[3]) durch Messung des Wasserstoffverbrauchs bei der katalytischen Hydrierung und Isolierung der reinen Substanz $RuCl_2$ in eindeutiger Weise die Zweiwertigkeit des Rutheniums sichergestellt."

Erstens trifft die Behauptung, Remy hätte die Frage nach der Wertigkeit „offen gelassen", nicht zu; denn Remy schrieb in der in Rede stehenden Arbeit[4]): „Die Versuche beweisen, daß in der blauen Lösung das Ruthenium im wesentlichen im zweiwertigen Zustand vorliegt", und Howe[5]) hat aus den Versuchen Remys den gleichen Schluß gezogen, indem er schreibt: „Remy has investigated the reduction of ruthenium trichloride by titrating its solution with sodium amalgam, and his results indicate that the ruthenium in the blue solution is present in bivalent form . . ." — Zweitens ist es unzutreffend, daß Gall und Lehmann „durch Messung des Wasserstoffverbrauchs bei der katalytischen Hydrierung . . . die Zweiwertigkeit des Rutheniums sichergestellt" haben. Von mehr als einer Seite[6]) ist darauf hingewiesen worden, daß die Versuche von Gall und Lehmann, da bei ihnen stets ein Verbrauch von mehr als 1 Äquivalent Wasserstoff für die Reduktion beobachtet wurde, die Zweiwertigkeit des Ruthens in der reduzierten Lösung nicht sicherstellen. — Drittens haben Gall und Lehmann niemals eine experimentelle Unterlage für ihre Behauptung gegeben, daß sie die „reine Substanz $RuCl_2$" „isoliert" haben. Sie haben lediglich das Verhältnis Ru : Cl in ihrer Substanz bestimmt und es annähernd gleich 1 : 2 gefunden, was weder für die Reinheit des Präparats noch für die Wertigkeit des Ruthens darin etwas besagt[7]).

Derartige unzutreffende Wiedergaben finden sich zahlreich in der Gallschen „Erwiderung". Hinzu treten zahlreiche Schiefheiten der Darstellung. So liest man gleich im Anschluß an den oben zitierten Satz: „Remy[8]) (hat) . . . die Einwertigkeit zugrunde gelegt." In Wirklichkeit hat Remy die Einwertigkeit des Reduktionsprodukts erschlossen, indem er die Dreiwertigkeit seines Ausgangsprodukts zugrundelegte. Ferner ist die Arbeit von Zintl[9]) nicht, wie Gall angibt, durch die Veröffentlichung von Crowell und Yost[10]) „gegenstandslos geworden", und J. L. Howe[11]) hat nicht „dagegen Stellung genommen", sondern Howe hat der Arbeit von Zintl eine andere Grundlage gegeben, indem er aus seinen eigenen Versuchen die Vierwertigkeit der Ausgangslösung Zintls ableitete, usw.

Die von Krauß am Schluß seines Aufsatzes versuchte Lösung des Fragenkomplexes durch die Annahme, daß das Ruthen in der blauen Lösung ein- und in der hellgelb-

[1]) Ztschr. angew. Chem. **41**, 413 [1928].
[2]) Ebenda **41**, 1070 [1928].
[3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2856 [1926].
[4]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **113**, 229 [1920].
[5]) Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 335 [1924].

[6]) H. Remy u. Th. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 493 [1927]. E. Zintl u. Ph. Zaimis, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 842 [1927].
[7]) Bekanntlich neigt das Ruthen sehr zur Bildung basischer Chloride.
[8]) H. Remy u. Th. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 493 [1927]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. **168**, 1 [1928].
[9]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 842 [1927].
[10]) Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 374 [1928].
[11]) Ebenda **49**, 2381 [1927].

braunen Lösung zweiwertig sei, hat sich zwar nicht bestätigt. In einer — aber erst nach der Veröffentlichung von Krauß erschienenen — Arbeit von Remy und Lührs[12]) ist der Nachweis geführt worden, daß das Ruthen in der blauen Lösung zweiwertig ist. Die hellgelbbraune Lösung ist hiernach keine andere als die der lange bekannten Howeschen „Aquosalze" (mit dreiwertigem Ruthen). Zu der Zeit jedoch, als der Kraußsche Aufsatz erschien, war die von Krauß versuchte Lösung der Fragen durchaus diskutabel.

Die Zweiwertigkeit des Ruthens in den blauen Lösungen ist, bevor Remy und Lührs[12]) sie sicherstellten, schon von einer größeren Anzahl von Forschern behauptet und mit Gründen belegt worden[13]). Weit überzeugendere Belege dafür als Gall hat bereits 1924 Howe[14]) beigebracht. Es geht daher keinesfalls an, daß Gall seinen Namen demjenigen Howes voranstellt[15]).

Den drei zusammenfassenden Schlußsätzen Galls stelle ich folgende wesentlich davon abweichenden Sätze gegenüber:

1. Bei der Reduktion von Ruthentetroxyd durch konzentrierte Salzsäure tritt als Primärprodukt RuO_2Cl_2 auf (Howe[16])). Durch überschüssige Salzsäure wird dieses schnell weiter reduziert zu $RuCl_4$ (Krauß[17]), Ruff[18])). Letzteres wird, auch in konzentriert salzsaurer Lösung, allmählich hydrolytisch gespalten, unter Bildung von $Ru(OH)Cl_3$ (Charonnat[19]), Howe[20]), Remy[21])). Unter bestimmten Bedingungen kann es aber auch, solange die Hydrolyse noch nicht eingetreten ist, in $RuCl_3$ und Chlor zerfallen[22]).

2. Beim Arbeiten nach Krauß und Kükenthal[23]) erhält man im allgemeinen Gemische von Chloriden und Hydroxychloriden des drei- und vierwertigen Ruthens. Es ist wahrscheinlich nicht möglich, diese Präparate durch Abrauchen mit Salzsäure in reines Ruthen(III)-chlorid überzuführen.

3. Das Ruthen in der durch Reduktion der Chlorid- bzw. Hydroxychloridlösung erhältlichen blauen Lösung ist zweiwertig. Dies wurde 1928 durch Remy und Lührs sichergestellt, nachdem es bereits von verschiedenen anderen Forschern behauptet und besonders von Howe wahrscheinlich gemacht worden war.

Erwiderung

von Priv.-Doz. Dr. H. Gall, München.

Die vorstehende Mitteilung von H. Remy „Zur Chemie des Rutheniums" veranlaßt mich, noch einmal Stellung zu nehmen, zumal H. Remy mir unrichtige Behauptungen in den Mund legt.

Um diese Mitteilung von H. Remy verstehen zu können, sei darauf hingewiesen, daß H. Gall und G. Lehmann[1]) 1926 zum erstenmal, gestützt auf umfangreiches Beweismaterial, die Zweiwertigkeit des Rutheniums in den blauen Lösungen seiner Halogenide vertreten hatten, H. Remy[2]) hatte dagegen 1927 die Einwertigkeit behauptet, sah sich dann aber 1928[3]) veranlaßt, die Zweiwertigkeit des Rutheniums in der blauen Lösung zu bestätigen. Aus diesen Tatsachen ist das Vorgehen von H. Remy erklärlich. Ich werde mich deshalb darauf beschränken, nur einige Punkte der Remyschen Darstellung näher zu beleuchten.

Von der Arbeit Remys[4]) „Zur Frage nach der Existenz von Verbindungen des zweiwertigen Rutheniums" habe ich behauptet, daß Remy die Frage nach der Wertigkeit des Rutheniums in der „blauen Lösung offengelassen" habe. Diese Äußerung von mir soll nach Remy nicht zutreffen. Als Beweis meiner Behauptung zitiere ich folgende Stellen aus der in Frage stehenden Arbeit: 1. Seite 247, Zeile 15: „Daß das zunächst sich bildende Ruthenochlorid [Ruthen(II)chlorid; d. Verf.] ganz oder nahezu farblos ist." 2. Seite 247, Zeile 18: „Erst nachdem der zur Reduktion des Rutheniums zum Rutheno-ion benötigte Wasserstoff verbraucht ist, tritt unvermittelt der Farbumschlag in Blau ein, der nur durch das plötzliche Auftreten einer neuen Verbindung zu erklären ist. Man könnte hierbei an das Entstehen einer Verbindung einwertigen Rutheniums denken." 3. Seite 252, Zeile 18: „Die im Augenblick der vollständigen Reduktion des dreiwertigen Rutheniums zum zweiwertigen auftretende Blaufärbung hängt vielleicht mit der Bildung des einwertigen Rutheniums zusammen." In einigen Zeilen Abstand kommt dann der von Remy oben zitierte Satz. Die Frage, mit der ich mich beschäftigt hatte, war eindeutig nach der Wertigkeit des Rutheniums in den blauen Lösungen seiner Halogenide gerichtet. Wenn nun ein Autor schreibt, der eine Wertigkeitsfrage beantworten will, in der blauen Lösung ist vielleicht einwertiges Ruthenium, das zweiwertige Ruthenium ist farblos oder nahezu farblos und schließlich in der auf einmal blauen Lösung im wesentlichen zweiwertig, so scheint es, daß Remy sich damals über die Wertigkeit des Rutheniums in der blauen Lösung überhaupt nicht im klaren war.

Die weiteren angeblich unzutreffenden Behauptungen meinerseits, die Remy noch anführt, sind eigene Ansichten der beiden ehemaligen Vertreter der Einwertigkeit, denen ich nur noch einmal kurz das Tatsachenmaterial gegenüberstelle:

H. Gall und G. Lehmann[1]) haben nicht nur das Ruthenium(III)chlorid der katalytischen Reduktion unterworfen, sondern auch das Ruthenium(III)bromid, dessen definierte Wertigkeitsstufe wohl auch Remy nach den Untersuchungen von O. Ruff und E. Vidic[5]) nicht anzweifeln dürfte; Wasserstoffverbrauch, Atomverhältnis und weiterhin Amalgamtitrationen und Oxydationsreaktionen haben wir zur Stütze der Wertigkeitsfrage herangezogen. Alle Werte ergaben stets die Zweiwertigkeit des Rutheniums, woraus sich von selbst die Unhaltbarkeit der Remyschen Darstellung ergibt. In schärfster Weise muß ich gegen den Satz von Remy Einspruch erheben: „Derartige unzutreffende Wiedergaben finden sich zahlreich in der Gallschen Erwiderung", da er eine unbewiesene Behauptung darstellt, die die Grenzen einer sachlichen Polemik weit überschreitet.

Zu den angeblichen „Schiefheiten" meiner Darstellung habe ich folgendes zu bemerken: Wenn H. Remy der Ausdruck „H. Remy hat die Einwertigkeit zugrunde gelegt" unsympathisch ist, so bin ich jederzeit bereit, zu schreiben, H. Remy hat die Einwertigkeit „erschlossen", da es ja doch tatsächlich zweiwertig ist. Geradezu widersinnig wirkt der Satz von Remy, der sich nur aus einer extrem subjektiven Auffassung verstehen läßt, wenn er schreibt: „Weit überzeugendere Beweise als Gall hat bereits Howe beigebracht." Howe[6]), dessen Arbeiten ich sehr hoch schätze, beschreibt das Ruthenium(II)chlorid als unlösliche braune Substanz, aus der er durch Reduktion mit Alkohol eine blaue Substanz isolieren konnte, deren Atomverhältnis einen Wert von Ru : Cl = 1 : 2 ergab, also einzig und allein eine Atomverhältnisbestimmung. Gerade Remy schreibt nun in dem obigen Artikel, „daß ein Atomverhältnis weder für die Reinheit des Präparates noch für die Wertigkeit des Ruthens darin etwas besagt", eine Auffassung, der ich jederzeit beitreten kann, solange sich die Wertigkeitsbestimmung nur auf das Atomverhältnis stützt, was aber bei den Arbeiten von Gall und Lehmann nie der Fall war. Wenn nun trotzdem Remy die Ansicht vertritt, daß der Beweis von Howe überzeugender sei als der von mir, so kann man nur annehmen, daß es nach

[12]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 917 [1928].
[13]) Zitate siehe bei Krauß, a. a. O.
[14]) Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 335 [1924].
[15]) Ztschr. angew. Chem. **41**, 1070 [1928]. In gleicher Weise übrigens auch in den Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1573 [1928].
[16]) Journ. Amer. chem. Soc. **23**, 775 [1901].
[17]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **117**, 111 [1921].
[18]) Ebenda **136**, 49 [1924].
[19]) Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 1271 [1925].
[20]) Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2381 [1927].
[21]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 917 [1928].
[22]) Unter welchen Bedingungen dieser Zerfall stattfindet, wird durch Versuche klargestellt, über die in einer in Druck befindlichen Arbeit von Remy und Lührs in den Ber. Dtsch. chem. Ges. berichtet wird.
[23]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **132**, 316 [1924].

[1]) H. Gall u. G. Lehmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2856 [1926]; vgl. ebenda **60**, 2491 [1927]; **61**, 1573 [1928].
[2]) H. Remy u. Th. Wagner, ebenda **60**, 493 [1927].
[3]) H. Remy u. A. Lührs, ebenda **61**, 917 [1928].
[4]) H. Remy, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **113** [1920].
[5]) O. Ruff u. E. Vidic, ebenda **136**, 49 [1924].
[6]) J. L. Howe, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 335 [1924].

Remy zwei Arten von Atomverhältnissen gibt; eines, das Gall und Lehmann bestimmen, ist nichtssagend, obwohl die Verhältnisbestimmung in diesem Fall nur ein Glied in einem umfangreichen Beweismaterial darstellt, während dem Atomverhältnis allein von anderen Autoren grundlegende Bedeutung zukommen soll.

Ich schließe hiermit meinerseits die Diskussion mit H. Remy, um so mehr, als der Umfang der Literatur über diese Frage bereits weit über den Rahmen hinausgewachsen ist, der dem Problem seiner speziellen Bedeutung entsprechend zukommen kann.

Schlußwort.

Von Prof. Dr. H. Remy, Hamburg.

Gall hat die Diskussion durch seine Bemerkungen zu dem Aufsatz von Krauß hervorgerufen. Ich habe in meinem darauf bezugnehmenden Aufsatz Mutmaßungen, Behauptungen und Tatsachen auseinandergehalten. Die von Gall aus meiner Arbeit „Zur Frage der Existenz von Verbindungen mit zweiwertigem Ruthenium" zitierten Sätze ergeben, aus dem Zusammenhang herausgerissen, kein richtiges Bild. — Howe hat in seiner „Ruthenium-Dichloride" betitelten Arbeit aus dem Jahre 1924[1]) nicht nur den Chlor- und Ruthengehalt der blauen Lösung, sondern auch die Gesamtmenge der in Lösung gegangenen Substanz bestimmt; seine Daten liefern also die Zusammensetzung der Substanz ($RuCl_2$) und bedeuten nicht „einzig und allein eine Atomverhältnisbestimmung".

Der Leser kann sich durch Vergleich der zusammenfassenden Schlußsätze von Gall[2]) und von mir[3]) ein Urteil über den Stand unseres Wissens auf dem in Rede stehenden Gebiete der Ruthenchemie bilden.

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. 46, 335 [1924].
[2]) Ztschr. angew. Chem. 41, 1071 [1928]. [3]) Siehe oben.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

IV. Farbentagung in München

am 18. und 19. Februar 1929 in der Technischen Hochschule München.

Die Tagung wurde veranstaltet vom Polytechnischen Verein in Bayern, dem Fachausschuß für Anstrichtechnik beim Verein Deutscher Ingenieure, der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe im Verein deutscher Chemiker, der deutschen Gesellschaft für rationelle Malverfahren und dem Reichsbund des deutschen Maler- und Lackiererhandwerks.

Allgemeiner Teil.

Leitung: Geh. Rat Gautsch, 1. Präsident des Polytechnischen Vereins, und Ministerialrat Dr. Ellerbeck.

Dr.-Ing. Ellerbeck, Berlin: *„Bestrebungen des Fachausschusses für Anstrichtechnik."*

Der im Jahre 1926 beim Verein Deutscher Ingenieure gegründete Fachausschuß für Anstrichtechnik hat sich die Förderung der Anstrichtechnik und Werkstoffprüfung zur Aufgabe gemacht. Auch organisierte der Ausschuß eine großzügige Forschungsarbeit. Gegenwärtig sind über dreißig Einzelaufgaben, die sich auf Ölmaterialien, Cellulosematerialien und Spritztechnik beziehen, in Bearbeitung. Ferner tritt der Ausschuß durch Veröffentlichungen von Forschungsergebnissen und Abhaltung von Sprechabenden an die Öffentlichkeit. —

Direktor H. Trillich, München: *„Die bisherigen Münchener Farbentagungen und ihre Auswirkungen."*

Die voraufgehenden drei Farbentagungen hatten in den Jahren 1893, 1905 und 1922 stattgefunden. Die Auswirkung der ersten Tagung war die Errichtung einer Versuchsanstalt für Maltechnik an der Technischen Hochschule. Die zweite Tagung galt der Aufstellung von Normallisten für Anstrichmittel und die dritte der Farbtonnormung für das Gesamtgebiet der Farben. —

Akademieprof. M. Doerner, München: *„Die Sicherung des künstlerischen Farbmaterials."*

Der Künstler wünscht eine einheitliche Bezeichnung der Farbstoffe und allgemeine Durchführung der Angabe des stofflichen Inhalts. Unbefriedigend ist die Teerfarbstofffrage, da hier durch selbstgewählte Phantasienamen Verwirrung entstanden ist. Es sollten die Handelsmarken der Teerfarbstoffe allgemein als Bezeichnung gewählt werden. Der Normung steht der Kunstmaler nicht ablehnend gegenüber. Nur muß sie Vereinfachung bringen und keine Verschlechterung. —

Oberstudiendirektor O. Rückert, München: *„Welche Anforderungen stellt der Baumaler an seine Werkstoffe?"*

Die Forderungen des Baumalerhandwerks zielen hin auf Erforschung des Verhaltens der verschiedenen Putzgründe zu den Anstrichfarben; Normung der Farbstoffe und Anstrichwerkstoffe (Bindemittel, Öle, Lacke); Einschränkung der im Handel vorkommenden Hochflut der Werkstoffe; Förderung der Maler auf dem Gebiet der Werkstoffkunde, Heranziehung von sachverständigen Meistern bei der Aufstellung von Baubeschrieben. —

Kommerzienrat Dr. F. Gademann, Schweinfurt: *„Die Stellung des Herstellers im Farbenwesen."*

Die Herstellung im Farbenwesen teilt sich grundlegend in a) Herstellung der Farbkörper oder Körperfarben (Weißfarben, anorganische und organische Buntfarben, Erdfarben und Schwarzfarben) und b) Herstellung der Bindemittel (Öl, Lack, Leim, Wasserglas usw.). Für alle Gruppen gibt es Spezialwerke, welche nur wenige, und andere Werke, die viele Produkte derselben herstellen. In dieser Vielheit der Produktion wird durch die Organisation Ordnung und Überblick geschaffen. Den großen Verbraucherorganisationen stehen gegenüber neben der I. G. Farbenindustrie, die in Lithopone und anderen Artikeln große Konzerne führt, die Gruppen der Zinkweiß- und der Bleifarbenindustrie. Die chemischen Buntfarben und Erdfarben einigt der Verband deutscher Farbenfabriken. Die Normungsfrage verlangt bei Anstrichstoffen besondere Vorsicht. In Fragen der Forschung arbeiten die Hersteller mit dem Fachausschuß für Anstrichtechnik beim VDI. und der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben im VdCh. zusammen. —

Dr.-Ing. P. Nettmann, Charlottenburg: *„Ingenieurbelange in der Anstrichtechnik."*

Von den Vorgängen bei der Anstrichtechnik interessiert den Ingenieur in erster Linie die Auftragsgeschwindigkeit und die Trockenzeit der Anstrichmaterialien. Diese bestimmen den Arbeitstakt und das Produktionstempo. Die Entwicklung nach dieser Richtung ist durch das Spritzverfahren und die Anwendung der raschtrocknenden Nitrocelluloselacke gekennzeichnet. Weitere den Ingenieur interessierende Vorgänge sind Eigenschaften und Lebensdauer des Anstrichs, insbesondere die Technik der Oberflächenbehandlung des Rostschutzes. Ein wichtiges Gebiet ist ferner die Arbeitshygiene im Bereich der Anstrichtechnik, wie die Fragen der Farbnebel- und Staubbekämpfung. Durch Förderung von Anstrichmethoden, die möglichst unabhängig vom Wetter schnell und sicher durchgeführt werden können, lassen sich dem Volksvermögen bedeutende Werte erhalten. —

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Eibner, München: *„Die wissenschaftliche Untersuchung im Farbenwesen."*

Der Wissenschaftler darf die Anstrichstoffe nicht nur analytisch und strukturchemisch behandeln, sondern er muß auch kolloidchemische und physikalisch-optische Methoden heranziehen, weil der Verbraucher die Farben nur nach letzteren Richtungen beurteilt. Welche Schwierigkeiten sich auf dem Anstrichmittelgebiet für den Chemiker ergeben, geht z. B. daraus hervor, daß technisch reine oder gar chemisch reine Farben noch lange nicht verwendungsecht zu sein brauchen. Künstlicher Zinnober ist fast immer technisch rein und ist doch in den meisten Fällen verwendungsunecht, weil nicht genügend lichtbeständig. —

Wissenschaftlicher Teil.

Leitung: Oberreg.-Rat Prof. Dr. E. Maaß und Direktor H. Trillich.

Prof. Dr. E. Maaß, Abteilungsvorstand der Chem.-Techn. Reichsanstalt, Berlin: *„Die technische Darstellung der Lithopone und ihre Verwendung als Anstrichstoff."*

Während für den Innenanstrich die Lithopone als das ideale Weißpigment bezeichnet werden kann, ist sie im Außenanstrich den Bleiweiß- und Zinkweißanstrichen hinsichtlich der Wetterbeständigkeit unterlegen, was zum Teil auf die mangelnde Verseifungsfähigkeit dieses Pigments mit dem Bindemittel zurückzuführen sein dürfte. Aus vergleichenden Untersuchungen über

Wetterbeständigkeit von Zinkweiß-, Bleiweiß- und Lithoponeanstrichen geht hervor, daß die Witterungsbeständigkeit der Lithopone sehr wesentlich von der Art des gewählten Bindemittels abhängig ist. Durch Vereinheitlichung des Herstellungsprozesses hat die heutige Lithopone vor allem hinsichtlich der Lichtechtheit eine wesentliche Verbesserung erfahren. Hinsichtlich der Erhöhung der Außenbeständigkeit erscheint es möglich, durch entsprechende Änderung des Herstellungsverfahrens den chemischen Charakter der Lithopone derart umzugestalten, daß man zu einer alkalischen Reaktion kommt, womit die Verseifung des Bindemittels gegeben wäre. Auch sind Versuche im Gange, die Witterungsbeständigkeit durch geeignete Zusätze anderer Farbkörper zu erhöhen. —

Prof. A. Schob, Abteilungsvorsteher im Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem: *„Einfluß der Pigmente auf die technologischen Eigenschaften der Farbfilme.“*

Die Wechselwirkung zwischen Farbkörper und Bindemittel ist auf die Haltbarkeit der Anstriche und besonders auf deren Rostschutzvermögen von bedeutendem Einfluß. Für die entsprechenden Untersuchungen im Materialprüfungsamt werden von Bindemitteln verwendet: Rohleinöl, Leinölfirnis, Leinölstandöl und Holzölstandöl, während von Körperfarben im ganzen zwölf herangezogen wurden. Durch Anreiben dieser Körperfarben mit jedem der vier Bindemittel ergaben sich insgesamt 48 Kombinationen von Farbkörper und Bindemittel. Von jeder dieser Zusammenstellungen wurden zwei Modifikationen hergestellt, eine mit niedrigem und eine mit etwas höherem Ölgehalt. Für die Freilagerversuche wurden die einzelnen Anstrichkombinationen auf rechtwinklig gebogene und mittels Sandstrahl entzunderte Bleche aufgetragen. Für die parallel gehenden Schnellprüfversuche verwendete Vortr. das Gardner-Rad und den Kurzprüfapparat der Leuna-Werke. Weiterhin wurde das Verhalten der Anstriche gegen die Einwirkung von destilliertem Wasser, Seewasser, 5%iger Sodalösung und 5%iger Salzsäure beobachtet. Schließlich wurden die Farbfilme auch auf gummiertes Papier aufgetragen, nach verschiedener Beanspruchung von der Unterlage abgelöst und auf Zerreißfestigkeit, Dehnung, Wasserdurchlässigkeit sowie Quellen und Schwinden untersucht. Über das Ergebnis der Freilagerversuche kann erst in einem Jahr ein abschließendes Urteil abgegeben werden, da die Proben erst ungefähr ein halbes Jahr ausgelegt sind. Der Beurteilung eines Anstrichs aus einer forcierten künstlichen Alterung steht Vortr. sehr skeptisch gegenüber. Bei den einen Monat alten Filmen wiesen diejenigen mit Handelsmennige und Bleiglätte die geringste und diejenigen mit Carbonat- und Sulfobleiweiß die höchste Dehnung auf. Von den Bindemitteln liefert Holzölstandöl in der Regel die Filme geringster Dehnung und größter Festigkeit. Zu berücksichtigen ist, daß bei der Untersuchung abgelöster Filme die so wichtige Frage der Haftfestigkeit des Anstrichs auf der Unterlage unberücksichtigt bleibt. Hinsichtlich der Wasserundurchlässigkeit scheinen Mennigefilme die anderen Anstricharten weit zu übertreffen. —

Prof. Dr. A. Steger, Direktor des Laboratoriums für die Technologie der Öle und Fette an der Technischen Hochschule Delft (Holland): *„Die Unvollständigkeit der bisherigen Fettanalyse.“*

Durch Anwendung eines großen Überschusses an Wijsscher Lösung und Erhöhung der Kontaktdauer auf sieben Tage ist es Vortr. gelungen, sowohl beim chinesischen Holzöl als auch bei der Elaeostearinsäure die wahren Jodzahlen von 224 bzw. 274 zu ermitteln. Die bisher ermittelten Jodzahlen des Holzöles von 160—170 sind als scheinbare Jodzahlen zu bezeichnen. Es ergab sich ein Zusammenhang zwischen scheinbarer Jodzahl und Überschuß an Wijsscher Lösung derart, daß die graphisch aufgetragenen scheinbaren Jodzahlen in einer dreifach gebrochenen Linie ansteigen, wenn man bei festgehaltener Kontaktdauer von 2½ Stunden den Überschuß an Wijs-Lösung systematisch erhöht. Den oberen Endpunkt bildet dabei die wahre Jodzahl. Daraus geht hervor, daß es sich bei der Halogenisierung des Holzöles um drei Gleichgewichte handelt, entsprechend der Bildung von Di-, Tetra- und Hexahalogenid, und daß die zwei ersten Gleichgewichte sich sehr rasch, das dritte sich sehr langsam einstellt. Bei der Untersuchung eines Holzöles läßt sich die festgelegte Normallinie der scheinbaren Jodzahlen in einfacher Weise auswerten, indem man die Jodzahl wie bisher bestimmt und nach einfacher Umrechnung mit dem entsprechenden Wert der Normallinie vergleicht. Vortr. konnte auch nachweisen, daß stets nur Addition und keine Substitution vorliegt. Bei Leinöl ist die wahre Jodzahl bei 2½stündiger Kontaktdauer erst mit 100% Überschuß an Wijsscher Lösung zu erreichen. Auch Linolensäuremethyl- und -äthylester sowie Olivenöl wurden in den Bereich der Untersuchung einbezogen. Vortr. empfiehlt, nicht direkt die Glyceride, sondern die isolierten Fettsäuren zur Bestimmung der Jodzahl zu verwenden. —

Prof. Dr. S. Ivanow, Mendeleewsches Institut, Moskau: *„Die Faktoren des Ölbildungsprozesses in den Pflanzen.“*

Die biologische Betrachtung des Ölbildungsprozesses in den Pflanzen ergänzt die Erkenntnis des Chemikers und Technologen. Eine besonders große Bedeutung kommt der Stellung der Pflanze im System und dem Klima zu. Der erste dieser Faktoren bewirkt die Fähigkeit der Pflanze, die einen oder anderen Fettsäuren und deren Glyceride zu bilden. Wenn sich z. B. im Öle einer Art irgendeine besondere Säure bildet, wie die Ricinolsäure in Ricinus communis, dann bildet sich dieselbe Säure in den Ölen aller Arten dieses Genus. Der Einfluß der klimatischen Bedingungen macht sich um so stärker bemerkbar, je mehr ungesättigte Säuren das Pflanzenöl aufweist. Besonders deutlich zeigt sich dies bei Ölen, die alle drei Typen von ungesättigten Säuren mit ein, zwei und drei Doppelbindungen enthalten. Z. B. zeigt ein Leinöl von Archangelsk (65° nördlicher Breite) eine Jodzahl von 195—200, dagegen ein Leinöl aus Taschkent (41° nördlicher Breite) nur eine solche von 154—158. Als wichtigster klimatischer Faktor sind die Temperatur und deren Tag- und Nachtschwankungen zu bezeichnen. Je geringer diese Schwankungen (mildes, südliches Klima), um so bedeutender die Bildung von Glyceriden gesättigter Eruca-, Öl- und Ricinolsäuren; krasse Schwankungen (nördliche Breiten, Bergländer) bedingen dagegen auch eine stärkere Bildung von Linol- und Linolensäuren. Ferner ist von Interesse, daß die Pflanzen sich bei Überführung von einem Klima in das andere in ihrem Ölbildungsprozeß sofort den neuen Bedingungen anpassen. Die einheimische Sorte ist also gleichsam ein Standard, an den der Ankömmling seinen Chemismus anpaßt. —

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Eibner, München: *„Zum Stand der Ölforschung.“*

Das Trocknen fetter Öle ist kein chemischer Vorgang allein, sondern es wird durch einen kolloiden weitergeleitet und beendet. Eine eingehende Untersuchung des eisblumenartigen Auftrocknens von Holzöl ergab, daß das Trocknen mit Primärrißbildung beginnt, daß sodann die Risse unter Ausbildung der bekannten Falten verkittet werden, und daß schließlich quer zu den Runzeln verlaufende Sekundärrisse entstehen. Vortr. hat vor kurzem ermittelt, daß ein aus einem Leinöl isoliertes Glycerid in einer Weise zum Auftrocknen gebracht werden konnte, die mit der jetzt in ihrem Verlaufe bekannten Holzölerscheinung zum Verwechseln ähnlich ist. Runzeliges Auftrocknen scheint also kein Charakteristikum nur des Holzöles zu sein. —

Dr. A. V. Blom, Zürich: *„Über die Festigkeitseigenschaften von Anstrichen.“*

Die Widerstandsfähigkeit eines Anstrichs gegenüber mechanischen Beanspruchungen bildet gewissermaßen ein Maß für die fortschreitende Alterung. Nach Ablauf bestimmter Zeiträume läßt sich jeweils feststellen, ob ein Anstrich plastisch, zäh oder spröde ist. Die Messung der Festigkeitseigenschaften von Anstrichen auf genormten Eisenstäben durch Zugversuche wird wesentlich ergänzt durch das Studium der Bruchfiguren. Es erscheint auch möglich, die Biege- und Ritzprobe mit der exakt meßbaren, aber nicht jedermann zugänglichen Reißprobe in Zusammenhang zu bringen. Hierzu ist nur eine systematische Sammlung von Riß-, Ritz- und Bruchfiguren notwendig. Der bei Ausführung von Anstrichen stets zu beachtende alte Lackierergrundsatz: „Unten mager, oben fett“ könnte zu dem Prinzip der zunehmenden Elastizität von unten nach oben erweitert werden. Dieses Prinzip soll nur für Anstriche auf harter Unterlage (Metall, Stein) gelten. Holzanstriche bedürfen eines besonderen Aufbaus, der in seinen Einzelheiten noch näher zu untersuchen ist. Bezüglich der Bleiseifenbildung sind die Feststellungen des Vortr. von Interesse, daß Bleipigmente

in einem Gemisch von Leinölsäure und Canadabalsam nach drei- bis vierjähriger Lagerung ganz eigenartige Veränderungen der Seifenstruktur zeigten. Die neuen sekundären Bildungsformen entstehen immer an sehr kleinen primären Sphärolithen oder an der äußersten Randzone von großen, dendritisch verästelten Kristallhaufen. Im Polarisationsmikroskop ergeben Primär- und Sekundärformen typische Farbunterschiede. —

Prof. F. A. O. Krüger, Direktor der deutschen Werkstelle für Farbkunde, Dresden: „*Die Weiterentwicklung der Ostwaldschen Farbenordnung durch die deutsche Werkstelle für Farbkunde in Dresden.*"

Die angeblichen Ungenauigkeiten und Unstimmigkeiten des Ostwaldschen Systems beziehen sich auf Dinge, die psychologisch und nicht physikalisch aufzufassen sind. Nach Untersuchungen von Luther können die Ostwald-Konstanten in die der klassischen Farbenlehre umgerechnet werden. Sämtliche Farben enthalten ein spektrales Rot des Endes des Spektrums, das wohl isoliert im Spektrographen gesehen werden kann, aber bei einer wirklichen Farbfläche auf das Aussehen des Farbtons ohne Einfluß ist. Ferner konnte Vortr. nachweisen, daß die großen Farbtongruppen, die man gefühlsmäßig als ähnlich empfindet, wie gelb, rot, blau, grün, auch spektral in Gruppen zusammengefaßt werden können, welche eine ziemlich unbewegliche Grenze der Wellenlängengebiete besitzen, während die andere, beweglichere mit ihrem Vorrücken den Farbton deutlich verändert. Die Messung des Schwarz- und Weißgehalts ist im Prinzip nichts anderes als eine abgekürzte spektroskopische Messung mit Hilfe von Lichtfiltern. Bei glänzenden Flächen muß man an Stelle des Schwarzwertes, der nicht negativ werden kann, die Bezugshelligkeit setzen. Die Farbmessung hat praktische Bedeutung für die Feststellung der Farbwerte der gebräuchlichen Körperfarben im Rohzustand, die Veränderungen derselben durch das Bindemittel und die Anstrichmethoden, des Färbe- und Deckvermögens der Pigmente und schließlich für die Ermittlung der Veränderung der Anstriche durch Wetter und Licht sowie sonstige Einflüsse. —

Technischer Teil.

Leitung Geh. Landesgewerberat Irl und Oberstudiendirektor O. Rückert.

Dr. H. Wolff, Handelschemiker, Berlin: „*Die Brauchbarkeit von Nitrolacken.*"

Bei der Lackierung von Hölzern mit Nitrocellulosematerialien soll stets die Grundierung mit einem anderen Material ausgeführt werden als der Überzug. Auch muß die Grundierung nicht nur tief in die Poren des Holzes eindringen, sondern auch noch genügend Lack auf der Oberfläche zurücklassen, um dem Überzug die nötige Haftfestigkeit zu vermitteln. Vorbehandlung des Holzes mit Leinölfirnis ist keineswegs immer notwendig, in manchen Fällen ist sie sogar von Nachteil. Bei der Lackierung von Metallen (Automobilen, Waggons) ist der Ölgrundierung nicht generell der Vorzug vor der Grundierung mit Nitrocellulosematerialien zu geben. Bei manchen Materialien war jedenfalls ein Unterschied in der Haltbarkeit auf Ölgrund und Nitrocellulosegrund bisher nicht erkennbar. Demnach dürfte für die Haltbarkeit in erster Linie die Beschaffenheit der Überzugslacke maßgebend sein. Die bedenklichsten Punkte bei der Nitrocelluloselackierung sind die Notwendigkeit einer viel größeren Sorgfalt als bei der Öllackierung in bezug auf Feuchtigkeit im Untergrund und zweitens die Tatsache, daß bei Öllackierungen auftretende Fehler (Springen, Abplatzen und so weiter) niemals den außerordentlich großen Umfang annehmen, wie sie es bei Nitrocelluloselackierung meistens tun. —

A. Krautzberger, Holzhausen-Leipzig: „*Die Luft als Mal-, Trocknungs- und Zerstäubungsmittel.*"

Für den Druck der Luft spielt die Entfernung des Zerstäubers von der zu überziehenden Fläche eine wesentliche Rolle. Die bei der Zerstäubung Verwendung findende Luft muß unbedingt frei sein von wässerigen und fettigen Bestandteilen. —

Reichsbahnrat Dr. Seufert, München: „*Rostschutzanstriche.*"

Bei der Reichsbahn sind etwa 1,5 Millionen Tonnen Eisen zu allen möglichen Zwecken in Verwendung. Zur Verhinderung der Korrosion und Verlängerung der Lebensdauer des Materials wendet sie jährlich etwa 48 Millionen Mark auf. Die entsprechenden Aufwendungen der Post für diese Zwecke betragen jährlich etwa 5 Millionen und der deutschen Schiffahrt 1,5 Millionen. Am größten sind die Korrosionsschäden wohl in der chemischen Industrie. Recht gute Erfahrungen hat man mit gekupfertem Eisen (0,20—0,25% Cu) gemacht, das viel schwerer rostet, und auf dem die Schutzanstriche eine größere Haltbarkeit aufweisen. Ein Rostschutzfarbanstrich baut sich auf aus einer rostschützenden Grundfarbe und einer wetterschützenden Deckfarbe. Für erstere kommt als Bindemittel Leinöl oder Leinölfirnis, und als Farbkörper neben Eisenoxyd vorwiegend Bleimennige in Betracht. Für die Deckfarbe haben sich Eisenglimmer, Bleiweiß, Zinkoxyd, Eisenoxydrot usw. als günstig erwiesen, und zwar unter Verwendung von Leinöl und Holzöl als Bindemittel. Für den letzten Deckanstrich ist ein Zusatz von Leinölstandöl von Vorteil. Für die Haltbarkeit eines Anstrichs sind Haupterfordernis eine sorgfältige Vorbereitung des Untergrundes, eine sachgemäße Zusammensetzung des Anstrichstoffes und eine richtige Ausführung der Anstricharbeiten. Der Farbkörper bewirkt in der Farbschicht rein mechanisch eine Erhöhung der inneren Festigkeit der Farbhaut sowie der Haftfestigkeit, weiterhin eine Neutralisation der sauren Oxydationsprodukte sowie ein Eingehen chemischer Verbindungen (Metallseifenbildung), wodurch die Widerstandsfähigkeit der Farbhaut weiter erhöht wird. Schließlich schützt das Pigment auch das Bindemittel gegen die Einwirkung der kurzwelligen Strahlen. —

Dr. H. Wagner, Dozent an der Staatlichen Württembergischen Kunstgewerbeschule, Stuttgart: „*Wirkung der Substrate auf Buntfarben.*"

Von den drei wichtigsten Substraten, Schwerspat, Lenzin und Kreide, sind die ersten beiden deutlich kristallisiert, während Kreide kristallin und von runden und kugeligen Foraminiferenelementen durchsetzt ist. Kreide hat von allen drei Stoffen das geringste Transmissionsvermögen für Sonnenlicht und Ultraviolettlicht. Da Kreideanstriche am stärksten zum sogenannten Abkreiden neigen, kann also dieses nicht mit der Lichtdurchlässigkeit parallel gehen. Dagegen dürfte die Ursache des starken Abkreidens darin zu suchen sein, daß Kreide nur unvollständig von Öl benetzt wird. In Zusammenhang damit steht, daß Kreide in der streichfertigen Farbe ausgeflockt ist, und daß sie relativ viel Öl braucht, ehe sie streichfertig wird. Es ist einleuchtend, daß die stark ölhaltigen Kreidefarben auch relativ weiche Anstriche liefern. Als weiteres für die anstrichtechnische Bewertung der Kreide nicht minder wichtiges Moment ist deren Hygroskopie anzusehen. Kreideanstriche neigen demnach in feuchter Witterung zu starker Quellung. Für das Verhalten der Kreide in Anstrichen dürfte weiterhin noch deren geringe Korngröße sowie deren leichte Zerdrückbarkeit, also weiche Textur, von Bedeutung sein. Die Ausführungen des Vortr. erstrecken sich nur auf das Verhalten der Kreide gegenüber öligen Bindemitteln. Über die Bewertung der Kreide als Pigment oder Substrat für wässerige Bindemittel (Leim, Casein, Wasserglas) ist damit nichts ausgesagt. —

Dr. M. Werner, Wiesdorf: „*Beeinflussung des Wirkungsgrades von Heizkörpern durch Anstriche.*"

Man sollte erwarten, daß das Strahlungsvermögen bei Anstrichen vom Farbton abhängig sei. Nach älteren deutschen Messungen sollten jedoch sämtliche Mineralfarbenanstriche praktisch „schwarz" strahlen. An einem mit kochenden Wasser gefüllten, achtseitigen Kasten dessen einzelne Seiten mit Cadmiumrot in Holzöl, Cadmiumgrün in Holzöl, Lithopone in Holzöl, Lithopone in Celluloselack, Aluminiumbronce-Heizkörperlack, Ölschwarz in Wasserglas überzogen sind und dessen restlichen beiden Seiten aus Schwarzblech und gewalztem Aluminiumblech bestehen, demonstriert Vortr. mittels des sogenannten Ultrapyrometers (Thermoelement), daß die Anstriche schwarz, rot, grün und weiß tatsächlich praktisch schwarz strahlen, während die Strahlungskonstante des Eisens etwa 73%, die des Aluminiumbronceanstrichs nur 61% und die des Aluminiumblechs gar nur 8% des S(chwarzen)-Körpers beträgt. Wenn man bedenkt, daß die Wärmestrahlung bei 100° vornehmlich im nichtsichtbaren Gebiete liegt, gegenüber welcher die optisch gestrahlte Energie praktisch Null ist, so ist dieser Befund nicht überraschend. Denn eine optisch weiße Farbe muß nicht unbedingt auch im nichtsichtbaren Gebiet weiß reflektieren und damit gering strahlen. Ferner konnte Vortr. ermitteln, daß auch die Schichtdicke, d. h. die Zahl der An-

striche, sowie die Art und Menge des Bindemittels bei Mineralfarbenanstrichen praktisch ohne Einfluß auf die Ausstrahlung sind. Die hier erneut bestätigte Erkenntnis, daß alle Mineralfarbenanstriche bei 100° fast schwarz strahlen, ist recht erfreulich, denn man kann demnach für Heizkörperanstrich jede Mineralfarbe wählen, ist also im Farbton nicht gebunden. Nur bei Aluminiumbronceanstrichen ist die Ausstrahlung bedeutend geringer. Am meisten dunkeln Holzölanstriche nach, am wenigsten gewisse Celluloselacke. —

Dr. P. Nettmann, Charlottenburg: *„Untersuchungen auf dem Gebiete der Spritztechnik."*

Die Ausführungen des Vortr. schlossen sich im wesentlichen an seine Veröffentlichung über „Vergleichende Versuche mit Farbspritzpistolen" (Heft 1 des Fachausschusses für Anstrichtechnik) an. Interessant war zu hören, daß für die Entscheidung der wichtigen Frage bezüglich Haltbarkeit der gespritzten Anstriche im Vergleich zu den mit dem Pinsel aufgetragenen Anstrichen bereits Untersuchungen mittels Röntgenstrahlen im Gange sind. Bei Auswertung von Ergebnissen der Dauer- und Schnellprüfungen ist die Großzahlforschung heranzuziehen. Auch ist eine exakte Messung der gleichzeitig an beiden Stellen eingesetzten Energiemengen anzustreben. —

Dr. H. Bolte, Düsseldorf: *„Mennigefragen."*

Die günstige Wirkung der Mennigeanstriche als Rostschutzfarbe liegt in einer besonders zähen und elastischen Filmhaut, die auf der Bildung wasserbeständiger Bleiseifen beruht. Scheinbar setzt sich die Mennige nicht nur mit den freien Säuren des Leinöls zu Bleiseifen um, sondern sie wirkt gleichzeitig noch verseifend auf die Fettsäureglyceride. Es ist noch unentschieden, ob ein hoher Bleisuperoxydgehalt (Non setting Mennige), der durch Sauerstoffübertragung eine höhere Potentialveredlung des Eisens hervorrufen könnte, vorteilhafter ist als ein hoher Bleioxydgehalt (gewöhnliche Handelsmennige), der eine stärkere Bleiseifenbildung gewährleistet. —

Dr. P. Kamp, München: *„Chemische und physikalische Eigenschaften des Zinkweiß in bezug auf sein anstrichtechnisches Verhalten."*

Für die Entscheidung der Frage, ob das Erhärtungsvermögen der Zinkweißanstriche auf die Einwirkung des kurzwelligen Lichts zurückzuführen ist, dürfte die Beobachtung von Interesse sein, daß sich beim Bestrahlen einer wässerigen Suspension von Zinkweiß mit Ultraviolettlicht deutliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd bilden. Als zweiter Punkt für die Erhärtung der Zinkweißanstriche wird häufig auch eine übermäßig starke Seifenbildung als Ursache angeführt. Zinkweiß bedingt jedoch keine Spaltung der Glyceride, sondern neutralisiert nur die vorhandenen freien Säuren. Recht unbedeutend scheint die Aufnahme von Kohlensäure durch Zinkweißanstriche zu sein. Durch Gegenwart von Zinkseifen wird die Kohlensäure- und Wasseraufnahmefähigkeit wahrscheinlich nicht erhöht. Auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Sonnenbestrahlung dürfte das Zinkweiß keine Spaltung der Glyceride bewirken. Vortr. gibt an, daß es durch einen rein physikalischen Eingriff in den Herstellungsprozeß möglich ist, den Ölbedarf des Zinkweiß zu variieren bzw. herabzusetzen. Inwieweit durch einen solchen Eingriff die übrigen Eigenschaften abgeändert werden, bedarf noch näherer Untersuchung. —

Künstlerischer Teil.

Leitung Akademieprof. M. Doerner u. Direktor H. Trillich.

Geheimrat Prof. Dr. E. Täuber, chem. Berater der Vereinigten Staatsschulen für freie und angewandte Kunst, Charlottenburg: *„Wachs in der Malerei."*

Wachs wird sowohl in geschmolzener Form (Enkaustik) als auch in gelöster und emulgierter Form als Binde- und Überzugsmittel verwendet. Mit Wachsemulsionen, besonders mit den mittels Ammoniak bereiteten, lassen sich auf wohlfeile Weise gleichmäßige, dünne Überzüge herstellen. —

K. Wehlte, Lehrer an der staatlichen Akademie der bildenden Künste, Dresden: *„Lehr- und Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Künstlerfarben."*

Bei der Gemäldepflege und Gemäldewiederherstellung gewinnt in neuester Zeit die Durchleuchtung alter Gemälde mittels Röntgenstrahlen zwecks Nachweis alter Untermalungen erhöhtes Interesse. —

Kunstmaler Prof. H. Urban, München: *„Öl- und Leimgrund in ihrer Bedeutung für die Ölmalerei."*

Sachgemäß hergestellter und nicht zu stark saugender Leimgrund ist dem Ölgrund vorzuziehen, da die Bilder auf ersterem nicht trüb werden, nicht vergilben und nicht nachdunkeln. —

Kunstmaler A. Miller, München: *„Technik und Material beim Fresko."*

Für die Haltbarkeit des Bildes ist die angewandte Kalksorte von Bedeutung (magnesiareicher und magnesiaarmer Kalk). Außer den Atmosphärilien kommen in Großstädten auch noch Ruß und Staub zur Einwirkung. —

An beiden Tagungsabenden fanden im neuen Festsaal des Studentenhauses **Sprechabende** statt. In zwei Vorträgen von Direktor H. Trillich und Dr. K. Würth wurden Fragen der Normung behandelt. Außerdem fanden Besichtigungen von Ausstellungsgegenständen sowie der Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik an der Technischen Hochschule statt.

Dr. Scheifele, Heidelberg.

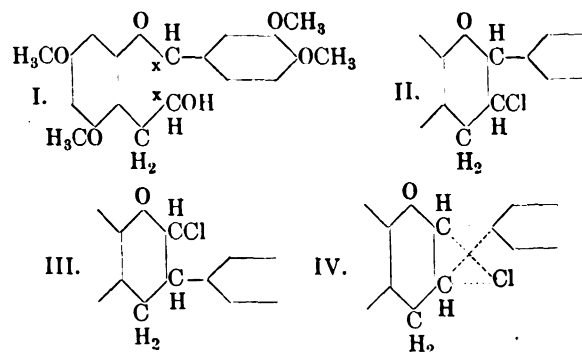
Chemische Gesellschaft Heidelberg.

Von Ostern 1927 bis Ostern 1929 wurden in der Chemischen Gesellschaft Heidelberg folgende Vorträge gehalten[1]):

V. M. Goldschmidt, Oslo (5. Mai 1927): *„Kristallbau und chemische Zusammensetzung."* — G. v. Hevesy, Freiburg i. Br. (20. Mai 1927): *„Die seltenen Erden vom Standpunkt des Atombaues."*

K. Freudenberg, Heidelberg (17. Juni 1927): a) *„Umwandlung der d-Galactose in d-Fucose (Rhodeose)."* — b) *„Pinakolin-Umlagerungen an optisch-aktiven Systemen."*

Die Verwandlung des Tetramethyl-d-catechins I in das Chlorid III über die hypothetische Verbindung II[2]) verläuft sterisch vollständig einheitlich und dürfte der erste Fall einer Pinakolinumlagerung an aktivem Material sein, die sich ausschließlich an den Asymmetriezentren abspielt. Die Reaktion wurde mit G. Steinbrunn eingehend untersucht. Es wird gefolgert, daß in diesem Falle wie auch bei ähnlichen Beispielen von A. McKenzie und W. S. Dennler[3]) sowie bei allen Umlagerungen überhaupt die von H. Meerwein geforderte intermediäre Ionenbildung einen extremen Grenzfall bedeutet. Der Vorgang spielt sich vielmehr ohne Zerreißung des Molekülverbandes vollkommen kontinuierlich ab in einer Zwischenstufe, die durch das Schema IV angedeutet ist. Sie stellt einen Zustand vor, in welchem die Abstände vergrößert sowie die Bindungen entsprechend abgeschwächt sind und die platz-



wechselnden Gruppen gleichzeitig mit der alten und neuen Haftstelle in Verbindung stehen. Der Zustand IV wird durch die von Meerwein festgestellten ionisierenden Einflüsse hervorgerufen und ermöglicht als Zwischenstufe zwischen II und III die Erhaltung der optischen Aktivität.

Die Erscheinung ist nur ein Sonderfall der Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom (intramolekulare Substitution) und kann mit Waldenscher Umkehrung verbunden sein. Die Erhaltung der Aktivität der intermolekularen Substitution ist durch ein entsprechendes Zwischenprodukt zu deuten, von dessen räumlicher Anordnung es abhängt, ob Umkehr eintritt oder nicht. Die Verallgemeinerung dieser Auffassung auf die Substitutionsreaktion überhaupt ergibt sich von selbst.

[1]) Vorhergehender Bericht Ztschr. angew. Chem. 40, 604 [1927]. [2]) Liebigs Ann. 446, 87 [1925].

[3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 220 [1927]; McKenzie, Roger und Wills, Chem. Soc. 1926, 779.

D. N. Prianischnikow, Moskau (7. Juli 1927): *„Der Stickstoffwechsel der Pflanze (Parallele mit dem tierischen Organismus).“* — E. Berl, Darmstadt (14. Juli 1927): *„Einiges aus den technisch-chemischen Arbeitsgebieten.“* — H. Kautsky, Dahlem und Heidelberg (11. November 1927): *„Siloxen und seine Verbindungen.“* — C. Gottfried, Heidelberg und Dahlem (25. November 1927): *„Allgemeine Betrachtungen über die Struktur von Silicaten“* (Referat über die Arbeiten von Bragg). — K. Ziegler, Heidelberg (15. Dezember 1927): a) *„Über den Bildungsmechanismus des Natriumkautschuks.“* — b) *„Bemerkungen zur Stereochemie des koordinativ dreiwertigen Kohlenstoffatoms.“* — K. Freudenberg, Heidelberg (12. Januar 1928): *„Über das Insulin.“* — Werner Kuhn, Zürich und Heidelberg (19. Januar 1928): *„Über die Struktur des Atomkerns.“* — K. Freudenberg, Heidelberg (2. Februar 1928 (gemeinsam mit dem Oberrheinischen Bezirksverein deutscher Chemiker): *„Cellulose.“*

W. Hieber, Heidelberg (9. Februar 1928): *„Reaktionen und Derivate des Eisencarbonyls.“*

Einleitend wird auf Grund von Messungen von Bildungswärmen gezeigt, daß sich die bekannte Stabilisierung chemischer Verbindungen durch Komplexbildung besonders gut durch Einführung von Äthylendiamin oder Pyridin als Neutralkomponenten erreichen läßt. Die sinngemäße Anwendung dieses Prinzips auf die Chemie der Metallcarbonyle führte zu dem Ergebnis, daß das Kohlenoxyd — z. B. im Eisenpentacarbonyl — durch die genannten Amine substituierbar ist. Man gelangt so zu aminhaltigen Derivaten des Eisencarbonyls, wie z. B. dem Di-eisen-diäthylendiamin-pentacarbonyl, $Fe_2en_2(CO)_5$ bzw. $Fe(CO)_5 \cdot Fe\,en_2$ (en = 1 Mol. Äthylendiamin), über das bereits berichtet wurde[4]).

Die abgeänderte und modifizierte Methode zur Darstellung solcher „reiner Koordinations-Verbindungen“ (ohne salzartige Bindung des Metallatoms) ermöglicht weiter die Isolierung des Tricarbonyl-diammin-Eisens, $Fe(CO)_3(NH_3)_2$, sowie allgemein anderer Verbindungen dieses Typs, in denen die CO-Moleküle (bisher teilweise) durch Ammoniak, primäre Amine, Pyridin oder auch Anile[5]) u. a. ersetzt sind.

Von besonderem Interesse ist die Säurezersetzung dieser aminhaltigen Eisencarbonyle, die unter Entwicklung von Wasserstoff und Kohlenoxyd unter gleichzeitiger Bildung von Eisen(II)salz erfolgt. Es werden jedoch oft nur zwei Drittel der zum gebildeten Ferrosalz äquivalenten Menge Wasserstoff frei; zugleich ist auch die auftretende Menge CO auffallend gering (loc. cit.). Besondere Versuche, bei denen die Metallcarbonyle als solche unter Bildung von CO-freien, innerkomplexen Salzen zersetzt werden, ergaben jedoch, daß eine Reaktion zwischen dem an sich zu erwartenden Wasserstoff und Kohlenoxyd stattfinden muß. So führt die direkte Einwirkung von Acetylaceton auf Eisencarbonyl zur Bildung des bekannten Ferri-Acetylacetonats, ohne daß auch nur eine Spur von Wasserstoff auftritt; selbst die sehr geringe Menge Kohlenoxyd, die hierbei frei wird, ist noch wesentlich kleiner, als beim blinden Versuch aus dem Carbonyl unter gleichen Bedingungen entsteht.

Die vollständige Umsetzung des Carbonyls wird erst erreicht, wenn man nach jeweiligem Abfiltrieren des bereits auskristallisierten Enolsalzes stets von neuem Acetylaceton zusetzt (Bildung einer Säure, Gleichgewicht!). Aus den schließlich durch Verunreinigungen fast schwarzen Kristallisationen erhält man nach weiterer Aufarbeitung gelbe bis tief braunrote, amorphe und stark reduzierend wirkende Produkte, die in jeder Hinsicht den unter gleichen Bedingungen aus Trichinoyl, rhodizonsaurem Kalium u. a. hydroxylierten Polychinonen [z. B. häufig bei der Darstellung der Krokonsäure[6])] entstehenden Substanzen gleichen. Die Isolierung einheitlicher Verbindungen, entstanden aus CO und Wasserstoff, gelang bisher nicht.

Die Bildung des komplexen Enolsalzes mit dreiwertigem Eisen bei der genannten Reaktion erfolgt auch unter Ausschluß des Luft-Sauerstoffs; dasselbe entsteht sogar auch aus Ferroacetat und Acetylaceton ohne Entwicklung von Wasserstoff, der offenbar sofort zur Reduktion eines Teils des Diketons verbraucht wird. Aus Pentacarbonyl und Dimethylglyoxim u. a. Verbindungen erhält man dagegen ganz analog, ohne Wasserstoff- und Kohlenoxyd-Entwicklung, die betreffenden innerkomplexen Salze des zweiwertigen Eisens. — Das Nichtauftreten von Wasserstoff bei der von K. Kunz und A. J. Kress[7]) untersuchten Reaktion des Eisencarbonyls mit Indigo in Pyridinlösung kann so jedenfalls auch nicht mehr als Stütze für die angenommene, rein koordinative Struktur der erhaltenen Eisen-Indigo-Verbindung gelten; es liegt vielmehr auch hier ein Innerkomplexsalz vor[8]), und die Reaktion unterscheidet sich damit prinzipiell von der beschriebenen Einwirkung von Aminen auf Eisencarbonyl. Die anderen sehr interessanten Ergebnisse von K. Kunz und A. J. Kress, besonders betreffend die Sauerstoff-Empfindlichkeit der (innerkomplexen) Eisen-Indigo-Verbindung, werden hiervon nicht berührt.

Ganz entsprechende Reaktionen geben die Carbonyle des Kobalts und Nickels, z. B. mit Nitroso-β-Naphthol bzw. Dimethylglyoxim, indem ohne Wasserstoffentwicklung die betr. inneren Komplexsalze neben denselben amorphen organischen Produkten (s. o.) entstehen.

Jedenfalls kann somit als sichergestellt gelten, daß das Nichtauftreten eines Teils des bei der Säurezersetzung der aminhaltigen Carbonyle zu erwartenden Wasserstoffs durch die gleichzeitig erfolgende Reduktion des Kohlenoxyds verursacht ist. — Die Reaktion zwischen CO und nascierendem Wasserstoff wird der des Kaliums mit CO, die zum Kohlenoxydkalium führt, gegenübergestellt.

W. N. Haworth, Birmingham (27. Februar 1928): *„The formulation of sugars as bi-atom rings.“* — H. Thoms, Berlin-Dahlem (2. Mai 1928) (gemeinsam mit der pharmazeutischen Gesellschaft, Ortsgruppe Heidelberg-Mannheim): *„Naturstoffe und ihre chemische Synthese.“* — K. Freudenberg, Heidelberg (22. Mai 1928): *„Über die Konfiguration der α-substituierten Fettsäuren und die Waldensche Umkehrung.“* — F. Bergius, Heidelberg (14. Juni 1928): *„Umwandlung von Holz in Futtermittel.“* — W. Gerlach, Tübingen (29. Juni 1928): *„Quantitative Spektralanalyse.“* — M. Trautz, Heidelberg (5. Juli 1928): *„Multiplikative Eigenschaften.“* — R. Schmidt, Elberfeld (11. Juli 1928): *„Die Geschichte der Entdeckung eines Antrachinonfarbstoffes.“*

K. Freudenberg, Heidelberg (15. November 1928): a) *„Beiträge zur Chemie des Insulins.“* — b) *„Über Hexose-Diphosphorsäure.“* (Nach Versuchen mit Werner Freudenberg und Walter Belz.)

Sehr bald nach der Entdeckung der Hexosediphosphorsäure durch A. Harden und W. Young wurde angegeben, daß die im Verlauf der Gärung entstehende Estersäure die gleiche sei, einerlei ob Glucose, Fructose oder Mannose zum Ansatz gelangt. Aber die Belege hierfür sind nicht reichhaltig, und von späteren Autoren haben nur wenige die Frage nach der Identität gestreift.

Hexosediphosphorsäure wurde aus Gäransätzen mit Glucose, Fructose und Rohrzucker bereitet nach einer Vorschrift von C. Neuberg[9]). Auch technisches Candiolin wurde herangezogen. Nach mehrfacher Umfällung der Calcium- und Bleisalze — das Verfahren ist wegen der Beweglichkeit der Phosphorsäuregruppe 1 sehr verlustreich — wurden die Strychninsalze nach C. Neuberg und O. Dalmer[10]) bereitet, die sich durch Kristallisation aus Wasser völlig reinigen ließen. Im Candiolin fand sich ein wenig Calciumsalz einer Oxysäure, wahrscheinlich der Äpfelsäure.

Die Strychninsalze zeigten die gleiche Zusammensetzung. Aus ihnen wurde über das Bleisalz die freie Hexosediphosphorsäure bereitet und diese in das Phenylhydrazinsalz des Phenylosazons (v. Lebedew) übergeführt. Analyse und Polarisation (—3,9 bis —4,1° in Pyridin-Alkohol) ergaben Identität. Weiterhin wurden die Strychninsalze durch Ammoniak zerlegt. Die in Lösung befindliche gebundene Hexose verbrauchte

[4]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 558 [1928].

[5]) Liebigs Ann **456**, 86, 95 [1927].

[6]) B. Nietzki und Th. Benckiser, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 293, 772 [1886] u. a.

[7]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 367 [1927].

[8]) Vgl. loc. cit., S. 561.

[9]) Oppenheimer-Pinkussen, Fermente und ihre Wirkungen, Band III, S. 406 [1929].

[10]) Biochem. Ztschr. **131**, 188 [1922].

36—38% derjenigen Menge Fehlingscher Lösung, die eine entsprechende Menge freier Glucose erfordert. Aus den über die Strychninsalze gereinigten Säuren wurden die Phenylhydrazinsalze der Phenylhydrazone bereitet (W. Young). Daraus ließen sich durch Benzaldehyd die freien Säuren zurückgewinnen. Sie hatten dieselbe Reduktionskraft behalten (37 bis 38% der Glucose). Weiterhin wurden die Hexosediphosphorsäuren aus Strychninsalz mit wässerigem Brom behandelt (3 Tage 20° sowie 11 Stunden 60°). Aus Glucose gewonnene Säure reduzierte danach, bezogen auf die entsprechende Glucosemenge, 39—40%, die Säure aus Fructose 41—43%. Die erstere Säure drehte ($[\alpha]_D$ in Wasser) nach der Bromierung + 2,8°, die zweite + 2,6°.

Durch diese Versuche ist bewiesen, daß derjenige Anteil an Hexosediphosphorsäure, der über das Strychninsalz gereinigt wurde, identisch ist, einerlei, ob er aus Gäransätzen mit Glucose, Fructose und Rohrzucker oder aus Candiolin stammt. Die Unwirksamkeit von wässerigem Brom bestätigt die inzwischen von W. T. Morgan und R. Robison erbrachte Konstitutionsaufklärung, nach der γ-Fructose-1,6-Diphosphorsäure vorliegt. Es muß allerdings bemerkt werden, daß der erfaßte Anteil nur einen Bruchteil (5—10%) der gesamten in den Gäransätzen entstehenden Phosphorsäureester ausmacht.

Werner Kuhn, Heidelberg (15. November 1928): „*Versuche zur Darstellung optisch aktiver Substanzen mit Hilfe von Licht.*“

Es ist bekannt, daß die optische Aktivität, d. h. das Vermögen gewisser Stoffe, die Polarisationsebene des Lichts zu drehen, physikalisch aufzufassen ist als sogenannte zirkulare Doppelbrechung. Wenn ein Stoff z. B. nach rechts dreht, so bedeutet das, daß ein rechts zirkular polarisierter Strahl sich rascher fortpflanzt, also den kleineren Brechungsindex besitzt wie ein links zirkular polarisierter Lichtstrahl. Auf Grund der allgemeinen Zusammenhänge zwischen Dispersion und Absorption hat man zu erwarten, daß einem verschiedenen Brechungsvermögen für rechts bzw. links polarisiertes Licht auch ein verschiedenes Absorptionsvermögen entspricht. Wenn ein gegebener Stoff im kurzwelligen Gebiet etwa links zirkulares Licht stärker absorbiert, so wird im benachbarten längerwelligen Gebiete auch der links zirkulare Strahl den größeren, der rechts zirkulare Strahl den kleineren Brechungsindex besitzen; die Substanz wird infolgedessen im Sichtbaren nach rechts drehen. Der Effekt, daß in der Tat optisch aktive Stoffe je links oder rechts zirkulares Licht stärker absorbieren, ist zuerst von Cotton gefunden worden.

Seit der Entdeckung dieses sogenannten Zirkulardichroismus ist schon öfter versucht worden, durch Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht zu einer Darstellung optisch aktiver Stoffe zu kommen. In der Tat müßte man ja nach dem Obigen erwarten, daß eine im Sichtbaren nach rechts drehende Komponente eines Racemates im benachbarten Ultraviolett das links zirkulare Licht stärker absorbieren würde. Bei Bestrahlung mit links zirkularem Lichte könnte diese (im Sichtbaren rechts drehende) Komponente z. B. stärker zersetzt werden als der optische Antipode. Es dürfte also nach Bestrahlung mit rechts zirkularem Lichte eine Rechtsdrehung in Erscheinung treten. Obwohl solche Versuche (namentlich Bestrahlungen mit sichtbarem Lichte) von verschiedenen Seiten mit negativem Ergebnis abgeschlossen wurden, haben wir derartige Versuche wieder aufgenommen. Die Veranlassung ergab sich im Verlaufe einer Untersuchung über das Drehungsvermögen im ultravioletten Spektralgebiet, eine Arbeit, die in Gemeinschaft mit Prof. K. Freudenberg zur Zeit noch im Gange ist. Es zeigte sich, daß der α-Brompropionsäureäthylester im U.-V. einen sehr starken Anstieg des Drehungsvermögens aufweist ($[\alpha]_{2700\,Å}$ in Alkohol = 2000). Die Absorptionsbanden, die in dieser Spektralgegend liegen, müssen also sehr stark im Sinne der optischen Aktivität wirksam sein. Es wurde das Racemat des Esters (4% in absolutem Alkohol) in Quarzkölbchen eingeschmolzen. Das eine Kölbchen wurde mit rechts, das andere mit links zirkularem Lichte ($\lambda = 2800$ Å, Mg-Licht) monochromatisch bestrahlt. Die Bestrahlung wurde so lange fortgesetzt, bis eine gleichkonzentrierte Lösung des aktiven Esters durch Bestrahlung mit unpolarisiertem Lichte derselben Intensität zu 50—70% racemisiert war. Der Alkohol wurde daraufhin abdestilliert und das Konzentrat auf optische Aktivität untersucht. Es konnte nach mehreren bisherigen Versuchen regelmäßig eine optische Aktivität festgestellt werden. Die links zirkular bestrahlte Probe zeigte Links-, die andere Rechtsdrehung. Die bisher erzielten Effekte (Messungen im 5-cm-Rohr) sind klein. Sie betragen je zwei bis drei hundertstel Grad nach links bzw. nach rechts. Durch Nacheinandereinlegen der mit der einen oder anderen Lösung gefüllten Polarisationsröhren konnten also Drehungsunterschiede von fünf bis sechs hundertstel Grad beobachtet werden. Es soll in weiteren Experimenten versucht werden, etwas höhere Drehungswerte zu erhalten[11]) und die chemischen Vorgänge bei der Belichtung eingehender zu verfolgen. Die beschriebenen Versuche sind in Gemeinschaft mit Herrn Dr. E. Braun ausgeführt worden. —

H. Zocher, Berlin-Dahlem (6. Dezember 1928): „*Anisotrope Kolloide.*“ — J. Franck, Göttingen (10. Dezember 1928): „*Bandenspektrum und chemische Bindung.*“ — Klaus Raschig, Heidelberg (17. Januar 1929): „*Synthesen von Methylpentosen. Das System dieser Zucker.*“ — K. Freudenberg, Heidelberg: „*Die Entstehung der Methylpentosen und anderer Umwandlungsprodukte der Zucker in der pflanzlichen Zelle.*“ — K. Ziegler, Heidelberg (31. Januar 1929): „*Über alkaliorganische Verbindungen, im besonderen ihre Einwirkung auf Butadien.*“ — H. Freundlich, Dahlem (8. Februar 1929): „*Isotherme Sol-Gel-Umwandlung.*“ — P. Karrer, Zürich (21. Februar 1929): „*Beiträge zur Kenntnis der Pflanzenfarbstoffe.*“ — H. Grimm, Ludwigshafen und Heidelberg (28. Februar 1929): „*Der Hydrid-Verschiebungssatz und seine Anwendung.*“

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Kurs über Trinkwasserbeschaffung, Abwasserbeseitigung und Lufthygiene.

für Verwaltungsbeamte, Technische Beamte, Staatsanwälte und Richter, veranstaltet vom Außeninstitut der Sächsichen Technischen Hochschule Dresden in der Zeit vom 22.—27. April 1929.

Prof. Geißler: „*Technik der Abwasserbeseitigung.*“ — Prof. Dr. Gravelius: „*Klimatologische Grundlage der Gewässerkunde.*“ — Prof. Dr. Heiduschka: „*Chemische Technologie des Wassers und der Luft.*“ — Prof. Heiser: „*Wasserwirtschaft.*“ — Oberbaurat Klein: „*Technik der Wassergewinnung.*“ — Prof. Dr. Rimann: „*Geologische Grundlagen der Wassergewinnung*“ (geophysikalische Methoden). — Prof. Dr. Süpfle: „*Hygiene des Wassers und der Luft.*“ — Prof. Dr. Tobler: „*Bedeutung der Flora für Verschmutzung und Reinigung des Wassers.*“ — Geheimrat Dr. Wimmer: „*Das sächsische Wassergesetz unter besonderer Berücksichtigung der Abwasserbeseitigung.*“ — Landesfischereirat Dr. Wohlgemuth: „*Grundzüge der Biologie der Fische und Fischwässer.*“

Besichtigungen: Talsperre in Klingenberg und Fischteiche in Tharandt, Wasserwerk in Tolkewitz und Grundwasseranreicherung in Hosterwitz, Trinkwasseranlage in Pirna, Trinkwasser- und Abwasseranlage der Heilstätte Gottleuba und Fischteiche in Berggießhübel.

Die Vorträge werden teils in den Räumen der alten Hochschule, Reichsstr. 1 a, teils in den Räumen der neuen Hochschule, George-Bähr-Str. 1 und Bergstr. 66 b, c, abgehalten. Der Kursus beginnt am Montag, den 22. April 1929, morgens 8 Uhr, im Hörsaal des Mineralogischen und Geologischen Instituts, Reichsstr. 1 a, dort wird alles Weitere bekanntgegeben.

Anmeldungen sind bis zum 8. April an das Außeninstitut der Technischen Hochschule, Bergstr. 66 b, c (Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie) zu richten.

RUNDSCHAU

Mühlenpfordt-Stiftung. Aus Anlaß der Einweihungsfeier der neuen elektrotechnischen Institute an der Technischen Hochschule Braunschweig hat der dortige Hochschulbund beschlossen, eine Mühlenpfordt-Stiftung ins Leben zu rufen in Anerkennung der großen Verdienste, die der frühere Rektor der Carolo-Wilhelmina, Prof. Mühlenpfordt, sich um die Entwicklung der Technischen Hochschule und ihre jetzige Er-

[11]) Zusatz bei der Korrektur: Es sind inzwischen Drehungen bis zum doppelten Betrage beobachtet worden.

weiterung erworben hat. Die Stiftung verfügt bereits über ein Kapital von 20 000 M., das Prof. Mühlenpfordt übergeben werden soll mit der Maßgabe, seinerseits über die Verwendung zugunsten der Hochschule Bestimmung zu treffen. (11)

Verband Deutscher Chemischer Vereine. Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, die Deutsche Chemische Gesellschaft und der Verein deutscher Chemiker E. V. haben sich zwecks Erleichterung der Zusammenarbeit zur Vertretung gemeinsamer Interessen, insbesondere bei internationalen Anlässen, zu einem „Verband Deutscher Chemischer Vereine" zusammengeschlossen. Die Geschäftsstelle befindet sich bei der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin W 10, Sigismundstr. 4. Der Vorstand des Verbandes setzt sich zurzeit aus den folgenden 7 Herren zusammen: Prof. Bodenstein, Prof. Duden, Geheimrat Haber, Hofrat Schlenk, Prof. Stock, Geheimrat Wieland, Geheimrat Willstaetter. In diesem Vorstande sind die Herren Haber und Willstaetter zum Vorsitzenden und stellvertretenden Vorsitzenden gewählt worden. Die Selbständigkeit der drei zusammengeschlossenen Vereine wird durch den Verband nicht beeinträchtigt, da dessen Beschlüsse die Stammvereine nur im Rahmen der von ihnen erteilten Vollmachten binden. Doch wird insbesondere bei internationalen Anlässen das bisherige schwerfällige Verfahren voraussichtlich durch diesen Verband vereinfacht. Ähnliche chemische Verbände haben sich unter dem Namen der Federationen in anderen großen Ländern gebildet.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Prof. Dr. A. Einstein, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Physik, Berlin-Dahlem, feierte am 14. März seinen 50. Geburtstag.

Geh. Oberreg.-Rat Dr. A. Heinecke, 1888—1914 Direktor der Königlichen Porzellan-Manufaktur, Berlin, feierte am 3. März seinen 75. Geburtstag.

Dr. E. Bergmann habilitierte sich für Chemie, und Dr. K. Wohl für physikalische Chemie an der Universität Berlin.

Dr. P. Jordan, wissenschaftlichem Hilfsarbeiter am Institut für theoretische Physik an der Universität Hamburg, ist die Amtsbezeichnung Professor verliehen worden.

Berufen wurden: Dr. H. Busch, a. o. Prof. für Physik an der Universität Jena, auf das Ordinariat für theoretische Elektrotechnik und Fernmeldetechnik an die Technische Hochschule Darmstadt. — Prof. Dr. W. Gerlach, Tübingen, auf den Lehrstuhl der Physik an die Universität München als Nachfolger von Prof. Dr. Wien.

Gestorben sind: Prof. G. Jensch, ständiges Mitglied des Staatlichen Materialprüfungsamtes, Berlin-Dahlem, am 6. März im Alter von 59 Jahren. — A. Mergell, Mitbegründer und Senior-Mitinhaber der Harburger Ölwerke Brinckman & Mergell, Harburg-Wilhelmsburg, am 5. März im Alter von 73 Jahren. — Prof. Dr. E. Parow, Berlin, am 10. März im Alter von 59 Jahren.

Ausland. Gestorben: Prof. Dr. F. Kehrmann, Lausanne, am 4. März im Alter von 64 Jahren. — B. Schmitz, Adjunkt-Chemiker der Schweiz. Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Oerlikon, am 8. März in Zürich.

NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Kohlenelektroden für elektrische Öfen. Ihre Herstellung, Prüfung und Verwendung, nebst einer Übersicht der deutschen Patente. Von Gustav Schuchardt. 8°, 33 S., 9 Abb. Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1928.

Die kleine Schrift soll eine kurze Monographie des Verfassers über den gleichen Gegenstand, welche 1926 in Halle erschien, ergänzen. Gestützt auf seine Erfahrungen, bringt er allerlei Vermerke über die Rohstoffe, ihre Verarbeitung usw., wobei er besonders auf seine eigenen kleinen Versuche eingeht, welche die Brenndauer verkürzen und die Wärme besser ausnützen sollen. Die Zusammenstellung der D. R. P.-Klassen 21 h und 12 h und der Versuch einer Literaturübersicht sind nützlich. *K. Arndt.* [BB. 75.]

Thermochemie. Arbeitsmethoden und Analyse der thermochemischen Daten, insbesondere in dem Gebiete der organischen Verbindungen. Von W. Swietoslawski. Band VII des Handbuches der allgemeinen Chemie, herausgegeben von P. Walden und C. Drucker. XI u. 251 S. mit 28 Abb. Akadem. Verlags-Ges. m. b. H., Leipzig 1928. Brosch. RM. 22,—; geb. RM. 25,—.

„In der vorliegenden Monographie bestrebte sich der Verfasser, die drei Teilgebiete der thermochemischen Untersuchungen, an deren Entwicklung er persönlich teilgenommen hat, zusammenfassend darzustellen." Mit diesen Worten leitet der Verfasser sein Buch ein; man erkennt hieraus die Einschränkung, die er sich in der Stoffauswahl auferlegt, andererseits gewinnt man aus der Zusammenstellung für jene ausgewählten Gebiete eingehendes Zahlenmaterial.

Im Sinne des Untertitels gliedert der Verfasser den Stoff folgendermaßen: I. Methodik der calorimetrischen und thermochemischen Messungen (S. 3 bis 108); II. Analyse des Zahlenmaterials für die Thermochemie organischer Verbindungen (S. 109 bis 210); III. Thermochemie der Atombindungen (S. 212 bis 245).

Besonders in ihrem zweiten Teile bringt die von Dr. J. Kronman aus dem Polnischen ins Deutsche übersetzte Monographie vieles wertvolle Material; hierbei darf jedoch wohl darauf hingewiesen werden, daß der allgemeine Titel „Thermochemie" leicht ein Mißverständnis hervorrufen kann, denn die thermodynamischen Methoden und Ergebnisse dieses Gebietes (z. B. Gleichgewichte, chemische Konstanten u. a.) werden nicht vorgetragen. *J. Eggert.* [BB. 234.]

Photochemische Versuchstechnik. Von J. Plotnikow. Zweite, erweiterte, auf photochemischem Wege hergestellte Auflage. Akadem. Verlags-Ges. m. b. H., Leipzig 1928. Brosch. RM. 20,—; geb. RM. 21,60.

Der Inhalt des Buches ist im wesentlichen auf dem Standpunkt der 1. Auflage verblieben, die siebzehn Jahre zurückliegt. Von den inzwischen erzielten methodischen Fortschritten der Photochemie und ihrer Nachbargebiete wird nur selten — meist durch bloße Literaturzitate — Notiz genommen[1]). *J. Eggert.* [BB. 355.]

Jahresbericht für Agrikulturchemie. Herausgegeben von Prof. Dr. F. Mach, Augustenburg. Vierte Folge. VIII. 1925. 68. Jahrgang. Verlag P. Parey, 1928. RM. 54,—.

Die Einteilung des bekannten Jahresberichtes ist dieselbe geblieben wie in den Vorjahren. Es werden von zwölf bewährten Referenten auf 445 Seiten die im Jahre 1925 erschienenen Arbeiten über die verschiedenen Zweige der Pflanzenproduktion, Tierproduktion, landwirtschaftlichen Nebengewerbe sowie die einschlägigen Untersuchungsmethoden besprochen. Dazu kommt ein gutes Autoren- und Sachregister, das 137 Seiten umfaßt. Wegen des großen bearbeiteten Stoffgebietes, das z. T. die Grenzen der heutigen Agrikulturchemie nicht unerheblich überschreitet, sind die meisten Arbeiten nur kurz referiert, viele nur dem Titel nach angegeben worden. Es würde von Vorteil für das Werk sein, wenn den für die Agrikulturchemie weniger wichtigen Arbeiten künftig weniger Platz zugunsten wichtigerer Arbeiten eingeräumt werden würde. Dadurch würde der an sich sehr große Wert des Jahresberichtes als Nachschlagewerk noch mehr gewinnen, nicht nur für die Agrikulturchemiker vom Fach, sondern auch für diejenige chemische Industrie, die für die Landwirtschaft tätig ist. *O. Lemmermann.* [BB. 314.]

Motalin-Handbuch,

das auf Seite 167 besprochene Buch, ist vollständig vergriffen, eine Neubearbeitung ist vorgesehen. Die Herausgabe dürfte jedoch noch einige Monate in Anspruch nehmen.

[1]) Vgl. z. B. dagegen F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, im gleichen Verlage erschienen 1927.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Weltkraft-Teilkonferenz über Wasserkraftnutzung in Barcelona 1929.

Die nächste Teiltagung der Weltkraftkonferenz, deren letzte Veranstaltung die Brennstofftagung in London (September/Oktober 1928) war, findet in der Zeit vom 15. bis 23. Mai d. J. in Barcelona statt. Die Konferenz wird die Gesamtausnutzung der Wasserkräfte in fünf großen Themengruppen behandeln:

1. Die allgemeinen hydrologischen Aufgaben (Untersuchung der Wasserkräfte, die hydrologische Charakteristik der einzelnen Länder, die Veränderung der Wasserstände, die Klassifizierung der Flüsse und die Aufgaben der Kraftausnutzung),

2. die technischen Aufgaben (Entwurf, Bau und Betrieb der für die Wasserkraftnutzung bestimmten Bauten),

3. die wirtschaftlichen und finanziellen Aufgaben (Fragen der Rentabilität, der Verbrauchssteigerung, der verwaltungstechnischen Organisation, der Kraftverwendung in Industrie und Landwirtschaft),

4. die gesetzlichen Aufgaben (Feststellung des Unterschiedes zwischen wasserreichen und wasserarmen Ländern in seinem Einfluß auf die Gesetzgebung sowie der gesetzlichen Grundlagen für den zwischenstaatlichen Energieaustausch),

5. die Maßnahmen des Wasserschutzes (Sicherung der Ufer, Bauten und Flußbetten, die Verhütung von Überschwemmungen und ihre Bedeutung in technischer, wirtschaftlicher und sozialer Beziehung).

An die Tagung schließen sich in der Zeit vom 23. Mai bis 4. Juni offizielle Besichtigungen in Spanien an. In Anbetracht dessen, daß gleichzeitig mit der Konferenz die Weltausstellung in Barcelona und die Ibero-Amerikanische Ausstellung in Sevilla stattfinden, wird mit einer großen Beteiligung gerechnet. Anmeldungen deutscher Teilnehmer sind baldmöglichst zu richten an das Deutsche Nationale Komitee der Weltkraftkonferenz, Berlin NW 7, Ingenieurhaus, Friedrich-Ebert-Str. 27.

Die nächsten Veranstaltungen der Weltkraftkonferenz sind die mit einem Weltingenieurkongreß verbundene Teilkonferenz in Tokio (29. Oktober bis 27. November 1929) und die Zweite Vollsitzung der Weltkraftkonferenz in Berlin (16. bis 22. Juni 1930).

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Rheinland. Jahreshauptversammlung am 12. Januar 1929 im Chemischen Hörsaal der Universität. Etwa 30 Teilnehmer. Geschäftliche Sitzung: Jahresbericht, Kassenbericht, Neuwahlen. Vortrag Prof. Dr. Kappen, Bonn: *„Die physiologische Reaktion der Düngemittel."*

Vortr. ging zunächst auf die älteren Beobachtungen über Reaktionsänderungen ein, die sich bei der Kultur von Pflanzen in Nährlösungen einstellen, und legte im Anschluß daran die von Adolf Mayer aufgestellte Theorie von der physiologischen Reaktion der Düngesalze dar. Bilder von Lösungskulturversuchen mit Mais unter Verwendung verschiedener Stickstoffverbindungen zeigten die verderbliche Wirkung der physiologisch-sauren Ammoniaksalze auf die Pflanzen und die Begünstigung, die das Pflanzenwachstum durch die Verwendung der physiologisch-alkalischen Nitrate von Calcium, Kalium und Natrium erfährt. Es wurde weiterhin auseinandergesetzt, daß eine Reihe der von A. Mayer in seine Zusammenstellung aufgenommenen Düngemittel gar nicht unter die physiologisch reagierenden Düngemittel gehören, und daß für andere Düngemittel gar kein experimenteller Nachweis für ihre physiologische Reaktion geliefert war. So wurde erst durch besondere Kulturmethoden in neuester Zeit der Nachweis dafür erbracht, daß die Kalisalze bei der Pflanzenkultur in Nährlösungen eine physiologisch-saure Reaktion aufweisen. Im Anschluß an Perotti wurde das Zustandekommen der physiologisch-sauren Reaktion der Düngemittel so erklärt, daß den Ionen des Wassers eine wesentliche Rolle dabei zugeteilt wurde, so daß es sich schließlich bei der physiologischen Reaktion der Düngemittel nicht um eine aus elektrostatischen Gründen unmögliche Trennung der Ionen der gelösten Nährsalze durch die wachsende Pflanze handelt, sondern um eine einfache Aufnahme von Basen oder von Säuren aus der Nährlösung.

Vortr. ging dann zur Erörterung der Bedeutung über, die die physiologische Reaktion der Düngemittel für den Ackerboden besitzt. Dabei wurde die Verschlechterung der physikalischen Bodeneigenschaften beleuchtet, die von dem physiologisch-alkalischen Natronsalpeter infolge der peptisierenden Wirkung der von ihm gelieferten OH-Ionen ausgehen kann. Als praktisch wesentlich bedeutungsvoller wurde dann aber die Wirkung der physiologisch-sauren Salze auf den Boden eingehend geschildert. Zwar droht den physikalischen Eigenschaften der Böden durch die von diesen Salzen gelieferten H-Ionen keine sonderliche Gefahr, aber die chemischen Veränderungen, die die Böden durch die Wasserstoffionen der aus den physiologisch-sauren Salzen freiwerdenden Säuren erleiden, sind um so schwererwiegend. Durch den Ionen- oder Basenaustausch, bei dem die Wasserstoffionen an die Stelle der Calcium-Magnesium- und der Natrium- und Kaliumionen in den zeolithischen Silicaten und den Humaten treten, führen diese chemischen Veränderungen nämlich zu dem für das Wachstum vieler landwirtschaftlicher Kulturpflanzen so sehr ungünstigen Zustand der Bodenversauerung. Eine Reihe von Lichtbildern von Vegetationsversuchen belegte den großen Schaden, den durch die Bodenversauerung die Ernten an wichtigen landwirtschaftlichen Kulturpflanzen erleiden können.

Die weiteren Erörterungen drehten sich dann um die für die Düngerindustrie und für die Landwirtschaft gleich wichtige Frage, welche von den gebräuchlichen Düngemitteln zu den physiologisch-sauren und damit zu den bodenversauernden Düngemitteln zu zählen sind. Durch seine eigenen Vegetationsversuche und durch Heranziehung der Untersuchungsergebnisse der langfristigen Düngungsversuche der englischen Versuchsanstalt in Rothamsted konnte Vortr. nachweisen, daß verschiedenen Düngemitteln ganz unberechtigt der Vorwurf gemacht worden ist, daß sie physiologisch-sauer seien und den Boden versauerten. So erwies sich trotz seiner von Haus aus sauren Reaktion das Superphosphat als physiologisch neutral und als völlig dazu unfähig, eine saure Reaktion im Boden zu erzeugen. Dasselbe konnte von den Kalisalzen und ihren Begleitsalzen ausgesagt werden. Obgleich diese Salze sich bei der Kultur der Pflanzen in Nährlösungen als physiologisch-sauer erweisen, führen sie selbst in langjähriger einseitiger Anwendung nicht zu einer Versauerung des Ackerbodens; sie können daher auch bei ihrer praktischen Verwendung keine physiologisch-saure Reaktion betätigt haben. Offenbar verhalten sich die Pflanzen zu den Nährsalzen je nach den besonderen Kulturbedingungen verschieden; aus dem Ausfall von Versuchen unter so unnatürlichen Bedingungen, wie sie in den Nährlösungskulturen den Pflanzen geboten werden, können keine in allen Fällen für die natürlichen Ernährungsverhältnisse bindende Schlußfolgerungen gezogen werden. Von allen Düngesalzen erwiesen sich einzig und allein stets physiologisch-sauer die Ammoniaksalze. Mit jeder Verwendung dieser Salze erfährt der Boden eine kleine Verschiebung seiner Reaktion nach der sauren Seite hin, und mit der Zeit können sich diese Verschiebungen so summieren, daß, wie es in den Dauerdüngungsversuchen von Rothamsted verwirklicht war, der Boden zur Pflanzenkultur ganz unbrauchbar wird.

Bei Betrachtung von praktischen agrikulturchemischen Standpunkte aus verringert sich somit die große Anzahl der von A. Mayer zusammengestellten physiologisch reagierenden Düngemittel auf nur zwei Gruppen von Düngersalzen, nämlich auf die physiologisch-alkalisch reagierenden Nitrate des Natriums, Calciums und Kaliums und auf die physiologisch-sauer reagierenden Ammoniaksalze und solche Verbindungen, die, wie der Harnstoff, im Boden schnell in Ammoniaksalze übergehen. Daß auch Verbindungen wie der Harnstoff als physiologisch-sauer zu bezeichnen sind, hängt damit zusammen, daß daraus im Boden durch die Nitrifikationsbakterien Salpetersäure gebildet wird, die zu ihrer Neutralisation Basen aus den zeolithischen Silicaten und Humaten herausholt und an deren Stelle Wasserstoffionen zurückläßt. Auch bei den Ammoniaksalzen spielt dieser Vorgang der Nitrifikation für die versauernde Wirkung auf den Boden eine mindestens ebenso große Rolle wie die eigentliche physiologisch-saure Reaktion in der alten beschränkteren Auffassung, nach der nur die höheren Pflanzen die Trennung der Salzbestandteile und die Bildung der Säure bewirken. Bei Verwendung von Ammoniaksalzen ist, ob Pflanzen auf dem Boden wachsen oder nicht, die Boden-

versauerung von fast gleicher Größe, ein Zeichen dafür, daß die Säurebildung durch die Mikroorganismen nicht weniger bedeutungsvoll ist wie die durch die höheren Pflanzen bewirkte. An der Lehre von der physiologischen Reaktion der Düngemittel muß somit ein gründlicher Abstrich vorgenommen werden, soweit sie auf landwirtschaftlich-praktische Verhältnisse Anwendung finden soll. Besonders was die physiologisch-sauren Düngemittel angeht, ist der Umfang und die Bedeutung dieser Lehre stark überschätzt worden. Selbst bei den einzigen wirklich physiologisch-sauren Düngemitteln, den Ammoniaksalzen, ist die Gefahr, die mit ihrer Anwendung für den Ackerboden und damit für die Kulturpflanzen verbunden ist, gering, wenn der Landwirt durch Kalkung für die Aufrechterhaltung eines normalen Kalkzustandes in seinen Böden sorgt. Nur bei äußerster Vernachlässigung der einfachsten Forderungen einer normalen Bodenkultur kann aus der Verwendung der physiologisch-sauren Ammoniaksalze der landwirtschaftlichen Produktion ein Schaden erwachsen. —

Nachsitzung im Weihenstephan (Karnevalistischer Abend) mit etwa 20 Teilnehmern (7 Damen).

Bezirksverein Rheinland-Westfalen. Sitzung am 18. Januar 1929 in Essen. Vorsitzender in Vertretung Dr. Hoffmann. Geschäftlicher Teil: Jahresbericht, Kassenbericht, Wahlen, Verschiedenes. Vortrag Prof. Dr. Fricke: *„Bedeutung und Messung der Wasserstoffionenkonzentration"*[1]).

Redner begann mit der Ableitung des Ionenproduktes des Wassers und mit der Besprechung der Wege, auf denen diese Größe bestimmt werden kann. Dann definierte er die Begriffe der Aktivität und Konzentration. Nur erstere Größe ist von Bedeutung für die chemische Kinetik und das chemische Gleichgewicht und ist auch allein der direkten Messung zugänglich. Das Ionenprodukt des Wassers ist also ein Ionenaktivitätsprodukt. Auf die Verdienste N. Bjerrums um die Klärung dieser Begriffe sowie auf die von N. Bjerrum, G. N. Lewis, P. Debye und E. Hückel abgeleiteten Beziehungen zwischen Ionenaktivität und Ionenkonzentration wurde hingewiesen.

Hierauf gab Vortr. einen Überblick über die Bedeutung der Wasserstoffionenaktivität für Wissenschaft und Technik. Folgende Gebiete wurden berührt: 1. Homogene Reaktionen, von diesen vor allem Hydrolyse-, Verseifungs- und Razemisierungsvorgänge. 2. Homogene Gleichgewichte, wie hydrolytische Gleichgewichte, Polymerisationsgleichgewichte von Säuren, Drehwerte optisch aktiver Stoffe als evtl. Ausdruck der Lage innermolekularer Gleichgewichte. 3. Heterogene Reaktionen, hier vor allem Auflösungsreaktionen (Korrosion), Fällungsreaktionen der analytischen und präparativen Chemie, Alterung von Niederschlägen. 4. Heterogene Gleichgewichte, wie Lösungsgleichgewichte, vornehmlich der analytischen Chemie, Adsorptionsgleichgewichte usw. Letztere leiteten über zur Besprechung der Bedeutung der ($H^{\cdot}$)-Zahl für die Kolloidchemie. Hier wurde behandelt der Zusammenhang mit der Stabilität der lyophoben und der lyophilen Sole, mit den Reaktionen der lyophilen Sole, mit dem Quellungszustand der Gele und mit deren Reptisation. (Bezieht sich alles auf Hydrosole und Hydrogele.)

Besonders hingewiesen wurde auf die Bedeutung der ($H^{\cdot}$)-Zahl für die angewandte Kolloidchemie, wie wir sie z. B. vorfinden auf den Gebieten der Keramik, Ledererzeugung, Abwässerreinigung und vor allem auf den Gebieten der Pflanzenbiologie (Landwirtschaft) und Physiologie. Als Beispiel eines physiologischen Prozesses, der in einfacher Weise von der ($H^{\cdot}$)-Zahl abhängt, wurde die Regulierung der Atmung herangezogen (Beeinflussung des Atemzentrums in der Medulla oblongata).

Schließlich warnte aber Redner ausdrücklich vor einer Überschätzung der Bedeutung der H-Ionen für die Kolloidchemie. Die anderen Ionen, vor allem die mehrwertigen, sind in ihrer starken Wirkung auf die Sole lyophober Kolloide bekannt, sind aber auch für die Sole lyophiler Kolloide von nicht zu vernachlässigender Bedeutung (H. R. Kruyt).

Der Hauptteil des Vortrages befaßte sich mit Theorie und Praxis der ($H^{\cdot}$)-Messung: Zuerst wurden die Indikatoren behandelt. Ihre Funktion wurde an Hand des Massenwirkung-Gesetzes im Sinne W. Ostwalds erläutert, die Art ihrer Anwendung kurz besprochen. Besonders hingewiesen wurde auf die Salz- sowie die unter Umständen noch viel größeren Eiweißfehler der Indikatorenmethode. In diesem Zusammenhange wurde auch das Nötige über Zusammensetzung und Funktion der Puffergemische gebracht sowie auf die Schwierigkeit verwiesen, die der Indikatorenmethode erwachsen, wenn man es mit sehr schlecht gepufferten Lösungen zu tun hat.

Als nach wie vor zuverlässigste Methode zur Bestimmung der ($H^{\cdot}$)-Zahl bezeichnete Redner die Methode der Messung mit der Wasserstoffelektrode, die deshalb auch besonders eingehend behandelt wurde.

Nach einer Besprechung der Nernstschen Theorie der Stromerzeugung in galvanischen Elementen wurden die Gleichungen für das Einzelpotential und die Konzentrationskette entwickelt. Speziell für die Wasserstoffelektrode wurde die Abhängigkeit des Lösungsdruckes vom Wasserstoffdruck auseinandergesetzt.

Das Zustandekommen von Flüssigkeitsketten, die Berechnung sowie die Vernichtung von deren EMK wurde erörtert.

Es folgte dann ausführlich die praktische Seite der Messung des Potentials der Wasserstoffelektrode. Hier wurden besprochen: Das Poggendorffsche Kompensationsverfahren einschließlich der hierzu meist in chemischen Laboratorien verwandten Apparate, wie Gefälledraht und Capillarelektrometer, das Weston-Normal-Element, verschiedene Bezugselektroden, dann aber auch die praktischen Einzelheiten betreffend die zu messenden Wasserstoffketten selbst, wie Behandlung der Pt-Elektrode und der Kalomelelektroden, der elektrolytische Stromschlüssel von Erich Müller, Wasserstoff-Elektrodengefäße, die auch für elektrometrische Titration verwendbar sind, die Anordnung der ganzen Anlage usw. Als Beispiele wurden Versuchsergebnisse von elektrometrischen Titrationen und von Einzelmessungen in graphischer Darstellung gezeigt.

Zum Schluß besprach Redner noch kurz die Chinhydron-Elektrode. Er wies darauf hin, daß ihre Benutzung wohl bequemer ist als die der Wasserstoffelektrode, daß aber ihr Anwendungsbereich ein beschränkter ist, und daß vor allem Beeinflussungen ihres Potentials durch die Gegenwart anderer organischer Stoffe in der Lösung vorkommen, wenn auch die Salzfehler dieser Elektrode durch ihre Verwendung in Form der Hydro-Chinhydron-Elektrode vermieden werden können.

Die für den allgemeinen praktischen Gebrauch bisher noch nicht genügend durchgearbeitete Antimonelektrode wurde kurz erwähnt.

Die Ausführungen, vor allem über den praktischen Teil der ($H^{\cdot}$)-Messung, wurden durch Vorführung von Lichtbildern wirksam unterstützt. Zur Bedeutung der ($H^{\cdot}$)-Zahl für die Kolloidchemie und zur Indikatorenmethode wurden einige Versuche vorgeführt. —

Bezirksverein Hannover. Bericht über die Sitzung am 5. Februar 1929 im anorganischen chemischen Institut, Hannover, Callinstr. 46. — Anwesend: 130 Mitglieder und Gäste.

J. H. de Boer: *„Einiges über Zirkonium und Hafnium."*

Die große Ähnlichkeit der beiden Elemente Zirkonium und Hafnium, speziell in ihren chemischen Eigenschaften, hat ihre Ursache in dem kleinen Unterschied der Ionenvolumina. Hafnium hat, als erstes Element nach der Lanthanidenkontraktion, ein etwas kleineres Atomvolum und ein nur sehr wenig größeres Ionenvolum als Zirkonium. Dadurch ist das Hydroxyd bei Hafnium eine etwas stärkere Base, und die komplexen Verbindungen des Hafniums sind etwas weniger beständig als die des Zirkoniums. Gute Trennungsverfahren werden erhalten durch Kombination dieser Beständigkeitsunterschiede komplexer Verbindungen mit Löslichkeitsverhältnissen. Es werden z. B. Zirkonium- und Hafniumphosphate gelöst in Oxalsäure, konzentrierter Schwefelsäure oder Flußsäure und darauf die Lösungen teilweise durch Salzsäure oder Wasser oder Borsäure zersetzt.

Wenn Zirkonium durch thermische Zersetzung des Tetrajodids hergestellt wird, bekommt man das Metall in duktiler Form. Es kann gewalzt und gezogen werden. Auch Hafnium läßt sich in dieser Weise herstellen und ist ebenfalls duktil. Die spezifische Dichte des Hafniums ist mehr als zweimal die des Zirkoniums; die elektrischen Eigenschaften ähneln einander sehr; der Schmelzpunkt des Hafniums ist höher als der des Zirkoniums.

A. E. van Arkel: *„Rekristallisation."*

Bei der Rekristallisation wird entweder ein deformiertes Kristallgitter in ein spannungsfreies übergehen oder aus einem

[1]) Ztschr. angew. Chem. 41, 610, 1057, 1153, 1376 [1928].

feinkörnigen Material wird sich ein grobkörniges bilden. Nach Alterthum[1]) kann man diese zwei Arten der Rekristallisation passend mit dem Namen Bearbeitungsrekristallisation und Oberflächenrekristallisation angeben. Bis jetzt sind die Gesetze der Bearbeitungsrekristallisation am besten bekannt.

Seitdem es gelungen ist, die inneren Spannungen im Kristallgitter nach der Bearbeitung durch Röntgenanalyse direkt festzustellen[2]) und es sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte, daß die Änderungen, die die Eigenschaften der Metalle durch Kaltbearbeitung erfahren, unmittelbar durch die inneren Spannungen bedingt werden[3]), ist wohl zu erwarten, daß die Rekristallisationserscheinungen mit den Änderungen der Materialeigenschaften durch Kaltbearbeitung parallel gehen. Es konnte dann auch beim Aluminium[4]) und beim Zinn[5]) gezeigt werden, daß bei der Dehnung von Metallproben verschiedener Korngröße die Rekristallisationserscheinungen die gleichen werden, wenn so weit gedehnt wurde, daß im grobkörnigen und im feinkörnigen Metall die Belastungen pro Quadratmillimeter Durchmesser im Endzustande die gleichen geworden sind.

Wird dagegen ein grobkörniges Material (Einkristall) bis zur gleichen Verlängerung gedehnt wie ein feinkörniges Material, so ist die Verfestigung kleiner; es bilden sich weniger Kristalle aus. Die Zahl der Rekristallisationskeime wird durch die eingetretene Verfestigung (Elastizitätsgrenze des deformierten Metalles) bestimmt, und zwar besteht zwischen der Zahl der Keime n und dem Grad der Verfestigung V folgende Beziehung:

$$\log n = C V. \qquad (I)$$

Über das Wesen der Kristallkeime gehen die Ansichten weit auseinander. Nach der Tammanschen Auffassung, nach der die Keime einfach kleine, undeformierte Kristalle sind, würde man erwarten, daß die Keimzahl mit zunehmender Deformation abfallen würde, was den Versuchen widerspricht. Indem wir zeigten[6]), daß durch schwache Deformation ein Kristall schon die Eigenschaft, als Keim aufzutreten, verliert, war auch die Masingsche Vorstellung[7]), daß die Keime die zufällig stark deformierten Teile des Kristalles sind, unhaltbar geworden. Schließlich bleibt nur noch möglich die von van Liempt[8]) vertretene Auffassung, daß sich die Keime erst an den Stellen größter Deformation bilden; diese Auffassung steht im Einklang mit vielen Erscheinungen. Einmal erlaubt sie, die Beziehung I einigermaßen zu begründen, andererseits konnten einige Erscheinungen bei der Rekristallisation des Eisens mit Hilfe dieser Vorstellung vorausgesagt und experimentell bestätigt werden[9]).

Formel I führt uns unmittelbar von der Bearbeitungskristallisation in das Gebiet der Oberflächenrekristallisation, indem aus ihr folgt, daß schon bei Deformationen von 300% (durch Walzen oder im Fließkegel beim Zerreißversuch) die Zahl so groß wird, daß jeder Kristall nur noch aus wenigen Atomen besteht. Diese Kristalle werden also bestrebt sein, sich zu größeren Agglomeraten zu vereinigen. Dabei zeigt sich nun, daß bei dieser Oberflächenrekristallisation alles Material, das vor der Bearbeitung einem Kristall zugehörte, sich wieder zu einem einzigen Kristall vereinigt[10]). Diese Erscheinung beruht, wie besondere Versuche dargetan haben, nicht darauf, daß sich zwischen den Kristallen Verunreinigungen angehäuft haben, vielmehr darauf, daß alle Kristalle, die durch Bearbeitungsrekristallisation aus einem Kristall entstanden sind, noch eine Orientierung haben, die mit der Orientierung des Mutterkristalles gesetzmäßig zusammenhängt[11]).

Mit zunehmender Deformation wird dieser Zusammenhang immer loser, und bei sehr großer Deformation (1000%) geht dann auch die der Bearbeitungsrekristallisation folgender Oberflächenrekristallisation unabhängig vom Ausgangszustande vor sich.

Nach der Sitzung Essen mit etwa 25 Personen im „Königlichen Hof".

Als auswärtige Gäste konnten begrüßt werden: Prof. Dr. Komppa, Helsingfors, und Prof. Klages, Berlin.

Bezirksverein Württemberg. Sitzung am 8. Februar 1929, 8 Uhr abends, im Hörsaal des Laboratoriums für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart. Vorsitzender: Dr. A. Simon. 115 Teilnehmer. Prof. Dr. Wilke-Dörfurt: *„Die Verbreitung des Jods und sein Kreislauf im irdischen Geschehen."*

Vortr. gab einen kurzen historischen Überblick über die Entwicklung der Jodkropffrage und legte an Hand der Untersuchungsergebnisse Th. v. Fellenbergs dar, wie durch diesen Schweizer Forscher endgültig eine feste chemische Grundlage des Problems geschaffen und unser Wissen über das Jod durch die Erkenntnis seines Kreislaufs in der Natur erweitert worden ist. In die Darstellung der Wanderung des Jods durch die Organismen, durch Luft, Wasser, Böen, Meeressedimente und Lagerstätten von Kohle, Salpeter, Phosphoriten, Gesteinen der jüngsten geologischen Epochen und gewissen Eisenerzen, fügte Vortr. die Ergebnisse von Arbeiten ein, die er in den letzten Jahren mit einer Anzahl von Schülern einzelnen Teilen und Abzweigungen des Jodkreislaufes gewidmet hat, und stellte den Abbau der Kohle-, Salpeter- und Phosphat- und gewisser Eisenerz-Lagerstätten als eine Mobilisierung von im Naturgeschehen festgelegten und dem Stoffwechsel entzogenen Jod durch Menschenhand dar. Die Menge dieses jährlich wieder dem Stoffkreislauf zugeführten Jodes schätzte Vortr. auf etwa 15 Millionen Kilogramm. —

An der Diskussion beteiligten sich: Dr. Hundeshagen und der Vortragende. — Nachsitzung: Schloßgartenhotel mit 30 Teilnehmern.

Direktor Wilhelm Küsel †.

Am 23. Dezember 1928 verstarb der in weiten Kreisen unseres Vereins bekannte Direktor Wilhelm Küsel in Bernburg im Alter von beinahe 81 Jahren.

Küsel wurde am 16. Mai 1848 geboren. Nach dem Studium auf der Technischen Hochschule in Hannover und der Ablegung der Diplomprüfung im Jahre 1875 wurde er durch Geh. Rat Prof. Dr. Franck im August desselben Jahres als Chemiker der Vereinigten chemischen Fabriken in Staßfurt eingestellt. Bald übernahm er die Leitung der sogenannten Patentkalifabrik. Er richtete darin ein neues Löseverfahren für Karnallit mit Abdampf von geringer Spannung ein und verbesserte die Bromfabrikation ganz wesentlich. Im Jahre 1887 siedelte Küsel nach Bernburg über. Nach seinen Angaben und unter seiner Leitung wurde bei Baalberge die umfangreiche Chlorkaliumfabrik der Deutschen Solvaywerke erbaut. Seiner rastlosen Tätigkeit, seinem unermüdlichen Forschen ist es zu verdanken, daß diese Anlage vorzügliche Erfolge brachte.

Nach fast 39jähriger Tätigkeit als Direktor der Deutschen Solvaywerke zog sich Küsel Anfang Januar 1926 in den wohlverdienten Ruhestand zurück. Aber der an intensives Arbeiten Gewöhnte konnte nicht rasten. Mit gewohntem Eifer widmete er sich viel gemeinnützigen Bestrebungen und nahm auch an dem politischen Leben regen Anteil.

Seine hervorragenden Charaktereigenschaften, verbunden mit umfangreichen Fachkenntnissen, haben Küsel einen großen Freundeskreis geschaffen. Dem Verein deutscher Chemiker gehörte er seit dessen Bestehen an. In den Jahren 1908 bis 1910 leitete er den Bezirksverein Sachsen-Anhalt. Aber auch in den folgenden Jahren war uns Küsel ein stets hilfsbereiter, aus dem reichen Schatz seines Wissens und seiner Erfahrungen schöpfender Berater. Sein Hingang wird in weiten Kreisen unseres Bezirksvereins, die dem hervorragenden Fachmann und guten Menschen ein treues Andenken bewahren werden, bedauert. *Bezirksverein Sachsen-Anhalt.*

[1]) H. Alterthum, Ztschr. Metallkunde 14, 417 [1922].
[2]) A. E. van Arkel, Physica 5, 208 [1925].
[3]) A. E. van Arkel und W. G. Burgers, Ztschr. Physik 48, 690 [1928]. W. Brandsma, ebenda 48, 703 [1928].
[4]) A. E. van Arkel und M. G. van Bruggen, ebenda 42, 795 [1927].
[5]) A. E. van Arkel und J. J. A. Ploos van Amstel, ebenda 51, 534 [1928].
[6]) A. E. van Arkel und M. G. van Bruggen, loc. cit.
[7]) G. Masing, Ztschr. Metallkunde 12, 457 [1920].
[8]) J. A. M. van Liempt, De Natuur, Seite 274 [1926].
[9]) A. E. van Arkel und P. Koets, Ztschr. Physik 41, 701 [1927].
[10]) A. E. van Arkel und M. G. van Bruggen, Ztschr. Physik 51, 520 [1928].
[11]) W. G. Burgers, ebenda 51, 545 [1928]. Eine zweite Arbeit ist in Druck.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — BEILAGEN nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 12 23. MÄRZ 1929 * SEITE 301—324 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

CALMON

Anhydrit-Schläuche

widerstandsfähig, für Schwefelsäure 63° Bé., für Salzsäure höchster Konzentration und andere Säuren, bestens bewährt

Asbest- und Gummiwerke Alfred Calmon A.G. Hamburg 39

SCHAMOTTEWERKE
KLÖNNE
G. M. B. H.
VOLMARSTEIN-RUHR



Säurefeste Erzeugnisse

Ausführung von
Türmen, Behältern,
Flurbelag
usw.
mit Spezialsteinen und
hochsäurefestem Kitt



Hochfeuerfeste Steine



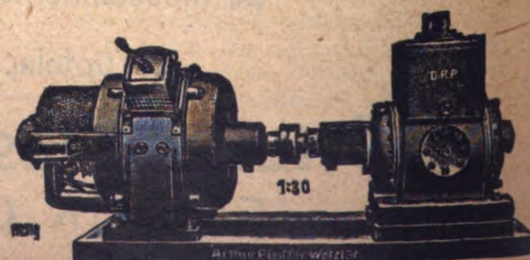
Linzer Schmelzbasalt
säurebeständig
hochverschleißfest

Das
Material
für
Bodenbeläge
Auskleidungen
Säuretürme
usw.

Alleinige Hersteller:
Schmelz-Basalt* A.-G. *Linz a. Rh.

Pfeiffer's Hochvacuumpumpen D. R. P.
Saugleistung **0,3—250 cbm** per Stunde, Vakua bis 1/1000000 mm Hg

Öl-Prüfapparate
Funkeninduktoren
Photometer
Diffusionspumpen
aus Stahl



250 cbm/St. – 0,02 mm Hg

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 2

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen durch:
Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Corneliusstrasse 3

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 301—324 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 23. März 1929, Nr. 12

Neuerungen auf dem Gebiete der galvanischen Elemente und Trockenbatterien.

Von Dr. E. LIEDEL, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 26. Januar 1929.)

Die Fortschritte der Batterie- und Elementefabrikation in den letzten Jahren drücken sich nicht in epochemachenden Einzelerfindungen und auffälligen Neuerungen aus. Sie sind schwer zu fassen, und sie sind doch da, unzweifelhaft. Und in beträchtlichem Maße. Denn noch vor 5—6 Jahren hatte die Durchschnittsbatterie eine Brenndauer von kaum 3 Stunden bei ununterbrochener Entladung und hielt sich auf Lager vielleicht 8 Wochen. Der Batteriekauf war eine Art Lotteriespiel. Einmal hatte man einen Treffer gezogen, und zwei-, dreimal hatte man daneben gegriffen. Und der Batteriefabrikant mußte gewärtig sein, Sendungen von Tausenden von Batterien plötzlich als unbrauchbar zurückzubekommen, ohne daß er in den meisten Fällen sich selbst hätte Rechenschaft geben können, wo der Schaden lag, und warum seine Batterien versagt hatten.

Heute brennt eine gute Durchschnittsbatterie, über 15 Ohm ununterbrochen entladen, 4—4½ Stunden, besitzt ausgezeichnete Erholung, d. h. sie gewinnt wieder Spannung, wenn man ihr einige Zeit Ruhe gönnt, und brennt dann nochmals wiederholt 1 bis ½ Stunden, so daß sie insgesamt auf etwa 8 Brennstunden kommt. Ihre Lagerfähigkeit ist beträchtlich gestiegen. 3—4 Monate kann der Fabrikant unbedenklich garantieren, vielfach trifft man sogar Batterien, die nach 8—10 Monaten noch intakt sind, ganz abgesehen von den salmiak- oder säurefreien Batterien, bei denen diese hohe Lagerfähigkeit Regel ist. War es vor wenigen Jahren noch fast ein Glücksfall, wenn man eine gute Batterie erhielt, so ist es heute eine Ausnahme, wenn einmal das Erzeugnis einer guten Fabrik versagt. Das ist gewiß ein Fortschritt.

Allerdings ist man in der Elementefabrikation, also in der Fabrikation der großen nassen und trockenen einzelligen galvanischen Elemente, derart wie sie für Hausklingeln, elektrische Uhren, Telephon und Telegraphen gebraucht werden, in dem hier zu behandelnden Zeitraum wohl kaum vorwärtsgekommen. Es lag kein Bedürfnis nach Verbesserungen oder Leistungssteigerung vor, da die Güte dieser Elemente allen Anforderungen entspricht. Kapazität, Stromlieferung und Lebensdauer sind erstaunlich und für die Zwecke, zu denen Elemente benützt werden, mehr als ausreichend. Die Elementefabrikation ist, abgesehen von einigen Spezialfabriken, für die meisten Batteriefabrikanten eine Art Nebenbetrieb, für den man niedrigerprozentigen Braunstein, billigeren Graphit, irgendwie verunglückte Puppen aus der Hauptfabrikation verarbeitet. Und doch ist die Qualität der Elemente allgemein recht erfreulich.

Um so intensiver war dafür die Arbeit auf dem eigentlichen Gebiet der Batteriefabrikation, wo es galt, immer bessere Leistung mit immer größerer Haltbarkeit in einem kleinen diffizilen Instrument zu vereinen. Und der Erfolg dieser Arbeit ist recht groß.

Fragt man nach den Einzelmomenten, die diese Entwicklung gezeitigt haben, so kann man etwa folgendes herausheben:

1. Die lange Jahre fast nur empirische Arbeit nach mehr oder weniger guten, oft zufällig gefundenen und dann starr beibehaltenen Rezepten hat durch wissenschaftliche Forschung eine Umformung erfahren.

2. Die immer schärfere Konkurrenz zwang den Fabrikanten, immer bessere Batterien zu schaffen. Insbesondere dürfte das Emporkommen der sogenannten „säurefreien", d. h. salmiakfreien Batterie und der Kampf der Salmiakbatterie gegen den neuen Typ eine allgemeine Leistungssteigerung mit sich gebracht haben.

3. Die Rohstofflieferanten, für die früher die Lieferung ihrer Materialien an Batteriefabriken eine Nebensache war, haben sich immer mehr auf die Spezialwünsche der Batteriefabrikation eingestellt.

4. Ein neuer Fabrikationszweig, der rasch emporwuchs und ganz außerordentliche Anforderungen stellte, ist entstanden: die Anodenbatterie. Die Erkenntnisse und Erfahrungen, die hier gewonnen wurden, haben rückwärts befruchtend auf die gesamte Batteriefabrikation gewirkt.

5. Die Mechanisierung der Fabrikation ist fortgeschritten.

Der zuerst angeführte Gedanke läßt sich zusammenfassen in den Satz: „An Stelle des Meisters ist seit etwa einem Jahrzehnt mehr und mehr der Chemiker und Techniker getreten. Es gibt selbstverständlich auch heute noch in der Batteriefabrikation viele Betriebe, die von Eigentümern oder Meistern nach alter Art geleitet werden und sehr gute Fabrikate herstellen, aber auch diese Betriebe haben aus den neueren Bestrebungen Nutzen gezogen, teils durch direkten Kontakt mit modernen Betrieben, teils durch deren Veröffentlichungen, insbesondere aber durch die von der neuen Richtung erzwungene Verbesserung der allgemein erhältlichen Rohmaterialien und deren Angleichung an die Bedürfnisse der Batteriefabrikation. Zwar kommen die wissenschaftlichen Arbeiten erst allmählich zur Wirkung, denn in der Batteriefabrikation können neue Gedanken und Änderungen nicht von einer Woche zur anderen auf ihre Brauchbarkeit geprüft werden, sondern in den meisten Fällen erst im Laufe einer ganzen Saison, oft auch dann noch nicht einmal sicher, zu einem positiven oder negativen Resultat führen. Wichtige neue Erkenntnisse und Verbesserungen werden von den Fabriken selbstverständlich nicht veröffentlicht. Trotzdem ist die Zahl und die Güte der Berichte von Fachleuten, die in der Fabrikation selbst arbeiten, in den letzten Jahren erheblich gestiegen. Einzelheiten aus diesen vielfach recht wertvollen Veröffentlichungen hier anzuführen, würde über den Rahmen der vorliegenden Zusammenfassung hinausgehen, es soll nur auf einige Abhandlungen hingewiesen werden, die im Original ja leicht einzusehen sind (1, 2, 3, 4, 5, 6).

Eine längere Abhandlung von A. Wagner, Charlottenburg: „Chemische Industrie und Fabrikation galvanischer Elemente", gibt eine Reihe von Anregungen (7). Ferner: W. Kohen, „Über Anforderungen an die Baustoffe von Trockenelementen" (8, 9, 10).

Der praktische Wert der zahlreichen neuen Patente erscheint zunächst zweifelhaft, doch seien einige Gedanken angeführt, da sie vielleicht zu einem brauchbaren Resultat noch einmal führen können: Vielfach sucht man den Braunstein ganz oder teilweise durch andere Depolarisatoren zu ersetzen (1). Vorgeschlagen werden

Kohle, die mit Ozon (?) gesättigt ist (11), Kohle bzw. Koks, der durch den Luftsauerstoff ständig wieder aktiviert wird (12), Graphitsäure oder „oxydierte Kohle“ (13, 14), Bleisuperoxyd und reines Zink in verdünnter Schwefelsäure (eine Zusammenstellung, die man wohl mit zwei Fragezeichen versehen muß) (15). Weiter sollen erwähnt sein Versuche, die Kohleelektrode nach Verbrauch zu regenerieren: So soll auf Kohle oder Koks durch chemische Mittel (Permanganat) eine Art Kunstbraunstein niedergeschlagen werden, der sich nach Verbrauch in gleicher Weise oder durch elektrischen Strom regenerieren läßt (16).

Dagegen scheint man der Wiedergewinnung des Materials in den verbrauchten Batterien noch recht wenig Aufmerksamkeit geschenkt zu haben. Solange nur Taschenlampenbatterien fabriziert und verbraucht wurden, mochte es ja schwer sein, die verbrauchte Ware wieder zu sammeln, aber heute, bei dem enormen Verbrauch an Anodenbatterien, die große Mengen Material enthalten, könnte dieser Umstand nicht mehr so sehr ins Gewicht fallen. Einige ältere Patente sind zwar vorhanden (17), doch ist fraglich, ob sie technisch zurzeit verwertet werden.

Ein weiterer Faktor, der sehr viel dazu beigetragen hat, die Qualität der Trockenbatterien zu erhöhen, war die von Jahr zu Jahr schärfer werdende Konkurrenz der Batteriefabriken untereinander und insbesondere der Kampf der alten Salmiakbatterie mit der aufkommenden säure- oder salmiakfreien Batterie. Noch 1927 schrieb A. Wagner in seiner Abhandlung: „Chemische Industrie und Fabrikation galvanischer Elemente“ (7), eine einzige Fabrik in Hamburg stelle säurefreie Batterien her, in Berlin sei eine Neugründung erfolgt, und eine dritte Fabrik solle Lizenz erhalten haben. Vielleicht war das im Jahre 1927 etwas zu wenig gesagt, denn im Verlauf der letzten Jahre ist die Fabrikation der säurefreien Batterien, die anfangs mit sehr großen Schwierigkeiten zu kämpfen hatte, zu einem Machtfaktor innerhalb der Batteriefabrikation herangewachsen. Daß dem so ist und daß man von der neuen säurefreien Batterie eine Zeitlang schwere Schädigung der alten Salmiakbatterie, wenn nicht noch Schlimmeres erwartet hatte, beweist der Kampf gegen die maßgebenden Patente und deren Benutzung durch eine einzelne Gruppe, der von einer namhaften Firma bis vor das Reichsgericht getragen und dort im letztverflossenen Jahr entschieden wurde. Sicher hätte eine Reihe von Fabriken bei anderer Entscheidung des Reichsgerichts die Herstellung der säurefreien Batterie aufgenommen.

Für die säurefreie Batterie sind die Deutschen Reichspatente 51 624, 360 660 und 443 934 grundlegend, die an Stelle des bisher üblichen Salmiakelektrolyten eine hochprozentige Lösung von Magnesiumchlorid oder Calciumchlorid oder eine Mischung beider, eventuell unter Zusatz von etwas Manganchlorür (natürlich auch von Sublimat), vorgeschlagen. Man hat dem Ammonchlorid bis in die jüngste Zeit (vgl. jedoch die Ausführungen von Drotschmann (1) mit denen meine eigenen Untersuchungen übereinstimmen) vorgeworfen, daß es auch im nicht stromliefernden Element den Zinkbecher stark angreife. Unzweifelhaft richtig ist jedoch, daß das bei der Entladung entstehende Ammoniak aus dem Chlorzink des Elektrolyten schleimiges Zinkhydroxyd ausfällt. Erst überschüssiges Ammoniak löst das Hydroxyd wieder, bildet aber damit Doppelsalze, die, insbesondere an der Puppenoberfläche, auskristallisieren und zusammen mit dem Hydroxyd Oberfläche und Poren der Puppe verkrusten, den Zutritt des Elektrolyten zu den noch aktiven inneren Schichten der Puppenmasse hindern und den inneren Widerstand erhöhen. Weiter ist dem Salmiak vorzuwerfen, daß er etwa im Braunstein enthaltenes metallisches Eisen — aus den Aufbereitungsmaschinen — auch zweiwertige Eisensalze, die als Verunreinigung in den übrigen verwendeten Materialien enthalten waren, löst und als Doppelsalze an den Zinkbecher transportiert. Schließlich erzeugt das aus dem Salmiak entstehende Ammoniak bei der Entladung in der Kohlenelektrode stark alkalische Reaktion, die die Spannung drückt und auch noch in anderer Weise schädlich wirkt.

All diese Nachteile werden bei Verwendung von Magnesiumchlorid an Stelle von Salmiak vermieden. Daher besitzt die säurefreie Batterie der Salmiakbatterie gegenüber ohne Zweifel eine größere Lebensdauer. Diesem Vorteil stehen aber gewichtige Nachteile gegenüber. Die elektrische Leitfähigkeit des Magnesiumchlorids ist im Vergleich mit der des Salmiaks gering, und seine Wirkung — oder richtiger gesagt, die Wirkung seiner Basis auf den Naturbraunstein — langsam. Daher sinkt einerseits die Spannung der Batterie bei längerer ununterbrochener Entladung viel rascher als bei einer Salmiakbatterie, andererseits wird man für säurefreie Batterien nie reinen Naturbraunstein als Depolarisator verwenden können. Sogar ein Zusatz von 10% Kunstbraunstein, wie er in vielen Salmiakbatterien angewandt wird, ist zu gering. Etwa 30% Zusatz an Kunstbraunstein dürfte die untere Grenze sein. Damit aber werden die Selbstkosten empfindlich höher. Da man in der Batteriefabrikation mit Bruchteilen eines Pfennigs rechnen muß, bedeutet das immerhin eine Belastung.

Der Wiederanstieg der Spannung nach einer Dauerentladung der säurefreien Batterie erfolgt jedoch rascher als bei der Salmiakbatterie. Sichtbare Verkrustung der Puppe tritt nicht ein, daher erholt sich die säurefreie Batterie öfter und besser als die Salmiakbatterie. Verglich man bei ihrem ersten Zusammenstoß die Leistung beider Arten von Batterien, so war zu sagen: Die Leistung der säurefreien Batterie — einschließlich Erholungen — war geringer, ihre Lebensdauer größer als die der Salmiakbatterie. Damit war die weitere Arbeit vorgezeichnet: Größere Leistungsfähigkeit der säurefreien, größere Haltbarkeit der Salmiakbatterie.

Wollte man nach dem Wortlaut der obengenannten Patente säurefreie Batterien herstellen, so würde man hinsichtlich der Leistungen wenig erfreuliche Erfahrungen machen. Daß die heute im Handel erhältliche säurefreie Batterie der bekanntesten Herstellfirma über diese Entladeleistung beträchtlich hinausgeht, ist ein Zeichen dafür, daß seit der Abfassung der Patente Verbesserungen gefunden worden sind. Doch ist darüber kaum Sicheres bekanntgeworden. Faßbarer sind die Erfolge der Gegengruppe in der Erhöhung der Haltbarkeit der Salmiakbatterie. Darüber in einem späteren Abschnitt.

Das Umwickeln der Puppe mit einem Gaze- oder Papierblättchen und Woll- oder Ramiegarn war nie eine ideale Lösung der Aufgabe, die Kohlenelektrode vor dem Abbröckeln zu schützen. Daher sucht man seit langem nach einer anderen Möglichkeit. Das allenfalls noch bei großen nassen Elementen mögliche Verfahren, der Preßmasse Mangannitrat zuzumischen und die fertige Puppe durch Erhitzen zu brikettieren, wobei das Nitrat in hartes Dioxyd übergeht, das die Masse verbindet, kommt für Normaltrockenbatterien nicht in Frage. Ein Zurückbleiben von Stickoxyden in den Poren der Puppe würde für den feinen Mechanismus der Trockenbatterie verhängnisvoll werden. Die gleiche Firma, die säurefreie Batterien herstellt, besitzt jedoch ein geschütztes Ver-

fahren, das ermöglicht, die Wicklung zu umgehen. So ist mit der säurefreien Batterie auch die „Puppe ohne Wicklung" in den letzten Jahren allgemein bekanntgeworden. Es wäre im Interesse der Rationalisierung der Fabrikation, wenn auch andere Firmen mit ihren Arbeiten auf diesem Gebiet zu Erfolg kommen würden[1]).

Zwangsläufig mit der Verwendung der ungewickelten Puppe war eine Änderung des Verfahrens verbunden, das man zum Verdicken des Elektrolyten nach dem Einsetzen der Kohlenelektrode anwandte. Im „Verkochverfahren" erhitzt man das fertigzusammengestellte Element einige Minuten lang in einem Wasserbad von 60—80°, bis das dem Elektrolyten zugesetzte Weizenmehl verkleistert und der Elektrolyt unbeweglich geworden ist. Das Erhitzen ist bei Verwendung einer gelatineartigen Masse als Braunsteinbindemittel und Puppenüberzug, wie sie die ungewickelte Puppe zeigt, natürlich ausgeschlossen. Man ist gezwungen, das Mehl bei gewöhnlicher oder nur mäßig erhöhter Temperatur zu verkleistern, und erreicht dies durch Verwendung einer sehr hochkonzentrierten Salzlösung als Elektrolyten im sogenannten „Kaltverfahren". Dieses Verfahren ist nicht auf die säurefreie Batterie beschränkt geblieben, sondern wird bisweilen auch bei der Salmiakbatterie angewandt. Über Vorteil und Nachteil kann man verschiedener Meinung sein. Die fertig zusammengesetzte Trockenbatteriezelle ist kein stabiles Gebilde, da ihre Einzelbestandteile gegeneinander nicht indifferent, sondern in langsamer chemischer Umsetzung begriffen sind. Erhöht man die Temperatur des Elements, so muß diese Umsetzung eine Beschleunigung erfahren, für die die allgemeine Regel gelten dürfte, daß eine Temperaturerhöhung um etwa 10° etwa Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorbringt. Daher sind manche Fabriken dazu übergegangen, die Elemente unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem Kochbad in kaltem Wasser abzuschrecken. Das Kaltverfahren vermeidet diese Reaktionsbeschleunigung, ist also insofern vorzuziehen.

Andererseits aber werden hier nicht wie bei dem Verkochen die im Mehl vorhandenen Gärungserreger zerstört. Auch das im Elektrolyten vorhandene Sublimat scheint nicht sicher zu konservieren, was erklärlich ist, da sich sämtliches Quecksilber in kurzer Zeit an dem Zinkblech abscheidet. Daß die Gärungskräfte des Mehls beträchtlich sind, erhellt aus einer eigenartigen Erscheinung: Um die Zeit der Weizenblüte wird das Mehl unruhig. Batterien, die „treiben", obwohl sie genau so hergestellt sind wie das ganze Jahr über, sind in diesen Wochen eine nicht seltene Erscheinung. Es kann sich um eine Art biologischen Zusammenhangs handeln wie beim einjährigen Wein, es besteht aber auch die Möglichkeit, daß während der Abkühlung des verkochten, offenen Elements Gärungserreger von außen Zutritt erhalten und, da durch die hohe Sommertemperatur das für Gärungsvorgänge besonders günstige Temperaturintervall von 35—40° länger als gewöhnlich erhalten bleibt, zu gesteigerter Wirkung kommen. In diesem Fall kann rasches Abkühlen der verkochten Batterie helfen.

Nach einer eben veröffentlichten Arbeit von Drotschmann (2) beschleunigt das Verkochen die gewünschte Amalgamierung des Zinkbechers durch das Sublimat des Elektrolyten, die beim Kaltverfahren nur träge verläuft. Eine rasche Amalgamierung ist aber im Interesse der Erhaltung der glatten Oberfläche des Zinkbechers von Vorteil.

[1]) Arbeiten des Verfassers sollen später in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

Es ist eigentlich verwunderlich, daß man in der Batteriefabrikation einem so kompliziert zusammengesetzten und in so großen Mengen verwendeten Stoff wie dem Mehl so voll Vertrauen gegenübersteht. Wird man erst einmal daran gehen, das Mehl und das, was mit der Zeit daraus durch die ständige Berührung mit konzentrierten Salzlösungen, durch Gärung und durch den Stromvorgang entsteht, zu untersuchen, dann wird man vielleicht entdecken, daß manche Schädigungen, die man heute dem Salmiak zuschreibt, eine ganz andere Ursache haben. Erinnert sei daran, daß im Mehl reichlich Eiweißstoffe enthalten sind, ferner an die Abbauprodukte Alkohol und organische Säure. Organische Säuren sind aber, wie viele eigene Versuche zeigten, selbst in neutralisierter Form, Gift für den Zinkbecher. Etwas mehr Mißtrauen auch dem Mehl gegenüber wäre vielleicht am Platz.

Weitere Verbesserungen wurden erzielt durch Anwendung einwandfreier Rohmaterialien (7, 8).

Dem Gewicht und dem Verbrauch nach an erster Stelle steht der Naturbraunstein. Die besseren deutschen Lager sind abgebaut. Lieferanten sind heute der Kaukasus, Java und, wie es scheint, in letzter Zeit auch Amerika (3). Ein wegen seiner guten Wirkung früher geschätzter Naturbraunstein, Pyrolusit, ist zwar noch vereinzelt im Handel zu haben. Ob es sich aber hier um die bekannte mineralogische Spielart des Braunsteins handelt oder ob nur der Name beibehalten wurde, kann hier nicht entschieden werden. Über den Wert der verschiedenen Braunsteinsorten gehen die Meinungen auseinander. Darüber später.

Zunächst sei festgestellt, daß die Aufbereitung des Naturproduktes in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht hat, sie erstrecken sich auf folgende Punkte: Reinigung von schädlichen Nebenbestandteilen und Gangart; dadurch Anreicherung des MnO_2-Gehaltes der Fertigware. Feinere Mahlung und gleichmäßigere Korngröße. Freihalten von Verunreinigungen, die durch den Aufbereitungsprozeß in den Braunstein gelangten.

Zu den ersten Punkten ist zu sagen, daß die Braunsteinlieferanten mit den modernsten Flotations- und Schwimmverfahren arbeiten. Ein im Braunstein auch bei sorgfältiger Reinigung immer noch vorhandener geringer Gehalt an Oxyden des dreiwertigen Eisens wirkt nicht schädlich. Von vielen Batteriefabrikanten wird peinlichst darauf gehalten, daß jeweils ein Maximalgehalt an Eisen von unter 1% garantiert wird. Dabei ist man sich aber meist nicht klar, daß diese Angabe ungenau ist, und daß ein Gehalt von 1% Eisen in vielen Fällen absolut unschädlich, in anderen aber verhängnisvoll sein kann. Es kommt darauf an, in welcher Form das Eisen im Braunstein vorhanden ist. Tritt es als natürliches Ferrioxyd in irgendeiner Modifikation auf, so kann es höchstens als Ballast nachteilig sein, aber dem Zink, auf das es hier ankommt, nicht spezifisch schädlich werden. Denn diese Formen des Eisens sind in Salmiak nicht löslich und werden durch den bei der Entladung entstehenden Wasserstoff nicht einmal im status nascendi bei gewöhnlicher Zimmertemperatur reduziert (zumal leicht angreifbarer Braunstein in Menge zur Verfügung steht).

Ganz anders verhält es sich mit metallischem Eisen, das aus den Mahl- und Aufbereitungsapparaten oder durch Unvorsichtigkeit in den Braunstein gelangen kann. Metallisches Eisen wird von Salmiak leicht gelöst und an den Zinkbecher transportiert, wo es sich abscheidet, Lokalelemente bildet und durch Zerfressen des Zinkbleches die ganze Batterie zerstört. Die deutsche Batteriefabrikation hat vor nicht allzu langer Zeit auf diese Weise ganz plötzlich einmal eine schwere wirtschaftliche

Schädigung erlitten. Darum sollte man in den Analysenangaben das Eisen nach seiner Wertigkeit trennen, wenn man nicht eine besondere Garantie verlangen kann, daß metallisches Eisen überhaupt nicht im Braunstein vorhanden ist. Die Braunsteinfabrikanten haben in den letzten Jahren daraus eine Lehre gezogen. In den Aufbereitungsvorgang ist eine Station eingeschoben worden, in der der Braunstein durch magnetisch gemachte Eisenplatten und -zylinder von etwa vorhandenem Eisenpulver oder -nägeln u. dgl. befreit wird. Und der Batteriefabrikant schützt sich dadurch, daß er jedes Faß Naturbraunstein vor der Verarbeitung mit einem Magneten auf Freiheit von metallischem Eisen prüft. Vorhandensein von löslichem Eisen verrät sich übrigens auch durch das Auftreten von gelbbraunen Flecken an den getrockneten, nicht gewickelten Puppen.

Durch die derzeitige sorgfältige Mahlung und Aufbereitung wird ein feinkörniges und gleichmäßiges Produkt erzielt. Die Ausnutzung des Braunsteins im galvanischen Element ist noch beklagenswert schlecht. Wie von verschiedener Seite (18) und auch durch viele eigene Versuche festgestellt wurde, kann MnO_2 im Element überhaupt nur bis zu einem Manganit, Mn_2O_3, abgebaut werden. Daß es sich nicht etwa von hier ab um ein langsameres Ablaufen der Reaktion handelt, zeigen wochenlang durchgeführte Kurzschlußversuche, die über die Form Mn_2O_3 nicht hinausführten. Aber in der gewöhnlichen Trockenbatterie wird auch die nach obigem noch mögliche Sauerstoffausbeute bei weitem nicht erreicht. Verkrustung der Puppe und damit zusammenhängende enorme Erhöhung des inneren Widerstandes setzen der Leistung vorzeitig ein Ende. Weiterhin mögen folgende Vorgänge mitsprechen, die aber anscheinend noch kaum untersucht sind. Durch den allmählichen Abbau des Braunsteinkörnchens wird die anfangs sehr enge Berührung Braunstein-Graphit lockerer und der Entladevorgang erschwert. Außerdem wäre es auch möglich, daß das Braunsteinkörnchen nur oberflächlich verbraucht, in seinem Kern aber nicht angegriffen wird, da das Sekundärprodukt Mn_2O_3 unlöslich ist und an der Oberfläche haften bleibt. Hier hilft feinere Mahlung und gleichmäßige Korngröße des Braunsteins durch Ermöglichung besserer Verteilung in der Puppe und Schaffung größerer aktiver Oberfläche. Diesen Weg hat, wie gesagt, die Braunsteinaufbereitung beschritten.

Der Prozentgehalt des Braunsteins an MnO_2 ist in den letzten Jahren sehr hochgetrieben worden. Heute steht Braunstein von 91—92% den Batteriefabrikanten genügend und zu erschwinglichen Preisen zur Verfügung. Ein alter Praktiker hat dem Verfasser einmal allen Ernstes versichert, daß er bei Verwendung von nur Naturbraunstein im Element ohne Analyse des MnO_2-Gehaltes an der Spannung feststellen könne, ob der verwendete Braunstein 87—89 oder 91—92%ig sei. Auf diese Beobachtung sei ohne irgendwelche Stellungnahme lediglich aufmerksam gemacht.

Einiges über den Wert der Braunsteinsorten verschiedener Provenienz (Veröffentlichungen 3, 8, 10 und eigene Untersuchungen): Lange Zeit beherrschte der kaukasische Braunstein den Markt, dann kam, mit großen Erwartungen begrüßt, der Java-Braunstein. Plötzlich fiel dieser wieder in Mißkredit. Ungleichmäßige Lieferungen, große Unterschiede in der Wirkung sollen die Ursache gewesen sein. Heute steht wieder kaukasischer Braunstein fast allein in Gunst, trotzdem der Preis gleichprozentigen Java-Braunsteins beträchtlich günstiger liegt. Verfasser hat viele Paralleluntersuchungen mit beiden Materialien angestellt und ist zu folgendem Resultat gekommen: Kaukasischer Braunstein — bekanntlich der härtere der beiden — läßt sich leichter pressen und gibt mühelos harte Puppen. Die Entladekurve der mit kaukasischem Braunstein hergestellten Batterie zeigt einen viel flacheren Anfangsverlauf, d. h. der Spannungsabfall bis etwa 2,7 bis 2,8 Volt (Arbeitsspannung bei Dauerentladung der dreizelligen Normal-Batterie über 15 Ohm) erfolgt langsamer, also günstiger. Die Spannung fällt aber dann gleichmäßig weiter.

Die in gleicher Weise zusammengesetzte Java-Braunsteinbatterie hat einen bedeutend rascheren Anfangsabfall der Spannungskurve, „fängt" sich aber bei etwa 2,7 Volt und verläuft von jetzt ab bis kurz vor 1,8 Volt (Ende) sehr flach. Sie holt von 2,7—2,5 Volt (Nutzlichtgrenze) schon so viel auf, daß sie an Nutzlichtzeit die Batterie aus kaukasischem Braunstein überbietet. Anschließend zeigt sie einen langen „Schwanz". Das läßt sich leicht erklären. Der Java-Braunstein ist weicher, poröser, die Puppen werden nicht so dicht. Deshalb ist die Anfangsentladung schlechter als die des kaukasischen Braunsteins. Dafür bleiben die Poren aber auch länger offen, die Durchlässigkeit der Puppe für Stromprodukte und Elektrolyt länger erhalten und die Zukrustung setzt später ein. So zeigt die Entladung ab 2,7 Volt ein erfreulicheres Bild. Man hat dem Java-Braunstein vorgeworfen, er gebe seinen Sauerstoff zu leicht ab, was man wohl aus dem raschen Abfall der offenen und Arbeitsspannung beim Lagern schloß. Jede Batterie verliert beim Lagern an Spannung und im allgemeinen um so schneller, je rascher die Kurve bei der Entladung über 15 Ohm im Anfang fällt. Die Erscheinung, daß Java-Batterien schlechter lagern, läßt sich also nach obigem auch erklären, ohne daß man annimmt, daß der Sauerstoff des Java-Braunsteins zu labil ist.

Die günstigste Verarbeitung ist für beide Sorten gemäß ihrer verschiedenen natürlichen Beschaffenheit verschieden. Java-Braunstein erfordert mehr Graphit als kaukasischer und beim Pressen mehr Anfeuchteflüssigkeit. Die besten Resultate scheinen mit Mischungen beider Sorten, etwa halb und halb oder ähnlich, zu erzielen zu sein.

Der Menge nach am zweitgrößten in der Batteriefabrikation ist der Verbrauch an G r a p h i t. Noch 1927 wurde in einem zusammenfassenden Artikel über Elementefabrikation (7) der Wunsch ausgesprochen, die Graphitfabrikanten möchten sich mehr auf die Bedürfnisse der Batteriefabrikation einstellen. Insbesondere möchten sie der Reinigung des Graphits auf chemischem Weg mehr Aufmerksamkeit schenken. Beides ist geschehen. Auch der Graphitlieferant hat sich den Wünschen der Batteriefabrikation angepaßt. Gerade in diesem Lager ist die Konkurrenz plötzlich sehr scharf geworden, eine Tatsache, die im Hinblick auf Qualität wie auf Preis des Produktes für die Batterieherstellung sehr vorteilhaft war. Um die Jahreswende 1928/29 haben sich jedoch zwei der bekanntesten Lieferfirmen zusammengeschlossen. Im Interesse der Batteriefabrikation ist zu hoffen, daß dieser Zusammenschluß zu einem Austausch der Erfahrungen und damit zu weiteren Verbesserungen, aber nicht zu einer Monopolstellung führt.

Nicht jeder Graphit „paßt" zu jedem Naturbraunstein (18). Worin diese Erscheinung beruht, ist auch in den letzten Jahren nicht sicher bekanntgeworden, doch stammen die heutigen Naturbraunsteine im Grunde alle aus einer großen Verteilungszentrale, und die für die Batteriefabrikation speziell aufbereiteten Graphite sind darauf abgestimmt, so daß unliebsame Überraschungen wohl ausgeschlossen sind.

Graphit wird nach Prozenten Kohlenstoff und Feinheit gehandelt. Die Prozentzahlen sind sehr hochgetrieben worden, und doch ist allgemein bekannt, daß der Kohlenstoffgehalt allein für die Güte und Brauchbarkeit der Ware nicht von ausschlaggebender Bedeutung ist,

denn Kunstgraphit, der den höchsten Kohlenstoffgehalt und die beste Leitfähigkeit unter allen Sorten aufweist, ergibt noch lange nicht die beste Leistung. Am beliebtesten war früher Ceylon-Graphit. In den letzten Jahren haben sich erfreulicherweise die deutschen Graphite des bayerischen Waldes recht schön durchgesetzt. An Wirksamkeit lassen sie nichts zu wünschen übrig. Sie zeigen meist einen ziemlich starken Glanz und fühlen sich sehr fettig an, was von vielen Batteriefabrikanten als Merkmal für gute Bindefähigkeit geschätzt wird.

Die Aufbereitung und Reinigung ist, wie bei dem Naturbraunstein, auch bei den Graphiten in den letzten Jahren weitgehend verbessert worden. An einer Stelle geht man sogar so weit, daß man die Reste der bei der mechanischen Aufbereitung verbleibenden Kieselsäure durch Flußsäure entfernt. Auch auf die Befreiung von Schwefelverunreinigungen (aus Pyrit) hat man großen Wert gelegt.

Je feiner der Naturbraunstein ist, desto feiner muß auch der Graphit sein. Deshalb führen auch alle Graphitlieferanten mehrere Sorten von Fein- und Feinstpuder. Für diese Feinstmahlung erscheint jedoch ein Gesichtspunkt von sehr großer Bedeutung: Man darf den Graphit, der bekanntlich aus einem Blättchenaggregat besteht, nicht zu feinstem Pulver vermahlen, um seine guten Eigenschaften nicht zu zerstören, sondern muß ihn, um seine Struktur möglichst zu erhalten, vorsichtig abschuppen. (Privatmitteilung der früheren Graphit- und Tiegelwerke Obernzell/Untergriesbach.) Infolge der Verbesserung der Qualitäten des Graphits ist es heute allgemein üblich, anstatt des früheren Mischverhältnisses von 2 oder 3 Teilen Braunstein auf 1 Teil Graphit eine Mischung von 5 : 1, in manchen Fällen sogar 8 : 1 anzuwenden. Dadurch ist die „aktive Masse" in der Puppe und damit die Leistung der Batterie gestiegen.

Eine stark umstrittene Stellung in der Batteriefabrikation nimmt der Kunstbraunstein ein. Von manchen Batteriefabrikanten wird er völlig abgelehnt, viele dagegen glauben, ohne ihn bei der Fabrikation der laufenden Gebrauchsware an Normalbatterien, manche auch in der Herstellung der Anodenbatterien nicht auskommen zu können. In der Tat hat der Kunstbraunstein, bei seinem Erscheinen infolge seiner verblüffenden Wirkung auf Spannung und Leistung freudig begrüßt, nach kurzer Zeit in schlimmer Weise enttäuscht, denn er hat bisweilen verheerend auf die Haltbarkeit der Batterie gewirkt. Inzwischen ist der Kunstbraunstein von einst freilich etwas anderes geworden, und es gibt heute mehrere Kunstbraunsteinmarken, die sehr gute Wirkungen erzielen, ohne den Batterien irgendwie schädlich zu werden. Freilich hat sich die Verbesserung nicht so vollzogen, wie in einer Abhandlung zu lesen ist (7), daß man von einem amorphen, unwirksamen Produkt zu einem kristallinen, wirksamen Kunstbraunstein gelangt ist. Die Unwirksamkeit mancher ersten Kunstbraunsteine lag nicht an ihrer amorphen Struktur, die ja energiereicher und daher labiler ist als die entsprechende kristalline Form — beim freiwilligen Übergang in den kristallinen Zustand wird Wärme frei, die amorphe Form ist allgemein chemisch leichter angreifbar als die kristalline —, sondern in ihrer ungeeigneten Zusammensetzung.

Die Kunstbraunsteinfabrikanten schließen sich gegen wißbegierige Blicke hermetisch ab, und auch Verfasser, selbst Kunstbraunsteinfabrikant, kann aus dieser Reserve nicht ganz heraustreten. Es sei jedoch folgendes gesagt: Kunstbraunstein ist nicht, wie viele Batteriefabrikanten annehmen, ein künstlicher Braunstein, also MnO_2, etwa in feinster Verteilung, sondern immer ein Manganit oder eine Mischung von verschiedenen Manganiten. Seine Wirkung ist eine doppelte: Er wirkt durch seinen disponiblen Sauerstoff selbst als Depolarisator, und er wirkt gleichzeitig aufschließend auf den Naturbraunstein. Beide Wirkungen müssen aufeinander abgestimmt sein. Geschieht das nicht, so kann seine Wirkung verpuffen und nach kurzer Lagerung der Batterie verschwunden sein. Es können sogar Schädigungen eintreten. Andererseits kann man dem Kunstbraunstein eine Art Schutzstoff beigeben. Kunstbraunstein von niedrigem Schüttgewicht, „leichter" Kunstbraunstein, erfordert wie Java-Braunstein mehr Graphit und mehr Anfeuchteflüssigkeit. Kunstbraunstein steigert die Leistung der Batterie, er treibt gleichzeitig die Spannung, offen und geschlossen, beträchtlich in die Höhe. Ob er die hohe Spannung besser oder weniger gut hält, hängt von seiner Vorbehandlung ab. Für die säurefreie Batterie ist Kunstbraunstein, wie bereits gesagt, unerläßlich, doch verlangt ihn diese Fabrikation in besonderer Zusammensetzung.

Rußzusatz zur Puppenmasse hat sich allmählich fast überall eingebürgert. Man schreibt dem Ruß verschiedene Eigenschaften zu. Er soll auflockernd wirken und die Puppe porös halten. Er soll infolge seines hohen Absorptionsvermögens für Gase viel Wasserstoff und Ammoniak verschlucken und diese Produkte der Entladung unschädlich machen. Er soll weiter katalytisch wirken und die Verbrennung von Wasserstoff erleichtern und beschleunigen. Außerdem ist sicher, daß der hochvoluminöse Ruß viel eingeschlossenen Sauerstoff mit in die Puppe bringt. Aus eigenen Erfahrungen sei noch mitgeteilt, daß Ruß die schädigenden Wirkungen eines zu sauren Kunstbraunsteins mäßigt und so auf die Batterie konservierend wirkt. Mehrere deutsche Firmen stellen Spezialrußsorten für die Batteriefabrikation her. Bekannt und geschätzt sind seit einigen Jahren die tief blauschwarzen sogenannten Acetylenruße, die gemäß ihrer Herkunft völlig frei sind von empyreumatischen, porenverschmierenden Verunreinigungen. Eine Spezialmarke einer Berliner Firma hat sich hierbei besonders eingeführt. Ganz einig ist man über deren Eigenschaften jedoch nicht. Allgemein wird anerkannt, daß die erzielte Leistungssteigerung beträchtlich ist, doch wird über eine Verminderung der Lebensdauer der Batterie geklagt. Letzteres ist an sich eigentlich nicht verständlich, es wäre aber sofort einzusehen, wenn etwa dieser Marke zur Erhöhung der Leistung geringe Mengen von katalytisch wirkenden Metallen zugesetzt wären, die edler sind als Zink.

Untersuchungen, die das Zinkblech und dessen Verbesserungen zum Gegenstand haben, sind seit dem Aufkommen der Anodenbatterie zahlreicher geworden (2, 9). Obwohl das Zink in der Trockenbatterie eine nur passive Rolle spielt — es wird immer nur „angegriffen" —, ist sein Verhalten für die Lebensdauer der Batterie von ausschlaggebender Bedeutung. Alle Arbeiten am Zinkblech laufen darauf hinaus, seinen Widerstand gegen diese Angriffe zu verstärken. Daß Verunreinigungen durch Metalle, die edler sind als Zink, seien sie nun im Zink selbst oder in den sonstigen Materialien enthalten, Zerstörungen hervorrufen, ist leicht verständlich. Man schrieb diese Zerstörungen der Bildung von Lokalelementen zu (vgl. jedoch (2)) und war bemüht, derartige Verunreinigungen zu entfernen oder fernzuhalten. Über die Wirkungen von Verunreinigungen auf das ungeschützte Zink berichten Drucker und Rabald (21), ferner W. Kohen: „Über Anforderungen an die Baustoffe von Trockenelementen" (8), der-

selbe: „Forderungen an das zur Herstellung der Anodenbatterien gebrauchte Zinkblech“ (9), A. Rügler: „Die Rohstoffe der Batteriefabrikation“ (3).

Einen ausgezeichneten Schutz des Zinks hat man allerdings schon vor längeren Jahren gefunden, nämlich die Amalgamierung der Oberfläche durch Zusatz von geringen Mengen Quecksilbersalz zum Elektrolyten. Dieser Schutz ist außerordentlich wirksam, wie insbesondere Drotschmann in seiner neuesten Arbeit: „Das Zinkblech im Leclanche-Element“ (2) nachweist. In dieser sehr beachtenswerten Arbeit ist gezeigt, wie eine tadellose Amalgamierung erzielt werden kann und — wie nicht gearbeitet werden soll. Eine gute Amalgamierung hebt sogar in vielen Fällen die schädliche Wirkung künstlich zugesetzter Verunreinigungen auf. Arsen als Beimengung, sowohl im Zinkblech wie in den anderen Materialien, wirkt immer sehr schädlich, dagegen nicht ein geringer Bleizusatz zum Walzzink, wie er in jüngster Zeit beliebt wird. Durch den Zusatz von Blei wird die Walzbarkeit des Zinks sehr gesteigert. Nun hängt aber die Korrosionsbeständigkeit des Zinkblechs gegen Chemikalien weitgehend von der Beschaffenheit seiner Oberfläche ab. Je glatter und homogener die Oberfläche ist, desto besser widersteht das Blech dem Angriff. Durch Zusatz von wenig Blei zum Zink erhält man ein Blech mit glatter, hochglänzender Oberfläche. Elementebecher aus diesem Material zeigen sehr große Korrosionsfestigkeit und erhöhen damit die Lebensdauer der Batterie. —

Ein besonderes, weil neues und schwieriges Teilgebiet der Batterieindustrie ist die Fabrikation der Anodenbatterie. Geboren aus den Bedürfnissen des Rundfunks, ist dieser Zweig mit dem Aufschwung des Funkwesens in den letzten Jahren enorm gewachsen. Der Bau einer guten Anodenbatterie stellt an den Fabrikanten außerordentliche Anforderungen, hat aber gerade deswegen rückwärts befruchtend auf die allgemeine Batteriefabrikation gewirkt.

Im Grunde ist die Anodenbatterie auch nichts anderes als die gewöhnliche Trockenbatterie, aber eine solche mit einer bedeutend größeren Anhäufung von Einzelelementen. Damit ist bereits die erste Schwierigkeit gegeben. Die Normatrockenbatterie mit einer Maximalspannungsdifferenz von etwa 4,5 Volt bietet hinsichtlich der Isolierung der Einzelelemente keine besonderen Schwierigkeiten. Anders die Anodenbatterie. Auf engem Raum sind hier 70 und noch mehr Einzelelemente zusammengedrängt, und die Spannungsdifferenzen zwischen den ersten und letzten Zinkbechern betragen über 100, jetzt sogar bis 150 Volt. Man muß also auf gute Isolation sein ganzes Augenmerk richten. Zunächst wurden die bei der Normalbatterie beliebten Sägespäne als Füllmaterial zwischen den Zinkbechern ausgeschaltet, denn Sägespäne sind, besonders in feuchter Luft, keine idealen Isolatoren. Weiter war auch der Isolierpappe nicht immer zu trauen, und auch der Einschlußkarton in vielen Farben war gar oft die Ursache des Auftretens von Kriechströmen, selbst dort, wo er nicht, wie es auch einmal vorkam, mit Graphit gefärbt war. Denn auch der beste Karton kann leiten, wenn er feucht wird. Die so entstehenden Ströme sind zwar sehr schwach — man braucht schon ein Spiegelgalvanometer zu ihrem Nachweis —, aber auf die Dauer werden sie der Batterie doch gefährlich. Manche Fabrikanten sind deshalb dazu übergegangen, jeden einzelnen Zinkbecher nochmals mit einer paraffingetränkten Papierhülle zu umgeben, die unter Umständen sogar in mehreren Lagen angewandt wird. Zu stark kann diese Auflage allerdings nicht gemacht werden, da der Raum der Anodenkästen gerade groß genug zur Aufnahme der notwendigen Zahl der Elemente ist. Die eine oder andere Fabrik vergießt überhaupt die Räume zwischen den Zinkbechern mit Paraffin oder ähnlichem. Dadurch erhöhen sich jedoch Gewicht und Preis der Batterie ziemlich.

Weiter verlangte man von der Anodenbatterie möglichst hohe Kapazität. Die Leistung der Batterie ist denn auch in den wenigen Jahren seit ihrem ersten Auftreten erheblich gestiegen. War sie anfänglich etwa 1 Ah, so wurde schon 1926 vom Verband der Batterie-Industrie e. V. (VBI.), einem Zusammenschluß mehrerer deutscher Batteriefabrikanten, die Mindestleistung auf 1,5 Ah festgelegt. Diese Zahl ist in dem eben zur Geltung gekommenen Normblatt „DIN VDE 1600“ auf 2 Ah erhöht worden. Gute Anodenbatterien von heute, auch Verbandsbatterien, leisten jedoch bedeutend mehr. 3, 3½ Ah und noch mehr werden bei Dauerentladung über 100 Ohm pro Volt erreicht.

Eine Anodenbatterie aus Normalelementen genügt zum Betrieb eines Empfangsgeräts von bis vier Röhren. Darüber hinaus aber kann man sie nicht verwenden, da die dann erforderlichen starken Ströme die Batterie zu sehr belasten. Für Vielröhrengeräte baut man bedeutend kräftigere Hochleistungsbatterien, die aus den Elementen der sogenannten Kastenbatterien (32 mm Durchmesser) bestehen. Die Kapazität dieser Batterien beträgt etwa 6,5—7 Ah.

Die hohe Leistung der Anodenbatterie soll in ganz schwachen Strömen und intermittierend abgegeben werden. Daher muß die Anodenbatterie eine beträchtlich größere Lebensdauer haben als die Taschenlampenbatterie. Daß gerade diese Forderung sehr schwer zu erfüllen war, liegt auf der Hand. Heute dürfte die normale Lebensdauer etwa zehn Monate betragen. Während dieser Zeit darf der innere Widerstand der Batterie nicht allzu sehr steigen, auch nicht durch den Gebrauch, denn hoher innerer Widerstand verursacht Störungsgeräusche im Empfang, und eine Batterie, die zu innerer Verkrustung neigt, kann daher schon lange vor Erschöpfung unbrauchbar werden. Auch dieser Schwierigkeit ist man einigermaßen Herr geworden.

Die letzten Jahre haben auch eine rein äußerliche Neuerung auf dem Gebiet der Anodenbatterien gebracht. Da die Formen, die Schaltungen und die Unterteilungen der Batterien ins Unerträgliche wuchsen, hat ein Normenausschuß die vielfältigen Gebilde zahlreicher Fabrikanten auf einheitliche Typen zurückgeführt: Jeweils sieben Elemente stehen in einer Reihe, die erste Reihe ist in Stufen von je 1,5 Volt geteilt, die folgenden Unterteilungen weisen eine Spannungsdifferenz von stets zehn Volt auf. Damit sind auch die Außenmaße der Kästen festgelegt. —

Weit leichter faßbar als die bisher geschilderten Neuerungen sind die fabrikationstechnischen Fortschritte der letzten Jahre. Hier hat in diesem Zeitraum geradezu eine Umwälzung eingesetzt und ist noch nicht zu einem Abschluß gelangt. Die Fabrikation der Trockenbatterie war und ist noch jetzt eine recht eigenartige. In vielen Millionen Exemplaren werden Normal-Taschenlampenbatterien jährlich hergestellt. Der Verbrauch an Anodenbatterien, deren jede eine große Anzahl von Einzelelementen enthält, steigt von Jahr zu Jahr enorm. Jede einzelne Batterie erfordert eine Unzahl Arbeitsvorgänge, bringt einen Pfennigverdienst, und doch war bis vor kurzem und ist zum Teil heute noch diese Fabrikation Handarbeit. Erst die letzten Jahre haben eine Teilrationalisierung gebracht, die insbesondere der Maschinenfabrik W. Hasse, Berlin-Weißensee, zu danken ist. Eine volle Mechanisierung

des Betriebs wäre erwünscht, da eine Maschine auf einem Gebiet, auf dem auf möglichst genaue und gleichmäßige Arbeit gesehen werden muß, der Handarbeit immer vorzuziehen ist, ganz abgesehen davon, daß die Maschine bedeutend billiger arbeitet und die Einsparung von einem Pfennig oder mehr pro Batterie noch einmal zu einer Lebensfrage für unsere in letzter Zeit immer stärker bedrohte Batterieausfuhr werden kann. Im folgenden seien die Maschinen genannt, die bereits Eingang in die Fabrikation finden konnten.

Am Anfang aller Batteriearbeit steht die sorgfältige Mischung der zur Umpressung der Kohle nötigen Materialien. Es gibt eine Reihe von Mischtrommeln, die jedoch nicht immer eine homogene Mischung erzielen. Gleichmäßige Mischung ist aber unbedingt notwendig, denn jede Puppe muß gleiche Mengen der Einzelbestandteile enthalten, und die Verbindung Braunstein-Graphit soll möglichst innig sein. Dies ist jedoch bei dem sehr verschiedenen Schüttgewicht der Materialien nicht so einfach zu erreichen. Allen Forderungen gerecht wird der Mischtrog von W. Hasse. Er erlaubt sogar — eine wertvolle Neuerung —, die Mischung im Trog mit der Anfeuchtelösung zu durchtränken und feucht durchzukneten, was im Interesse eines guten Ineinanderreibens von Braunstein und Graphit sehr zu begrüßen ist.

Ein großer Fortschritt ist die automatische Puppenpresse, die der unzeitgemäßen Handpresserei ein Ende machen wird. Ein geübter Arbeiter kann an der Handpresse täglich etwa 3500—4000 Puppen pressen. Die Arbeit ist schmutzig und anstrengend. Die gepreßten Puppen sind nur bei sorgfältiger, gewissenhafter Arbeit gleichmäßig. Sie sind aber auch dann, da der Preßdruck gemäß der Konstruktion nur von oben kommt, in ihren oberen Teilen dichter und leitfähiger als unten, was für das fertige Element nicht gerade von Vorteil ist. Die automatische Puppenpresse mit beiderseitigem Preßdruck und einer Leistung von 2500 Puppen stündlich hat hier geholfen.

Noch nicht recht gelöst ist das Problem des Puppenwickelns. Erwünscht wäre die „Puppe ohne Wicklung". Aber sie ist einstweilen noch Reservatrecht einer einzelnen Gruppe. Um die gepreßte Puppe vor dem Zerbröckeln zu schützen, das im Element zu innerem Kurzschluß führen würde, wird sie mit einem Gaze- oder Papierblättchen und Woll-, Leinen- oder Ramiegarn umschnürt. Da die Puppe, insbesondere bei starkem Rußzusatz, nach dem Einsetzen in den Zinkbecher und bei der Entladung ziemlich stark quillt, muß die Umschnürung fest und kreuzweise vorgenommen werden. Sie geschieht heute noch fast allgemein durch Handarbeit. Die Leistung einer Arbeiterin beträgt etwa 1400—1500 Puppen täglich, d. h. das Wickeln der Puppen ist ein kostspieliger Arbeitsprozeß. Eine brauchbare Wickelmaschine wäre daher sehr erwünscht. Seit kurzer Zeit sind Wickelmaschinen auf dem Markt. Aber sie wickeln nicht kreuzweise, wie der Handbetrieb, sondern nur einseitig. Auch soll ziemlich viel Bruch entstehen. Sie haben sich bis jetzt noch nicht einführen können.

Dagegen dürfte das Handlöten der Zinkbecher bald der Vergangenheit angehören. Elektrische Schweißmaschinen machen saubere und schnelle Arbeit.

Recht vorteilhaft ist der sich immer mehr einbürgernde Elektrolyt-Abfüllapparat. Es ist eine mühselige und vor allem unsaubere Arbeit, jeden Zinkbecher von Hand mit Elektrolyt halb voll zu füllen. Ist die Elektrolytmenge zu gering, dann muß nachgefüllt werden. Ist sie zu groß, dann läuft der Elektrolyt beim Einsetzen der Puppe über und verschmutzt Zinkbecher, Arbeitsplatz und Arbeiterin. Der neue Apparat füllt reihenweise immer gleichmäßig und sauber ab.

Um das Anlöten der Verbindungsdrähtchen zwischen Kohle und Zink zu ermöglichen, wird auf den Kohlestift der fertigen Puppe ein Messingkäppchen aufgesetzt. Und um dieses Messingkäppchen vor Elektrolytangriff beim Säuern und Einsetzen der Puppen zu schützen, muß es paraffiniert werden. Auch diese beiden Arbeiten können seit einiger Zeit von einer Maschine in einem Arbeitsgange erledigt werden.

Erwünscht wäre die Mechanisierung des nun folgenden Vorgangs: Das Einsetzen der Puppen in den gefüllten Zinkbecher. Die Puppe muß vom Zink sorgfältig isoliert werden. Zu diesem Zweck nahm man die Puppe zwischen zwei genau senkrecht gekreuzte Preßspanstreifchen und führte sie sorgfältig ein. Verschoben sich die Streifchen, dann saß die Puppe nicht mehr zentrisch im Zinkbecher. Kam dann noch ein geringes Quellen der Puppenmasse hinzu, wie es während der Entladung eintritt oder durck starken Rußzusatz schon vorher bewirkt wird, so entstand unfehlbar innerer Kurzschluß und die Batterie war verloren. Viele Fabrikanten legen, anstatt Preßspan zu verwenden, um die Puppe oben und unten einen Wulst aus Wickelgarn, was sicherer sein dürfte und überdies das Einsetzen in den Zinkbecher beschleunigt. Für Puppen, die nach diesem Verfahren vorgerichtet sind, könnte eine Apparatur zu serienweisem Einsetzen eigentlich nicht schwer zu konstruieren sein. —

Wie man sieht, sind die Neuerungen in der Batteriefabrikation in den letzten Jahren doch recht zahlreich und wirksam gewesen. Aber die Industrie der Trockenbatterie ist noch jung, und die Anforderungen sind groß. Es ist zu hoffen, daß auch die nächsten Jahre recht bedeutende Fortschritte bringen werden. [A. 18.]

Literaturverzeichnis.

1. C. Drotschmann, Versuche zur Herstellung geeigneter Elektrolyte für Leclanche-Trockenelemente. Helios 1928, S. 341 f.
2. C. Drotschmann, Das Zinkblech im Leclanche-Element. Chem.-Ztg. 1929, S. 29, 50, 66.
3. A. Rügler, Die Rohstoffe der Bakterienfabrikation. Radio 6, 318 [1928].
4. E. Ryschkewitsch, Elektrische Leitfähigkeit gepreßter Graphite. Ztschr. Elektrochem. 1922, S. 297.
5. E. Ryschkewitsch, Graphit, Charakteristik, Erzeugung, Verarbeitung und Verwendung. Leipzig 1926. — Ztschr. angew. Chem. 1925, S. 938.
6. S. Neugirg, Neue erfolgreiche Wege zur Aufbereitung von bayrischen Graphiten. Metall u. Erz. 1927, S. 571 ff.
7. A. Wagner, Chemische Industrie und Fabrikation galvanischer Erlemente. Chem.-Ztg. 1927, S. 157 u. 179.
8. W. Kohen, Über Anforderungen an die Baustoffe von Trockenelementen. Elektromarkt 1927, Nr. 112, 115, 125, 133, 136, 147; 1928, Nr. 17.
9. W. Kohen, Forderungen an das zur Herstellung der Anodenbatterie gebrauchte Zinkblech. Radio 6, 330 [1928].
10. A. D. Camp, Chemische Rohmaterialien für die Industrie der Trockenelemente. Chem. metallurg. Engin. 35, 154 [1928].
11. Russ. Pat. 3754 [1927]. 12. D. R. P. 424 740 [1924].
13. Trans. Amer. elektrochem. Soc. 53, 6.
14. V. St. A. Pat. 1 639 983/4 [1925].
15. Franz. Pat. 618 759 [1926].
16. Schweiz. Pat. 117 421 [1925].
17. Dtsche. Anm. M. 84 422 [1924/1928].
18. A. Günther-Schulze, Galvanische Elemente und Schwachstromakkumulatoren. Leipzig 1921, S. 29.
19. Schultz, Aufbereitung von Graphit. Chem.-Ztg. 1924, S. 736.
20. Schultz, Bedeutung und Zukunft der deutschen Graphitförderung. Chem.-Ztg. 1923, S. 685.
21. Drucker u. Rabold, Chem.-Ztg. 1923, S. 443.

Wolfram als chemisch-technischer Werkstoff.

Von Dr. H. ALTERTHUM, Berlin.

(Eingeg. 6. Dez. 1928.)

(Fortsetzung aus Heft 11, Seite 278.)

4. Anwendung von Wolframlegierungen.

a) Allgemeines.

Die Einwirkung von Wolfram auf andere Metalle, mit denen es sich legiert, besteht in der Übertragung seiner wertvollsten mechanischen Eigenschaft, der Härte. Aber noch eine andere Eigenschaft verleiht es, wenigstens zum Teil, und zwar seine Beständigkeit gegen Chemikalien, besonders gegen Säuren, die unsere gebräuchlichen Nutzmetalle gerade besonders angreifen. Seine Anwendbarkeit als Zusatzmetall ist einmal begrenzt durch die Zahl der Metalle, mit denen es legierbar ist (35), und von diesen fallen zum anderen noch diejenigen fort, die zur Durchführung des Legierungsprozesses eine Temperatur erfordern, bei denen zu starke Verdampfung des zweiten Metalles eintritt. Legierungen mit den Alkalimetallen, mit Calcium, Magnesium und Cadmium sind nicht bekannt, solche mit den Edelmetallen Gold, Platin sowie Titan, Cer, Vanadin, Chrom, Mangan, Kupfer ebenfalls nicht, während mit Eisen, Kobalt, Nickel und Molybdän weitgehende, mit Quecksilber, Thallium, Blei, Wismut, Zinn und Antimon wenigstens teilweise Legierbarkeit nachgewiesen ist.

Im folgenden soll nur eine kurze Übersicht über diejenigen Legierungen gegeben werden, die für die chemische Technik von Bedeutung sind, die also entweder chemische Beständigkeit allein oder in Verbindung mit großer Härte aufweisen.

b) Kupferlegierungen.

Mit Metallen wie Kupfer, mit dem sich Wolfram im metallographischen Sinne nicht legiert, lassen sich Mischungen herstellen, die die gute elektrische Leitfähigkeit des Kupfers zeigen, deren Härte aber durch das Wolfram bedingt ist (36). Die Weichheit des Kupfers macht sich z. B. störend bemerkbar bei der elektrischen Punktschweißung, bei der der Öffnungsfunke zwischen einer auf die Schweißstelle aufgesetzten Kupferspitze und den zu verschweißenden Enden zweier Metallstücke oder Drähte benutzt wird; bei häufigem Aufsetzen, wie es in der Reihenherstellung angewandt wird, wird die Spitze wegen der Weichheit des Kupfers beim Glühendwerden schnell abgedrückt, die Berührungsfläche wird dadurch größer und die Temperatur unzureichend niedrig. Verwendet man statt des Kupfers eine Mischung von Kupfer mit Wolfram, hergestellt durch Eintragen von Wolframpulver in geschmolzenes Kupfer, so bleibt die gute Leitfähigkeit des Kupfers zwar erhalten, gleichzeitig wird das Material, das unter dem Namen „Elkonit" bekannt ist, bedeutend fester, und die Spitze bleibt daher viel länger erhalten. Nachstehende Tabelle zeigt die Veränderung der Eigenschaften durch den Wolframzusatz:

Material	Brinellhärte	Druckfestigkeit in kg/mm²	Zerreißfestigkeit in kg/mm²
Weiches Kupfer . . .	30	—	22,0
Hartes Kupfer	82	42,5	35—45
Elkonit	225	146,2	39,4

Ebenso kann man die Verschiedenheit der Wärmeausdehnungskoeffizienten zur Herstellung von Kupferwolframdrähten mit jedem dazwischen liegenden Koeffizienten benutzen als Ersatz für Platineinschmelzdrähte in Glas (38).

c) Bleilegierungen.

Von geringer Bedeutung sind Legierungen des Wolframs mit dem weichsten Nutzmetall, dem Blei. Die Löslichkeit des Wolframs in Blei beträgt bis zu 30 Gewichtsprozenten bei 1300°, aber beim Erstarren seigern die beiden Bestandteile wahrscheinlich einzeln aus (37). Zum Legieren in festem Zustande muß man verschiedene Umwege einschlagen, z. B. soll man völlig homogene Legierungen durch einen Zusatz von fein verteiltem Eisen vor der Tiegelerhitzung erhalten können (39). Meist wird sich jedoch ein dritter Zusatz nicht umgehen lassen, mit dem sich beide Metalle leichter legieren, z. B. Antimon. So kann man (40) Wolfram mit ungefähr der gleichen Menge einer Blei-Antimonlegierung (Hartblei) zusammenschmelzen und die ausgeseigerte Mischung wieder in weitere Mengen Hartblei eintragen und zum Schluß wieder mit einer Antimon-Kupfer-Bleilegierung schmelzen, wodurch man harte und gleichzeitig sich gut glättende Legierungen erhält, die als sogenannte Lagermetalle Verwendung finden. Auch zur Herstellung von kleinkalibriger Geschoßmunition (41) finden diese und andere Legierungen Anwendung.

d) Nickellegierungen.

Weitaus wichtiger für die chemische Technik sind die Nickelwolframlegierungen, weil sie den Ausgangspunkt für eine Reihe besonders säurefester Legierungen bilden (42). Sie werden durch Zusammenschmelzen der Bestandteile erhalten, d. h. Wolfram wird in geschmolzenes Nickel eingetragen, oder durch gemeinsame Reduktion der Oxyde, des Nickelwolframats oder mittels Nickelsilicid. Beim Schmelzen der Metalle im elektrischen Tiegelofen mit Kohleelektroden muß man zur Verhinderung von Carbidbildung etwas Nickeloxyd und kurz vor dem Guß zur Desoxydation Magnesium zusetzen.

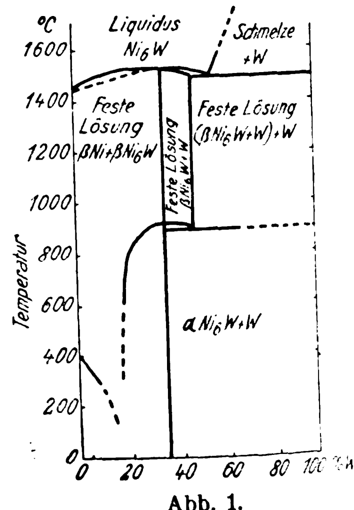


Abb. 1.

Die Gleichgewichtsverhältnisse sind aus dem nebenstehenden Schaubild ersichtlich, das auf Grund neuerer Untersuchungen (43) aufgestellt wurde. Bei 34% W liegt die Verbindung Ni_6W mit dem Schmelzpunkt 1491°, von der es jedoch nicht ganz sicher ist, ob sie nicht eher als Mischkristall aufzufassen ist (44). Bei weniger als 47% Wolfram erstarrt die Legierung zu festen Lösungen von Nickel in Ni_6W, bei mehr als 52% Wolfram ist dieses in der Schmelze suspendiert und scheidet sich beim Abkühlen zuerst aus. Magnetisch sind alle Legierungen mit mehr als 18% Nickel, aber nur in geschmolzenem Zustand, nicht, wenn nur die Pulver zusammengesintert werden (44). Die Beständigkeit des Nickels gegen Schwefelsäure (42) wird durch Wolframzumischung stark erhöht, nachstehende Tabelle zeigt den Gewichtsverlust in Milligramm pro Quadratzentimeter Oberfläche bei 12stündiger Einwirkung von 65% Schwefelsäure bei 95°.

% W . . .	0	5,4	10,2	4,1	15,0	18,5	23,5	27,7	32,0	47,8
Gewichtsverlust .	33,0	8,52	2,81	2,96	1,86	0,80	1,17	2,92	2,13	0,35

Bei 18% W ist ein ausgeprägtes Minimum der Angreifbarkeit vorhanden, die dort nur ein Vierzigstel von der des reinen Nickels beträgt. Von 25% an nimmt die Löslichkeit jedoch wieder zu, um bei etwa 50% W noch weiter abzusinken. Zu beachten ist, daß Legierungen mit 18,5 und 47,8% W, also an den beiden erwähnten Punkten, in Schwefelsäure kaum ihren Glanz verlieren, während sie sich allerdings schon in verdünnter Salpetersäure sowie in Seewasser mit einer Schicht blauen Oxyds überziehen.

e) Säurefeste Legierungen.

Technisch brauchbare Legierungen sind aus diesen binären erst durch Zusätze von einem oder mehreren weiteren Metallen herstellbar, und zwar durch Kupfer (45) oder Chrom, wobei man noch zur Verbilligung einen Teil des Nickels durch Eisen ersetzen kann. Kupfer erhöht die Beständigkeit gegen Schwefelsäure ganz erheblich, obgleich es vor dem Erstarren immer ausseigert. Brauchbar sind Nickellegierungen mit folgenden Wolfram- und Kupfergehalten (45):

% Cu	20	45	15
% W	2	5	10

aber auch die den reinen Mischkristallen entsprechenden Zusammensetzungen

% Cu . . .	48,70	36,25	42,26	39,28
% W . . .	2,11	23,22	25,12	9,57

ergeben gute Resultate. Auch in bezug auf Festigkeit und Formgebung durch Auswalzen zu Blechen genügen diese Legierungen.

Gegen heiße konzentrierte Schwefelsäure beständig ist ein Ferronickelkupfer (47) mit:

Fe	Ni	W	Cu
1,87	50,58	3,90	43,65%

und gegen Salpetersäure sogar eine Legierung der Zusammensetzung (48): 66,6% Ni, 18% Cr, 8,5% Cu, 3,3% W, 2% Al, 1% Mn und je 0,2% Ti, B und Si. Es würde zu weit führen, alle die vorgeschlagenen Legierungen von noch verwickelterer Zusammensetzung hier aufzuzählen, die auf dem Markt erschienen sind, zumal da ein kritischer Vergleich ihrer Angreifbarkeit von neutraler Seite bis jetzt noch nicht stattgefunden hat. Dies ist jedoch geschehen (49) bei einer Reihe von Eisennickelchromlegierungen mit Wolframzusatz, für die die Angreifbarkeit durch eine Reihe von Säuren vergleichsweise in untenstehender Tabelle wiedergegeben sei. Diese unter dem Sammelnamen „Contracid" bekannten Legierungen wurden sowohl im ungeglühten Zustande wie in geglühtem untersucht, und zwar bedeutend die Werte die Gewichtsabnahme in Milligramm pro Quadratdezimeter für verschiedene Zeiten, zum Vergleich sind die entsprechenden Zahlen für reines Eisen sowie 99,5% Nickel mit aufgeführt. Die Proben waren in den ersten Stufen heiß, dann kalt ausgewalzt und die eine Hälfte bei 1000° ausgeglüht. Die Oberflächen waren vor Beginn der Untersuchung blankgeschmirgelt, aber nicht poliert.

Contracid (49).

Zusammensetzung		B6W	B10W	BWMC	Fe	Ni mg/dm²
Fe		16	12	14	100	—
Ni		61	61	58 (+3Co+3Mo)	—	99,5
Cr		15	15	15	—	—
W		6	10	5	—	—
Mn		2	2	2	—	—
ungeglüht						
Einwirkung von:						
10% HNO_3	24 Std. kalt	60	16	8	—	—
	1 Std. heiß	10	20	0	40 000	3700
	24 Std. heiß	—	—	8	—	—
10% H_2SO_4	24 Std. kalt	30	8	8	1 100	40
	1 Std. heiß	20	20	12	21 700	40
	24 Std. heiß	—	120	180	—	80
10% HCl	24 Std. kalt	50	12	24	500	25
	1 Std. heiß	200	120	70	33 800	470
	24 Std. heiß	—	—	2700	—	—
10% H_3COOH	24 Std. kalt	2,5	2	0	140	—
	1 Std. heiß	2	2	0	790	12
10% CH_3PO_4	24 Std. kalt	20	16	0	270	4
	1 Std. heiß	28	20	0	5 770	36
geglüht						
10% HNO_3	24 Std. kalt	80	0	8	—	500
	1 Std. heiß	10	12	0	36 700	9070
	24 Std. heiß	—	—	8	—	—
10% H_2SO_4	24 Std. kalt	20	8	4	240	10
	1 Std. heiß	20	25	12	15 600	20
	24 Std. heiß	—	100	160	—	100
10% HCl	24 Std. kalt	30	4	28	120	40
	1 Std. heiß	180	120	64	21 000	1540
	24 Std. heiß	—	—	2200	—	—
10% CH_3COOH	24 Std. kalt	2,5	2	0	21	4
	1 Std. heiß	2	2	0	760	4
10% H_3PO_4	24 Std. kalt	20	18	0	140	4
	1 Std. heiß	30	20	0	12 300	44

Von diesen Legierungen zeichnet sich also besonders B W M C durch ihre gleichmäßige Beständigkeit gegen die verschiedenen Säuren aus, ein Verhalten, das sogar gegen Königswasser zum Teil zutrifft. In Tabelle 4 ist sie in dieser Beziehung mit Gold und Platin verglichen:

Tabelle 4.

	Gold	Platin	B W M C ungeglüht	B W M C geglüht
Konz. Königswasser				
1 Std. kalt . . .	5 400	4	15 600	14 000
10% Königswasser				
24 Std. kalt . . .	75	5	130	70
1 Std. heiß . . .	1 320	0	5 800	4 700

B W M C verhält sich also gegen 10% Königswasser nur etwa dreimal so schlecht wie Gold, während es mit Platin allerdings nicht konkurrieren kann. In mechanischer Beziehung bieten diese Legierungen keinerlei Schwierigkeiten, sie sind nach den üblichen Metallbearbeitungsverfahren bequem formbar. Ihre technologischen Eigenschaften sind in Abb. 2 dargestellt an der Legierung B 10 W nach einem vorhergegangenen Ausglühen bei 1000°. Ein Einfluß der Geschwindigkeit des Abkühlens ist nicht vorhanden, wie Untersuchungen der Kerbzähigkeit ergaben. Vor den rostfreien Stählen zeichnen sich diese Legierungen durch gute Lötbarkeit aus, sie lassen sich sowohl mit Messinglot wie mit Fein- und Silberlot löten. Sie können demnach zu allen möglichen Gebrauchsgegenständen der chemischen Technik, wie Tiegeln, Heizringen, Kesseln, Rohrleitungen, Kühlern, verarbeitet werden und besitzen auch eine hohe

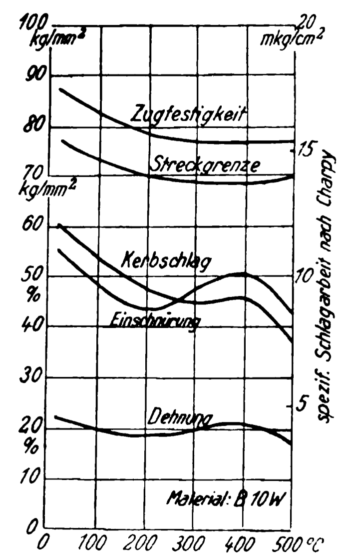


Abb. 2.

Erosionsfestigkeit, so daß sie als Zerstäuberdüsen nach mehrmonatigem Gebrauch keine Abnutzung erkennen lassen.

f) Wolframstahl.

Die Herstellung der Wolframstähle geschieht heute ausschließlich im Tiegel oder im Martinofen (50). Die Zugabe des Wolframs erfolgt in Form von Ferrowolfram oder von Wolframpulver; dieses nimmt man, wenn es darauf ankommt, keinen Kohlenstoff mehr in den Guß hineinzubringen. Eine der Hauptschwierigkeiten besteht darin, zu verhindern, daß das schwere Wolfram am Boden des Tiegels ausseigert; es neigt dazu, weil die Löslichkeit des Wolframs in Eisen nur gering ist. Man hat bei einem Stahl mit durchschnittlich 20% W Ausseigerungen am Boden mit über 50% W festgestellt. Um diese Entmischung zu verhindern, setzt man das Wolfram erst kurz vor dem Abstich zu und bringt es oben auf die Charge, um es zum Passieren der ganzen Schmelze zu zwingen. Am häufigsten bringt man zu diesem Zweck Oxyde hinein, um ein Aufschäumen und damit eine gute Mischung herbeizuführen. Um andererseits ein Nichtuntertauchen des Wolframs in das flüssige Eisen wegen der darauf schwimmenden Schlacke zu verhüten, verwendet man gepreßte Tabletten aus Wolframpulver (51) oder preßt (52) Wolframsäure oder -erz mit einem kleinen Überschuß an Kohle und Eisen zu so schweren Briketts, daß sie sofort durch die Schlacke hindurch das Stahlbad erreichen und erst dort reduziert werden, wodurch gleichzeitig einer Verschlackung des Wolframs vorgebeugt wird. Da meist kein zwingender Grund vorliegt, reines Wolfram zuzusetzen, verwendet man hauptsächlich Ferrowolfram, dessen Kohlenstoffgehalt berücksichtigt werden kann. Man versteht (53) unter Ferrowolfram prinzipiell alle Eisenwolframlegierungen mit 6—90% W, während in der Praxis nur hochprozentige Legierungen in Frage kommen. An Verbindungen ist mit Sicherheit nur eine einzige von der Formel Fe_2W, Eisenwolframid mit 62,16% W, nachgewiesen, die mit reinem Eisen Mischkristalle mit einem W-Gehalt von 0—9% bei Zimmertemperatur und 0—33% bei 1440° bildet. Die Herstellung erfolgt heute meist nach dem elektrothermischen Verfahren, d. h. durch Niederschmelzen im Lichtbogenofen, wobei unmittelbar von den Erzen ausgegangen wird. Bei der Stahlherstellung werden dann die abgewogenen Mengen Eisen zusammen mit den Zusätzen in die vorgewärmten Schmelztiegel eingebracht (54), die feststehenden Tiegel in den Schmelzöfen vollständig mit Kohle und Koks umpackt und ihr Inhalt im Verlauf von etwa vier Stunden zum Schmelzen gebracht; das flüssige Metall wird möglichst schnell in gußeiserne Formen gegossen, und die Barren werden nach erfolgter langsamer Abkühlung mit Schwefelsäure gebeizt. Beim Martinverfahren (55) werden die kippbaren Martinöfen zunächst mit einem niedrigwertigen Heizgase oxydierend geschmolzen, dann mit hochwertigem Gase in möglichst sauerstoffarmer Umgebung so hoch erhitzt, daß die gebildete stark basische Schlacke den Phosphor und das Silicium aufnimmt, die mit der Schlacke abgegossen werden können; das Wolfram und andere Zusätze werden wegen Mangels an Sauerstoff hierbei nicht verschlackt.

Die Zusammensetzung der Wolframstähle ist je nach dem Zweck, dem sie dienen sollen, sehr verschieden. Man unterscheidet zwei Hauptanwendungsgebiete für Wolframstahl, einmal für permanente Magnete, und zweitens für Werkzeugstahl als sogenannte Schnellarbeitsstähle. Der Wolframgehalt (8) schwankt zwischen 3 und 10%, steigt aber für manche Zwecke bis zu 24% an. Für den ersteren Zweck beträgt (56) der Wolframgehalt 5—6%, der Kohlenstoffgehalt etwa 0,6%; eine besondere Härtung ist erforderlich. Für die Verwendbarkeit maßgebend sind zwei magnetische Eigenschaften, Remanenz und Koerzitivkraft, und zwar das Produkt aus beiden (2); Wolframzusatz zu Eisen erniedrigt nun zwar die Remanenz des letzteren etwas, erhöht aber dafür die Koerzitivkraft erheblich. Diese Veränderung der magnetischen Eigenschaften wird der Bildung eines Wolframeisendoppelcarbids zugeschrieben, dem nach Untersuchungen von japanischer Seite (53) die Formel $4Fe_3C \cdot WC$ zukommt. Dieses erreicht bei einer Feldstärke von 10000 Gauß einen Sättigungswert von 60 C-G-S-Einheiten (57). Eine weitere Verbesserung in dieser Hinsicht erhält man (58) durch Ersatz eines Teils des Eisens durch 30—40% Kobalt und einige Prozent Chrom, doch macht der hohe Kobaltpreis die Anwendung dieser Legierungen unwirtschaftlich.

Das Eisenwolframcarbid spielt auch bei der zweiten Gruppe, den Schnelldrehstählen, eine maßgebende Rolle; gute Stähle müssen stets einen definierten Kohlenstoffgehalt haben. Bei der mechanischen Beanspruchung als Werkzeug tritt aber bei solchen Stählen häufig Brüchigkeit auf, besonders bei schnellem Vorschub auf der Drehbank. Man setzt zur Behebung dieser Schwierigkeit dem Stahl daher von vornherein eine erhebliche Menge Chrom zu, an dessen Stelle auch Vanadin treten kann (59). Der Wolframgehalt schwankt zwischen 10 und 25%, der an Chrom beträgt 2 bis 5% und der an Kohlenstoff 0,6 bis 0,8%. Die Zusammensetzung einiger Wolframstähle zeigt folgende Tabelle (Prozente):

	W	C	Cr	V
1	18,50	0,70	4,17	1,11
2	18,1	0,68	3,00	0,73
3	15,88	1,34	3,14	0,83

Die gute Wirkung des Chromzusatzes geht daraus hervor, daß sich die Schnittfestigkeit von Stahl 2 zu der eines chromfreien Wolframstahls wie 1,63 : 1 verhält, wobei die Schneidversuche an einem Chromnickelstahl von 100 kg pro Quadratmillimeter Festigkeit bei 0,95 mm Vorschub und 4 mm Spantiefe ausgeführt wurden. Zum Vergleich wurden diejenigen Schnittgeschwindigkeiten gewählt, bei denen die Schneidmesser gerade noch einwandfrei schnitten. Es ist schwer, ein rein physikalisches Maß für das technische der Schnittleistung zu finden, da die Brinellhärte allein nicht maßgebend ist, doch geben Fallhärteversuche mit dem Apparat nach Wüst-Bardonheuer wenigstens die gröberen Unterschiede richtig wieder. Zu beachten ist hierbei, daß die Versuche bei derjenigen Temperatur vorgenommen werden müssen, die die Stähle beim Gebrauch erreichen, und diese liegt bei etwa 500°. Es ist nun einer der Vorteile der Schnellarbeitsstähle, daß sie diese Temperatur vertragen, ohne ihre Leistungen zu vermindern, so daß der Arbeitsgeschwindigkeit durch die Wärmeentwicklung kaum Grenzen gesetzt sind (daher „Schnellarbeits"-stähle).

Die Gefügebestandteile und ihre Beeinflussung durch die Wärmebehandlung sind von verschiedenen Seiten untersucht worden. Nach der japanischen Schule (53) bestehen die Stähle nach dem Anlassen aus Eisen mit gelöstem Wolframid Fe_2W, freiem Wolframid und den freien Carbiden Cr_4C und WC. Diese Carbide sollen beim Erhitzen eine Umwandlung erleiden, die bei der Abkühlung nur langsam zurückgeht und so eine Härtung hervorruft. Die Bündigkeit des Nachweises von Cr_4C wird neuerdings von deutscher Seite (59) be-

zweifelt, nach der auf Grund sehr eingehender Untersuchungen über die Änderungen des elektrischen Widerstandes und der thermischen Ausdehnung das Chrom zur Hauptsache in der Grundmasse vorhanden ist und dadurch das Umwandlungsvermögen des Wolframstahls vergrößert; dieser bildet bei hohen Temperaturen eine größere Menge γ-Eisen, die das Carbid auch in größerer Menge aufzulösen vermag, wodurch eine wirkliche Abschreckhärte durch Übergang in fein verteiltes α-Eisen auftritt. Die Anlaßeffekte werden, wie aus den thermischen Anlaßkurven hervorgeht, erheblich unterdrückt, d. h. nach oben hin verschoben, eine Wirkung, die außer dem Chrom auch das Vanadin auszuüben vermag, womit die Ersatzmöglichkeit des Chroms durch Vanadin ihre Erklärung findet. Von amerikanischer Seite (60) wird die Härte der Einwirkung des Wolframs allein zugeschrieben. Danach treten die Veränderungen, die bei Kohlenstoffstahl die Erweichung des Martensits durch Kornwachstum des α-Eisens und des Carbids veranlassen, in Wolframstählen erst bei Rotglut auf, weil hier die feinen Wolframcarbidkörner infolge ihres hohen Dispersitätsgrades nicht kristallisieren können und wegen der Größe der Wolframatome nur langsam im Ferrit durch Diffusion zusammentreffen.

Man ersieht aus alledem, daß es vor allen Dingen auf richtige Härtung durch Abschrecken und Anlassen ankommt, will man die besonderen Eigenschaften möglichst gut hervortreten lassen: nach einer langsamen Vorerhitzung auf 900° erhöht man (2) schnell auf 1300° und schreckt in Öl oder im Salzbad ab; die richtige Anlaßtemperatur liegt bei 550—600°, nach dieser Behandlung tritt bis 650° keine Erweichung ein. Bemerkt sei, daß außer der Änderung der mechanischen und magnetischen Eigenschaften durch steigenden Wolframzusatz sowohl die thermische als auch die elektrische Leitfähigkeit vermindert werden, und zwar durch 20% W um etwa ein Drittel. Diese Veränderung ist neben der der mechanischen Eigenschaften aus nachstehender Tabelle für reinen Wolframstahl mit 0,6% C zu ersehen:

Prozent W	Wärmeleitfähigkeit	Elektrische Leitfähigkeit	Elastizität	Zähigkeit
0	0,1009	$5{,}15 \cdot 10^{4}$	$2{,}120 \cdot 10^{12}$	$8{,}28 \cdot 10^{11}$
0,5	0,0893	4,68	2,145	8,32
1	0,0860	4,67	2,167	8,38
2	0,0835	4,58	2,185	—
6	0,0850	4,58	2,200	8,55
15	0,0738	4,04	2,283	8,86
25	0,0552	3,05	2,380	9,28

Für Hochdruckapparaturen für chemisch-technische Zwecke (61) ist Wolframstahl seiner Natur nach ebenfalls geeignet, da mit seiner mechanischen Härte auch eine chemische Widerstandsfähigkeit einhergeht, die ebenfalls bei hohen Arbeitstemperaturen weitgehend bestehen bleibt. Für Temperaturen über 760° hat sich ein Stahl mit 16% W, 3,75% Cr und 0,65% C gut bewährt, wird Widerstand gegen schwefelhaltige Gase verlangt, so muß der Chromgehalt wesentlich erhöht werden.

5. Wolframcarbidlegierungen.

a) Stellite.

Die Notwendigkeit, die soeben beschriebenen Wolframstähle und die mit ihnen verwandten anderen Edelstähle wirtschaftlich zu bearbeiten, hat Hand in Hand mit der gleichzeitig mit ihrer Einführung einsetzenden allgemeinen äußersten Ausnutzung aller Werkstoffe und Maschinen dazu geführt, nach Werkzeugen zu suchen, mit denen man die soeben genannten auch wirtschaftlich bearbeiten kann und die dem Ideal eines solchen Werkzeuges, dem Diamant, möglichst nahekommen. Die bekannten Metalle und deren handelsübliche Legierungen scheiden für diesen Zweck ohne weiteres aus, und es ist dem technischen Gefühl der Amerikaner (62) zuerst gelungen, derartige hochleistungsfähige Werkstoffe herzustellen, die unter dem Namen Stellite bekanntgeworden sind. Ihren Ausgang nehmen sie von den Legierungen des Chroms mit Nickel und Kobalt, die als Schneidwerkzeuge beim Gebrauch bei Zimmertemperatur bereits gute Schnittleistungen aufweisen; diese Eigenschaft behalten sie aber nicht bei höheren Temperaturen, also bei großer Arbeitsleistung bei, sie wächst aber ständig durch steigende Hinzufügung an Wolfram. Dabei nimmt allerdings die Bearbeitbarkeit durch Hämmern, Schmieden oder Walzen stark ab und verschwindet bei 16% W bereits völlig, trotzdem geht man mit dem Wolframzusatz noch weiter, nämlich bis auf 20%, so daß die Herstellung nur durch Gießen im gebrauchsfertigen Profil möglich ist; ein etwaiges Nachbearbeiten kann nur im Schärfen mittels Schleifmitteln bestehen. Einige weitere in Stelliten angewandte Zusätze sind aus der hier angeführten durchschnittlichen Zusammensetzung zu ersehen: 45% Co, 25% Cr, 20% W, 5% Mo, 1—4% C, etwas Si. Aus der Anwesenheit des Kohlenstoffs kann man schließen, daß nicht die freien Metalle, sondern zum Teil wenigstens Carbide vorliegen, und da von den vorhandenen Metallen das Wolfram die größte Affinität zum Kohlenstoff hat, in Anbetracht der Molekulargewichte auch eine kleine prozentische Menge Kohlenstoff zur Carburierung des Wolframs ausreicht, so kann man die Stellite im wesentlichen als Legierungen von wenig Wolframcarbid mit viel anderen Metallen auffassen. Wolframcarbid ist als hart bekannt, seine Verwendbarkeit durch Zusatz anderer Metalle zu steigern, ist ein Weg, der in Deutschland (63) ungefähr gleichzeitig mit Amerika zur Herstellung ganz entsprechender Werkstoffe beschritten worden ist. Im weiteren Verlauf ist dann auch hier eine ganze Reihe solcher Legierungen hergestellt worden, deren gemeinsames Merkmal, abgesehen von der in sehr weiten Grenzen schwankenden Zusammensetzung lediglich die Herstellung auf gußtechnischem Wege ist. Die Zusätze bestehen im wesentlichen aus Chrom und den Metallen der Eisengruppe, doch ist auch reines Wolframcarbid (65) dazu verarbeitet worden. Beim Gießen werden die Bestandteile in Schmelzöfen (64), die oben und unten Elektroden aus künstlichem Graphit besitzen, elektrothermisch niedergeschmolzen und die Schmelze bei Temperaturen von 15—1600° in Graphittiegeln aufgenommen, die mit Alundum oder feuerfestem Ton ausgefüttert sind; aus diesen erfolgt der Guß in die einzelnen Formen, die wieder aus künstlichem Graphit bestehen. Bei Legierungen, die erst wesentlich höher schmelzen, und das ist bei den noch wolframreicheren der Fall, sind natürlich höhere Temperaturen erforderlich. Es genügt aber auch häufig, die hochschmelzenden Bestandteile in die Schmelze der niedriger schmelzenden einzutragen, z. B. Wolframcarbid in eine Schmelze von 1 Teil Chrom und 1—2 Teilen Kobalt (70).

Als Werkzeuge, die man aus diesen Legierungen herstellt, kommen Fräser, Abdrehstichel, Bohrer, Ziehringe u. a. in Frage; der hohe Preis zwingt dazu, dafür möglichst wenig Material zu verbrauchen, man schweißt (66) daher bei den Schneid- und Bohrwerkzeugen nur Plättchen aus dem hochwertigen Material auf Schäfte aus gewöhnlichem Werkzeugstahl auf oder kann die geschmolzene Legierung auf solche Schäfte auftropfen (66a) lassen, wodurch manchmal ebenfalls ein

guter Zusammenhalt gewährleistet werden soll. Dann muß die erforderliche Schärfe aber erst durch besondere Bearbeitung hergestellt werden, während bei den vorher fertiggegossenen Plättchen nur ein Nachschleifen nötig ist. Diese Bearbeitung kann nur mit sehr hochwertigen Schleifmitteln geschehen, aber auch bei diesen tritt hoher Verschleiß auf, der die Gestehungskosten ungünstig beeinflußt. Man hat daher vorgeschlagen (67), bei Wolframcarbid statt dessen eine Abtragung durch chemische Mittel oder besser durch Elektrolyse vorzunehmen; dabei müssen die Stellen, die unverändert bleiben sollen, durch einen Überzug aus Gummi oder Lack geschützt werden. Um ein Plättchen aus Wolframcarbid um einen bestimmten Betrag abzutragen, wird dieses z. B. auf eine Anode gelagert; eine Isolierflüssigkeit wie Tetrachloräthan oder Bromäthylen reicht bis zu der Höhe, bis zu der die Abätzung gehen soll, darüber steht die Elektrolysierflüssigkeit: Natronlauge, in die eine Kathode hineinragt. Die Abätzung geht bei Stromschluß so weit, bis das Überschreiten der Grenze Isolierflüssigkeit-Elektrolyt den Strom selbsttätig unterbricht.

Die Gußkörper sind naturhart, benötigen also im Gegensatz zu Wolframstählen keine besondere Härtung. Sie verlieren ihre Härte daher auch nicht bei Arbeitstemperaturen von 500° und darüber. Die Erweichungspunkte sind je nach der Zusammensetzung verschieden und liegen stets über 1000°. Voraussetzung für eine derartige Verwendbarkeit ist eine große chemische Widerstandsfähigkeit (68) gegen Oxydation, die auch vorhanden ist; außerdem verhalten sich Stellite ausgezeichnet gegenüber dem Angriff von Salpetersäure, Kalilauge, konzentrierter Essigsäure, Seewasser und Grubenwasser; das letztere ist besonders wichtig im Hinblick auf ihre Verwendung im Bergbau (69) als Bohrer für Schürfarbeiten, zum Vorbohren und zur Herstellung der Bohrlöcher, für die man bisher auf Diamantbohrer angewiesen war. Aber auch gegen Schwefel- und Flußsäure verhalten sich Stellite gut, während sie von Chlor, schwefliger Säure und feuchtem Schwefelwasserstoff etwas leichter angegriffen werden und gegen Salzsäure verhältnismäßig empfindlich sind, Ergebnisse, die an den deutschen Stelliten bestätigt werden konnten. Eine vielleicht auch hierhin gehörige, besonders widerstandsfähige Legierung für chemische Zwecke besteht (71) aus 65—68% W und enthält außerdem noch Chrom, Kupfer, Eisen, Vanadin und Kohlenstoff, sie wird ebenfalls durch Zusammenschmelzen der Bestandteile hergestellt. Diese Eigenschaften der Stellite machen sie geeignet zum Gebrauch für chemisch-technische sowie medizinische Zwecke; im letzteren Falle können sie durch Erhitzung gut keimfrei gemacht werden. Ihre Hauptbedeutung aber liegt in ihrer mechanischen Festigkeit, zu deren Beurteilung die nachfolgende Aufstellung diene, die verschiedene bekannt gewordene deutsche und amerikanische Erzeugnisse umfaßt und sie mit „Schnellstahl“ vergleicht:

Bezeichnung	Zusammensetzung %	Härte nach Moß	Erweichungspunkt Grad
Schnellstahl	73-85W, 12-20W, 3-6Cr (+ Co + V + Mo) 0,9C	5—6	1300
Amerikanische Stellite	40—50Co, 25—35Cr, 12—20W, 1—5Fe, 0,5—4C	6—7	1000—3000
Volomit (Lohmannit, Triamant)	70W, 10Ni, Co, Cr, Fe, C	9,8—9,9	2700
Thoran (72)	W, Th, Cr, Fe, C	9	3000
Caedit	45Co, 33Cr, 15W, 3C, 2Fe	—	—
Akrit	38Co, 30Cr, 16W, 10Ni, 4Mo, 2—5C	—	—

Außerdem sind noch bekannt Wallramit, Miramant, Tizit (73), Celsit (Härte 7), Hartmetall Walter, Arboga und Percit. Zur Beurteilung reicht aber die Angabe (69) der Härtezahl oder eines anderen mechanischen Maßes niemals aus, weil noch mehrere andere Eigenschaften die technische Brauchbarkeit bedingen, z. B. die Zähigkeit. Man wird daher stets auf die Erprobung im praktischen Betriebe angewiesen sein, also z. B. an einer Versuchsdrehbank auf Schneidfähigkeit; diese ist für Akrit (74) in großem Maßstabe durchgeführt worden. Die Überlegenheit ersieht man am besten aus nachstehender Übersicht über die Spanmenge, die von einer Schneide aus verschiedenen Werkstoffen bei gleichem Bearbeitungsmaterial abfallen:

Kohlenstoffstahl .	2,1 kg	Spangewicht in	66 Min.	Dauerleistung
Schnellstahl . .	6 „	„	„ 66 „	„
Hartmetall . . .	118 „	„	„ 468 „	„

Das letztere ist also dem gewöhnlichen Schnellstahl dreimal überlegen, es kommen aber auch Mehrleistungen bis zum Sechsfachen und darüber vor, je nach der Art des bearbeiteten Materials.

Die metallographische Untersuchung von Akrit hat ergeben, daß sein Gefüge (63 u. 68) in Übereinstimmung mit dem eingangs Gesagten aus einer sehr feinen, eutektikumartigen Grundmasse mit eingelagerten Carbidnadeln besteht, die härter als die Grundmasse sind. Die Ausbildung des Gefüges in mehr oder weniger feiner Form ist lediglich eine Frage der Abkühlungsgeschwindigkeit, durch schnelles Abkühlen wird ein feinnadligeres und gleichzeitig zäheres Material erhalten, das dadurch aber an Schneidfähigkeit nichts einbüßt. Die schnelle Abkühlung kann in manchen Fällen durch möglichst kleinen Formquerschnitt erreicht werden. Die hierdurch noch gesteigerte Zähigkeit ist beim Akrit gegenüber den anderen angeführten Legierungen durch den Ersatz von 10% Kobalt durch Nickel bedingt, trotzdem beträgt die Zähigkeit (69) gegossener Hartmetalle nur 120 kg/qmm gegenüber 200 kg/qmm bei gehärtetem Schnellstahl. Diese geringe Zähigkeit bei Zimmertemperatur ist allerdings bei Arbeitstemperaturen von 500° etwas größer, so daß man mit einigem Recht sagen kann, daß die Leistungsfähigkeit erst bei diesen Temperaturen voll ausgenützt wird.

b) Sinterkörper.

Es ist aus der keramischen Technik bekannt, daß durch Anwendung von Temperaturen, die unter dem Schmelzpunkt liegen, aus Pulver zusammengepreßten Fremdkörpern ein weitgehender Zusammenhalt verliehen werden kann.

Reines Wolframcarbid (75) ist ursprünglich durch derartige Sinterung hergestellt worden, doch ist man bald wohl aus apparativen Gründen zum Schmelzen übergegangen. Durch Zusatz von niedriger schmelzenden Hilfsmetallen ist es gelungen (76), Pulver von Wolframcarbid durch Pressen und Sintern bei einer 1000° unter der für reines Carbid nötigen Temperatur so weit zu verfestigen, daß es in seiner Härte den oben erwähnten Hartlegierungen mindestens gleichkommt, dabei besitzt es aber gleichzeitig eine recht beträchtliche Zähigkeit.

Das Hartmetall „Widia“ (= wie Diamant) besteht aus solchem Wolframcarbid mit einem Zusatz von Kobalt (77). Bezüglich der Formgebung der daraus hergestellten Sinterkörper für die Werkzeugschäfte gilt, daß die fertige Form bereits dem Preßkörper gegeben werden muß (78), eine nachträgliche Bearbeitung ist nur mit Spezialschleifscheiben aus Carborund möglich. Die

Plättchen werden auf die Schäfte mit Messinglot oder Kupfer aufgelötet. Infolge ihrer Zähigkeit sind die mit „Widia" ausgerüsteten Werkzeuge besonders geeignet bei Arbeiten mit stoßender Beanspruchung, wie sie an Stücken mit sandiger oder mit Schlacke behafteter Außenhaut, z. B. an Grauguß, vorkommt, aber auch bei Hartgußstücken mit tiefen Nuten parallel zur Achse kann man, trotzdem die Schneide bei jedesmaligem Passieren der Rillen einen heftigen Stoß erleidet, eine sehr hohe Schnittgeschwindigkeit durchhalten, ohne daß die Lebensdauer geringer ist als die eines gewöhnlichen Schnelldrehstahls bei der Bearbeitung einer Graugußwalze ohne Nuten mit normaler Schnittgeschwindigkeit. Diese zum Teil außerordentliche Erhöhung der Schnittgeschwindigkeit ist es, die die Mehrleistung hervorbringt, der Spanquerschnitt bleibt dagegen der gleiche wie bei einem Schnelldrehstahl. Die folgende Aufstellung (nach Angaben des Herstellers [78]) zeigt die gegenüber letzterem an verschiedenen Materialien zu erzielenden Mehrleistungen:

Material:	Gußeisen Brinellhärte 400	200	160	Messing	Rotguß	Si-Fe-Guß 15%	Hartstahl 12% Mn	Nichtrostende Stähle
% Mehrleistung	200	250	300	400	400	900	1400	150

	Stahlguß Festigkeit kg/mm² 140	100	35	Hartguß 65—80 shore
% Mehrleistung:	150	150	200	400

Aber auch bei anderen Materialien, deren Bearbeitung für die chemische Technik sowie die Elektrotechnik von großer Bedeutung ist, sind hohe Leistungen erzielbar, z. B. an Porzellan, Glas, Marmor, Edelbein, Hartgummi, Schiefer, Papier und Preßspan. Für einige dieser Werkstoffe ist dadurch überhaupt erst die Möglichkeit einer rationellen Bearbeitung geschaffen worden, z. B. sind Glas und Porzellan in Stücken herstellbar, die derart bearbeitet bisher nicht bekannt waren.

6. Anwendung von Wolframsäure und Wolframaten.

Wolframsäure und Wolframate sowie Wolframbronze sind in ihrer Bedeutung als Anstrichfarben wegen des hohen Preises der ersteren und der geringen Deckkraft der letzteren völlig in den Hintergrund getreten. Als Zusatz für Farblacke wird die Wolframsäure wie auch das Natriumwolframat jedoch auch heute verwandt (79), zu ihrer Herstellung werden basische Teerfarbstoffe mit einem löslichen Phosphat und einer der genannten Wolframverbindungen gemischt und die Lösung bis zur Fällung des Lackes angesäuert.

Calcium- oder Cadmiumwolframat wird als Fluorescenzmaterial bei Leuchtschirmen für Röntgenaufnahmen gebraucht; es fluoresciert blau und ist wirksamer als das teurere Barium-Platin-Cyanür. Um das Nachleuchten solcher Schirme zu vermeiden, hat man verschiedene Zusätze dem Wolframat beigegeben, und zwar zunächst ein Ammon- oder Natriumvanadinat oder auch -molybdat (80). Besser sind jedoch kleine Mengen von Verbindungen mit oxydierbarem Schwefel, z. B. Natriumdisulfid, Natriumthiosulfat, Natriumtetrathionat. Diese werden in Mengen von ½ bis 2% des fertigen Wolframates bei dessen Herstellung durch Verschmelzen von Chlorcalcium oder Chlorcadmium mit Natriumwolframat der Schmelze zugefügt.

Natriumwolframat wird nach wie vor als Flammenschutzmittel zur Imprägnierung von Geweben verwandt, z. B. für Wettertücher in Gruben. Zum Fixieren auf Baumwollgewebe wird es in einem Gemisch mit gewöhnlicher Seife, Natriumsilicat sowie kleinen Mengen Oleinsäure und Glycerin verwandt; die Mischung wird mit Pottasche verseift.

Nachtrag bei der Korrektur.

Über die katalytische Wirkung des Wolframs bei der Ammoniaksynthese ist kürzlich eine Untersuchung bekanntgeworden, in der wahrscheinlich gemacht wird, daß besonders aktive Wolframatome auf der Oberfläche der Wolframkristalle des Katalysators vorhanden sind, die zunächst mit den Stickstoffmolekülen unter Bildung von WN_2 unmittelbar zusammentreten, wie dies auch für gasförmige Wolframatome seit längerer Zeit erwiesen ist (83). Wolfram unterscheidet sich darin z. B. von Eisen, bei dem diese Reaktion im dampfförmigen Zustande nicht eintritt.

Zu erwähnen ist ferner, daß sich Wolframsäure vorzüglich zur Herstellung von anorganischen plastischen Massen eignet, die sehr beständig und gut gießbar sind und rissefreie, leicht ansaugende und abzulösende Formlinge liefern (84); im Gegensatz zu Oxyden anderer Schwermetalle, deren Formbarkeit erst durch Salzsäure erreicht wird, ist die Wolframsäure schon mit Wasser allein gut formbar.

Auch kann Wolframsäure-Gel zum Reinigen von Wasser von gelöster Kieselsäure benutzt werden (85). Man schlägt dazu das Gel auf einem hochporösen Körper, wie aktiver Kohle, Bimsstein, calciniertem Ton, Holzmehl u. dgl., nieder. [A. 223.]

Literatur:

1) Die Weltlage für Wolfram, Metallwirtschaft 6, 293 [1927].
2) Smithells, Tungsten, London 1926.
3) Alterthum, Wolfram, Braunschweig 1925.
4) Vogel, Engin. Mining. Journ. 99, 287 [1915]. Wood, Min. Sc. 59, 385 [1909].
5) Sington, Engin. Mining Journ. 109, 879 [1920].
6) Jones, Chem. metallurg. Engin. 22, 9 [1920].
7) D. R. P. 221 062.
8) Mennicke, Metallurgie des Wolframs, Berlin 1911.
9) D. R. P. 363 133.
10) D. R. P. 276 059.
11) Coolidge, Trans. Amer. Inst. El. Eng. 29, 961 [1910].
12) Zettnow, Pogg. Ann. 136, 16 u. 24 [1867].
13) Hallopeau, Compt. rend. Acad. Sciences 127, 621 u. 755 [1898].
14) Stavenhagen, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 3064 [1899].
15) Neumann u. Richter, Ztschr. Elektrochem. 30, 474 [1924].
16) Franz. Pat. 339 234.
17) Weiss u. Martin, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 65, 279 [1910].
18) Amer. Pat. 973 336.
19) D. R. P. 432 517.
20) van Liempt, Ztschr. Elektrochem. 31, 249 [1925].
21) D. R. P. 432 518.
22) Pirani u. Alterthum, Ztschr. Elektrochem. 29, 5 [1923]. Henning u. Heuse, Ztschr. Physik 16, 63 [1923].
23) D. R. P. 416 852.
24) Grube u. Schneider, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 17 [1927].
25) Fehse, Elektrische Öfen mit Heizkörpern aus Wolfram, Braunschweig 1928.
26) Härden, Chem. metallurg. Engin. 33, 543 [1926].
27) Engl. Pat. 594 384.
28) Fink, Ztschr. angew. Chem. 25, 2462 [1912].
29) D. R. P. 248 082.
30) Muthmann u. Fraunberger, Sitzungsber. Bayr. Akad. Wiss. 201, 1904.
31) Langmuir, Gen. Electr. Rev. 29, 153 [1926]. Weimann u. Langmuir, ebenda 29, 160 [1926].

32) Jeffries, Chem. metallurg. Engin. 106, 239, 269 u. 300 [1918].
32a) Engl. Pat. 237 898, 237 901 u. a.
33) D. R. P. 259 996, 254 934; Engl. Pat. 1161, 1912.
34) Sabatier, Chem.-Ztg. 50, 802 [1926].
35) Guertler, Ztschr. techn. Physik 1, 176 [1920].
36) Metallbörse 16, 1256 [1926].
37) Inouye, Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. 4. 43 [1919].
38) Engl. Pat. 193 329.
39) D. R. P. 299 052.
40) D. R. P. 436 876.
41) Polster, Techn. Rundschau 38, 287 [1915].
42) Irmann, Metall u. Erz 12, 358 [1915].
43) Vogel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 116, 231 [1921].
44) Becker u. Ebert, Ztschr. Physik 16, 165 [1923].
45) Irmann, Metall u. Erz 14, 21 [1917].
46) Rumschöttel, Metall u. Erz 12, 45 [1915].
47) Escard, Ind. chimique 6, 323 [1919].
48) Parr, Chem.-Ztg. 36, 1214 [1912].
49) Rohn, Ztschr. Metallkunde 18, 387 [1926].
50) Rev.Métallurgie 20, 28 [1923]; Metallbörse 13, 2086 [1923].
51) Engl. Pat. 155 739.
52) D. R. P. 248 698.
53) Honda u. Matsushita sowie Honda u. Murakami, Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 6, 53 [1917]; 7, 235 [1918]; 8, 89 [1919].
54) Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 23, 1043 [1919].
55) Schneider, Stahl u. Eisen 40, 501 [1920].
56) Evershed, Journ. Inst. Electr. Eng. 63, 822 [1925].
57) Saito, Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 6, 285 [1918].
58) Honda u. Saito, Physical Rev. 16, 495 [1920].
59) Maurer u. Schilling, Stahl u. Eisen 45, 1152 [1925].
60) Bain u. Jeffries, Iron Age 1923, 805.
61) French, Chem. metallurg. Engin. 33, 591 [1926].
62) Amer. Pat. 1 057 473 u. 1 057 828.
63) Schulz, Ztschr. Metallkunde 16, 337 [1924].
64) Losee, Ref. Metallbörse 15, 2863 [1925].
65) D. R. P. 286 184 u. 295 726.
66) Drescher, Ztschr. Metallkunde 16, 382 [1924].
66a) Machinery 32, 687 [1926]; Ref. Ztschr. Metallkunde 19, 76 [1927].
67) Pirani u. Schröter, Ztschr. Metallkunde 16, 132 [1924].
68) Schulz, Jenge u. Bauerfeld, ebenda 18, 155 [1926].
69) Merz u. Schulz, Glückauf 62, 1684 [1926].
70) D. R. P. 427 074.
71) Amer. Pat. 1 569 996.
72) Franz. Pat. 609 734.
73) D. R. P. 310 041 u. 401 600.
74) Drescher, Siemensjahrbuch 1927, S. 433.
75) D. R. P. 289 066, 292 583 u. 295 656.
76) D. R. P. 420 689 u. 434 527.
77) Skaupy, Ztschr. Elektrochem. 33, 487 [1927].
78) Vgl. Weißenberg, Metallwirtschaft 7, 1031 [1928].
79) Gordon u. Spring, Ind. Engin. Chem. 16, 544 [1924].
80) Amer. Pat. 1 602 593/4.
81) Amer. Pat. 1 648 150.
82) Frankenburger, Ztschr. angew. Chem. 42, 29 [1929].
83) Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 1915, 1139.
84) Ruff u. Riebeth, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173, 373 [1928].
85) Engl. Pat. 295 317.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Beitrag zur quantitativen Sulfatbestimmung in Fluoriden, insbesondere in Kryolithen.

Von Dr. H. Ginsberg, Lautawerk, z. T. in Gemeinschaft mit stud. chem. G. Holder.

(Eingeg. 11. Januar 1929.)

Die Fluoridsalze verbrauchenden Industrien haben ein besonderes Interesse an einer schnellen und genauen Bestimmung des Schwefelgehaltes dieser Verbindungen. Für die Emailleindustrie spielt im Hinblick auf die Herstellung von Glasuren schon ein geringer Sulfatgehalt im Kryolith eine ausschlaggebende Rolle. Auch für die Aluminiumindustrie ist die Schwefelbestimmung in künstlichen, als Schmelzmittel wichtigen Kryolithen von Bedeutung. Nun aber ist die quantitative Sulfatbestimmung nach den üblichen Methoden ohne weiteres nicht durchführbar. In der Literatur befinden sich einige Angaben zur Bestimmung von Sulfaten neben Fluoriden. Sie berücksichtigen aber zu wenig die hier speziell interessierenden Verhältnisse. So fehlt vielfach der rechte Vergleichsmaßstab für die anzuwendende Methode. Daher erschien es uns zweckmäßig, die am aussichtsreichsten erscheinenden Vorschläge zur quantitativen Trennung von Sulfaten und Fluoriden kritisch zu prüfen.

Wenn man versucht, Flußsäure und Schwefelsäure nach den bekannten Methoden als Calciumfluorid bzw. Bariumsulfat zu fällen, so bestehen die Schwierigkeiten einer quantitativen Trennung der beiden Säuren einerseits in der Schwerlöslichkeit des Calciumsulfats, andererseits in der des Bariumfluorids. Bei Gegenwart von Aluminiumfluoriden kommt als weitere Komplikation hinzu, daß sich Aluminium unter diesen Verhältnissen nur schwer abscheiden läßt. Man muß in der Kälte teils als Fluorid fällen, das immer leicht durchs Filter geht, und außerdem bleiben auch stets geringe Mengen Aluminiumfluorid in Lösung. Der Bariumsulfatniederschlag wird so mehr oder weniger tonerdehaltig und die Bestimmung unsicher.

So interessiert uns hier zweierlei:

1. allgemein: Wie lassen sich die Sulfate neben viel Fluoriden bestimmen?

2. insonderheit: Wie bestimmt man am schnellsten und genauesten den Sulfatgehalt von in Aluminiumfluorid enthaltenden Salzen bzw. Salzschmelzen.

I. Es liegt nahe, zunächst zu versuchen, den Sulfatgehalt des Kryoliths im Sodaauszug zu bestimmen. Diese Methode findet auch tatsächlich in verschiedenen Laboratorien Anwendung. Wir haben daher sie zuerst nachgeprüft. Dabei stießen wir schon auf die Schwierigkeit, Tonerdehydrat in Gegenwart von Flußsäure quantitativ abzuscheiden, und mußten infolgedessen den Arbeitsgang entsprechend erweitern.

3 g Kryolith werden mit 200 ccm 10%iger Sodalösung eine halbe Stunde gekocht, filtriert, angesäuert, dazu wird 1 g staubförmige, schwefelfreie Kieselsäure (Merck) gefügt, dreimal mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure eingedampft, Gesamtkieselsäure abfiltriert, mit Ammoniak gefällt, der NH_3-Niederschlag noch einmal umgefällt, das Filtrat schließlich vorschriftsmäßig verdünnt und das Sulfat mit Bariumchlorid wie üblich gefällt.

Man sieht, daß die an sich einfache Methode schon recht langwierig geworden ist.

Wir fanden nach dieser Vorschrift folgende Werte:

Tabelle 1.
Künstliche Kryolithe verschiedener Herkunft.

a)			b)		
g $BaSO_4$	g SO_3	% SO_3	g $BaSO_4$	g SO_3	% SO_3
0,1402	0,0480	1,60	0,1843	0,0633	2,11
0,1468	0,0504	1,68	0,1845	0,0633	2,11
0,1399	0,0480	1,60			

Von der Reinheit des Sulfates haben wir uns jedesmal sorgfältig überzeugt. Dieselben Proben wurden dann noch einmal wie oben, aber nur mit 100 ccm Sodalösung behandelt:

a)		b)	
0,0501 g SO_3	1,67% SO_3	0,0618 g SO_3	2,06% SO_3

Tatsächlich hatten die Kryolithe

a) 2,05% SO_3 b) 2,45% SO_3

Diese Vergleichswerte wurden mit der unter V beschriebenen, ganz sicheren Methode erhalten. Sie zeigen, daß der Sodaauszug viel zu niedrige Werte finden läßt und für eine genauere Bestimmung nicht in Frage kommt.

II. R. Ehrenfeld[1]) schlägt vor, Fluß- und Schwefelsäure in Form ihrer Barytsalze abzuscheiden und das Fluorid durch Behandeln mit einer bestimmten Menge saurer Calciumbichromatlösung in lösliches Chromat zu überführen. Das Bariumsulfat bleibt hierbei unverändert zurück und kann als solches ausgewogen werden. In dem Filtrat fällt man Bariumchromat und titriert die restliche Chromatlösung zurück. Bedingung für diese Arbeitsweise ist, daß das dabei entstehende Calciumfluorid in Lösung gehalten wird. Das setzt wiederum die Kenntnis der ungefähren Fluoridmenge voraus. Da uns hier in erster Linie die Sulfatbestimmung neben sehr viel Fluorid interessiert, kommt diese Variation der Methode für uns nicht in Frage. Eine andere Möglichkeit sieht Ehrenfeld nun darin, daß man Flußsäure und Schwefelsäure in Form ihrer Bariumsalze gemeinsam abscheidet, diese zur Wägung bringt und dann erst wie oben das Fluorid titrimetrisch ermittelt.

Bei der Anwendung dieser Methode beachteten wir alle Einzelheiten, die Ehrenfeld in seiner Arbeit angibt. Wir verwandten auch eine $^n/_5$-Calciumbichromatlösung, deren Titer vor jeder Versuchsreihe neu ermittelt wurde. Mit reinem Bariumfluorid erhielten wir folgende Resultate:

Tabelle 2.

Einwaage:	Gefunden:
0,2500 g reinstes BaF_2	0,2680 g BaF_2
0,2500 g reinstes BaF_2	0,2688 g BaF_2
0,2500 g reinstes BaF_2	0,2680 g BaF_2

Übereinstimmend mit Ehrenfeld fielen unsere Werte zu hoch aus[2]). Es wird Chromat eingeschlossen. Das geht auch aus den nachfolgenden Daten hervor, die besonders deutlich zeigen — nicht zum Vorteil der Methode! —, wie sehr ein Gelingen der Bestimmung von der angewandten Bichromatmenge abhängt.

Tabelle 3.
$CaCr_2O_7$-Lösung.

Einwaage:	Vorgelegt:	Gefunden:
0,2500 g BaF_2	25 ccm	0,2650 g BaF_2
0,2552 g BaF_2	35 ccm	0,2826 g BaF_2
0,2718 g BaF_2	40 ccm	0,3888 g BaF_2
0,2815 g BaF_2	40 ccm	0,3756 g BaF_2

Anschließend untersuchten wir eine Lösung, die 3,360 g reines Natriumfluorid und 5,712 g reines Natriumsulfat im Liter enthielt, 25 ccm davon entsprachen 0,084 g NaF und 0,1428 g Natriumsulfat.

Tabelle 4.
Angewandt 25 ccm obiger Lösung.

Ausgewogen	0,2318 g $BaSO_4$	entspricht	0,1410 g Na_2SO_4
„	0,2335 g $BaSO_4$	„	0,1421 g Na_2SO_4
„	0,2320 g $BaSO_4$	„	0,1412 g Na_2SO_4

[1]) Chem.-Ztg. **29**, 440 [1905].

[2]) Ehrenfeld findet zwar bessere Werte als wir oben angeben. Wir verzichteten aber auf weitere Bestimmungen, da uns eine quantitative BaF_2-Abscheidung, wie weiter unten ausgeführt, auf diesem Wege nicht gelang.

Es gelang uns in keinem Fall, das Bariumfluorid quantitativ zu fällen. Deshalb legten wir nur Wert auf die Sulfatbestimmung nach dieser Methode. Ehrenfeld hat bei seinen Versuchen ein festes Salzgemenge zur Einwaage gebracht. Er erwähnt am Anfang seiner Arbeit, daß sich nach Rose[3]) das Fluorid unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln in Form des Bariumsalzes quantitativ abscheiden lasse. Selbst hat er dies scheinbar nicht nachgeprüft. Immerhin zeigen die obigen Resultate, daß man auf diesem Wege wenigstens zu einer befriedigenden Sulfatbestimmung in Gegenwart von Flußsäure gelangen kann.

Die Anwendung dieser Methode auf Aluminiumfluoride enthaltende Salze wird besonders dadurch erschwert, daß das Tonerdehydrat, wie schon erwähnt, in Gegenwart von Fluor nicht quantitativ fällt. Infolgedessen ließ sich im Barium-Fluorid-Sulfat-Niederschlag stets noch Tonerde nachweisen. Daß trotz vorhergehender mehrfacher Tonerdefällung immer noch etwas Aluminiumfluorid in Lösung war, wurde auch leicht daran erkannt, daß sich im Filtrat nach längerem Stehen ein feiner, weißer Schleier bildete, der sich als Aluminiumfluorid identifizieren ließ.

Tabelle 5.
Einwaage je 2 g künstl. Kryolithe (Aufschluß mit schwefelfreiem Natriumcarbonat):

Gefunden:

	a)	
0,0394 g SO_3	1,97%	statt 2,05%
0,0424 g SO_3	2,12%	statt 2,05%
	b)	
0,0466 g SO_3	2,33%	statt 2,45%
0,0502 g SO_3	2,57%	statt 2,45%

Diese Werte erscheinen noch verhältnismäßig günstig. Die Arbeitsweise ist aber schon recht umständlich, und die Methode erleidet hier durch das oben geschilderte Verhalten des Aluminiumfluorids an ihrem praktischen Wert starke Einbuße.

III. Wir untersuchten ferner, wie weit sich die Benzidinsulfatmethode nach Raschig[4, 5]) unter diesen Verhältnissen verwenden läßt. Die allgemeine Prüfung der Methode an reinen Natriumsulfatlösungen bestätigte die Angaben, die Raschig in seiner Arbeit niedergelegt hat. Die Sulfatbestimmung in der oben schon angeführten Natriumfluorid-Natriumsulfat-Lösung ergab recht brauchbare Resultate. Wie unsere nachfolgenden Daten zeigen, werden zwar die Werte leicht etwas zu hoch gefunden. Beim Auswaschen des Niederschlages sind wir sehr vorsichtig vorgegangen und haben alle Erfahrungen, die Raschig gesammelt und sehr ausführlich im zweiten Teil der oben erwähnten Arbeit niedergelegt hat, sorgfältigst beobachtet. Die Methode setzt eine ziemliche Übung voraus. Diese sich anzueignen, wird aber immerhin in vielen Fällen lohnend sein.

Tabelle 6.
a) Natriumfluorid-Natriumsulfat-Lösung zu erwarten in 25 ccm: 0,1428 g Na_2SO_4.

Gefunden:

nach 5:	Mit Benzidin:
0,2333 g $BaSO_4$: 0,1420 g Na_2SO_4	20,71 ccm $^n/_{10}$-NaOH : 0,1469 g Na_2SO_4
0,2349 „ „ : 0,1429 „ „	21,00 „ „ : 0,1491 „ „
0,2343 „ „ : 0,1426 „ „	20,66 „ „ : 0,1466 „ „
	20,46 „ „ : 0,1452 „ „

[3]) Handbuch analyt. Chemie, II. Bd., 6. Aufl., S. 569. Diese Literaturstelle war uns nicht zugänglich.

[4]) Ztschr. angew. Chem. **16**, 617 [1903]; **16**, 818 [1903]. Treadwell, Lehrbuch d. analyt. Chem. II. Bd., S. 619 [1907].

[5]) Vgl. auch die Arbeit von L. W. Haase, Ztschr. angew. Chem. **40**, 595 [1927], nebst Literaturangaben und Entgegnung von F. Raschig, daselbst S. 864.

b) Reine Natriumsulfat-Lösung mit 0,5645 g Na_2SO_4 in 100 ccm.

mit Bariumchlorid	mit Benzidin
0,5652 g Na_2SO_4	0,5645 g Na_2SO_4
0,5648 g Na_2SO_4	0,5660 g Na_2SO_4
	0,5650 g Na_2SO_4

Die Anwendung auf Kryolithe scheitert in der Hauptsache wieder am Aluminiumfluorid, das in geringen Mengen stets mit dem Benzidinsulfat ausfällt und mittitriert wird. Auch lassen sich die Konzentrationsverhältnisse schwerlich so einhalten, wie es eine exakte Abscheidung des Benzidinsulfates erfordert. Im letzten Fall bleibt Benzidinsulfat zum Teil gelöst. Die Methode kommt hiernach für die Sulfatbestimmung in Gegenwart von viel Aluminiumfluorid nicht in Frage.

IV. In der Chemiker-Zeitung[6]), Jahrgang 1909, beschäftigt sich R. Ehrenfeld nochmals mit der Scheidung von Sulfaten und Fluoriden und schlägt jetzt vor, das Sulfat durch Zinkstaub in Sulfid zu überführen, den Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff auszutreiben und jodometrisch zu bestimmen. Auch diese Methode haben wir eingehend auf ihre Verwendbarkeit bei der Bestimmung von Sulfaten neben Fluoriden geprüft. Sie hat sich im großen und ganzen sehr gut bewährt und kann außerdem noch als Schnellmethode bezeichnet werden. Da wir einige kleine Abänderungen im Arbeitsgang als notwendig gefunden haben, lassen wir hierunter kurz die Beschreibung folgen:

1 g Fluorid wird mit 10 g Zinkstaub in einem glasierten Porzellantiegel gut gemischt und etwa ½ Stunde im Wasserstoffstrom erhitzt, so daß der Boden des Tiegels in schwaches Glühen gerät. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten, bringt Tiegel samt Inhalt in einen Corleiskolben, fügt eine Messerspitze Aluminiumhydrat und kolloidale Kieselsäure hinzu, zersetzt mit Salzsäure 1 : 1 und fängt den entweichenden Schwefelwasserstoff in 25%iger essigsaurer Cadmiumacetatlösung auf. Titration mit Jodlösung. (Es ist ein Blindversuch mit der gleichen Menge Zinkstaub und 1 g natürlichem SO_3-freien Kryolith anzusetzen.)

Hierzu ist zu bemerken, daß wir keinen Rosetiegel nehmen, wie Ehrenfeld vorschreibt, sondern einen glasierten Porzellantiegel. Unser Gas enthält ziemlich viel Schwefel, so daß der poröse Rosetiegel vor Schwefelaufnahme nicht genügend schützt. Die Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe genügte nicht zur vollständigen Reduktion, und wir mußten daher mit Gas heizen. Durch Blindversuche haben wir festgestellt, daß selbst nach zweistündigem Erhitzen auf dem Gasbrenner keine Schwefelaufnahme stattfindet. Eine Sublimation von Zinkoxyd oder Zinksulfid verhinderten wir durch eine 1 cm starke, auf Schwelfreiheit geprüfte Sodaschicht, die auf das Reaktionsgemenge aufgestampft wurde.

Tabelle 7.

1. Blindproben mit 10 g Zinkstaub verschiedener Lieferungen (Schuchardt):

a)	b)
10,6 mg SO_3	0,6 mg SO_3
10,7 mg SO_3	0,6 mg SO_3
10,5 mg SO_3	0,5 mg SO_3

2. Künstl. Kryolithe (Einwaage 1 g) (20 ccm Jodlösung vorgelegt).

	zurücktitriert: ccm Thiosulfatlösung		
a)	* 7,65	19,5 mg SO_3	1,95% SO_3
	* 7,70	19,4 mg SO_3	1,94% SO_3
	* 7,45	20,0 mg SO_3	2,00% SO_3
	* 7,42	20,1 mg SO_3	2,01% SO_3
	* 7,42	20,1 mg SO_3	2,01% SO_3
	* 7,43	20,3 mg SO_3	2,03% SO_3

[6]) Chem.-Ztg. 41, 375 [1909].

	zurückfiltriert ccm Thiosulfatlösung		
b)	* 10,20	12,7 mg SO_3	1,27% SO_3
	* 10,35	12,6 mg SO_3	1,26% SO_3
	10,10	13,0 mg SO_3	1,30% SO_3
c)	5,55	24,7 mg SO_3	2,47% SO_3
	5,60	24,5 mg SO_3	2,45% SO_3
	5,65	24,4 mg SO_3	2,44% SO_3
	5,60	24,5 mg SO_3	2,45% SO_3
	5,70	24,3 mg SO_3	2,43% SO_3

Tatsächlich betrug der SO_3-Gehalt:

a) 2,04% b) 1,55% c) 2,55%

3. Aluminiumfluoride (Einwaage 1 g).

	verbraucht ccm Jod	mg SO_3	%
a)	12,57	31,15	3,11
	(Einwaage 3 g)		
b)	0,12	0,30	praktisch
	0,12	0,30	schwefelfrei
c)	1,09	2,70	0,90

Der Zusatz von gefällter Kieselsäure und feingesiebter Tonerde schützt sehr wirksam die Glasapparatur vor Angriffen durch Flußsäure. 10 ccm unserer Jodlösung entsprachen 24,91 (Werte mit *) und 24,78 mg SO_3. Der entsprechende Titer der Thiosulfatlösung war unverändert 25,67 mg SO_3. Leider konnten wir keinen ganz schwefelfreien Zinkstaub bekommen. Eine Probe von Merck enthielt sogar 0,206% SO_3. Infolgedessen wird bei sehr kleinem Sulfatgehalt der gesuchte Wert als kleine Differenz von zwei verhältnismäßig großen Werten erhalten und die Genauigkeit dadurch leicht überschätzt. Zweifellos geht aber aus der vorstehenden Tabelle hervor, daß die Methode bei einem Sulfatgehalt, der nicht weit unter 1% liegt, recht brauchbare Werte ergibt. Hinzu kommt, daß sich die Bestimmung in etwa eineinhalb Stunden bequem durchführen läßt.

V. Als Standardmethode wandten wir die übliche Fällung als Bariumsulfat an. Wir waren infolgedessen gezwungen, das Fluor vorher restlos zu entfernen, eine Aufgabe, die bei der überwiegenden Menge an Fluorid etwas umfangreichere Versuche erforderlich machte. Es zeigte sich, daß für die vollständige Entfernung des Fluors ein drei- bis fünfmaliges Eindampfen mit Salzsäure unter Zusatz von staubförmiger Kieselsäure am wirksamsten ist. Das Bariumsulfat wurde jedesmal auf Fluor und Tonerdefreiheit geprüft. Auch ohne Kieselsäurezusatz ließ sich die Flußsäure weitestgehend vertreiben. Spuren von Flußsäure behaupteten sich dann aber immer noch hartnäckig im Sulfat, so daß schließlich doch noch Kieselsäure zugesetzt werden mußte. Außerdem wurden die Gefäße stark angegriffen. Durch Kieselsäurezusatz erreichte man demnach drei Vorteile:

1. Beschleunigung des Austreibens der Flußsäure,
2. Entfernung auch der letzten Spuren an Flußsäure,
3. Schonung der Gefäße.

Wir geben hierunter wieder eine kurze Beschreibung unserer Arbeitsweise:

2 g Kryolith und 12 g Soda mischt man in einem Platintiegel und schmilzt etwa ½ Stunde im elektrischen Tiegelofen bei 1000°. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und filtriert. Das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und die Kohlensäure verkocht. Mit Ammoniak wird das Aluminium gefällt, kalt filtriert (mit Rücksicht auf AlF_3!), mit Salzsäure wieder gelöst, nochmals gefällt und vorsichtig kalt gewaschen, ohne ins Filter zu spritzen. Die vereinigten Filtrate werden in einer Porzellanschale mit etwa 1 g Kieselsäure (staubförmig) versetzt und fünfmal mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft.

Nach jedem Eindampfen wird der Rückstand vollständig gelöst, schließlich das restliche Aluminium gefällt (welches vorher noch als AlF_3 in Lösung war), das Filtrat wird auf 700 ccm gebracht und nach Vorschrift $BaSO_4$ gefällt. Von der angewendeten Menge Soda und Salzsäure macht man gleichlaufend einen Blindversuch.

Tabelle 8.

1. Natriumsulfat-Natriumfluorid-Lösung

in 25 ccm zu erwarten 0,1428 g Na_2SO_4.

Gefunden:

0,2342 g $BaSO_4$ 0,1425 g Na_2SO_4
0,2344 g $BaSO_4$ 0,1426 g Na_2SO_4
0,2325 g $BaSO_4$ 0,1415 (ohne SiO_2-Zusatz)*)
0,2347 g $BaSO_4$ 0,1428 g Na_2SO_4
0,2333 g $BaSO_4$ 0,1420 (ohne SiO_2-Zusatz)*)
0,2349 g $BaSO_4$ 0,1429 g Na_2SO_4
0,2343 g $BaSO_4$ 0,1426 g Na_2SO_4

*) Der $BaSO_4$-Niederschlag enthielt ohne Zusatz von SiO_2 jedesmal Tonerde, die aus dem Gefäß stammte und als solche bestimmt und in Abzug gebracht wurde.

2. Einwaage 2 g künstlicher Kryolith.

a)	0,1198 g $BaSO_4$	0,0411 g SO_3	2,05% SO_3
	0,1186 g $BaSO_4$	0,0406 g SO_3	2,03% SO_3
	0,1188 g $BaSO_4$	0,0408 g SO_3	2,04% SO_3
	0,1188 g $BaSO_4$	0,0408 g SO_3	2,04% SO_3
b)	0,0910 g $BaSO_4$	0,0312 g SO_3	1,56% SO_3
	0,0893 g $BaSO_4$	0,0306 g SO_3	1,53% SO_3
c)	0,1489 g $BaSO_4$	0,0510 g SO_3	2,55% SO_3
	0,1487 g $BaSO_4$	0,0510 g SO_3	2,55% SO_3

Man könnte daran denken, das Fluor schneller und einfacher durch einen Aufschluß mit Borsäure nach Jannasch auszutreiben. Wir fanden aber, daß hierbei die Schwefelsäure zum größten Teil mit entfernt wird.

1. 2 g Kryolith mit Borsäure aufgeschlossen, gefunden 0,0060 g $BaSO_4$, 0,10% SO_3 statt 2,05% SO_3.

2. 0,15 g Natriumsulfat + 0,10 g Natriumfluorid mit Borsäure aufgeschlossen, gefunden nur 0,0070 g $BaSO_4$, 0,0042 Na_2SO_4.

Dies Verfahren kommt damit für uns nicht in Frage.

Ein Vertreiben des Fluors mittels Ammoniumfluorid haben wir ebenfalls versucht. Dies Verfahren ist unter bestimmten Bedingungen möglich, dem Eindampfen mit Kieselsäure aber sowohl in seiner Handhabung wie auch in bezug des Zeitaufwandes unterlegen.

Zum Schluß geben wir noch einige vergleichende Daten, die wir bei der Untersuchung künstlicher Fluoride mit einem verhältnismäßig niederen SO_3-Gehalt erhielten.

Tabelle 9.

Methode	Kryolith I	Kryolith II	Kryolith III	Aluminiumfluorid
IV	0,30% SO_3	0,40% SO_3	0,50% SO_3	0,40% SO_3
V	0,70% SO_3	0,90% SO_3	0,95% SO_3	0,85% SO_3

Wie die Werte zeigen, wird also bei niederem SO_3-Gehalt die Methode IV verhältnismäßig ungenau. Die Differenz zwischen Methode IV und V ist in dieser Reihe ziemlich konstant, wir wagen aber nicht, eine entsprechende Korrektur vorzuschlagen, bevor weitere Untersuchungsergebnisse vorliegen.

Zusammenfassung:

Es wurden fünf verschiedene Methoden zur quantitativen Bestimmung von Sulfaten neben Fluoriden auf ihre Anwendbarkeit auf Aluminiumfluoride, insonderheit auf Kryolithe, geprüft.

1. Der Sodaauszug läßt viel zu niedrige Werte finden. Die erforderliche vorausgehende quantitative Fällung des Aluminiumhydrats bereitet durch das Verhalten des Aluminiumfluorids Schwierigkeiten, die in keinem Verhältnis zum Genauigkeitsgrad dieser Methode stehen.

2. Die Calciumbichromatmethode zur quantitativen Scheidung der Flußsäure und Schwefelsäure nach R. Ehrenfeld wurde auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Es gelingt nicht, Bariumfluorid quantitativ zu fällen. Im übrigen bestätigen die Ergebnisse die Angaben von Ehrenfeld. Die Sulfatbestimmung neben Fluoriden läßt sich mit Hilfe dieser Methode befriedigend durchführen. Die gleichzeitige Gegenwart von Aluminiumfluorid stört sehr, da geringe Mengen dieses Salzes trotz mehrmaliger Abscheidung von Aluminiumhydrat immer noch in Lösung bleiben und leicht in den Sulfatniederschlag gelangen. Trotzdem werden bei der Untersuchung von künstlichen Kryolithen brauchbare Werte erhalten.

3. Die Benzidinsulfatmethode nach Raschig läßt bei Alkalisalzlösungen im allgemeinen etwas zu hohe Werte finden. Die Anwendung auf Kryolithe scheitert wieder an dem Verhalten des Aluminiumfluorids und der Schwierigkeit, die erforderlichen Konzentrationsverhältnisse einzuhalten.

4. Die Reduktion des Sulfates durch Zinkstaub in Sulfid, Austreiben des Schwefels als Schwefelwasserstoff und Titrieren desselben führt zu guten Werten. Hiermit ist eine Methode gefunden, die im Gegensatz zu obigen schnell durchführbar ist und hinreichend genaue Werte gibt.

5. Ganz einwandfreie Werte werden nach völligem Austreiben der Flußsäure und Fällung als Bariumsulfat erhalten. Hierfür bewährt sich am besten der Zusatz von staubförmiger, sulfatfreier Kieselsäure. Diese Methode ist zwar reichlich umständlich und langwierig. Man wird sie aber hier und da zur Kontrolle einfacherer, dafür aber nicht so genauer Methoden anwenden, zumal, wenn der Sulfatgehalt weit unter einem Prozent liegt. [A. 8.]

Das Dimethylhydroresorcin als Aldehydreagens.

Von Prof. Rosenthaler, Bern.

In seiner Prioritätsreklamation[1]) über den im Titel genannten Gegenstand schreibt Herr Prof. Vorländer das Folgende:

„Und das Reagens von Erdmann lebt weiter in dem Buch von L. Rosenthaler, ‚Der Nachweis organischer Verbindungen', 2. Aufl. 1923, S. 118, worauf ein wohlwollender Kollege mich kürzlich hinwies, als ob von Anfang an die Sache vielleicht gar nicht von mir herkäme".

[1]) Ztschr. angew. Chem. 42, 46 [1929.]

Hätte Vorländer sich nicht auf die Angabe seines Kollegen verlassen, sondern S. 118 meines Buches selbst angesehen, so hätte er folgendes gefunden:

„Dimethylhydroresorcin. 2 Mol. eines Hydroresorcins kondensieren sich nach Vorländer leicht mit 1 Mol. Aldehyd unter Wasserabspaltung. Dimethylhydroresorcin (von E. Erdmann empfohlen) eignet sich besonders, weil es nicht mit Ketonen reagiert". Das Dimethylhydroresorcin ist also entgegen der Angabe des wohlwollenden Kollegen nicht als Reagens von Erdmann bezeichnet, und Vorländer ist an erster Stelle genannt. Ich werde aber in der nächsten Auflage meines Buches die Worte „von E. Erdmann empfohlen" weglassen, da die aus dem Erdmannschen Aufsatz gewonnene Auffassung, daß er eigene Erfahrung über diese

Reaktion besaß, nach den Angaben Vorländers nicht zu Recht besteht, und werde den Passus über das Dimethylhydroresorcin so fassen, daß über das Verdienst von Vorländer an der Einführung gerade des Dimethylhydroresorcins als Aldehydreagens auch bei dem oberflächlichsten Leser, der einen Unterschied zwischen „empfohlen" und „entdeckt" nicht kennt, kein Zweifel bestehen kann.

Mischkristalle, Lösungen und Schmelzen im System $(K_1NH_4)(ClNO_3)$.

Ergänzung von Prof. Dr. Ernst Jänecke.

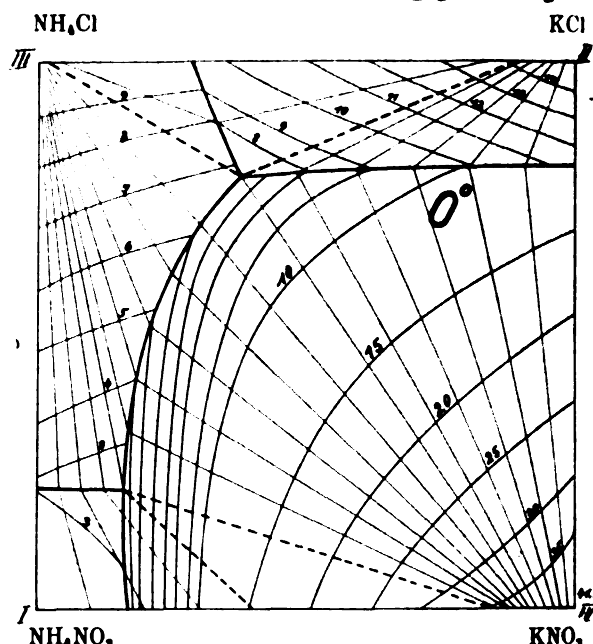
In eine der Tabellen dieser Untersuchung, die in dieser Zeitschrift (33, 917—924 [1928]) wiedergegeben wurde, hat sich bei der Umrechnung ein Fehler eingeschlichen, der auch zu einer teilweise falschen Figur geführt hat. An Stelle der Tabelle II (Seite 920) muß es für die Löslichkeit von NH_4NO_3-KNO_3-Gemischen für 0° heißen:

A. Einsalzkurven KNO_3, 0° Mole H_2O 4130 statt 3200; NH_4NO_3, 0° Mole H_2O 375 statt 340.

C. Bodenkörper NH_4NO_3 oder KNO_3 (bzw. Mischkr.).

Mol.% KNO_3	20	40	60	80
Mole H_2O 0°	570	1580	2500	3400
		statt		
	600	1350	2100	2700

Infolgedessen ändert sich auch Figur 7 oben links, und es muß an deren Stelle die nachstehend angegebene Figur treten.



VERSAMMLUNGSBERICHTE

Winterversammlung der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft.

Versammlung der Düngerabteilung der DLG.

Berlin, 30. Januar 1929.

Vorsitzender: Rittergutsbesitzer Schurig, Zeestow.

Dr. Hager, Bonn: *„Die Änderung des Bodengefüges durch natürliche und künstliche Düngemittel."*

Nach Ansicht des Vortr. werden von der Landwirtschaft die Steigerungen der Erträge zu einseitig unter dem Gesichtspunkt der Stickstoffzufuhr betrachtet. Die Ernährung der Pflanzen mit Kali, Kalk und Phosphorsäure wird bei der Betrachtung der Ernteerträge oft vernachlässigt. Von besonderer Wichtigkeit ist die Bodengare. Darunter versteht man den Zustand ausgeprägter Krümelung und lockerer Lagerung des Bodens. Für das Zustandekommen der Gare ist vor allem ein genügender Gehalt der Böden an Kalk und Humus bzw. organischen Stoffen notwendig. Nur in einem solchen Boden entwickeln sich die Kleinlebewesen und vor allem die stickstoffsammelnden Bakterien üppig. Alle Düngemittel, welche zersetzliche organische Substanzen enthalten, beeinflussen die Krümelstruktur günstig, also vor allem Stallmist, Kompost und Gründüngung. Kalk als Oxyd, Carbonat und Silicat wirkt günstig auf das Bodengefüge ein. Nicht so stark ist der Einfluß anderer Kalkverbindungen, so des Calciumchlorids, des salpetersauren Kalkes und des Gipses, weil sie von dem Boden nicht so festgehalten werden. Auch Thomasmehl, Rhenania-Phosphat und vielleicht auch Kalkstickstoff begünstigen die Bodenstruktur. Ebenso wie Kalk fördert Magnesia die Gare, jedoch bleibt die Wirkung hinter der des Kalkes zurück. Superphosphat übt, soweit Beobachtungen und Versuche vorliegen, auf das Bodengefüge keinen praktisch wesentlichen Einfluß in günstigem oder ungünstigem Sinne aus. Anders ist es beim schwefelsauren Ammonium; dieses ist physiologisch sauer, d. h. die Pflanze läßt den Schwefelsäurerest im Boden zurück, und es kann dies Anlaß zu einer Versauerung des Bodens geben. Ammoniaksalze ändern bei genügendem Kalkvorrat des Bodens das Bodengefüge in günstigem Sinne. Bei Kalkmangel tritt das Gegenteil ein. Von Salzen, die die Bodenstruktur ungünstig beeinflussen können, erwähnt Vortr. die Kalisalze und Natronsalpeter. Nicht alle Böden reagieren in gleichem Maße, der Grad der Empfindlichkeit hängt von dem Gehalt der Böden an Ton, Humus und gebundenen Basen ab. Jedenfalls ist es für eine zweckmäßige Anwendung der natürlichen und künstlichen Düngemittel unbedingt notwendig, die Eigenschaften des Bodens, der Düngemittel und ihre Wirkung auf Boden und Bodengefüge genau zu kennen. —

Güterdirektor Blumschein, Schlanstedt: *„Erfahrungen eines Praktikers über Düngung und Düngungserfolge."*

Wie sachgemäß zu düngen ist, kann nicht mit Rezepten beantwortet werden. Die Hauptsache ist für alle Böden der gut gepflegte und richtig untergebrachte Stalldünger. Daneben muß der Kalkzustand des Bodens stets in einer den Pflanzen zuträglichen Verfassung erhalten werden. Erst Kalk, dann Mist, dann Kunstdünger. Nur im Acker mit Gare können mineralische Dünger voll zur Wirkung kommen. Gare kann nur auf der Grundlage einer geregelten Stallmist- und Kalkzufuhr unter gleichzeitiger Anwendung neuzeitlicher Bodenbearbeitung und Durchlüftung erzielt werden. Nach der Statistik hat die Phosphorsäuredüngung noch nicht die Friedenshöhe erreicht, obwohl die Anwendung von Stickstoff sich verdoppelt hat und die Kalidüngung gegenüber der Vorkriegszeit um zwei Drittel gestiegen ist. Die Verwendungsziffern der mitteldeutschen Rübenwirtschaften lagen bisher weit über dem Reichsdurchschnitt. Die Steigerung der Erzeugung kann bestimmt noch gehoben werden, wenn eine sachgemäße Düngerwirtschaft Allgemeingut auch der unter dem Durchschnitt liegenden Wirtschaften ist. —

Versammlung der Ackerbauabteilung der DLG.

Berlin, 1. Februar 1929.

Vorsitzender: Geheimrat Falke, Leipzig.

Rittergutsbesitzer Schurig, Zeestow: *„Die Beziehung zwischen Bodenbearbeitung und Düngung."*

Den wesentlichsten Einfluß auf die Ausnutzung der im Dünger den Pflanzen gegebenen Nährstoffe hat die Pflanze selbst sowie der Grund und Boden, auf dem sie wächst. Der auf den Acker gestreute Dünger kann durch die Bodenbearbeitung günstig, aber auch ungünstig beeinflußt werden. Die im Boden vorhandenen und durch die Düngung gegebenen Pflanzennährstoffe können nur durch Wasseraufnahme durch die Wurzeln in die Pflanzen gelangen. Zur Erzeugung von einem Gramm Trockensubstanz gehört in der Pflanze 600mal soviel Wasser. Über die Tiefe, in der der Dünger untergebracht werden muß, liegen Versuche von Prof. Römer, Halle, vor. Der künstliche Dünger wird durch Eggen und Kultivatoren verschieden untergebracht. Auf Grund von Arbeiten im Institut für Pflanzenbau in Halle konnte festgestellt werden, daß durch Eggen der Dünger 3 bis 4 cm, durch Kultivatorarbeit etwa 6 cm in den Boden gebracht wird. Die Tiefe, in die Kunstdünger kommt, spielt bei Kalk, Kali und Stickstoff keine so bedeutende Rolle, da durch die Niederschläge infolge ihrer Löslichkeit diese

Dünger tiefer in den Boden kommen. Anders liegt es bei der Phosphorsäure, die im Boden unlöslich gemacht wird, so daß von der gegebenen Phosphorsäuremenge im ersten Jahr höchstens 15 bis 20% ausgenutzt werden. Wenn die Phosphorsäure nur 3 bis 4 cm tief in den Boden kommt, werden die Pflanzenwurzeln sie nicht in ausreichendem Maße erreichen können. Man muß daher versuchen, die Phosphorsäure mit unterzupflügen. Nach Versuchen von Prof. Lemmermann wirkt Phosphorsäure, die man 25 bis 40 cm tief in den Boden bringt, besser, als wenn sie nur obenauf gestreut wird. —

Prof. Dr. Holldack, Leipzig: *„Neue Anschauungen in der Bodenbearbeitung."*

Vortr. hatte als Leiter der ehemaligen Versuchs- und Lehranstalt für Bodenfräskultur in Gieshof Gelegenheit, erstmalig in viel stärkerem Maße, als das je vorher möglich war, verschiedene Arten von Bodenbearbeitung durchzuführen und auf ein und demselben Felde sehr lockeres oder sehr dichtes, sehr feinkrümeliges oder sehr grobscholliges Saatbett zu erzeugen. Es ergab sich dabei naturgemäß, daß man diese Verschiedenheiten des Bodengefüges nun auch zahlenmäßig festlegen wollte. Dazu wurden aber nicht etwa technische Erscheinungen usw. als Maßstab gewählt, sondern es wurde hier zum erstenmal versucht, die Güte des Saatbettes vom Standpunkt der wachsenden Pflanze aus zu beurteilen. In dieser Richtung sind sehr wesentliche Erfolge erzielt worden, die insbesondere zu viel größerer Klarheit über die Notwendigkeit oder Entbehrlichkeit der Untergrundbearbeitung führten, über die man früher nicht zu klarer Einstellung kommen konnte. Gerade der Untergrundfrage hat Vortr. in den letzten Jahren dank der Unterstützung durch das Reichskuratorium für Technik in der Landwirtschaft besondere Aufmerksamkeit widmen können. Es wurden mit einem Wanderlaboratorium in allen ackerbaulich wesentlichen Teilen des Deutschen Reichs entsprechende Bodenuntersuchungen vorgenommen, eine Arbeit, die Vortr. auch in Bild und Film näher erläutert. —

Prof. Dr. Gleisberg, Pillnitz: *„Kohlkrankheiten und ihre Bekämpfung."*

Die hohe Belastung unserer Wirtschaftsbilanz durch Kohleinfuhr fordert neben der flächenmäßigen Förderung des Anbaues die Ausnutzung aller Intensivierungsmaßnahmen, die geeignet sind, Ernteverluste zu vermeiden. Das Kohlschabenjahr 1928 hat jedem Kohlbauer gezeigt, welch große Bedeutung der Schädlingsbekämpfung zukommt. Der Kohlbau hat mit einer Zahl pilzlicher und tierischer Schädiger zu rechnen, die der Familie der Kreuzblütler, zu denen auch der Kohl gehört, gemeinsam sind. Ihre Bekämpfung ist dadurch erschwert, daß alle Wildkreuzblütler, zu denen unsere schlimmsten Unkräuter, wie Hederich, gehören, in verschiedenem Grade befallen werden können. Daher ist auch ein Kulturwechsel, mit dem nicht die Unkrautbekämpfung Hand in Hand geht, keine unbedingt sichere, vorbeugende Maßnahme. Die Kohlkopfkrankheit, die jährlich den Kohlertrag um Hunderttausende von Zentnern schädigt, ist eines der typischen Beispiele der auf ungeeigneter Bodenreaktion beruhenden Pflanzenkrankheiten. Sachgemäße Bodenkalkung, auch Kalkstickstoffdüngung, sind daher neben vorbeugenden Maßnahmen in der Jungpflanzenaufzucht besonders wichtig. Mechanische Befallsverhütung durch Pappscheiben, die sog. Kohlkragen, nimmt der Kohlfliege ihre schlimme Bedeutung. Die Bekämpfung der Kohlschabe ist schwieriger, sie verlangt eine Spezialapparatur, die uns noch fehlt. —

Versammlung der Obst- und Weinbau-Abteilung der DLG.

31. Januar 1929.

Vorsitzender: Landesökonomierat Ehatt, Trier.

Prof. Dr. Muth, Geisenheim: *„Zweckmäßige Bodenbearbeitung im Weinbau."*

Das Endziel jeder zweckmäßigen Bodenbearbeitung ist die Erzielung einer guten Bodengare. Nur bei einem guten Garezustand verlaufen alle chemischen, physikalischen und biologischen Vorgänge in erwünschter Weise. Am schwersten zugänglich für die Rebenwurzeln ist die Phosphorsäure, die sich in aufnehmbarer Form zum größten Teil in der biologisch tätigen, oberen Bodenschicht befindet. Deshalb kommt es darauf an, die gleichsam im Minimum vorhandene Phosphorsäure durch Förderung der Organismentätigkeit im Boden in lösliche Form überzuführen. —

Versammlung der Arbeitsgemeinschaft für Versuchsringwesen.

Vorsitzender: Rittergutsbesitzer Reinhardt, Burgwerben.

Prof. Dr. Eichinger, Pförten: *„Beziehungen von Unkrautflora und Kalkzustand des Bodens zum möglichen Anbau von Kulturpflanzen und zur Wirkung der Düngemittel."*

Die Wirkung des Kalkes im Boden verläuft nicht in einer, sondern in zwei Richtungen, die nicht immer gleichmäßig nebeneinander hergehen. Daher ist gerade die Kalkfrage so sehr verwickelt. Der Kalk wirkt zunächst chemisch, weiterhin physikalisch. Diese beiden Wirkungsweisen zusammen ergeben ein vielgestaltetes Wirken des Kalkes und damit der Kalkdüngung schlechtweg. Die genaue Erforschung der Unkräuter lehrt, daß diese den verschiedenen Wirkungsweisen des Kalkes angepaßt sind und ein gutes Bild von dem Gesamtkalkzustand des Bodens abgeben können. Diesem Bilde muß die Auswahl der Kulturpflanzen so lange Rechnung tragen, bis durch eine entsprechende Düngung den Ansprüchen anderer Kulturpflanzen Genüge getan ist. Dieser Gesichtspunkt wird oft nicht genügend berücksichtigt. Der Kalkzustand hat ferner eine hohe Bedeutung für die Wirkung der einzelnen Düngemittel, je nachdem sie physiologisch sauer oder alkalisch sind, so daß mancher Düngungsversuch eher ein Bild über die Wirkung der Säure- oder Alkalireste als über den Nährstoff gibt, der in dem Düngemittel enthalten ist. Es muß daher gefordert werden, daß alle Versuche nur unter dem Gesichtspunkt des Kalkzustandes des Bodens ausgeführt und ebenso auch ausgewertet werden. —

Versammlung der Futterabteilung.

1. Februar 1929.

Vorsitzender: Geheimrat Hansen.

Prof. Dr. Scheunert, Leipzig: *„Die Bedeutung der Mineralsalze für die tierische Ernährung."*

In den Jahren 1910 bis 1920 vollzog sich eine Wandlung in unseren Anschauungen über die zweckmäßige Ernährung, und zwar infolge von Arbeiten des Auslandes, insbesondere Amerikas, in denen erkannt wurde, daß auch die qualitative Zusammensetzung eine entsprechende Beachtung verdient. Der Mineralstoffwechsel ist vielfach noch ein dunkles Gebiet trotz vieler chemisch-analytischer, mühsamer Arbeit. Durch die Aschenanalyse erfahren wir den Anteil der einzelnen Stoffe am Organismus. Wir können so ermitteln, daß beim Ochsen etwa 10 kg Mineralstoffe vorhanden sind, und zwar im wesentlichen Phosphorsäure, Kalium, Calcium, Natrium. Sie bilden die Grundlage für den komplizierten Aufbau der lebenden Substanz. Schädigungen treten nicht so leicht ein durch plötzliche Eingriffe in den Mineralstoffwechsel, sondern viel häufiger durch Mangel. Die Ansicht, daß durch Verfütterung der normalen Ration keine Störungen des Mineralstoffwechsels eintreten können, hat heute keine allgemeine Gültigkeit mehr, weil wir einerseits mit der Demineralisation des Bodens zu rechnen haben und weil andererseits den vielfach erhöhten Anforderungen an Leistung ein erhöhter Mineralstoffbedarf entspricht. Allein mit 10 kg Milch werden 18 g Calcium ausgeschieden. Nur bei ganz gutem Weidegras ist der Gehalt der in der Kuhmilch ausgeschiedenen Mineralstoffe zu decken; schon bei schlechtem Gras ergeben sich viel niedrigere Zahlen. Ein ausgesprochener Mangel an Calcium tritt bei Rübenfütterung ein, und es empfiehlt sich hier ein Zusatz von 100 g Schlämmkreide und von Calciumphosphat, dieses in Form von 30 bis 100 g besten Knochenmehls, aber nicht eines Knochenmehls, wie es etwa für Düngezwecke verwendet wird. Kochsalz sollte man etwa 35 g zusetzen, bei hohen Leistungen der Kühe bis zu 50 g. Wir sind heute noch nicht über das Wesen der Lecksucht aus Mangel an Forschung im klaren, trotzdem hier leicht Millionen gespart werden können. Bei solchen Erkrankungen ist Calciumphosphat anzuwenden, noch besser aber das antirachitische Vitamin in Form von Lebertran und Vigantol. Ebenso sollte man Vigantol für die Aufzucht nutzbar machen, selbstverständlich neben den natürlichen Vitaminquellen, wie Luzerne und Rotheu. Neuerdings wird auch die Zufütterung von Jod empfohlen. Die Frage, ob dies richtig ist, läßt sich noch nicht entscheiden, denn jedenfalls ist nicht bewiesen, daß in allen Teilen Deutschlands Jodmangel im Boden herrscht. Richtig ist, daß durch Zufütterung von Jod die Milchmengen sich erhöhen. Um

die auf dem Gebiet der Jodanwendung noch durchaus strittigen Fragen einer hinreichenden Klärung zuzuführen, hat die deutsche Landwirtschaftsgesellschaft groß angelegte praktische Jodfütterungsversuche vorgesehen. Bei Schweinen wird in erster Linie bei Aufzucht und Mast die Mineralstoffzufuhr zu berücksichtigen sein. Auch hier werden sich durch Verwendung von Lebertran bzw. Vigantol vielfach Verluste vermeiden lassen. Bei Schweinen ist aber auch das Wühlen als Faktor der Gesundheit erwiesen. Fischmehl erweist sich hier als günstig wirksam. Für Geflügel kommt Knochenschrot in Frage, auch Fischmehl hat hier eine gewisse Bedeutung. Beigaben anderer Mineralgemische zeigen keine besonderen Erfolge. Es wäre wünschenswert, daß die chemische Industrie hygienisch einwandfreies, reines, fein gemahlenes Knochenmehl liefern würde; bisher hat hierzu den Firmen der Mut gefehlt, weil man nicht weiß, daß die alten Versuche über Tricalciumphosphat sich als unrichtig herausgestellt haben. —

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Jahreshauptversammlung 1929 der Deutschen Gesellschaft für Gewerbehygiene.

Die diesjährige (VI.) Jahreshauptversammlung wird vom 16. bis 18. September in Heidelberg stattfinden. Hauptverhandlungsthemen sind „*Der Fabrikbau*“ und „*Die Fabrikspeisung*“. Im Anschluß an diese Tagung findet die Ärztliche Jahrestagung der Gesellschaft mit dem Hauptverhandlungsthema „*Die Behandlung der gewerblichen Berufskrankheiten*“ statt. Die Jahreshauptversammlung ist mit der Veranstaltung eines gewerbehygienischen Vortragskurses, auf dem allgemeine Fragen des gesundheitlichen Arbeiterschutzes besprochen werden, verbunden.

Nähere Auskunft erteilt die Geschäftsstelle der Deutschen Gesellschaft für Gewerbehygiene, Frankfurt a. M., Platz der Republik 49.

NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Leitfaden der colorimetrischen Methoden für den Chemiker und Mediziner. Von Dr. Hugo Freund, Wetzlar. 223 Seiten. Erschienen im Selbstverlag des Verfassers, Wetzlar 1928.

Das hübsch ausgestattete Werkchen enthält im wesentlichen eine Zusammenstellung von Vorschriften für colorimetrische Messungen. Jeder Analytiker kennt die großen Annehmlichkeiten, als da sind: Raschheit und Einfachheit der Durchführung, Genauigkeit auch bei geringen Substanzmengen, welche die subjektive colorimetrische Bestimmung (und nur diese wird behandelt, auch die Spektralcolorimetrie wird nicht berücksichtigt) im Vergleich zu anderen quantitativen Verfahren vielfach auszeichnet. Der analytisch eingestellte Chemiker wird mit Interesse das Büchlein durchblättern, sich gelegentlich Rat holen und die eine oder andere Anregung finden, um kompliziertere Methoden durch colorimetrische zu ersetzen. Daß dabei Kritik und große Vorsicht geboten sind, darf wohl besonders vermerkt werden.

Der Verfasser hat, um den Umfang des Buches nicht zu sehr zu vergrößern und um Übersichtliches zu bieten, auf eine auch nur annähernde Vollständigkeit in seiner Zusammenstellung verzichtet und eine Auswahl ihm vor allem wichtig erscheinender Beispiele getroffen.

Zunächst werden die Instrumente der Colorimetrie ganz kurz abgehandelt. Hier vermißt man allerdings auch nur die Erwähnung der Keilcolorimeter, die gerade für technische Zwecke so wertvolle Dienste leisten. Alsdann wird auf die colorimetrischen Methoden zur Bestimmung der „pH-Konzentration“ (muß heißen: der $[H^{\cdot}]$-Konzentration!) durch einige Literaturangaben hingewiesen. Nun folgen als Hauptinhalt des Buches Abschnitte über die Colorimetrie 1. in der Biochemie, 2. in der Medizin, 3. in der Nahrungsmittelchemie, 4. in der Agrikulturchemie, 5. in der Wasseranalyse, 6. in der Metallchemie, 7. allgemeine Anwendungen colorimetrischer Methoden.

Das begrüßenswerte Unternehmen des Verfassers ist ohne Frage in mancher Hinsicht ausbaufähig, und gewiß darf in der zweiten Auflage ein Sachregister erwartet werden, das in dem vorliegenden Werke leider fehlt. *O. Gerngross.* [BB. 360.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Erklärung.

Eine Mitteilung von Dr. Karl Würth, Schlebusch, in der Malerzeitung Nr. 10 vom 9. März 1929 gibt uns Veranlassung zu folgender Erklärung:

Die Fachgruppe für Chemie der Erd-, Mineral- und Pigmentfarben im Verein deutscher Chemiker ist durch Beschluß der Mitgliederversammlung am 1. Juni 1928 in eine **Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe** umgewandelt worden[1]). Nachdem in der gleichen Sitzung der alte Vorstand mit Ausnahme von Dr. Würth seine Ämter niedergelegt hatte, wurde Dr. Gademann zum Vorsitzenden der neuen Fachgruppe und als sein Vertreter Direktor Dr. Kühne, Leverkusen, gewählt. Das Schriftführeramt wurde Dr. Scheifele, Heidelberg, übertragen.

Dr. Würth in Schlebusch ist nicht Schriftführer der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe. Er ist nicht berechtigt, im Namen dieser Fachgruppe noch im Namen einer anderen Fachgruppe des Vereins deutscher Chemiker sich verbindlich zu äußern.

Verein deutscher Chemiker e. V.
Geschäftsstelle.

HAUPTVERSAMMLUNG BRESLAU

Tagesordnung für die geschäftliche Sitzung

Donnerstag, 23. Mai 1929,
im großen Saal des Konzerthauses zu Breslau.

9 Uhr: 1. Ergebnisse der Wahl für den Vorstand und das Kuratorium der Hilfskasse.
2. Ehrungen.
12 Uhr: 3. Jahresbericht und Jahresabrechnung; Wahl der Rechnungsprüfer.
4. Haushaltsplan; Festsetzung von Jahresbeitrag und Hauptversammlung 1930.
5. Antrag des Vorstandes auf Satzungsänderung. (Siehe unten.)
6. Standesfragen (Technikerkammer, Schutz der Berufsbezeichnung Chemiker).
7. Zusammenarbeit mit dem Deutschen Normenausschuß und anderen Organisationen.
8. Statistik der Chemiker und Chemiestudierenden; Stellenvermittlung; Karl Goldschmidt-Stelle für chemisch-wissenschaftliche Betriebsführung; Rechtsauskunftsstelle.
9. Anträge des Bezirksvereins Hannover (siehe S. 323).
10. Vereinstätigkeit: Zeitschrift, Bezirksvereine, Fachgruppen und Ausschüsse; Dechema.
11. Verschiedenes.

Zu Punkt 5 der Tagesordnung:

Antrag des Vorstandes auf Satzungsänderung.

Satzung des Vereins deutscher Chemiker.

Name, Sitz und Zweck des Vereins.

Satz 1.

Der Verein führt den Namen:

Verein deutscher Chemiker.

Er hat seinen Sitz in Berlin und ist in das dortige Vereinsregister eingetragen.

Satz 2.

Der Verein bezweckt die Förderung der Chemie und ihrer Vertreter durch gemeinsame Arbeit von allen Gliedern der deutschen Chemie: Arbeitgebern, Angestellten, selbständigen Chemikern, Hochschullehrern und Studierenden. Er sucht dies zu erreichen:

a) durch Verhandlungen in den Versammlungen des Gesamtvereins und seiner Abteilungen,
b) durch Herausgabe einer Vereinszeitschrift und anderer literarischer Unternehmungen,
c) durch Ausschüsse zur Bearbeitung wichtiger Fragen,
d) durch Auszeichnung hervorragender Leistungen auf dem Gebiete der Chemie,

[1]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 633/34 [1928].

e) durch Unterstützung wissenschaftlicher und technischer Arbeiten,
f) durch sonstige für die Chemie und ihre Vertreter förderliche Maßnahmen.

Veröffentlichungen des Vereins.

Satz 3.

Der Verein bedient sich für seine Veröffentlichungen der Vereinszeitschrift, die als solche auf dem Titelblatt gekennzeichnet ist und zugleich den Vereinsabteilungen zur Verfügung steht. Sie soll Gelegenheit bieten, allen Fortschritten der Chemie zu folgen, Fragen von wissenschaftlicher, wirtschaftlicher und technischer Bedeutung zu erörtern, über das Leben im Hauptverein und in den Abteilungen zu berichten und Standesangelegenheiten zu behandeln.

Mitgliedschaft.

Satz 4.

Als Mitglieder können aufgenommen werden:
a) alle akademisch gebildeten Chemiker und andere akademisch gebildete Personen, die sich mit Naturwissenschaften beschäftigen,
b) sonstige Persönlichkeiten von anerkannten Leistungen für die Chemie und die Naturwissenschaften,
c) Behörden, Firmen und Vereine mit ähnlichen Bestrebungen unter Nennung eines Vertreters.

Satz 5.

Anmeldungen zur Aufnahme sind bei der Geschäftsstelle schriftlich anzubringen; sie müssen von einem Mitglied des Vereins unterstützt sein. Die Anmeldung wird in der Vereinszeitschrift veröffentlicht. Erfolgt innerhalb zwei Wochen nach der Veröffentlichung kein Widerspruch, so ist die Aufnahme genehmigt; andernfalls entscheidet der Vorstand. Die Aufnahme wird dem Angemeldeten von der Geschäftsstelle unter Zusendung der Satzung mitgeteilt. Die Mitgliedschaft beginnt mit der Zahlung des ersten Jahresbeitrages.

Satz 6.

Zu Ehrenmitgliedern kann der Vorstandsrat auf Vorschlag des Vorstandes hervorragende Förderer der Chemie oder des Vereins ernennen, die nicht Vereinsmitglieder zu sein brauchen. Jedes Jahr ist nur eine derartige Ernennung zulässig. Die Ehrenmitglieder haben die Rechte der Mitglieder ohne deren Pflichten.

Satz 7.

Der Beitrag wird jährlich durch den Vorstandsrat festgesetzt. Er ist in der Zeit von Anfang November bis Ende Dezember im voraus für das kommende Jahr an die vom Vorstand vorgeschriebene Stelle gebührenfrei einzuschicken. Als Quittung wird die Mitgliedskarte gesandt. Rückständige Beiträge werden durch Postnachnahme erhoben.

Die Mitglieder haben Anspruch auf kostenlose Lieferung der Vereinszeitschrift; die ausländischen haben die Gebühren des Streifbandversandes zu zahlen.

Den Bezirksvereinen werden von jedem Beitrage ihrer Mitglieder jährlich 10% überwiesen. Soweit es die Geldlage des Gesamtvereins zuläßt, ist der Vorstand berechtigt, diesen Betrag um 20% zu erhöhen.

Satz 8.

Die Mitgliedschaft erlischt außer durch den Tod:
a) durch schriftliche, an die Geschäftsstelle zu richtende Austrittserklärung, die spätestens bis zum 1. Dezember für das nächste Jahr bei der Geschäftsstelle eingelaufen sein muß; andernfalls ist der Mitgliedsbeitrag für das nächste Jahr noch zu zahlen,
b) wenn nach Mahnung und darauf folgendem Postauftrag die Zahlung des fälligen Beitrages nicht erfolgt,
c) auf Antrag des Vorstandes durch Beschluß des Vorstandsrates mit Dreiviertel-Stimmenmehrheit, falls ein Mitglied die ihm obliegenden Pflichten verletzt oder sich der Achtung seiner Vereinsgenossen unwürdig erwiesen hat. Gehört es einem Bezirksverein an, so muß dessen Vorstand mit dem Vorgehen einverstanden sein. Das betreffende Mitglied muß Gelegenheit erhalten, sich vor der Beschlußfassung dem Vorstandsrat gegenüber zu äußern. Der Beschluß ist ihm durch eingeschriebenen Brief mitzuteilen.

Verwaltung des Vereins.

Satz 9.

Die Angelegenheiten des Vereins besorgen:
a) der Vorstand,
b) der Vorstandsrat,
c) die Mitgliederversammlung.

Zur Verwaltung seiner Geschäfte hat der Verein eine Geschäftsstelle, an deren Spitze ein oder mehrere besoldete Geschäftsführer stehen. Die Anstellung der Geschäftsführer und die Festsetzung der Geschäftsordnung für die Geschäftsstelle erfolgen durch den Vorstand.

Den Vorständen des Vereins und der Vereinsabteilungen darf mit Ausnahme der Schrift- und Kassenführer niemand ununterbrochen länger als sechs Jahre angehören. Erneute Wahl ist erst nach Ablauf mindestens eines Jahres zulässig.

Das Geschäftsjahr ist das Kalenderjahr.

Vorstand.

Satz 10.

Der Vorstand besteht aus drei Gruppen von je drei Mitgliedern, nämlich drei arbeitgebenden Chemikern im weiten Sinne des Wortes (Fabrikbesitzern, Direktoren, Besitzern und Leitern öffentlicher Laboratorien), drei angestellten Chemikern und drei nichtgewerblichen Chemikern, (z. B. Hochschullehrern, ehemaligen Angestellten und Arbeitgebern), von denen zwei Hochschullehrer sein müssen.

Der Vorstand wird auf Grund der in geheimer Abstimmung beschlossenen Vorschläge der Bezirksvereine vom Vorstandsrat gelegentlich der Hauptversammlung gewählt. Die Wahl erfolgt für die drei Gruppen in einem Wahlgange durch Stimmzettel. Als gewählt gelten diejenigen, welche in ihrer Gruppe die meisten Stimmen erhalten haben. Bei Stimmengleichheit entscheidet das Los.

Die Bezirksvereine teilen nach rechtzeitiger Erinnerung durch die Geschäftsstelle dieser spätestens sechs Wochen vor der Hauptversammlung ihre Wahlvorschläge für die drei Gruppen entsprechend der Zahl der zu wählenden Vorstandsmitglieder durch eingeschriebenen Brief mit, indem sie unter Beifügung der Anwesenheitsliste angeben, wie viele ordentliche Bezirksvereinsmitglieder an der Beschlußfassung über den Wahlvorschlag teilgenommen haben. Eine Liste der eingegangenen Wahlvorschläge wird, nach den drei Gruppen geordnet, durch die Geschäftsstelle möglichst bald, spätestens drei Wochen vor der Hauptversammlung, den Mitgliedern des Vorstandsrates übermittelt. Die Liste muß angeben, von welchen Bezirksvereinen die Vorschläge ausgegangen sind und wie viele Mitglieder in jedem Bezirksverein an der Beschlußfassung über die Vorschläge beteiligt waren. Der Vorstandsrat ist bei der Wahl an die in dieser Liste enthaltenen Namen gebunden. Über die Wahl ist eine besondere Verhandlung aufzunehmen, die in der Vereinszeitschrift veröffentlicht wird.

Der Vorstand vertritt den Verein gerichtlich und außergerichtlich, er stellt die Vereinsbeamten an und verleiht im Einvernehmen mit den Ehrenmitgliedern die Denkmünzen des Vereins.

Zum Ausweis der Vorstandsmitglieder dient eine Bescheinigung des Berliner Amtsgerichts, dem jedesmal die Wahlverhandlung einzureichen ist.

Die Amtsdauer der Vorstandsmitglieder beträgt drei Jahre; sie beginnt mit dem 1. Januar des auf die Wahl folgenden Jahres. Scheidet ein Mitglied vor Ablauf seiner Amtsdauer aus, so ergänzt sich der Vorstand durch Zuwahl für den Rest der Amtsdauer.

Jährlich scheidet aus jeder der drei Gruppen das amtsälteste Mitglied aus. Wiederwahl ist mit der durch Satz 9 gegebenen Einschränkung zulässig.

Der Vorstand wählt jährlich aus seiner Mitte den Vorsitzenden, den stellvertretenden Vorsitzenden und den Schatzmeister und verteilt die übrigen Vorstandsgeschäfte. Der Vorsitz darf nicht länger als fünf Jahre ununterbrochen in einer Hand liegen. Nach Möglichkeit sollen die Angehörigen der drei Gruppen im Vorsitz abwechseln. Die Verteilung der Geschäfte wird in der Zeitschrift bekanntgegeben.

Wenn eine Hauptversammlung ausfällt, verbleiben die Vorstandsmitglieder ein weiteres Jahr in ihren Ämtern.

Satz 11.

Der Vorsitzende, im Behinderungsfalle der stellvertretende Vorsitzende, vertritt den Verein nach innen und außen (Vorstand gemäß § 26 BGB.). Er überwacht die Geschäftsführung, beruft und leitet die Mitgliederversammlungen, die Sitzungen des Vorstandes und des Vorstandsrates und setzt deren Tagesordnung fest. Er kann als beratendes Mitglied allen Sitzungen der Abteilungen und Ausschüsse beiwohnen, die zu besonderen Arbeiten ernannt sind, oder andere Vorstandsmitglieder oder die Geschäftsführer mit der Teilnahme beauftragen.

Die Verhandlungen der Vorstandssitzungen werden von einem der Geschäftsführer aufgenommen. Jedem Mitgliede des Vorstandes ist eine Abschrift zuzustellen. Veröffentlichung findet nur auf Grund eines besonderen Beschlusses statt. Der Vorstand ist beschlußfähig, wenn der Vorsitzende oder sein Stellvertreter und mindestens vier weitere Vorstandsmitglieder anwesend sind.

Vorstandsrat.

Satz 12.

Der Vorstandsrat besteht aus dem Vorstande, den Vertretern der Abteilungen und den ehemaligen Vereinsvorsitzenden.

Jede Abteilung wählt jährlich einen Vertreter und einen Stellvertreter in den Vorstandsrat. Die Stellvertreter haben das Recht, den Sitzungen als beratende Mitglieder beizuwohnen.

Die Vertreter der Abteilungen haben für jedes volle oder angefangene Hundert von Abteilungsmitgliedern je eine Stimme. Die Vertreter der Fachgruppen üben ihr Stimmrecht nur in Fragen aus, bei denen es sich um das Arbeitsgebiet der betreffenden Fachgruppe handelt, und haben im übrigen nur beratende Stimme.

Bezirksvereine mit mehr als 300 Mitgliedern haben das Recht, für jedes weitere volle oder angefangene Dreihundert ihrer Mitglieder noch je einen stimmberechtigten Vertreter in den Vorstandsrat zu entsenden. Die Verteilung der ihnen zustehenden Stimmen auf die einzelnen Vertreter haben sie festzusetzen und dem Vorstandsrat zu Händen der Geschäftsstelle zu jeder Vorstandsratssitzung oder schriftlichen Abstimmung schriftlich mitzuteilen.

Satz 13.

Der Vorstandsrat entscheidet in den Angelegenheiten, die ihm durch die Satzung vorbehalten sind oder vom Vorstande vorgelegt werden. Zu seinen Obliegenheiten gehören insbesondere:

a) die Wahl des Vorstandes,
b) Entgegennahme des Jahresberichtes über das abgelaufene Geschäftsjahr,
c) Entgegennahme der Jahresrechnung, Entlastung des Vorstandes und der Geschäftsstelle nach Verlesen des Berichtes der Rechnungsprüfer; Wahl zweier Rechnungsprüfer,
d) Genehmigung des Haushaltsplanes für das kommende Jahr, (die Unterlagen zu b, c, und d sind gedruckt vorzulegen),
e) Bewilligung außerordentlicher Ausgaben,
f) Ernennung von Ehrenmitgliedern auf Grund der Vorschläge des Vorstandes,
g) Feststellung von Zeit und Ort der Hauptversammlungen.

Der Vorstandsrat versammelt sich jährlich mindestens einmal, jedenfalls während der Hauptversammlung, außerdem nach Bedürfnis auf Einladung des Vorsitzenden, die jederzeit erfolgen kann, auf schriftlich begründeten Antrag von wenigstens einem Drittel der Vorstandsratsmitglieder innerhalb sechs Wochen erfolgen muß. Den Ort bestimmt in diesen Fällen der Vorsitzende.

Die Tagesordnung der Sitzung des Vorstandsrates muß 6 Wochen vorher bekanntgegeben werden.

Der Vorstandsrat ist beschlußfähig, wenn die Hälfte der satzungsgemäß vorhandenen Stimmen vertreten ist. Er faßt seine Beschlüsse mit einfacher Stimmenmehrheit. Bei Stimmengleichheit entscheidet die Stimme des Vorsitzenden. Bei Abstimmungen über Satzungsänderungen ist jedoch eine Mehrheit von zwei Dritteln der vertretenen Stimmen erforderlich, bei Ausschließung eines Mitgliedes (Satz 8) oder bei einem Beschlusse über die Auflösung des Vereins (Satz 20) eine solche von drei Vierteln.

Die Vertreter der Abteilungen haben bei Abstimmungen und Beratungen Freiheit ihrer Entschließung. Auf Antrag kann geheime Abstimmung beschlossen werden. Der Vorstandsrat kann seinen Mitgliedern die vertrauliche Behandlung einzelner Angelegenheiten zur Pflicht machen.

In geeigneten Fällen kann der Vorsitzende eine schriftliche Abstimmung des Vorstandsrates mit vierwöchiger Entschließungsfrist herbeiführen. Für das Zustandekommen eines Beschlusses ist hierbei die Hälfte aller satzungsgemäß vorhandenen Stimmen erforderlich. Grundsätzlich wichtige Gegenstände, z. B. Satzungsänderungen, Auflösung des Vereins u. dgl., sind von der schriftlichen Beschlußfassung ausgeschlossen.

Über die Verhandlungen des Vorstandsrates wird eine Niederschrift aufgenommen und in einem vom Vorsitzenden zu genehmigenden Auszug in der Vereinszeitschrift veröffentlicht; in dieser wird auch über schriftliche Beschlußfassungen des Vorstandsrates berichtet.

Anträge, die von mindestens 10 Vorstandsratsmitgliedern oder 100 Vereinsmitgliedern spätestens 8 Wochen vor der Sitzung eingereicht werden, müssen vom Vorstand dem Vorstandsrat vorgelegt werden. Nicht auf der Tagesordnung stehende Anträge müssen in den Sitzungen des Vorstandsrates zur Verhandlung gelangen, wenn ihre Dringlichkeit beschlossen wird.

Satz 14.

Die Ämter im Vorstande und im Vorstandsrat sind Ehrenämter. Die Mitglieder des Vorstandes und die stimmberechtigten Mitglieder des Vorstandsrates (auch die ersten Vertreter der Fachgruppen) erhalten für die Teilnahme an Vereinsverhandlungen Reisegelder (Eisenbahn 2. Klasse) und vom Vorstand jeweilig festzusetzende Tagegelder. Dieselbe Vergütung erhalten die vom Vorstande oder vom Vorstandsrat gewählten Mitglieder eines Ausschusses.

Mitgliederversammlung.

Satz 15.

Die Mitgliederversammlung findet zusammen mit einer Vorstandsratssitzung alljährlich als Hauptversammlung statt, auf der auch die Fachgruppen und angegliederten Vereine ihre Sitzungen abhalten und Wissenschaft und Geselligkeit gepflegt werden. Die Ankündigung erfolgt spätestens zwölf Wochen vorher in der Vereinszeitschrift.

Die Tagesordnung der Mitgliederversammlung umfaßt die Verkündung der vom Vorstandsrat beschlossenen Ehrungen und der Ergebnisse der Vorstandswahl, sowie einen kurzen Vorstandsbericht über das abgelaufene Geschäftsjahr. Wegen der Auflösung des Vereins siehe Satz 20.

Der Vorstand kann aus zwingenden Gründen eine schon anberaumte Mitgliederversammlung vertagen oder an einen anderen Ort verlegen.

Abteilungen.

Der Verein hat folgende Arten von Abteilungen:

a) Bezirksvereine (Ortsgruppen),
b) Fachgruppen,
c) angegliederte Vereine.

Für diese Abteilungen und ihre Mitglieder ist die Satzung des Hauptvereins in allen Teilen bindend.

a) Bezirksvereine.

Satz 16.

Die besonderen Satzungen der Bezirksvereine sowie deren Abänderung bedürfen der Genehmigung des Vorstandsrates. Sie müssen die Wahl der Vertreter des Bezirksvereins für den Vorstandsrat (Satz 12) und die für die Wahl des Gesamtvereinsvorstandes vorgeschriebenen Maßnahmen (Satz 10) vorsehen. Die innere Verwaltung der Bezirksvereine bleibt diesen überlassen.

In den Satzungen der Bezirksvereine kann die Aufnahme von Mitgliedern, auch wenn diese dem Gesamtverein bereits angehören, von einer Abstimmung abhängig gemacht werden. Ebenso können Bestimmungen über den Ausschluß von Mitgliedern aus Bezirksvereinen getroffen werden. Die Mitgliedschaft bei einem Bezirksverein können nur Mitglieder des Hauptvereins erwerben; sie beginnt bei neuen Mitgliedern nach Aufnahme beim Hauptverein und nach Zahlung des ersten Mitgliedsbeitrages. Beitritts- und Austritts-

erklärungen sind an den Vorstand des Bezirksvereins oder an die Geschäftsstelle des Hauptvereins zu richten. Jedes Mitglied kann nur einem Bezirksverein angehören, und zwar in der Regel dem Bezirksverein, in dessen Bereich sein Wohnsitz liegt. Meldet sich ein Mitglied, das bereits einem Bezirksverein angehörte, als Mitglied eines anderen Bezirksvereins, so ist dies einer Austrittserklärung aus dem früheren Bezirksverein gleichzuachten. Außerordentliche Mitglieder der Bezirksvereine haben dem Gesamtverein gegenüber weder Rechte noch Pflichten und sind bei geschäftlichen Verhandlungen der Bezirksvereine, soweit sie den Hauptverein betreffen, weder stimm- noch wahlberechtigt. Bei Abstimmungen über wichtige Fragen in den Sitzungen der Bezirksvereine ist eine Anwesenheitsliste zu führen.

Die Bildung eines neuen Bezirksvereins verlangt mindestens 100 Mitglieder und die Zustimmung des Vorstandsrates.

An Orten, wo keine Bezirksvereine bestehen oder die Verbindung mit dem Sitz des Bezirksvereins behindert ist, können sich, bei Beteiligung von mindestens 30 Mitgliedern, Ortsgruppen des Vereins bilden. Sie haben keine Vertretung im Vorstandsrat; im übrigen gilt für sie bezüglich der Satzungen dasselbe wie für die Bezirksvereine. Die Ortsgruppen sollen sich möglichst einem Bezirksverein anschließen.

Die Bezirksvereine (nicht auch die Ortsgruppen) sind zur selbständigen Vertretung ihrer örtlichen Angelegenheiten, auch nach außen, berechtigt. Die Vertretung der Angelegenheiten des Gesamtvereins und seiner Mitglieder nach innen und außen bleibt jedoch lediglich Sache des Hauptvereins.

Die Bezirksvereine und Ortsgruppen haben alle geschäftlichen Abmachungen und alle Mitteilungen über Vereinsangelegenheiten, die sie, insbesondere auch anderen Bezirksvereinen und Ortsgruppen machen, gleichzeitig der Geschäftsstelle anzuzeigen. Ihre Sitzungen und sonstigen Veranstaltungen haben sie der Geschäftsstelle so rechtzeitig mitzuteilen, daß die Ankündigung im Sitzungskalender der Vereinszeitschrift erfolgen kann.

b) Fachgruppen.

Satz 17.

Den Bezirksvereinen im allgemeinen gleichgestellt sind die Fachgruppen, die sich für alle Gebiete der wissenschaftlichen und angewandten Chemie aus den Mitgliedern des Hauptvereins bilden können. Sie haben die Aufgabe, den Hauptverein auf ihrem Sondergebiet zu unterstützen und dieses in möglichst während der Hauptversammlungen stattfindenden Sitzungen zu pflegen. Sie sind verpflichtet, von Briefen und Eingaben an Behörden, Vereine usw., die sich auf Verhandlungen über ihr Sondergebiet beziehen, gleichzeitig mit der Absendung der Geschäftsstelle des Hauptvereins Abschriften zu übermitteln. Eingaben haben durch den Hauptverein zu erfolgen; für den Ausnahmefall einer Sondereingabe ist zunächst die Zustimmung des Vorstandes einzuholen. Auf Anteile des Mitgliedsbeitrages haben sie keinen Anspruch. Über Geldbewilligung für ihre Zwecke entscheidet der Vorstand von Fall zu Fall. Das Stimmrecht im Vorstandsrat ist durch Satz 12 geregelt. Im übrigen gilt alles, was für die Bezirksvereine gilt, auch für die Fachgruppen.

c) Angegliederte Vereine.

Satz 18.

Angegliederte Vereine sind den Bezirksvereinen in Rechten und Pflichten im übrigen gleichgestellt, jedoch berechtigt, auf bestimmt abgegrenzten Gebieten ihre Belange auch nach außen hin selbständig zu vertreten. Diese Abgrenzung erfolgt auf Grund eines zwischen ihrem Vorstand und dem Vorstand des Hauptvereins abzuschließenden Vertrages. Auch für sie gilt Satz 17, 3. Satz.

Satzungsänderung.

Satz 19.

Satzungsänderungen bedürfen eines von 5 v. H. der am 31. Dezember des voraufgegangenen Jahres vorhandenen Mitglieder unterstützten Antrages, der mindestens zwölf Wochen vor der Hauptversammlung bei der Geschäftsstelle eingebracht, wenigstens acht Wochen vor der Hauptversammlung bekanntgemacht und vom Vorstandsrat mit Zweidrittel- Stimmenmehrheit angenommen werden muß.

Auflösung des Vereins.

Satz 20.

Die Auflösung des Vereins kann nur erfolgen, wenn sie vom Vorstandsrat mit mindestens Dreiviertel-Stimmenmehrheit beschlossen worden ist und ihr eine ausschließlich zu diesem Zwecke einberufene Mitgliederversammlung ebenfalls mit mindestens Dreiviertel-Stimmenmehrheit zugestimmt hat. In diesem Falle wird das Vereinsvermögen deutschen Vereinigungen zur Förderung der Chemie überwiesen.

Die Satzung ist errichtet auf der Hauptversammlung zu Halle a. S. am 1. Juni 1896, abgeändert auf den Hauptversammlungen zu Hannover am 7. Juni 1900, Danzig am 23. Mai 1907, Bonn am 4. Juni 1914, Kassel am 29. September 1918, Würzburg am 5. September 1919, Stuttgart am 20. Mai 1921, Nürnberg am 3. September 1925, Essen am 11. Juni 1927, Dresden am 2. Juni 1928, Breslau am . . . . . . 1929.

Zu Punkt 9 der Tagesordnung:

Anträge des Bezirksvereins Hannover.

Antrag a). Der Hauptverein wird gebeten, bei den in Frage kommenden Behörden (Berufsberatungsstellen, Schulen usw.) darauf hinzuweisen, daß jetzt kein Grund mehr besteht, wirklich begabte und interessierte Abiturienten vor dem Studium der Chemie zu warnen.

Antrag b). Der Hauptverein wird gebeten, Maßnahmen zu erwägen, wie der großen Zahl stellungsloser älterer Chemiker in noch stärkerem Maße als bisher geholfen werden kann.

Antrag c). Im Interesse der Durchführung eines möglichst wirksamen Chemieunterrichts an den Mittelschulen wird der Hauptverein gebeten, Ermittlungen anzustellen, in welchem Umfange Oberlehrer, die nicht die Lehrberechtigung im Hauptfach besitzen, trotzdem in den Oberklassen Chemieunterricht erteilen. Sollte dies der Fall sein, so sollen geeignete Schritte erwogen werden, dies in Zukunft zu verhindern.

Antrag d). Der Hauptverein wird gebeten, die Aufmerksamkeit des Verbandes der Laboratoriumsvorstände auf folgende Frage zu lenken: Es würde sicherlich eine Vertiefung der chemischen Ausbildung der Oberlehrer, die zur Zeit sehr in die Breite geht, bedeuten, wenn für sie die Möglichkeit vorhanden wäre, in Chemie ihr Doktorexamen abzulegen. Die zur Zeit geltenden Bestimmungen, die vor Beginn der Doktorarbeit die Ablegung des Verbandsexamens fordern, erschweren dies — gegenüber den Bedingungen in Physik, Mathematik usw. — so stark, daß praktisch nicht damit zu rechnen ist, daß ein Lehramtskandidat in Chemie promoviert. Es wäre erwünscht, wenn der Verband sich mit diesem Problem befaßte und eine Lösung fände.

Antrag e). Der Hauptverein wird gebeten, dafür Sorge zu tragen, daß von seiten des Staates bzw. der Industrie Mittel für den Chemieunterricht der Mittelschulen (Räume, Geräte, Chemikalien) in genügendem Umfange zur Verfügung gestellt werden.

Begründung zu den vorstehenden Anträgen.

Die vorliegenden Anträge befassen sich mit zwei Fragen:

A. Der Heranbildung eines qualitativ und quantitativ ausreichenden Nachwuchses an Chemikern (a und b).

B. Dem chemischen Unterricht auf der Mittelschule (c—e).

A. Bei der Frage, wie weit zur Zeit Überfluß oder Mangel an Chemikern herrscht, ist zu unterscheiden zwischen:

1. Hochschulabsolventen ohne Berufspraxis,
2. älteren Herren mit langjähriger Betriebserfahrung.

1. Hochschulabsolventen ohne Berufspraxis.

Bekanntlich hat der VdCh. vor einigen Jahren sehr eindringlich vor dem Studium der Chemie gewarnt; über den Erfolg ergibt die letzte Statistik des VdCh. (Ztschr. angew. Chem. 41, 599 [1928]) folgendes: Im Jahre 1927/28 haben Anfänger Stellungen erhalten:

direkt von der Hochschule	439
durch die Karl Goldschmidt-Stelle . .	23
	462

Diesem Bedarf der Praxis steht ein Zugang von 480 Studierenden im ersten Semester gegenüber. Rechnet man, daß wirklich

vier Fünftel von diesen (∾ 400) bis zum Abschlußexamen kommen — was sehr hoch gegriffen ist —, so würde diese Zahl nur eben genügen, um den laufenden Bedarf knapp zu decken, und man könnte den idealen Zustand als erreicht ansehen, wenn man sich auf den Standpunkt stellt, daß jeder Chemiker, der sein Studium beginnt, ungeachtet seiner Leistungen, auch die nahezu 100%ige Sicherheit einer Anstellung erhalten soll.

Dieser Standpunkt kann aber unmöglich im Interesse des Standes liegen. Dieses muß vielmehr darin gesehen werden, daß die Leistungen und damit die Stellung des Chemikers in Wissenschaft und Technik möglichst hohe bleiben; dies ist aber nur durch eine gewisse Auslese zu erreichen. Es liegt im Wesen eines jeden Berufes, bei dem die Eignung erst im Laufe des Studiums festgestellt werden kann, daß mehr als die unbedingt notwendige Zahl der Anfänger das Studium beginnt, denn nur so wird sich eine Auslese der wirklich Tüchtigen durchführen lassen. Besonders die Bestrebungen, viele Betriebszweige, in denen bisher das „Meister-System" herrschte, dem wissenschaftlich gebildeten Chemiker zu erschließen[1]), erfordern eine solche Auslese; denn diese Aufgabe ist nur mit Kräften durchzuführen, die wissenschaftlich erstklassig sind und sich als Persönlichkeit durchsetzen können.

Nun weist Dr. Scharf in Ergänzung seiner Statistik darauf hin, daß „nach dem wohl fast übereinstimmenden Urteil der Hochschullehrer die Qualität der Studierenden gegen früher erheblich nachgelassen hat, so daß ein viel zu kleiner Teil von ihnen den Ansprüchen der Hochschule und der späteren Praxis genügt". Wenn auch sicher dieses Urteil in dieser allgemeinen Form zu schroff ist, so ist doch offenbar die Qualität nicht überall gleichmäßig gut.

Man kann demnach sagen, daß nicht nur die Zahl der Anfänger dem derzeitigen Bedarf nur sehr knapp entspricht, sondern daß es vor allem an der Möglichkeit einer Auslese fehlt, um genügend guten Nachwuchs sicherzustellen; für neue Aufgabenkreise werden in einigen Jahren überhaupt keine jungen Kräfte vorhanden sein. Schon jetzt „wird von den Hochschullehrern betont, daß für über den Durchschnitt Begabte, zu schöpferischer Arbeit befähigte Chemiker lebhafteste Nachfrage ist"[2]).

Diese Entwicklung verlangt, daß ihr die verantwortlichen Stellen Aufmerksamkeit schenken; es scheint durchaus an der Zeit, zu verlangen, daß der freie Wettbewerb wiederhergestellt wird. Der VdCh. hat sich der Erkenntnis nicht verschlossen, daß es verfehlt wäre, weiteren Zuzug vom Chemiestudium fernzuhalten, und daher die Warnung im letzten Jahre nicht wiederholt. Dies ist aber noch nicht in die Öffentlichkeit gedrungen; vielmehr wird vielfach von Schulen und Berufsämtern das Studium der Chemie auch jetzt noch als gänzlich aussichtsloses Unterfangen dargestellt und selbst sehr befähigten und interessierten Abiturienten dringend abgeraten.

Eine Änderung ist nur zu erwarten, wenn im Sinne des Antrages a den in Frage kommenden Behörden bekanntgegeben wird, daß bald ein gewisser Mangel an wirklich guten jungen Chemikern herrschen dürfte, und daß junge Leute, die für Chemie interessiert und begabt sind, sich unbesorgt dem Studium der Chemie zuwenden sollen. Eine Überfüllung mit ungeeigneten Kräften ist nicht zu befürchten, weil an den meisten Hochschulinstituten unbegabte und uninteressierte Studierende schon durch die Zwischenprüfungen in den ersten Semestern ausgeschieden werden. Zur Zeit besteht die Gefahr, daß gerade die weitschauenden Abiturienten, die schon bei Beginn des Studiums an die Zeit nach dem Examen denken, durch die Warnung abgeschreckt werden[3]).

2. Ältere Chemiker mit Betriebserfahrung.

Mit der Frage nach dem Chemikernachwuchs hängt der Antrag b nur sehr lose zusammen; es hat sich in der Praxis herausgestellt, daß das Überangebot an älteren Chemikern einen Mangel an jungen Kräften, die modern ausgebildet von der Hochschule kommen, nicht ersetzen kann.

Daß eine Reihe von älteren Kollegen zum Teil in sehr schwieriger Lage ist, ist bekannt; insbesondere ist eine Reihe von ihnen dem Abbau nach der Inflation zum Opfer gefallen. Soweit es sich dabei um Herren handelt, die infolge zu geringer Leistungen den Ansprüchen der Praxis nicht genügt haben, wird schwer etwas zu ändern sein. Es bleibt da nur der Weg, in besonders schwierigen Fällen durch Unterstützungen den Übergang in einen anderen Beruf zu erleichtern.

Vielfach handelt es sich aber um durchaus bewährte Kräfte, deren Brachliegen einen großen Verlust für die Wirtschaft bedeutet. Hier könnten wohl Versuche des Vereins wirksam sein, in noch stärkerem Maße als bisher dem Widerstand der Industrie gegen die Einstellung solcher Herren entgegenzuarbeiten. Gerade für Herren mit praktischer Erfahrung sollten auch in den von der Karl Goldschmidt-Stelle neu zu erschließenden Industriezweigen Verwendungsmöglichkeiten zu schaffen sein; allerdings bieten die Gehaltsansprüche oft eine große Schwierigkeit.

B. Der chemische Unterricht auf der Mittelschule.

Die Anträge c bis e bedeuten in gewisser Weise nur eine Erweiterung des Antrages a. Die Anregung zur Beschäftigung mit der Chemie muß unbedingt schon von der Mittelschule gegeben werden, und hier muß auch schon die erste Auslese erfolgen; außerdem hat die Mittelschule die sehr wichtige Aufgabe, auch den Kreisen, die in ihrer Berufstätigkeit direkt nicht mit chemischen Fragen in Berührung kommen, ein gewisses Verständnis für diese zu vermitteln.

Diese wichtigen Aufgaben können aber nur dann erfüllt werden, wenn geeignete Lehrkräfte (Antrag c und d) und genügend Unterrichtsmittel (Antrag e) vorhanden sind.

c) Bezüglich der chemischen Vorbildung der Oberlehrer können die Anforderungen nicht hoch genug gestellt werden. Zur Zeit scheint bei manchen Schulleitungen die Ansicht vorzuherrschen, daß der Chemieunterricht eine mehr nebensächliche Sache sei. Während es kaum vorkommen dürfte, daß Herren, die die Lehrberechtigung für Mathematik und Physik nicht im Hauptfach besitzen, Unterricht in den oberen Klassen erteilen, soll dies bezüglich des Chemieunterrichts durchaus des öfteren der Fall sein. Jedenfalls zeigt die mißverstandene Auffassung auch der Grundtatsachen, die man bei Abiturienten vielfach findet, daß an manchen Stellen der Chemieunterricht in ungeeigneten Händen liegt. Der Antrag c bezweckt, hier zahlenmäßige Aufklärung und evtl. Abhilfe zu schaffen, wozu der VdCh. in erster Linie berufen erscheint. Wenn erst, wie das von dem Antrag c zu erhoffen ist, das Ablegen des Oberlehrer-Staatsexamens mit Chemie im Hauptfach lohnend sein wird, dann wird es auch möglich sein, die Ausbildung an der Hochschule zu erweitern und die Examensanforderungen zu verschärfen.

d) Eine gründlichere Vorbildung würde es auch sicherlich bedeuten, wenn es für die zukünftigen Oberlehrer unter nicht allzu schweren Bedingungen möglich wäre, in Chemie zu promovieren (Antrag d). Die Antragsteller fühlen sich hier nicht befugt, bestimmte Vorschläge zu machen, glauben aber, daß eine eingehende Erörterung dieses Fragenkomplexes sehr erwünscht wäre.

e) Aber auch der bestvorgebildete Oberlehrer kann nur wenig erreichen, wenn ihm die Mittel für einen Unterricht auf Grund von experimenteller Anschauung fehlen. Räume usw. sind nur in einigen Schulen ausreichend, die Mittel fast durchweg sehr knapp. Hier könnte sicher sowohl von Staats wegen wie von seiten der Industrie viel gebessert werden. Ohne Zweifel würde die Industrie gern Chemikalien usw. verbilligt liefern bzw. schenken, und auch Laboratoriumseinrichtungen (Tische, Abzüge usw.) werden sich verfügbar machen lassen, wenn Industrielaboratorien aufgegeben bzw. zusammengelegt werden. Eine solche Unterstützung des Chemieunterrichts an den Mittelschulen zu organisieren, wäre eine dankbare Aufgabe für den VdCh.

Berichtigung zum Anmeldeblatt.

Folgende Zeile ist im Anmeldeblatt, das dem Heft Nr. 10 vom 9. März beilag, unrichtig wiedergegeben, sie muß lauten:

Bei Mangel an $\frac{\text{Hotel}}{\text{Fremdenheim}}$-zimmern kann ein $\frac{\text{Fremdenheim-}}{\text{Privat}}$ zimmer zugewiesen werden.

1) Wie dies in Amerika schon lange der Fall ist.

2) Dr. Scharf im Chemiker-Kalender 1929, Bd. 3, S. 602.

3) Vgl. dazu Eucken, Ztschr. angew. Chem. 41, 540 [1928].

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 13 **30. MÄRZ 1929 * SEITE 325—344** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

vier Fünftel von diesen (∾ 400) bis zum Abschlußexamen kommen — was sehr hoch gegriffen ist —, so würde diese Zahl nur eben genügen, um den laufenden Bedarf knapp zu decken, und man könnte den idealen Zustand als erreicht ansehen, wenn man sich auf den Standpunkt stellt, daß jeder Chemiker, der sein Studium beginnt, ungeachtet seiner Leistungen, auch die nahezu 100%ige Sicherheit einer Anstellung erhalten soll.

Dieser Standpunkt kann aber unmöglich im Interesse des Standes liegen. Dieses muß vielmehr darin gesehen werden, daß die Leistungen und damit die Stellung des Chemikers in Wissenschaft und Technik möglichst hohe bleiben; dies ist aber nur durch eine gewisse Auslese zu erreichen. Es liegt im Wesen eines jeden Berufes, bei dem die Eignung erst im Laufe des Studiums festgestellt werden kann, daß mehr als die unbedingt notwendige Zahl der Anfänger das Studium beginnt, denn nur so wird sich eine Auslese der wirklich Tüchtigen durchführen lassen. Besonders die Bestrebungen, viele Betriebszweige, in denen bisher das „Meister-System" herrschte, dem wissenschaftlich gebildeten Chemiker zu erschließen[1]), erfordern eine solche Auslese; denn diese Aufgabe ist nur mit Kräften durchzuführen, die wissenschaftlich erstklassig sind und sich als Persönlichkeit durchsetzen können.

Nun weist Dr. S c h a r f in Ergänzung seiner Statistik darauf hin, daß „nach dem wohl fast übereinstimmenden Urteil der Hochschullehrer die Qualität der Studierenden gegen früher erheblich nachgelassen hat, so daß ein viel zu kleiner Teil von ihnen den Ansprüchen der Hochschule und der späteren Praxis genügt". Wenn auch sicher dieses Urteil in dieser allgemeinen Form zu schroff ist, so ist doch offenbar die Qualität nicht überall gleichmäßig gut.

Man kann demnach sagen, daß nicht nur die Zahl der Anfänger dem derzeitigen Bedarf nur sehr knapp entspricht, sondern daß es vor allem an der Möglichkeit einer Auslese fehlt, um genügend g u t e n Nachwuchs sicherzustellen; für neue Aufgabenkreise werden in einigen Jahren überhaupt keine jungen Kräfte vorhanden sein. Schon jetzt „wird von den Hochschullehrern betont, daß für über den Durchschnitt Begabte, zu schöpferischer Arbeit befähigte Chemiker lebhafteste Nachfrage ist"[2]).

Diese Entwicklung verlangt, daß ihr die verantwortlichen Stellen Aufmerksamkeit schenken; es scheint durchaus an der Zeit, zu verlangen, daß der freie Wettbewerb wiederhergestellt wird. Der VdCh. hat sich der Erkenntnis nicht verschlossen, daß es verfehlt wäre, weiteren Zuzug vom Chemiestudium fernzuhalten, und daher die Warnung im letzten Jahre nicht wiederholt. Dies ist aber noch nicht in die Öffentlichkeit gedrungen; vielmehr wird vielfach von Schulen und Berufsämtern das Studium der Chemie auch jetzt noch als gänzlich aussichtsloses Unterfangen dargestellt und selbst sehr befähigten und interessierten Abiturienten dringend abgeraten.

Eine Änderung ist nur zu erwarten, wenn im Sinne des Antrages a den in Frage kommenden Behörden bekanntgegeben wird, daß bald ein gewisser Mangel an w i r k l i c h g u t e n j u n g e n Chemikern herrschen dürfte, und daß junge Leute, die für C h e m i e i n t e r e s s i e r t u n d b e g a b t sind, sich unbesorgt dem Studium der Chemie zuwenden sollen. Eine Überfüllung mit ungeeigneten Kräften ist nicht zu befürchten, weil an den meisten Hochschulinstituten unbegabte und uninteressierte Studierende schon durch die Zwischenprüfungen in den ersten Semestern ausgeschieden werden. Zur Zeit besteht die Gefahr, daß gerade die weitschauenden Abiturienten, die schon bei Beginn des Studiums an die Zeit nach dem Examen denken, durch die Warnung abgeschreckt werden[3]).

2. Ä l t e r e C h e m i k e r m i t B e t r i e b s e r f a h r u n g.

Mit der Frage nach dem Chemikernachwuchs hängt der Antrag b nur sehr lose zusammen; es hat sich in der Praxis herausgestellt, daß das Überangebot an älteren Chemikern einen Mangel an jungen Kräften, die modern ausgebildet von der Hochschule kommen, nicht ersetzen kann.

Daß eine Reihe von älteren Kollegen zum Teil in sehr schwieriger Lage ist, ist bekannt; insbesondere ist eine Reihe von ihnen dem Abbau nach der Inflation zum Opfer gefallen. Soweit es sich dabei um Herren handelt, die infolge zu geringer Leistungen den Ansprüchen der Praxis nicht genügt haben, wird schwer etwas zu ändern sein. Es bleibt da nur der Weg, in besonders schwierigen Fällen durch Unterstützungen den Übergang in einen anderen Beruf zu erleichtern.

Vielfach handelt es sich aber um durchaus bewährte Kräfte, deren Brachliegen einen großen Verlust für die Wirtschaft bedeutet. Hier könnten wohl Versuche des Vereins wirksam sein, in noch stärkerem Maße als bisher dem Widerstand der Industrie gegen die Einstellung solcher Herren entgegenzuarbeiten. Gerade für Herren mit praktischer Erfahrung sollten auch in den von der Karl Goldschmidt-Stelle neu zu erschließenden Industriezweigen Verwendungsmöglichkeiten zu schaffen sein; allerdings bieten die Gehaltsansprüche oft eine große Schwierigkeit.

B. D e r c h e m i s c h e U n t e r r i c h t a u f d e r M i t t e l s c h u l e.

Die Anträge c bis e bedeuten in gewisser Weise nur eine Erweiterung des Antrages a. Die Anregung zur Beschäftigung mit der Chemie muß unbedingt schon von der Mittelschule gegeben werden, und hier muß auch schon die erste Auslese erfolgen; außerdem hat die Mittelschule die sehr wichtige Aufgabe, auch den Kreisen, die in ihrer Berufstätigkeit direkt nicht mit chemischen Fragen in Berührung kommen, ein gewisses Verständnis für diese zu vermitteln.

Diese wichtigen Aufgaben können aber nur dann erfüllt werden, wenn geeignete L e h r k r ä f t e (Antrag c und d) und genügend U n t e r r i c h t s m i t t e l (Antrag e) vorhanden sind.

c) Bezüglich der chemischen Vorbildung der Oberlehrer können die Anforderungen nicht hoch genug gestellt werden. Zur Zeit scheint bei manchen Schulleitungen die Ansicht vorzuherrschen, daß der Chemieunterricht eine mehr nebensächliche Sache sei. Während es kaum vorkommen dürfte, daß Herren, die die Lehrberechtigung für Mathematik und Physik nicht im Hauptfach besitzen, Unterricht in den oberen Klassen erteilen, soll dies bezüglich des Chemieunterrichts durchaus des öfteren der Fall sein. Jedenfalls zeigt die mißverstandene Auffassung auch der Grundtatsachen, die man bei Abiturienten vielfach findet, daß an manchen Stellen der Chemieunterricht in ungeeigneten Händen liegt. Der Antrag c bezweckt, hier zahlenmäßige Aufklärung und evtl. Abhilfe zu schaffen, wozu der VdCh. in erster Linie berufen erscheint. Wenn erst, wie das von dem Antrag c zu erhoffen ist, das Ablegen des Oberlehrer-Staatsexamens mit Chemie im Hauptfach lohnend sein wird, dann wird es auch möglich sein, die Ausbildung an der Hochschule zu erweitern und die Examensanforderungen zu verschärfen.

d) Eine gründlichere Vorbildung würde es auch sicherlich bedeuten, wenn es für die zukünftigen Oberlehrer unter nicht allzu schweren Bedingungen möglich wäre, in Chemie zu promovieren (Antrag d). Die Antragsteller fühlen sich hier nicht befugt, bestimmte Vorschläge zu machen, glauben aber, daß eine eingehende Erörterung dieses Fragenkomplexes sehr erwünscht wäre.

e) Aber auch der bestvorgebildete Oberlehrer kann nur wenig erreichen, wenn ihm die M i t t e l für einen Unterricht auf Grund von experimenteller Anschauung fehlen. Räume usw. sind nur in einigen Schulen ausreichend, die Mittel fast durchweg sehr knapp. Hier könnte sicher sowohl von Staatswegen wie von seiten der Industrie viel gebessert werden. Ohne Zweifel würde die Industrie gern Chemikalien usw. verbilligt liefern bzw. schenken, und auch Laboratoriumseinrichtungen (Tische, Abzüge usw.) werden sich verfügbar machen lassen, wenn Industrielaboratorien aufgegeben bzw. zusammengelegt werden. Eine solche Unterstützung des Chemieunterrichts an den Mittelschulen zu organisieren, wäre eine dankbare Aufgabe für den VdCh.

Berichtigung zum Anmeldeblatt.

Folgende Zeile ist im Anmeldeblatt, das dem Heft Nr. 10 vom 9. März beilag, unrichtig wiedergegeben, sie muß lauten:

Bei Mangel an $\frac{\text{Hotel}}{\text{Fremdenheim}}$-zimmern kann ein $\frac{\text{Fremdenheim-}}{\text{Privat}}$ zimmer zugewiesen werden.

---

1) Wie dies in Amerika schon lange der Fall ist.

2) Dr. S c h a r f im Chemiker-Kalender 1929, Bd. 3, S. 602.

3) Vgl. dazu E u c k e n, Ztschr. angew. Chem. 41, 540 [1928].

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. B i n z, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR. FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — BEILAGEN nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 13 — 30. MÄRZ 1929 * SEITE 325—344 — 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

vier Fünftel von diesen (∾ 400) bis zum Abschlußexamen kommen — was sehr hoch gegriffen ist —, so würde diese Zahl nur eben genügen, um den laufenden Bedarf knapp zu decken, und man könnte den idealen Zustand als erreicht ansehen, wenn man sich auf den Standpunkt stellt, daß jeder Chemiker, der sein Studium beginnt, ungeachtet seiner Leistungen, auch die nahezu 100%ige Sicherheit einer Anstellung erhalten soll.

Dieser Standpunkt kann aber unmöglich im Interesse des Standes liegen. Dieses muß vielmehr darin gesehen werden, daß die Leistungen und damit die Stellung des Chemikers in Wissenschaft und Technik möglichst hohe bleiben; dies ist aber nur durch eine gewisse Auslese zu erreichen. Es liegt im Wesen eines jeden Berufes, bei dem die Eignung erst im Laufe des Studiums festgestellt werden kann, daß mehr als die unbedingt notwendige Zahl der Anfänger das Studium beginnt, denn nur so wird sich eine Auslese der wirklich Tüchtigen durchführen lassen. Besonders die Bestrebungen, viele Betriebszweige, in denen bisher das „Meister-System" herrschte, dem wissenschaftlich gebildeten Chemiker zu erschließen[1], erfordern eine solche Auslese; denn diese Aufgabe ist nur mit Kräften durchzuführen, die wissenschaftlich erstklassig sind und sich als Persönlichkeit durchsetzen können.

Nun weist Dr. Scharf in Ergänzung seiner Statistik darauf hin, daß „nach dem wohl fast übereinstimmenden Urteil der Hochschullehrer die Qualität der Studierenden gegen früher erheblich nachgelassen hat, so daß ein viel zu kleiner Teil von ihnen den Ansprüchen der Hochschule und der späteren Praxis genügt". Wenn auch sicher dieses Urteil in dieser allgemeinen Form zu schroff ist, so ist doch offenbar die Qualität nicht überall gleichmäßig gut.

Man kann demnach sagen, daß nicht nur die Zahl der Anfänger dem derzeitigen Bedarf nur sehr knapp entspricht, sondern daß es vor allem an der Möglichkeit einer Auslese fehlt, um genügend guten Nachwuchs sicherzustellen; für neue Aufgabenkreise werden in einigen Jahren überhaupt keine jungen Kräfte vorhanden sein. Schon jetzt „wird von den Hochschullehrern betont, daß für über den Durchschnitt Begabte, zu schöpferischer Arbeit befähigte Chemiker lebhafteste Nachfrage ist"[2]).

Diese Entwicklung verlangt, daß ihr die verantwortlichen Stellen Aufmerksamkeit schenken; es scheint durchaus an der Zeit, zu verlangen, daß der freie Wettbewerb wiederhergestellt wird. Der VdCh. hat sich der Erkenntnis nicht verschlossen, daß es verfehlt wäre, weiteren Zuzug vom Chemiestudium fernzuhalten, und daher die Warnung im letzten Jahre nicht wiederholt. Dies ist aber noch nicht in die Öffentlichkeit gedrungen; vielmehr wird vielfach von Schulen und Berufsämtern das Studium der Chemie auch jetzt noch als gänzlich aussichtsloses Unterfangen dargestellt und selbst sehr befähigten und interessierten Abiturienten dringend abgeraten.

Eine Änderung ist nur zu erwarten, wenn im Sinne des Antrages a den in Frage kommenden Behörden bekanntgegeben wird, daß bald ein gewisser Mangel an wirklich guten jungen Chemikern herrschen dürfte, und daß junge Leute, die für Chemie interessiert und begabt sind, sich unbesorgt dem Studium der Chemie zuwenden sollen. Eine Überfüllung mit ungeeigneten Kräften ist nicht zu befürchten, weil an den meisten Hochschulinstituten unbegabte und uninteressierte Studierende schon durch die Zwischenprüfungen in den ersten Semestern ausgeschieden werden. Zur Zeit besteht die Gefahr, daß gerade die weitschauenden Abiturienten, die schon bei Beginn des Studiums an die Zeit nach dem Examen denken, durch die Warnung abgeschreckt werden[3]).

2. Ältere Chemiker mit Betriebserfahrung.

Mit der Frage nach dem Chemikernachwuchs hängt der Antrag b nur sehr lose zusammen; es hat sich in der Praxis herausgestellt, daß das Überangebot an älteren Chemikern einen Mangel an jungen Kräften, die modern ausgebildet von der Hochschule kommen, nicht ersetzen kann.

Daß eine Reihe von älteren Kollegen zum Teil in sehr schwieriger Lage ist, ist bekannt; insbesondere ist eine Reihe von ihnen dem Abbau nach der Inflation zum Opfer gefallen. Soweit es sich dabei um Herren handelt, die infolge zu geringer Leistungen den Ansprüchen der Praxis nicht genügt haben, wird schwer etwas zu ändern sein. Es bleibt da nur der Weg, in besonders schwierigen Fällen durch Unterstützungen den Übergang in einen anderen Beruf zu erleichtern.

Vielfach handelt es sich aber um durchaus bewährte Kräfte, deren Brachliegen einen großen Verlust für die Wirtschaft bedeutet. Hier könnten wohl Versuche des Vereins wirksam sein, in noch stärkerem Maße als bisher dem Widerstand der Industrie gegen die Einstellung solcher Herren entgegenzuarbeiten. Gerade für Herren mit praktischer Erfahrung sollten auch in den von der Karl Goldschmidt-Stelle neu zu erschließenden Industriezweigen Verwendungsmöglichkeiten zu schaffen sein; allerdings bieten die Gehaltsansprüche oft eine große Schwierigkeit.

B. Der chemische Unterricht auf der Mittelschule.

Die Anträge c bis e bedeuten in gewisser Weise nur eine Erweiterung des Antrages a. Die Anregung zur Beschäftigung mit der Chemie muß unbedingt schon von der Mittelschule gegeben werden, und hier muß auch schon die erste Auslese erfolgen; außerdem hat die Mittelschule die sehr wichtige Aufgabe, auch den Kreisen, die in ihrer Berufstätigkeit direkt nicht mit chemischen Fragen in Berührung kommen, ein gewisses Verständnis für diese zu vermitteln.

Diese wichtigen Aufgaben können aber nur dann erfüllt werden, wenn geeignete Lehrkräfte (Antrag c und d) und genügend Unterrichtsmittel (Antrag e) vorhanden sind.

c) Bezüglich der chemischen Vorbildung der Oberlehrer können die Anforderungen nicht hoch genug gestellt werden. Zur Zeit scheint bei manchen Schulleitungen die Ansicht vorzuherrschen, daß der Chemieunterricht eine mehr nebensächliche Sache sei. Während es kaum vorkommen dürfte, daß Herren, die die Lehrberechtigung für Mathematik und Physik nicht im Hauptfach besitzen, Unterricht in den oberen Klassen erteilen, soll dies bezüglich des Chemieunterrichts durchaus des öfteren der Fall sein. Jedenfalls zeigt die mißverstandene Auffassung auch der Grundtatsachen, die man bei Abiturienten vielfach findet, daß an manchen Stellen der Chemieunterricht in ungeeigneten Händen liegt. Der Antrag c bezweckt, hier zahlenmäßige Aufklärung und evtl. Abhilfe zu schaffen, wozu der VdCh. in erster Linie berufen erscheint. Wenn erst, wie das von dem Antrag c zu erhoffen ist, das Ablegen des Oberlehrer-Staatsexamens mit Chemie im Hauptfach lohnend sein wird, dann wird es auch möglich sein, die Ausbildung an der Hochschule zu erweitern und die Examensanforderungen zu verschärfen.

d) Eine gründlichere Vorbildung würde es auch sicherlich bedeuten, wenn es für die zukünftigen Oberlehrer unter nicht allzu schweren Bedingungen möglich wäre, in Chemie zu promovieren (Antrag d). Die Antragsteller fühlen sich hier nicht befugt, bestimmte Vorschläge zu machen, glauben aber, daß eine eingehende Erörterung dieses Fragenkomplexes sehr erwünscht wäre.

e) Aber auch der bestvorgebildete Oberlehrer kann nur wenig erreichen, wenn ihm die Mittel für einen Unterricht auf Grund von experimenteller Anschauung fehlen. Räume usw. sind nur in einigen Schulen ausreichend, die Mittel fast durchweg sehr knapp. Hier könnte sicher sowohl von Staats wegen wie von seiten der Industrie viel gebessert werden. Ohne Zweifel würde die Industrie gern Chemikalien usw. verbilligt liefern bzw. schenken, und auch Laboratoriumseinrichtungen (Tische, Abzüge usw.) werden sich verfügbar machen lassen, wenn Industrielaboratorien aufgegeben bzw. zusammengelegt werden. Eine solche Unterstützung des Chemieunterrichts an den Mittelschulen zu organisieren, wäre eine dankbare Aufgabe für den VdCh.

Berichtigung zum Anmeldeblatt.

Folgende Zeile ist im Anmeldeblatt, das dem Heft Nr. 10 vom 9. März beilag, unrichtig wiedergegeben, sie muß lauten:

Bei Mangel an $\frac{\text{Hotel}}{\text{Fremdenheim}}$-zimmern kann ein $\frac{\text{Fremdenheim-}}{\text{Privat}}$ zimmer zugewiesen werden.

[1]) Wie dies in Amerika schon lange der Fall ist.
[2]) Dr. Scharf im Chemiker-Kalender 1929, Bd. 3, S. 602.
[3]) Vgl. dazu Eucken, Ztschr. angew. Chem. 41, 540 [1928].

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.**, Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 13 **30. MÄRZ 1929 * SEITE 325—344** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 325—344 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 9 | 30. März 1929, Nr. 13

Phenolgewinnung aus den Gaswässern der Kokereien.

Von Oberingenieur PAUL HOENING, Karnap bei Essen.

(Eingeg. 29. Januar 1929.)

Die Vorarbeiten zur Gewinnung der Phenole aus den Gaswässern der Kokereien eines großen Teils des Ruhrkohlenbezirks — nämlich des Emschergebietes — sind zu einem gewissen Abschluß gekommen; es erscheint darum angebracht, einem größeren Kreise der Chemiker einen Überblick über den heutigen Stand der Dinge zu geben, dies um so mehr, als die Folgen der bevorstehenden allgemeinen Durchführung der Entphenolung der Kokereiwässer im obengenannten Gebiet sich auch auf weitere Kreise der chemischen Industrie auswirken werden, denn die Menge der Phenole, die in Deutschland jährlich auf den Markt kommt, und die zurzeit etwa 11 000 t beträgt, wird um 5000—6000 t erhöht werden. Gleichzeitig mit den Phenolen können auch ganz erhebliche Mengen Pyridine gewonnen werden, vorausgesetzt, daß für diese eine Absatzmöglichkeit besteht. Also auch die Aufgabe, neue Verwendungsmöglichkeiten für Pyridine zu finden, gewinnt ein Interesse. Wenn der Aufsatz weiterhin dazu anregen würde, unsere Erfahrungen zu ergänzen und gegebenenfalls Verbesserungsvorschläge zu machen zur Gewinnung der Phenole aus diesen Wässern, so würde das natürlich besonders begrüßt werden.

Vorausgeschickt sei, daß nicht die Absicht, neue Phenolquellen zu erschließen, den Anstoß zur Aufrollung der ganzen Fragen gegeben hat. Vielmehr stellte sich die Notwendigkeit heraus, die Phenole, die aus den Kondensaten und Waschwässern der Kokereien in deren Abwässer und weiterhin in die Flußläufe gelangten, aus diesen zu entfernen, da sie zu einer Schädigung des Fischbestandes der Flüsse führten. Mit dem umfangreichen Ausbau der Kokereien in den letzten Jahren erlangte diese Frage erhöhte Bedeutung und wurde vor allem brennend für das Emschergebiet, da hier eine große Zahl von Kokereien dicht gedrängt zusammenliegen, die alle ihre Abwässer der Emscher zuführen, von wo sie in den Rhein gelangen. Seitens der Rheinfischerei wurden daher die ersten Klagen laut über Schädigungen des Fischbestandes durch die Kokereiphenole. So erklärt es sich, daß die Emschergenossenschaft hier die Initiative ergriff und Verfahren zur Beseitigung der Unzuträglichkeiten suchte. Sie stellte erhebliche Mittel bereit, erwarb für den Ruhrbezirk die vorliegenden einschlägigen Patente und bildete unter Hinzuziehung von Kokereisachverständigen einen besonderen Ausschuß zur Bearbeitung der Frage.

Erst das Bestreben, die Entfernung der Phenole aus den Kokereiwässern wirtschaftlich zu gestalten, um eine unproduktive Belastung der Kokereien nach Möglichkeit zu vermeiden, führte dazu, die Phenole zu gewinnen; wenn auch die Erzielung großer Überschüsse weder beabsichtigt noch erwartet war. Es war klar, daß Verfahren, die nur eine Vernichtung der Phenole ohne Verwertung anstrebten, wie beispielsweise das biologische Verfahren von F o w l e r, verbessert von B a c h, das durch Bakterieneinwirkung eine so gut wie quantitative Entfernung der Phenole tatsächlich erreicht, für eine allgemeine Verwendung nicht in Frage kam.

Die Wirtschaftlichkeit der Phenolgewinnung aus den Kokereiwässern wird erschwert durch die geringe Konzentration dieser Wässer an Phenolen. Der Phenolgehalt schwankt im Emschergebiet im allgemeinen zwischen 1 und 5 g/l Wasser und beträgt im Durchschnitt etwa 2—3 g. Die großen Mengen des zu verarbeitenden Wassers stehen also in einem Mißverhältnis zu dem geringen Anfall an Endprodukt. Man verzichtete von vornherein darauf, alle phenolhaltigen Wässer zu erfassen und auch die erfaßten Wässer quantitativ zu entphenolen. Das Ziel ist vielmehr, die Phenolmenge, die in den Rhein gelangt, so weit zu reduzieren, daß die Schädigungen in erträglichen Grenzen bleiben. Dies kann erreicht werden, wenn nur die Ammoniakwässer bis herunter zu einem Phenolgehalt von etwa 2 g/l entphenolt werden, und zwar bis auf etwa 0,6—0,8 g/l. Hier liegt auch, wenigstens bei Anwendung des Destillationsverfahrens (s. später), die Grenze der Wirtschaftlichkeit. Mit dieser Beschränkung werden etwa die Hälfte der im Emschergebiet überhaupt anfallenden Phenole, und zwar, wie eingangs angegeben, 5000—6000 t jährlich gewonnen. Die verschiedene Konzentration der Wässer ist in erster Linie zurückzuführen auf verschiedene Arbeitsweisen der Kokereien, vor allem darauf, ob das Ammoniak „direkt" bzw. „halbdirekt" oder „indirekt" gewonnen wird. Im letzten Fall werden die an sich phenolreicheren Kondensate durch die Waschwässer verdünnt. Hier ist es vielfach möglich, die Entphenolung dadurch noch wirtschaftlich zu gestalten, daß die Kondensate von dem Waschwasser getrennt geführt und die Entphenolung auf die ersten beschränkt wird. Es lassen sich so unter ganz erheblicher Verminderung des zu verarbeitenden Wassers über 90% aller Phenole entfernen. Wenn diese Arbeitsweise nicht allgemein angewandt wird, so hat das in anderen betrieblichen Verhältnissen seinen Grund. Die Konzentration ist weiterhin abhängig von dem Wassergehalt der Kohle; je höher dieser, um so größer natürlich der Kondensatanfall und dementsprechend geringer die Phenolkonzentration. Aber auch die absolute, also auf die durchgesetzte Kohle bezogene Phenolmenge ist verschieden. Je älter und bitumenärmer die Kohle, um so geringer ist anscheinend durchweg der Phenolanfall. Noch andere Ursachen müssen gleichfalls eine Rolle spielen. Auf derselben Anlage, bei Durchsatz gleicher Kohle, treten auch häufig erhebliche Schwankungen auf im Phenolanfall. Möglicherweise spielt hier die Verkokungstemperatur eine Rolle in dem Sinn, daß bei heißem Ofengang, also verkürzter Garungszeit und erhöhtem Durchsatz, weniger Phenole entstehen. Es sei daran erinnert, daß bei der Kohlenschwelung, die bekanntlich bei Temperaturen von 500—600° vor sich geht, der Teer bis zu 40% aus Phenolen besteht. Im Mittel mag die Phenolmenge, bezogen auf trockene Kohle, etwa 0,05—0,08% betragen.

Im Verfolg ihres Zieles baute die Emschergenossenschaft zunächst auf vier Anlagen des Bezirks, auf denen die Verhältnisse verhältnismäßig günstig lagen, betriebsmäßige Versuchsanlagen, um so Erfahrungen und Unterlagen zu sammeln für die endgültige Gestaltung des Verfahrens. Diese vier Anlagen arbeiten alle nach dem gleichen Prinzip; sie unterscheiden sich nur durch die Ausführungsform.

Dieses Prinzip (Verfahren Pott-Hilgenstock) ist folgendes: Die phenolhaltigen Ammoniakwässer werden mit einer Waschflüssigkeit, die ein möglichst großes Lösungsvermögen für Phenole hat, andererseits aber selbst möglichst wenig löslich in Wasser ist, in innige Berührung gebracht. Das Waschmittel nimmt die Phenole auf und scheidet sich von dem entphenolten Wasser auf Grund der verschiedenen spezifischen Gewichte. In erster Linie kommen für diese Zwecke Benzol und seine Homologen in Frage. Ihre spätere Trennung von den aufgenommenen Phenolen kann erfolgen durch Destillation, wobei die Phenole als Rückstand in der Blase zurückbleiben, oder durch Laugenbehandlung, durch welche die Phenole an Alkali, praktisch an Natron, chemisch gebunden werden. Die Phenolatlösung findet als solche Absatz. Welcher von beiden Arbeitsweisen der Vorzug gebühre, war lange zweifelhaft. Die Frage ist heute, wie diese Zeilen zeigen werden, zugunsten des Laugenverfahrens entschieden.

Von großer Bedeutung ist es, an welcher Stelle im Arbeitsgang die Entphenolung vorgenommen wird, und zwar aus zwei Gründen: Erstens muß vermieden werden, daß an Stelle der Phenole gewisse Mengen von Waschflüssigkeit in das Wasser gebracht werden, die die gleiche toxische Wirkung haben würden. Zweitens muß aus Gründen der Wirtschaftlichkeit die Möglichkeit bestehen, etwa mitgenommene Benzolanteile wiederzugewinnen. Aus diesen Gründen wird das Gaswasser, bevor es dem Ammoniakabtreiber zugeführt wird, gewaschen. Mitgenommenes Benzol, sei es in Lösung, sei es emulgiert, wird im Abtreiber mit dem Ammoniak ausgetrieben. Das Abwasser ist, wie viele Bestimmungen ergeben haben, frei von Benzol. Dieses sammelt sich vielmehr, falls auf konzentriertes Ammoniakwasser gearbeitet wird, in einem zweckmäßig zwischen Kühler und Lagerkessel eingeschalteten Zwischenbehälter auf dem Wasser an und kann ohne Schwierigkeit abgehoben werden. Falls Sulfat hergestellt wird, gelangt das Benzol mit den Sättigerdämpfen ins Gas und wird in den Benzolwaschern wieder mit ausgewaschen. Gegen die vielleicht nächstliegend erscheinende Entphenolung des Abwassers sprechen außer obigen Gründen dessen schlammige Beschaffenheit sowie der Umstand, daß hier die Phenole zum großen Teil chemisch an Kalk gebunden sind und sich daher durch Benzol nicht mehr lösen lassen. Noch ein Grund spricht für die Erfassung des Wassers vor Austreibung des Ammoniaks. Durch das Benzol werden außer den Phenolen auch suspendierte Teeranteile aufgenommen, die sonst, wenigstens zu einem großen Teil, mit den Ammoniakabdämpfen in den Sättiger und weiter als Verunreinigung in das Salz gelangen. Tatsächlich ist festgestellt worden, daß das aus entphenoltem Wasser hergestellte Salz heller, lockerer und besser kristallisiert war als sonst.

Die vier erwähnten Studienanlagen stehen auf den Zechen „Dorstfeld II/III“ (Erbauer Bamag-Méguin), „König Ludwig“ (Still), „Jakobischächte“ (Bamag-Méguin unter beratender Mitwirkung von Dr. Raschig) und „Mathias Stinnes I/II“ (Heinr. Koppers). Sie unterscheiden sich im Prinzip durch die Art und Weise, auf welche die Mischung von Wasser und Benzol vorgenommen wird. Auf Zeche „Dorstfeld“ wird die Verteilung bewirkt durch gemeinsames Schleudern in Zentrifugalpumpen. Auf „König Ludwig“ sind mehrere zylindrische Waschtürme hintereinandergeschaltet, denen von oben, möglichst über den ganzen Querschnitt verteilt, das Wasser zugeleitet wird, während von unten Benzol durch eine Anzahl nach oben gerichteter Düsen entgegengespritzt wird. Die Flüssigkeiten, die im Gegenstrom zueinander geführt werden, durchdringen sich ohne weitere Verteilungsvorrichtungen. Auf den „Jakobischächten“ erfolgt Mischung und Waschung in einem 10 m hohen Waschturm, der mit Raschigringen gefüllt ist.

Apparatur und Arbeitsweise auf „Mathias Stinnes I/II“ sollen im folgenden etwas ausführlicher behandelt werden. Die Anlage ist seit Oktober 1926 ohne größere Unterbrechung in Betrieb. Sie wurde in der mannigfaltigsten Weise betrieben, und zwar als einzige Anlage auch nach dem Laugenverfahren, da es galt, möglichst umfassende Unterlagen zu erhalten zur vergleichenden Beurteilung beider Arbeitsweisen in betrieblicher und wirtschaftlicher Beziehung. Die Versuche wurden in reger Zusammenarbeit der Emschergenossenschaft, der Firma Heinr. Koppers und des Verfassers als Beauftragten der Zeche Mathias Stinnes ausgeführt. Die Betriebsergebnisse der anderen Anlagen sind übrigens ganz entsprechende, so daß diese sich, soweit das Destillationsverfahren in Betracht kommt, verallgemeinern lassen.

Abb. 1 gibt eine schematische Darstellung der Apparatur bei Anwendung der Destillation zur Trennung von Phenolen und Benzol. Es sind zwei Wascher, ein niedriger (b) und ein hoher (f) vorgesehen, von denen der erste zur Vorreinigung des Wassers, also zur Entfernung von Teeranteilen dient. Eine derartige Vorreinigung, sei es auf diese, sei es auf eine andere Weise, z. B. durch Schwebefilter, empfiehlt sich, da andernfalls die in mehr oder weniger großer Menge immer vorhandenen teerigen Bestandteile mit in das Endprodukt, das „Roh-Phenolöl“, gelangen und dessen Wert beeinträchtigen. Um zu verhindern, daß schon hier Phenole

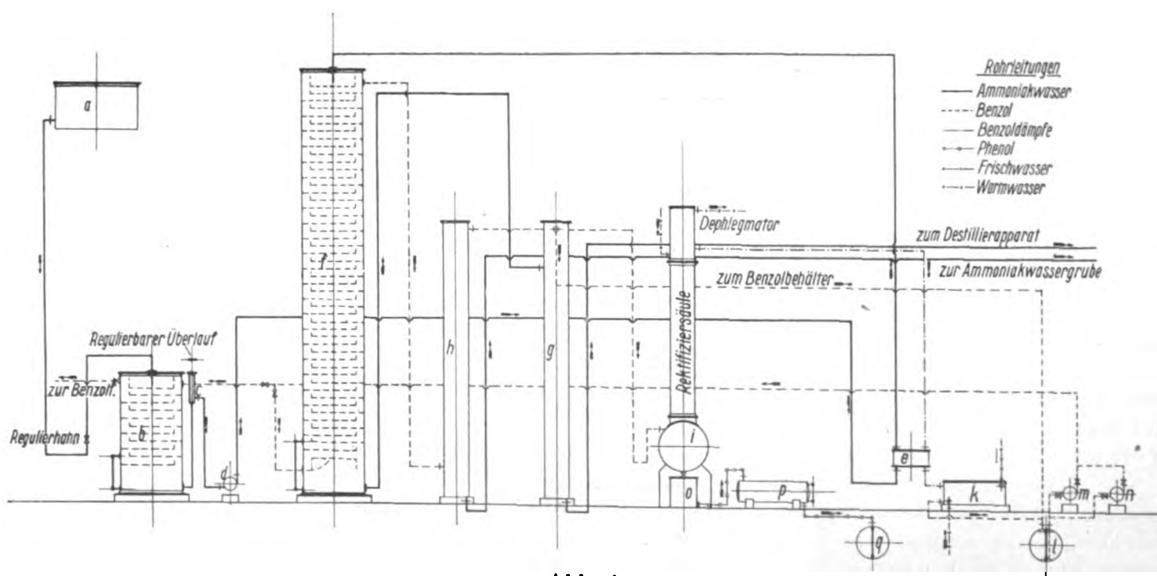


Abb. 1.

a Ammoniakwasser-Hochbehälter
b Teerwascher
c regulierbarer Überlauf
d Ammoniakwasserpumpe
e Wärmeaustauscher
f Phenolwascher
g Benzolabscheider
h Ammoniakwasserabscheider
i Destillierblase
k Benzolkühler
l Benzolbehälter
m Benzolpumpe
n Reservepumpe
o Phenolkühler
p Phenolvorlage
q Phenollagerbehälter

aus dem Wasser herausgelöst werden, wird das Benzol nicht kontinuierlich erneuert. In dem Wascher befindet sich vielmehr eine ruhende Benzolschicht, die vom Rohwasser auf seinem Weg vom Hochbehälter (a) durchdrungen wird. Aus dem gleichen Grund ist dieser Wascher verhältnismäßig klein. Tatsächlich stellt sich hier auch sehr bald ein Gleichgewichtszustand ein. Das entteerte Ammonikwasser verläßt den Vorwascher durch einen regulierbaren Überlauf (c), der es gestattet, die Höhe der Benzolschicht nach Belieben zu verändern und auch das Benzol nach Anreicherung mit Teerstoffen ganz aus dem Wascher zu drücken, um es zwecks Regenerierung durch Destillation der Benzolfabrik zuzuführen. Das Wasser fließt einer Pumpe (d) zu, die es durch einen Erhitzer (e) auf den eigentlichen Phenolwascher (f) führt. In dem Erhitzer wird das Wasser auf 60—65° vorgewärmt. Dieser Temperaturbereich hat sich als der günstigste für die Waschwirkung erwiesen. Die Erwärmung kann durch Dampf, gegebenenfalls Abdampf erfolgen. Zweckmäßig kann sie auch, wie die Abbildung vorsieht, durch Wärmeaustausch mit den heißen Benzoldämpfen der Destillation bewirkt werden. Im Phenolwascher wird dem Wasser kontinuierlich Benzol von unten entgegengeführt. Das entphenolte Wasser verläßt den Wascher unten und passiert, bevor es zur weiteren Verarbeitung in die Ammoniakfabrik gelangt, einen Benzolscheider (g) zur Trennung von etwa mitgerissenen Benzolanteilen. Das mit Phenolen angereicherte Benzol tritt oben aus und läuft mit Gefälle durch einen Wasserabscheider (h) in die kontinuierlich betriebene Destillierblase (i), die mit indirektem Dampf betrieben wird. Eine hohe Dephlegmierkolonne und Rückflußkühler bewirken eine weitgehende Trennung von den Phenolen. Die Benzoldämpfe passieren den Wärmeaustauscher und werden in einem Wasserkühler (k) vollends verdichtet. Das Kondensat läuft in den Benzolbehälter (l), aus dem es die Pumpe (m) wieder in den Kreislauf führt. Der Blasenrückstand, das Rohphenol, fließt kontinuierlich von der Blase durch einen Kühler (o) in die Vorlage (p) und weiter in den Lagerbehälter (q).

Natürlich können auch statt eines hohen Waschers zwei niedrigere vorgesehen werden, die dann im Gegenstrom betrieben werden. Auf „Mathias Stinnes“, ist, da hier nicht genügend Höhe zur Verfügung stand, noch nachträglich ein zweiter Wascher eingebaut worden. Sie haben eine Gesamthöhe von je 6 m und eine Waschhöhe von 4 m. Der Durchmesser beträgt 0,90 m.

Charakteristisch für diese Anlage ist der Ausbau der Wäscher. Wie die Abbildung erkennen läßt, sind eine Anzahl Böden vorgesehen, die aber nicht den ganzen Querschnitt ausfüllen, sondern, gegeneinander versetzt, segmentartige Abschnitte haben. An dieser Seite ist ein Staurand angebracht. Die Böden sind siebartig durchlocht. Zahl und Weite der Löcher sind so gewählt, daß das von oben auftreffende Wasser nicht sofort durchfällt, sondern sich bis zu einer gewissen Höhe staut und dann, in eine entsprechende Zahl dünner Strahlen aufgeteilt, auf den nächsten Boden durchrieselt. Hier wiederholt sich der gleiche Vorgang, und so fort bis zum letzten Boden. Das unten eintretende Benzol nimmt seinen Weg um die Böden herum. Das Wasser rieselt also jedesmal durch eine fließende Benzolschicht, die sich zwischen zwei Böden befindet, durch. Diese Anordnung — nach dem Vorschlag des Oberingenieurs Kelting — hat sich, wie gezeigt werden wird, sehr gut bewährt. Die Befürchtung, daß sie sich nur engbegrenzter Belastung anpassen ließe, daß also bei geringerer Belastung das Wasser direkt in einem Strahl durchfallen würde, während bei stärkerer Wasseraufgabe dieses über den Staurand überfließen würde, trifft nicht zu. Im vorliegenden Fall kann die Belastung zwischen 75 und 200 cbm in 24 Stunden variiert werden. Es ändert sich, wie nachstehende Tabelle zeigt, nur die Stauhöhe auf den einzelnen Böden.

Wassermenge in 24 Std.	Mittlere Stauhöhe
etwa 75 cbm	11 mm
„ 100 cbm	16 mm
„ 125 cbm	19 mm
„ 150 cbm	24 mm
„ 175 cbm	31 mm
„ 200 cbm	39 mm

Erwähnenswert ist ferner die Konstruktion der Blase. Koppers hat hier drei Etagen vorgesehen. Auf jedem der Böden sind Dampfschlangen angeordnet. Das phenolhaltige Benzol tritt oben ein und fließt von Boden zu Boden, immer mehr mit Phenol angereichert, bis das Phenolöl unten die Blase verläßt. Es enthält dann 65—75% Phenole. Zugemischt sind ihm noch gewisse Mengen hochsiedender Benzolanteile und ein Rest von Teerölen, ferner 4—5% Pyridine.

Ein weiterer Punkt verdient noch Beachtung: Um Benzolverluste mit den Entlüftungsgasen zu verhindern, sind sämtliche Entlüftungsleitungen an eine Sammelleitung angeschlossen, die mit starkem Gefälle die Entlüftungsgase bzw. -kondensate einem direkten Wasserkühler zuführt. Direkte Kühlung verbietet sich wegen der, wenn auch geringen, Löslichkeit des Benzols im Kühlwasser. In einem angeschlossenen Scheidebehälter erfolgt Trennung der Benzol- und Wasserkondensate.

Wie wir gesehen haben, sind wirkliche Verluste an Benzol mit dem Ammoniakwasser nicht möglich, da es sich irgendwo wiederfinden muß. Immerhin ist der Entphenolungsprozeß scheinbar mit einem Benzolverbrauch verbunden, wenigstens dort, wo Sulfat gewonnen wird; und das ist ja ganz überwiegend der Fall. Das wiedergewonnene Benzol ist nicht greifbar. Seine Mengen sind zu gering, um in der Benzolfabrik in die Erscheinung zu treten. Daher ist der Wunsch begreiflich, auch dieses Benzol möglichst in der Entphenolungsanlage festzuhalten. Dazu kommt noch, daß es aus Gründen anderer Art zweckmäßig wäre, die Sättigerdämpfe dem Gas nicht wieder zuzuführen. Aus diesem Grunde will Koppers das benzolhaltige Wasser mit einem Teeröl in einem nachgeschalteten Waschturm behandeln. Als recht gut brauchbar für diesen Zweck hat sich „Rivasol“, ein Braunkohlenteeröl, erwiesen. Die im Wasser mitgenommene Benzolmenge beträgt etwa 2—2,5 g/l. Das Öl kann sich bis zu 10% mit Benzol anreichern. Es ist daher nur gelegentlich eine Trennung durch Destillation erforderlich, so daß die Kosten gering sind. Das Wasser wird bis auf 0,5 g/l von Benzol befreit.

Andere Vorschläge gehen dahin, das Benzol, das sich sehr leicht aus dem Wasser verflüchtigt, durch Durchbrausen des gegebenenfalls erwärmten Wassers mit Luft oder Gas auszutreiben und sodann durch Kühlen oder mittels aktiver Kohle zu verdichten. Hierauf näher einzugehen, würde zu weit führen.

Abb. 2 zeigt eine Anlage, in welcher die Trennung der Phenole von dem Benzol durch Alkalibehandlung erfolgt. An Stelle der Blase sind zwei Laugenwäscher (h und i) vorgesehen. Diese sind hintereinander angeordnet und besitzen je ein Rührwerk. Das Benzol tritt, nachdem es Teer- und Phenolwascher passiert hat, in den ersten Laugenwascher unten ein, wird hier durch das Rührwerk innig mit der Lauge gemischt, verläßt den Wascher oben und passiert in gleicher Weise den

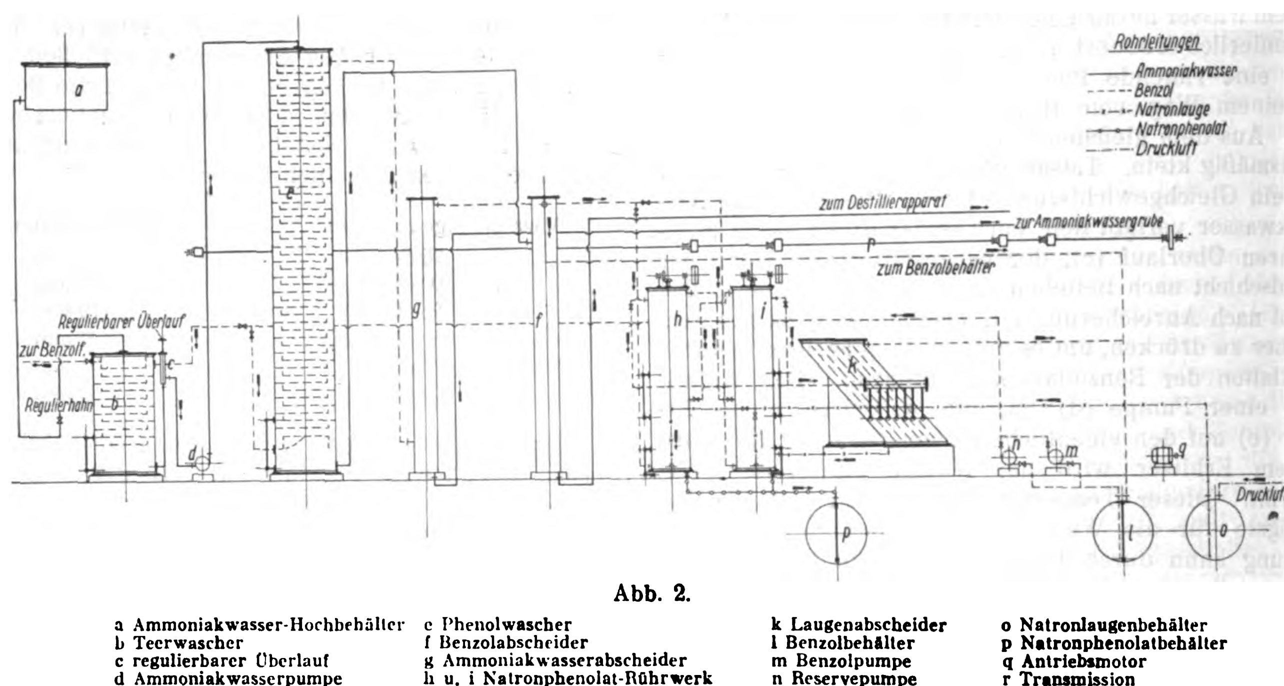


Abb. 2.

a Ammoniakwasser-Hochbehälter, b Teerwascher, c regulierbarer Überlauf, d Ammoniakwasserpumpe, e Phenolwascher, f Benzolabscheider, g Ammoniakwasserabscheider, h u. i Natronphenolat-Rührwerk, k Laugenabscheider, l Benzolbehälter, m Benzolpumpe, n Reservepumpe, o Natronlaugenbehälter, p Natronphenolatbehälter, q Antriebsmotor, r Transmission

zweiten Wascher. Beide Wascher sind bis zu einer bestimmten Höhe mit 30—33%iger Lauge gefüllt, die nicht kontinuierlich erneuert wird. Ist die Lauge im ersten Wascher mit Phenolen gesättigt, so wird dieser vorübergehend ausgeschaltet und die Lösung in den Behälter (p) abgelassen. Während dieser kurzen Außerbetriebnahme ist der zweite Wascher, der noch genügend frische Lauge enthält, imstande, allein das Waschbenzol zu entphenolen. Nach frischer Füllung des Waschers mit Lauge wird dieser jetzt als zweiter betrieben. Das phenolfreie Benzol passiert zum Schluß noch einen Laugenscheider (k).

Die Laugenwäsche nach Art der Wasserentphenolung kontinuierlich zu betreiben, also in einem Wascher vorzunehmen, dem ständig von unten das zu entphenolende Benzol und von oben frische Lauge zugeführt würde, während phenolfreies Benzol den Wascher oben und gesättigte Lauge ihn unten verließen, war im Betriebe nicht einwandfrei möglich. Die Schwierigkeiten rührten einmal daher, daß die gesättigte Natriumphenolatlösung spezifisch leichter ist als frische Lauge. Die unten austretende Lauge ist also nicht am stärksten mit Phenolen angereichert, da sich schwerere frische Lauge hier zumischt. Es zeigte sich immer wieder, daß Lauge, die einem höher angebrachten Zapfhahn entnommen war, phenolreicher war als die im unteren Teil des Waschers befindliche. Außerdem wird die kontinuierliche Arbeitsweise dadurch erschwert, daß es fast unmöglich ist, wenigstens ohne ständige Nachregulierung, so geringe Mengen der recht viscosen, frischen Lauge, wie erforderlich, dem Apparat gleichmäßig zuzuführen. Diese Menge beträgt nur einige Liter stündlich. Entsprechend verdünnte Lauge anzuwenden verbietet sich, da aus wirtschaftlichen Gründen auf ein möglichst konzentriertes Endprodukt hingearbeitet werden muß. Diese Arbeitsweise bietet jedenfalls der vielleicht eleganter erscheinenden kontinuierlichen gegenüber den Vorteil, daß bei geringerer Wartung der ganze Vorgang vollständiger beherrscht werden kann.

Von den in großer Zahl vorliegenden Betriebs- und Versuchsergebnissen können hier nur die charakteristischen wiedergegeben werden, die also für die Beurteilung der Verfahren erforderlich sind. Auch soll abgesehen werden von theoretischen Betrachtungen und Berechnungen[1]). Zunächst sei auf das Destillationsverfahren eingegangen. Der Phenolgehalt des Rohwassers schwankt zwischen 2,5 und 4,5 g/l. Als Waschflüssigkeit für die Entphenolung hat sich ein Rohbenzol mit den Siedegrenzen zwischen 85 und 120° als zweckmäßig erwiesen. Nach unten ist eine Grenze gezogen durch die Verdunstbarkeit namentlich bei höherer Wassertemperatur, nach oben durch das Erfordernis einer scharfen Trennung von den Phenolen durch die Destillation. Auch neigen hochsiedende Benzole eher zur Emulsionsbildung mit dem Wasser, und es besteht die Gefahr, daß Anteile hochsiedender Benzole, die mit dem Wasser auf den Abtreiber gelangen, hier nicht mit ausgetrieben werden, sondern ins Abwasser gelangen. Schließlich ist der Dampfverbrauch um so höher, je höher die Siedegrenzen liegen. Übrigens stellt sich das Benzol im Laufe der Zeit automatisch auf eine mittlere Zusammensetzung ein. Die niedrigstsiedenden Anteile gelangen in die Entlüftungsgase und werden hier wieder gewonnen, kommen also aus dem Kreislauf; die höchstsiedenden Anteile verbleiben in der Blase, also im Rohphenolöl. Für die Teerwäscher dagegen empfiehlt sich ein höher siedendes Benzol, dessen Lösungsvermögen für teerige Stoffe größer ist. Der Dampfverbrauch spielt hier keine Rolle, da eine Destillation zwecks Regeneration nur gelegentlich in Frage kommt.

Wie bereits erwähnt, kann die Anlage innerhalb recht weiter Grenzen belastet werden, ohne daß sich der Wascheffekt wesentlich ändert. Dieser ist vielmehr in erster Linie abhängig von der prozentualen Menge des Waschbenzols, der Temperatur des Wassers und dem Grad, bis zu welchem das angereicherte Benzol von den Phenolen befreit wird. Den Einfluß der Benzolmenge zeigt folgende Tabelle:

Waschbenzol	Wascheffekt
25%	57%
30%	62%
35%	66%
45%	74%
50%	78%

Wie wir sehen werden, steigt der Wascheffekt bei Anwendung größerer Benzolmengen noch wesentlich. Doch kommen beim Destillationsverfahren größere Benzolmengen mit Rücksicht auf den Dampfverbrauch und die Leistung der Blase nicht in Frage.

[1]) Hierzu vgl. Prahl, Glückauf 1928, 1359.

Die Abhängigkeit des Wascheffektes von der Wassertemperatur veranschaulichen folgende Zahlen:

Temperatur des Rohwassers	Wascheffekt
20°	58%
35°	66%
50°	72%
65°	73%

Weitere Versuche sollten zeigen, welchen Einfluß die Art der Füllung des Waschturms auf den Wirkungsgrad habe. Zu dem Zweck wurde ein Waschturm von insgesamt 6 m Höhe, davon 4 m Nutzhöhe, in verschiedener Weise betrieben, und zwar einmal ohne jede Füllung. Wasser und Benzol wurden also durch Verteilungsspinnen im leeren Waschturm einander entgegengeführt. Weiterhin wurde der Wascher mit Koksstücken (Brech II) beschickt, sodann mit Raschigringen verschiedener Größe, und schließlich wurde die Wirkung der oben beschriebenen Siebböden hiermit verglichen. Das Ergebnis zeigt nachstehende Tabelle:

Art der Füllung	Wascheffekt
Keine	55%
Brechkoks II	60%
60 mm Raschigringe	70%
25 mm „	73%
Siebböden	73%

Die schlechte Wirkung der Koksstücke erklärt sich daher, daß dessen Poren zu eng sind, um die Verteilung zu begünstigen. Sie wirken daher mehr oder weniger nur wie dichte Steine gleicher Größe. Bemerkenswert ist jedenfalls die gute Wirkung der Siebböden, die dann auch weiterhin beibehalten wurden.

Die Zahlen zeigen also, daß das Ziel, Erhöhung der Waschwirkung, einmal erreicht werden kann durch Vermehrung der Waschbenzolmenge und zweitens durch Steigerung der Wassertemperatur. Der erste Weg bedingt erhöhten Dampfverbrauch zur Destillation, der zweite Weg kostet nichts, solange in den heißen Benzoldämpfen genügend Wärme zur Verfügung steht. Dieser Weg ist daher der gangbarere.

Die Arbeitsweise und die Betriebsergebnisse, wie sie sich im Laufe der Zeit beim Destillationsverfahren ergeben haben, sind folgende: Der normale Rohwasserdurchsatz beträgt etwa 120 cbm in 24 Stunden, die Menge des Waschbenzols rund 30% = 36 cbm. Die Temperatur des Wassers ist 62—65°. Die verfügbare Wärmemenge reicht gerade zu dieser Vorwärmung aus. Bei einer Dampftemperatur hinter dem Dephlegmator von etwa 92° enthält das Benzol noch 0,05—0,07% Phenole. Es reichert sich auf 1—1,2% an. Von den Gesamtphenolen werden (in zwei Türmen) rund 75% ausgewaschen. Das Rohphenolöl hat im Mittel etwa folgende Zusammensetzung:

Phenole	68—70%
Basen	4— 5%
Benzolreste	13—15%
Teerbestandteile	10—12%

Über die Zusammensetzung der Phenole wird weiter unten die Rede sein.

Dem Destillationsverfahren gegenüber hat das Laugenverfahren verschiedene Vorzüge. Die gesamten Dampfkosten kommen in Fortfall. Der Dampf, der erforderlich ist, um von Zeit zu Zeit das Waschbenzol von teerigen Verunreinigungen durch Destillation zu befreien, spielt keine Rolle. Allerdings versiegt damit auch die Quelle zur Vorwärmung des Wassers, doch kann hierauf verzichtet werden, da ja ohne erhebliche Kosten die Menge des Waschbenzols bis zur Grenze der Belastungsmöglichkeit der Wäscher beliebig gesteigert werden kann. Auf diese Weise kann sogar trotz Wegfalls der Vorwärmung der Wascheffekt noch ganz erheblich erhöht werden. Beispielsweise können 90—100% und mehr der Phenole aus dem Wasser ausgewaschen werden. Ferner können höher siedende Öle, auch Öle mit einem spezifischen Gewicht über 1, wenn nur der Unterschied der spezifischen Gewichte eine Scheidung vom Wasser ermöglicht, zur Anwendung kommen. Mit diesen Ölen läßt sich anscheinend ein noch höherer Wascheffekt erzielen. Natürlich setzen sie eine umgekehrte Führung von Öl und Wasser und eine entsprechende Umgestaltung der Wäscher voraus. Bei Verwendung einer 33%igen Lauge läßt sich diese bis auf 40% Phenole, d. h. fast bis zur Sättigung anreichern. Diese Phenolatlauge hat etwa folgende Zusammensetzung:

Phenole	40%	
Gesamtalkali	18%	(davon nicht an Phenole gebunden etwa 2%)
Basen	0,1%	
Teeröle	0,2%	

Eine vollständigere Auswaschung der Phenole bringt aber noch weitere Vorteile: Von den Phenolen ist die Carbolsäure am wertvollsten; sie wird aber, da sie am wasserlöslichsten ist, erst in letzter Linie durch das Benzol ausgewaschen. Je quantitativer also die Phenole extrahiert werden, um so carbolsäurereicher und daher wertvoller sind die gewonnenen Phenole und um so ärmer an Carbolsäure die Restphenole, die ins Abwasser gelangen. Auch dieser Umstand ist von Bedeutung, da die Carbolsäure von den Phenolen die stärkste Giftwirkung hat.

Folgende Analysen dienen als Belege:

	Penole im Rohwasser	Zusammensetzung der ausgewaschenen Phenole bei 75%iger	90%iger
	%	% Auswaschung	%
Carbolsäure	36,91	20,61	30,99
o-Kresol	23,30	39,24	24,36
m- „	12,74	8,51	11,77
p- „	17,03	16,57	17,67
Höhere Phenole	10,02	11,38	10,14
Phenolpech	—	3,69	5,07

Auch die nachstehenden Analysen zeigen, daß die höher siedenden Phenole zuerst und die Carbolsäure erst zuletzt ausgewaschen wird, daß sich diese also in den Restphenolen ganz erheblich anreichert.

	Phenole im Rohwasser (3,22 g/l)	Phenole im entphenolten Wasser (Wascheffekt 74,5%)
	%	%
Carbolsäure	33,63	75,71
o-Kresol	21,80	15,00
m- „	9,21	9,29 (m-, p-, Höhere Phenole zusammen)
p- „	20,14	
Höhere Phenole	15,22	

Endlich seien noch zwei Analysen von Phenolen aus zwei Abwasserproben mitgeteilt. Beide Proben entsprechen dem gleichen Rohwasser. In dem einen Fall war die Entphenolungsanlage außer Betrieb, im anderen Fall arbeitete sie. Hier zeigt sich, was ja nach obigem auch verständlich erscheint, eine Anreicherung von Carbolsäure im Abwasser, wenn das Rohwasser entphenolt wird. Auffallend dagegen erscheint überhaupt der hohe Carbolsäuregehalt der Abwasserphenole, während man doch erwarten sollte, daß diese in erster Linie mit übergetrieben würde. Im allgemeinen schwankt der Carbolsäureanteil der Phenole im Rohwasser auf „Mathias Stinnes" zwischen 33 und 37%. Werte über 40% sind entgegen verschiedenen Literaturangaben nie festgestellt worden, auch nicht in Kokereiphenolen ganz anderer Herkunft, beispielsweise aus der Tschechoslowakei. Die Zusammensetzung scheint im Gegenteil ziemlich konstant zu sein. Die Erklärung wird darin zu suchen sein, daß die Carbolsäure beim Zusammentreffen mit Kalk nichtflüchtiges

Phenolat bildet, während die höheren Phenole teilweise mit dem Dampf überdestillieren.

Phenole im Abwasser.

	Rohwasser nicht entphenolt	entphenolt
	%	%
Phenole	46,78	56,67
o-Kresol	18,79	17,69
m- „	9,96	19,38
p- „	12,00	
Höhere Phenole	12,47	6,26

Wenn folgende Zeilen auf die Wirtschaftlichkeit der Phenolgewinnung aus den Ammoniakwässern der Kokereien eingehen und auch in dieser Beziehung beide Verfahren miteinander vergleichen, so muß von vornherein betont werden, daß in den Aufstellungen nur die direkten Unkosten, nicht dagegen die Verwaltungskosten, Steuern, Frachten und Amortisation des Kapitals berücksichtigt sind. Ebensowenig sind Unterhaltungskosten, die in beiden Fällen etwa die gleichen sein werden, eingesetzt. Es soll ja in erster Linie auf einen Vergleich der beiden Arbeitsweisen ankommen.

Ferner muß noch vorausgeschickt werden, daß trotz obiger Ausführungen ein gewisser Benzolverlust unvermeidlich ist und daher in Ansatz gebracht werden muß. Der Verbleib dieser Benzolmenge, etwa 0,5 g/l durchgesetzten Wassers, kann nicht zweifellos nachgewiesen werden. Wahrscheinlich erklärt sich dieser Verlust, der in beiden Fällen etwa der gleiche ist, durch Addition kleiner Abgänge.

Den Berechnungen zugrunde gelegt ist ein täglicher Durchsatz von 125 cbm Rohwasser mit 3,5 g Phenolen je Liter. Die Menge des Waschbenzols beträgt beim Destillationsverfahren 30% und der Wascheffekt 75%. Beim Laugenverfahren sollen 60% Benzol angewandt werden, entsprechend einem Wascheffekt von 83%. Für Wartung ist in beiden Fällen ein Schichtlohn täglich eingesetzt, da der Benzolwärter die Anlage nebenher mit überwachen kann. Als Anlagekapital sind hier wie dort 60 000 M. angenommen. Die Aufstellungen beziehen sich auf einen Monat.

Eingesetzte Preise:

Rohbenzol (100 kg)	30,— M.
Lauge (100 kg)	3,90 M.*)
Dampf (1 t)	2,47 M.
Strom (100 kW)	4,50 M.
Löhne (1 Schicht)	10,— M.
Zinsen	8%

Ausgaben:	Destillationsverfahren M.	Laugenverfahren M.
Benzolverlust		
im Wasser, 1875 kg	562,50	562,50
im Rohphenolöl, 14%	592,20	—
Lauge	—	575,25
Dampf (0,3 t/cbm Benzol), 337 t	832,40	—
Strom	81,—	90,—
Löhne	300,—	300,—
Zinsen	400,—	400,—
	2768,10	1927,75
Anfall an Phenolen (100%ig)	9860 kg	10 910 kg
Unkosten je 100 kg Phenole	28,07 M.	17,67 M.

*) Die Hälfte des Preises für frische Lauge. Die Kosten der Laugenregeneration, und diese kommen ja nur in Frage, betragen im Höchstfall soviel.

Das Laugenverfahren ist also auch vom wirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet überlegen. Selbst wenn beim Destillationsverfahren der Benzolverlust im Rohphenolöl in Fortfall käme, dieser also mit vergütet würde, was aber bis jetzt nicht der Fall ist, würden die Unkosten je 100 kg Phenole noch 22,07 M. betragen, also immer noch erheblich höher sein. Hinzu tritt aber nun weiter noch zugunsten des Laugenverfahrens der Umstand, daß diese Phenole wertvoller sind, also einen höheren Preis erzielen. Auch aus dem Grund schon erscheint das Laugenverfahren von vornherein als das Gegebene und Natürliche, weil bei der Aufarbeitung des Rohphenolöls der Weg zu den Phenolen über die Lauge führt.

Zum Schluß sei in diesem Zusammenhang noch mit wenigen Worten die Pyridinfrage gestreift. Bekanntlich enthalten die Kokereiwässer neben Phenolen auch Pyridine. Über deren Menge finden sich in der Literatur keine bestimmten Angaben. Ihre analytische Bestimmung ist auch recht schwierig; ebenso schwierig ist es technisch, sie restlos zu gewinnen, zumal die niedrigsiedenden, wegen ihrer großen Wasserlöslichkeit. Ein Teil von ihnen wird gleichzeitig mit den Phenolen ausgewaschen. Auf „Mathias Stinnes" sind dies ungefähr 5—7% der gewonnenen Phenole. Beim Destillationsverfahren bleiben diese Basen im Rohphenolöl und werden mit ihm abgegeben, ohne daß sie mit bewertet würden. Beim Arbeiten mit Lauge verbleiben sie in der Waschflüssigkeit; sie erhöhen deren Waschwirkung[2]) und können gelegentlich der Regeneration durch eine Säurewäsche leicht gewonnen werden. Zur Zeit spielt diese Frage keine Rolle, da es an Verwendungsmöglichkeiten für größere Pyridinmengen fehlt. Es ist aber zu hoffen, daß hierin bald ein Wandel eintritt. In dem Fall würde auch dieser Punkt für das Laugenverfahren sprechen.

Wir groß überhaupt die Phenolmengen sind, die in den Wässern der Kohlendestillationen vorkommen und die möglicherweise über kurz oder lang mehr oder weniger vollständig gewonnen werden und auf den Markt kommen können, geht daraus hervor, daß allein im Ruhrgebiet bei einer jährlichen Verkokung von 35—40 Mill. t Kohlen etwa 25 000—30 000 t Phenole anfallen. Noch gewaltiger wird die Menge, wenn auch die anderen Steinkohlengebiete sowie die Gasanstalten und die Braunkohlendestillation mit hineingezogen werden. Gerade die Schwelwässer der Braunkohlenindustrie sind noch erheblich reicher an Phenolen; sie enthalten 10—15 g/l. Die Zahlen zeigen wohl zur Genüge, welche Bedeutung diese ganze Phenolfrage gegebenenfalls in Verbindung mit der oben angedeuteten Pyridinfrage auch für weitere Kreise der chemischen Industrie gewinnen kann. [A. 14.]

Literatur:

Prüss: Neuerungen in der Abwasser- und Schlammbehandlung auf Zechen des Ruhrbezirks. Glückauf 1925, S. 500.
Weindel: Die Entphenolung des Abwassers von Nebenproduktenanlagen und ihre wirtschaftliche Bedeutung. Glückauf 1927, S. 401.
Wiegmann: Die Arbeiten der Emschergenossenschaft zur Gewinnung des Phenols aus dem Abwasser der Ruhrzechen. Glückauf 1928, S. 392 u. 435.
Weindel: Die wirtschaftliche Gestaltung der Entphenolungsanlagen. Glückauf 1928, S. 498.
Wiegmann: Weitere Ergebnisse der Anlagen zur Gewinnung des Phenols aus dem Ammoniakwasser. Glückauf 1928, S. 605.
Raschig: Entphenolung der Kokereiabwässer. Ztschr. angew. Chem. 1927, S. 897.
Prahl: Zuschrift. Glückauf 1928, S. 1359.

[2]) D. R. P. 436 522, Mathias Stinnes, „Verfahren zur Gewinnung von Phenolen aus Ammoniakwasser oder technischen Abwässern."

Patente:

D. R. P. 397 466, Junkereit, Verfahren zur Reinigung der Abwässer bei der Gaswasserbereitung.

D. R. P. 399 676, Junkereit, Verfahren zur Verarbeitung roher Ammoniakwässer.

D. R. P. 375 309, Mathias Stinnes, Vorbehandlung von rohem Kokerei-Ammoniakwasser.

D. R. P. 418 623, Mathias Stinnes, Reinigung von rohem Kokerei-Ammoniakwasser.

D. R. P. 436 522, Mathias Stinnes, Verfahren zur Gewinnung von Phenolen aus Ammoniakwasser oder technischen Abwässern.

D. R. P. 370 151, Elsaß, Verfahren zur Beseitigung von Schäden durch phenolhaltige Abwässer von Gaswasseraufbereitungsanlagen.

D. R. P. 431 244, Posseyer, Verfahren zur Entfernung von Phenol und seinen Homologen aus Abwässern der Kokereien und Gasanstalten.

Anmeldung Z. 14 517 IV/12 k, Mathias Stinnes, Reinigung von rohem Kokerei-Ammoniakwasser.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über Elektroanalysen mit Quecksilberkathoden.

Von Wilhelm Moldenhauer gemeinsam mit K. F. A. Ewald und O. Roth.
Chem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 10. Januar 1929.)

Die Brauchbarkeit von Quecksilber als Kathodenmetall bei der Elektroanalyse ist durch eine Reihe eingehender Untersuchungen erwiesen. Kathoden aus Quecksilber können solche aus Platin nicht nur in den meisten Fällen ersetzen, bieten vielmehr diesen gegenüber dann einen Vorteil, wenn es sich um die Abscheidung von Metallen handelt, die dazu neigen, an festen Kathoden in schwammiger oder grobkristalliner Form auszufallen oder sich mit dem Platin zu legieren, so daß dieses erst mit einem Schutzüberzug von Silber oder Kupfer versehen werden muß.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Quecksilberkathoden ist genügende Löslichkeit des abgeschiedenen Metalles in Quecksilber. Von den an festen Kathoden abscheidbaren Metallen sind nur Platin und seine Begleitmetalle Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium und Ruthenium sowie Antimon und Arsen an Quecksilberkathoden nicht bestimmbar, da sie sich beim Stromdurchgang auf der Oberfläche des Quecksilbers als pulvrige, nichthaftende Niederschläge abscheiden. Das zuletzt genannte Metall verflüchtigt sich außerdem teilweise, genau wie an festen Kathoden, als Wasserstoffverbindung.

Umgekehrt kann eine ganze Anzahl von Metallen, die an festen Kathoden unvollständig oder gar nicht als Metall fällbar sind, bei Benutzung von Quecksilberkathoden quantitativ abgeschieden werden. Hierzu gehören Chrom, Molybdän, Thallium sowie die Alkali- und Erdalkalimetalle. Die Abscheidung der beiden zuletzt genannten Metallgruppen erfolgt in nichtsaurer Lösung und ist nur unter Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen (Hildebrandzelle) quantitativ.

Andere unedle Metalle, wie Mangan, Beryllium, Magnesium, Aluminium sowie dessen höhere Homologen, die seltenen Erden, scheiden sich trotz ihrer meist genügend großen Quecksilberlöslichkeit entweder unvollkommen oder überhaupt nicht bei der Elektrolyse im Quecksilber ab.

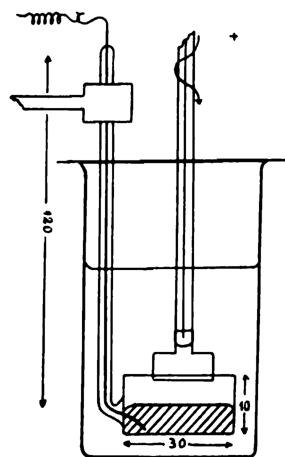
Handelt es sich bei elektroanalytischen Bestimmungen um die Trennung zweier oder mehrerer nebeneinander in Lösung befindlicher Metalle, so ist eine solche zwar auch bei Anwendung von Quecksilberkathoden in vielen Fällen sehr gut durchführbar, doch ist zu beachten, daß an Quecksilberkathoden mitunter andere Abscheidungspotentiale herrschen als an Platinkathoden. Prinzipiell erfährt an Quecksilber die Abscheidung jeden Metalles infolge der durch die Auflösung eintretenden Verminderung seines Lösungsdruckes eine Depolarisation. Während der Elektrolyse ist diese jedoch, da die Diffusion des abgeschiedenen Metalles in das Innere des Quecksilbers hinein nur langsam erfolgt und das an der Oberfläche der Elektrode befindliche Metall noch nahezu seinen vollen Lösungsdruck bestätigen kann, in der Regel geringfügig. Von Bedeutung wird die Depolarisation aber dann, wenn das kathodisch abgeschiedene Metall sich nicht lediglich im Quecksilber auflöst, sondern sich mit diesem zu mehr oder weniger festen Verbindungen vereinigt. Auf die Bildung solcher, und zwar besonders beständiger „Merkuride" ist die Abscheidbarkeit der Alkali- und Erdalkalimetalle an Quecksilberkathoden in erster Linie zurückzuführen. Hinzu kommt allerdings noch die Erschwerung, welche die Wasserstoffentwicklung an Quecksilberelektroden durch die hier in auffallend hohem Maße stattfindende Überspannung erleidet.

Die Mitabscheidbarkeit der Erdalkali- und Alkalimetalle, zu denen noch das Ammonium hinzukommt, erfordert bei Elektroanalysen mit Quecksilberkathoden in alkalischer, bzw. in neutraler, Alkalisalze enthaltender Lösung besonderes Augenmerk.

Die eben erwähnte Überspannung des Wasserstoffs hat noch zur Folge, daß unedle Metalle bis zum Zink hinunter sich schon in saurer Lösung quantitativ abscheiden, was ihre Trennung von edleren Metallen, wie beispielsweise Blei und Kupfer, sehr erschwert.

Bei der Elektrolyse schließlich derjenigen Metalle, die edler als das Quecksilber sind, tritt, wie z. B. bei der Bestimmung des Silbers, bereits vor dem Einschalten des Stromes teilweise Umsetzung des Edelmetalles mit dem Quecksilber ein. Es scheidet sich Silber am Quecksilber ab, während von letzterem eine äquivalente Menge in Lösung geht. Die Elektrolyse findet dann beim Quecksilberpotential statt.

Im folgenden sei eine Reihe bisher an Quecksilberkathoden noch nicht ausgeführter elektroanalytischer Methoden mitgeteilt, die sämtlich mit einer von Moldenhauer[1]) empfohlenen Versuchsanordnung durchgeführt wurden. Das Quecksilber befindet sich bei dieser Anordnung, im Gegensatz zu den sonst üblichen Apparaturen, nicht auf dem Boden des den Elektrolyten enthaltenden Becherglases, sondern in einem in den Elektrolyten eingetauchten löffelartigen Glasgefäß, in dessen Stiel der stromzuführende Platindraht eingeschmolzen ist (siehe Abb.). Als Anode dient ein



[1]) Chemisch-technisches Praktikum, 2. Aufl., Seite 198. Berlin 1925.

kleines, rechteckiges Platinblech von etwa 1 cm Kantenlänge, das in ein starkes Glasrohr eingeschmolzen ist und den Strom durch einen angeschweißten, im Rohre verlaufenden Draht erhält. Auf das Glasrohr ist eine Metallfassung aufgekittet, die mit dem Stromzuleitungsdraht Kontakt hat und, da die meisten Analysen unter lebhafter Flüssigkeitsbewegung auszuführen sind, mit einem Gewinde zum Aufschrauben auf die Achse eines Rührstatives versehen ist.

Bei der Ausführung der Analysen wurde im allgemeinen folgendermaßen verfahren:

Der der Löslichkeit des Glases wegen vor dem erstmaligen Gebrauch gut ausgedämpfte gläserne Löffel, dessen Gewicht bei den in der Abbildung angegebenen Maßen (mm) etwa 10 g beträgt, wird zunächst mit etwa 4 ccm (55 g) reinstem Quecksilber beschickt und gewogen. Hierauf wird die ganze Apparatur in der aus der Abb. ersichtlichen Weise angeordnet. Das möglichst klein zu wählende, den Elektrolyten aufnehmende Becherglas muß hierbei auf eine so hohe Unterlage (Ring mit Drahtnetz) gestellt werden, daß es nach Beendigung der Elektrolyse genügend weit nach unten gesenkt werden kann, während die Kathode der Zirkulation der Flüssigkeit sowie der von unten durch einen Bunsenbrenner vorzunehmenden Erwärmung des Elektrolyten wegen den Boden des Elektrolysierbechers nicht berühren darf. Das Elektrolytvolumen betrug meist 40 bis 50 ccm, bei Trennungen vergrößerte es sich durch das Waschwasser auf etwa 75 bis 100 ccm. Sämtliche Elektrolysen wurden bei erhöhter Temperatur — 60 bis 80° — und unter lebhafter Flüssigkeitsbewegung durchgeführt. Sobald der Elektrolyt angewärmt ist, deckt man den Elektrolysierbecher mit einer geschlitzten Glasplatte ab, setzt das Rührwerk in Gang und schaltet den Strom ein. Es ist ratsam, mit nicht zu hohen Stromstärken zu arbeiten, da bei zu lebhafter Wasserstoffentwicklung unter Umständen kleine Quecksilberkügelchen mit in die Höhe gerissen und aus dem Glaslöffel herausgeschleudert werden. Im allgemeinen soll die Stromstärke 2 Ampere nicht überschreiten, meist wurde sogar mit weit geringeren Stromstärken gearbeitet. Nach beendeter Elektrolyse wird zuerst die Rührung unterbrochen, dann die Anode bis in das Innere des Glaslöffels gesenkt, so daß bei Wegnahme des Elektrolysierbechers der Strom nicht unterbrochen wird, und nun der Elektrolysierbecher so weit gesenkt, daß die Kathode sich vollständig außerhalb des Elektrolyten befindet. Man wäscht jetzt, ohne den Strom zu unterbrechen, gut aus, saugt das oberhalb des Quecksilbers in dem Löffel befindliche Wasser mit einer zur Capillare ausgezogenen Kugelpipette so vollständig wie möglich ab und stellt den Löffel nach äußerlichem Abwischen in einen schmalen, hohen, mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Vakuumexsikkator, in dem er 1 bis 1½ Stunden dem durch eine Wasserstrahlpumpe erzeugten Vakuum ausgesetzt wird. Wägbare Mengen an Quecksilber verflüchtigen sich hierbei nicht. Nach dem Trocknen wird die Kathode zurückgewogen. Das zur Beschickung dienende Quecksilber reinigt man in bekannter Weise durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure und nachfolgende Vakuumdestillation.

A. Einzelbestimmungen.

1. Bleielektroanalyse aus salpetersaurer Lösung.

Bei Benutzung von Quecksilber als Kathode kann die Bestimmung des Bleies nur als Metall in Frage kommen. Derartige Versuche wurden schon von Alders und Stähler[2]) angestellt. Sie erhielten hierbei aus einem mit Phosphorsäure versetzten salpetersauren Elektrolyten, dem zeitweilig noch etwas Kaliumnitrit zugefügt wurde, zwar eine vollständige Fällung des Bleies als Amalgam, beobachteten aber beim Auswaschen desselben mit Alkohol und Äther die Bildung eines schwarzen Pulvers. Wurde mit Wasser ausgewaschen, so überzog sich das Amalgam nur mit einer hauchartigen Oxydschicht, doch gelang es Alders und Stähler nicht, die letzten Reste von Wasser zu entfernen. Sie nahmen aus diesem Grunde von der quantitativen Durchführung dieser Methode Abstand. Da die Trocknung der mit Wasser ausgewaschenen Löffelkathode im Vakuum keinerlei Schwierigkeiten bietet, wurde die Bestimmung des Bleies hier von neuem versucht. Von den gebräuchlichen, die anodische Bleidioxydabscheidung verhindernden Elektrolytzusätzen erwies sich das von W. D. Treadwell[3]) empfohlene Hydrazin als sehr geeignet. Es bewirkte die glatte Abscheidung des Bleis als Metall, ohne daß auch nur zwischendurch die Spur eines Anodenbeschlages zu bemerken gewesen wäre. Das noch beim Absaugen des Waschwassers spiegelblanke Amalgam erfuhr während der Vakuumtrocknung stets eine leichte Trübung, die aber das Gewicht nicht merkbar beeinflußte.

Als Elektrolyt diente eine 0,1000 g Blei enthaltende Nitratlösung. Sie wurde mit etwa 2 ccm konzentrierter Salpetersäure und etwa 0,5 ccm konzentrierter salpetersaurer Hydrazinlösung versetzt und bei einer Stromstärke von ungefähr 1 Ampere elektrolysiert.

Nr.	Zeit in Std.	gefunden g Pb	Fehler (mg)
1	1	0,0999	— 0,1
2	1	0,0998	— 0,2
3	1	0,0997	— 0,3
4	1	0,0998	— 0,2

2. Elektrolysen in ammoniakalischer Lösung.

a) Allgemeines.

Elektrolysiert man eine ammoniakalische Lösung unter Benutzung von Quecksilberkathoden, so macht sich, sobald die Klemmspannung den nach Baumann[4]) bei etwa 2,8 Volt liegenden Zersetzungwert der Ammonsalze überschreitet, ein starkes Aufblähen des Quecksilbers[5]), hervorgerufen durch Bildung von Ammoniumamalgam, bemerkbar. Durch Zusatz von Ammoniumnitrat kann die Bildung dieses Amalgams jedoch weitgehend hintangehalten werden. Das Quecksilber gerät in Gegenwart des genannten Depolarisators erst bei etwa 4 Volt in leichte Zuckungen, ja bei genügend hohem Nitratzusatz können selbst Spannungen bis zu 6 Volt ohne allzu starke Amalgambildung angewandt werden.

Führt man elektroanalytische Bestimmungen in ammoniakalischer Lösung aus, so muß jede Spur Ammoniumamalgam vor der Trocknung der Kathode sorgfältig entfernt werden. Bringt man nämlich eine ammoniumamalgamhaltige Kathode in den Exsikkator und evakuiert, so zersetzt sich das Ammonium nach einiger Zeit meist so stürmisch, daß Quecksilbertropfen aus dem Löffel herausgeschleudert werden. Zur Entfernung des Ammoniums gießt man sofort nach beendeter Elektrolyse, sobald die Kathode mit Wasser ausgewaschen ist, ohne den Strom zu unterbrechen, etwas verdünnte Schwefelsäure in den Löffel und elektrolysiert mit einer

[2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 2685 [1909].
[3]) Elektroanalytische Methoden, Seite 152, Berlin 1915.
[4]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 74, 315 [1912].
[5]) Vgl. z. B. A. Coehn, ebenda 25, 430 [1900]; ferner W. Böttger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1838 [1909].

Stromstärke von etwa 0,5 Ampere noch ungefähr 10 Minuten lang. Das Ammoniumamalgam wird durch die Berührung mit der Säure in dieser Zeit vollkommen zersetzt. Nun verdrängt man noch die Schwefelsäure durch Wasser, schaltet den Strom aus und trocknet die Kathode in der üblichen Weise.

b) Bestimmung von Silber.

Aus ammoniakalischer Nitratlösung läßt sich das Metall sehr gut abscheiden. Enthält die Lösung jedoch Chlorionen, wie dies der Fall ist, wenn der Elektrolyt durch Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak hergestellt wird, so treten bei mehrmaliger Benutzung der gleichen Quecksilberfüllung mitunter im Elektrolyten graue Flocken einer Quecksilberammoniakverbindung auf, die durch den Strom nicht mehr zersetzt wird, so daß Quecksilberverluste entstehen. Bei Verwendung stets frischen Quecksilbers konnten jedoch durchweg richtige Resultate erhalten werden.

Zur Ausführung der Elektrolyse wurde eine 0,1000 g Silber enthaltende Silbernitratlösung mit 10 ccm konzentriertem Ammoniak und 6 g Ammonnitrat versetzt und mit einer Stromstärke von anfänglich 0,5 Ampere (e = 3,5 bis 4 Volt) elektrolysiert. Bei den Analysen Nr. 5 und 6 wurde das Silber vor der Zugabe des Ammoniaks mit Salzsäure ausgefällt sowie jedesmal frisches Quecksilber angewandt.

Nr.	Zeit in Std.	gefunden (g)	Fehler (mg)
1	2	0,0998	— 0,2
2	2	0,0999	— 0,1
3	2	0,0998	— 0,2
4	2	0,1000	0,0
5	2	0,0999	— 0,1
6	2	0,0998	— 0,2

c) Bestimmung von Nickel.

Bei dieser Elektrolyse traten keinerlei Schwierigkeiten auf. Der während des Ganges der Analyse entstehende Anodenbeschlag kann in üblicher Weise durch Zugabe von starkem Ammoniak zum Verschwinden gebracht werden. Wegen der geringen Löslichkeit des Nickels in Quecksilber beginnt das Amalgam schon nach wenigen Bestimmungen steif zu werden, und das Nickel scheidet sich alsdann kristallinisch darauf ab. Da infolgedessen beim Auswaschen leicht Verluste eintreten können, so ist es ratsam, das Kathodenquecksilber häufig zu erneuern.

Elektrolysiert wurde eine Nickelsulfatlösung, die 5 g Ammonnitrat und überschüssiges konzentriertes Ammoniak, das während der Elektrolyse von Zeit zu Zeit ergänzt wurde, enthielt. Die Stromstärke betrug 0,5 bis 0,75 Ampere (e ∾ 5 Volt).

Nr.	Zeit in Std.	angewandt (g)	gefunden (g)	Fehler (mg)
1	2	0,2264	0,2264	0,0
2	2	0,2264	0,2262	— 0,2
3	2	0,2264	0,2263	— 0,1
4	2	0,2264	0,2264	0,0

d) Bestimmung von Zink.

Auch für die Bestimmung dieses Metalles ist der ammoniakalische Elektrolyt gut brauchbar. Verwandt wurde eine wie vorher mit Ammoniumnitrat und überschüssigem konzentrierten Ammoniak versetzte Zinksulfatlösung. Die Stromstärke betrug 0,4 bis 0,8 Ampere (e∾6 Volt).

Nr.	Zeit in Std.	angewandt (g)	gefunden (g)	Fehler (mg)
1	1½	0,2027	0,2030	+ 0,3
2	1½	0,2027	0,2027	0,0
3	1½	0,2027	0,2028	+ 0,1
4	1½	0,2027	0,2029	+ 0,2
5	1½	0,2027	0,2029	+ 0,2

3. Elektrolyse in cyankalischer Lösung.
Bestimmung von Silber.

Die Abscheidung geht aus dieser Lösung glatt vonstatten. Vor der ammoniakalischen Lösung hat der cyankalische Elektrolyt den Vorteil, daß Störungen hier auch in Gegenwart von Chlorionen nicht auftreten. Man arbeitet, um die Mitabscheidung von Kalium zu vermeiden, tunlichst bei Spannungen, die 3 Volt nicht überschreiten. Trotzdem ist es angebracht, die Kathode vor dem Trocknen erst noch, wie dies oben bei Elektrolysen aus ammoniakalischer Lösung angegeben wurde, mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, zumal auch das durch Verseifung von Cyanid etwa entstandene Ammoniak Ammoniumamalgam gebildet haben kann.

Zur Ausführung der Elektrolyse wurde eine 0,1000 g Silber enthaltende Silbernitratlösung bis zur Auflösung des anfänglich ausgefallenen Silbercyanids mit reinstem Cyankalium versetzt, alsdann noch etwa 1 g Cyankalium und zur Vermeidung anodischer Dicyan-Entwicklung noch etwas Kalilauge zugegeben und bei 3 Volt elektrolysiert (i anfänglich = 0,3 bis 0,4 Ampere). Bei den Analysen Nr. 4 bis 6 wurde das Silber zuerst mit Salzsäure gefällt und das Chlorsilber in Cyankalium gelöst.

Nr.	Zeit in Std.	gefunden (g)	Fehler (mg)
1	2	0,0999	— 0,1
2	2	0,0998	— 0,2
3	2¼	0,0999	— 0,1
4	2	0,0998	— 0,2
5	2	0,0998	— 0,2
6	2	0,0999	— 0,1

B. Trennungen.

1. Mittels begrenzter Klemmspannung.

a) Silber-Kupfer in salpetersaurer Lösung.

Vorversuche zeigten, daß Silber von Kupfer genau wie an festen Kathoden durch Einhaltung einer Spannung von 1,2 Volt getrennt werden kann. Als Elektrolyt diente eine mit Salpetersäure schwach angesäuerte Lösung der beiden Nitrate. Zur Vermeidung anodischer Silbersuperoxydbildung wurden dem Elektrolyten noch wenige Tropfen verdünnter Hydrazinsulfatlösung oder einige Kubikzentimeter Alkohol zugesetzt.

Die Abscheidung von etwa 0,16 g Silber neben 0,24 g Kupfer vollzog sich innerhalb 1¾ Stunden quantitativ. Aus der silberfreien Lösung wurde dann das Kupfer unter Anwendung eines zweiten Quecksilberlöffels ohne Beobachtung der Spannung bei einer zwischen 0,9 und 1,2 Ampere schwankenden Stromstärke in 1 bis 2 Stunden abgeschieden.

Nr.	Volt	Ampere	Zeit in Std.	angewandt g	gefunden g	Fehler mg
1	1,2		1½	0,1002 Ag	0,1000	— 0,2
		1,2	1	0,0915 Cu	0,0913	— 0,2
2	1,2		2	0,1571 Ag	0,1570	— 0,1
		0,9	2	0,2378 Cu	0,2376	— 0,2
3	1,2		1¾	0,1571 Ag	0,1572	+ 0,1
		0,9	2	0,2378 Cu	0,2375	— 0,3

b) Silber-Blei in salpetersaurer Lösung.

Vorversuche ergaben, daß sich in Gegenwart so erheblicher Hydrazinmengen, wie sie zur Verhinderung anodischer Bleidioxydbildung notwendig sind, schon unterhalb 1,0 Volt ein Teil des Bleies gemeinschaftlich mit dem Silber abschied, Hydrazin hier also ungeeignet ist. Brauchbar erwies sich hingegen Weinsäure, da sie die Bleidioxydbildung verhindert, ohne die anodische Sauerstoffentwicklung zu stark zu depolarisieren, so daß nunmehr bei einer Spannung von 1,2 Volt nur Silber abgeschieden wurde. Diese Spannung ist aber genau einzuhalten, da sich schon bei 1,3 Volt Blei kathodisch mitabzuscheiden beginnt. Zur Vermeidung anodischer Silbersuperoxydbildung mußte noch etwas Alkohol zugesetzt werden, der für sich allein wieder nicht zur völligen Unterdrückung der Bleidioxydbildung ausreichte.

Als Elektrolyt diente eine mit 3 ccm konzentrierter Salpetersäure, 1 g Weinsäure und 2 ccm 96%igem Alkohol ver-

setzte Lösung, die je 1,000 g Silber und Blei in Form von Nitrat enthielt. Um in der silberfreien Lösung das Blei zu bestimmen, wurde noch etwas Hydrazin zugefügt und mit einer Stromstärke von 1 Ampere (e = 3,5 bis 4 Volt) elektrolysiert.

Nr.	Volt	Amp.	Zeit i. Std.	Gefunden g	Fehler mg	Bemerkungen
1	1,2	—	1³/₄	0,0999 Ag	—0,1	Bei 1 bis 3
2	1,2	—	1³/₄	0,1000 Ag	0,0	wurde das
3	1,2	—	1³/₄	0,0999 Ag	—0,1	Blei
4 {	1,2	—	1³/₄	0,0998 Ag	—0,2	nicht
	—	1,0	1¹/₂	0,0998 Pb	—0,2	bestimmt
5 {	1,2	—	1³/₄	0,0999 Ag	—0,1	
	—	1,0	1¹/₂	0,0998 Pb	—0,2	

c) Silber-Zink in salpetersaurer Lösung.

Diese Trennung bot, wie zu erwarten war, keinerlei Schwierigkeiten.

Zur Elektrolyse wurde eine Lösung, die je 0,1000 g der Metalle in Form von Nitraten sowie 3 ccm konzentrierte Salpetersäure und 1 ccm 96%igen Alkohol enthielt, verwendet.

Nr.	Volt	Amp.	Zeit i. Std.	Gefunden g	Fehler mg	Bemerkungen
1	1,2	—	1¹/₂	0,0998 Ag	—0,2	Bei 1 bis 4
2	1,2	—	1¹/₂	0,0999 Ag	—0,1	wurde
3	1,2	—	1¹/₂	0,1000 Ag	0,0	das Zink
4	1,2	—	1¹/₂	0,0998 Ag	—0,2	nicht
5 {	1,2	—	1¹/₂	0,0999 Ag	—0,1	bestimmt
	—	1,5	1	0,0998 Zn	—0,2	

d) Kupfer-Nickel in schwefelsaurer Lösung.

Vorversuche lehrten, daß unterhalb 2,2 Volt Kupfer vollkommen nickelfrei abgeschieden werden kann. Es wurden sowohl Lösungen, die die beiden Metalle in gleichen Mengenverhältnissen enthielten, als auch solche mit großem Nickelüberschuß der Elektrolyse unterworfen.

Angewandt wurde eine an freier Schwefelsäure doppeltnormale Lösung von Kupfer- und Nickelsulfat. Aus dieser wurde zunächst das Kupfer bei 2,1 Volt, hierauf in einem Falle (Nr. 5) auch noch das Nickel ohne Beobachtung der Spannung bei einer Stromstärke von 1,5 Ampere abgeschieden.

Nr.	Angewandt g	Zeit in Std.	Gefunden g	Fehler mg
1	0,1000 Cu	2	0,0998 Cu	— 0,2
	0,1000 Ni			
2	0,1000 Cu	2	0,0999 Cu	— 0,1
	0,1000 Ni			
3	0,0100 Cu	2	0,0099 Cu	— 0,1
	0,1000 Ni			
4	0,0100 Cu	2	0,0098 Cu	— 0,2
	0,1000 Ni			
5	0,1000 Cu	2	0,0998 Cu	— 0,2
	0,1000 Ni	1	0,0999 Ni	— 0,1

2. Trennungen mit Bodenkörpern.

Bei Verwendung von Platindrahtnetzkathoden lassen sich elektroanalytische Trennungen auch in der Weise durchführen, daß man das eine oder andere Metall als unlöslichen, während der Abscheidung des in Lösung befindlichen Metalles als Bodenkörper im Elektrolyten verbleibenden Niederschlag ausfällt. In dieser Weise trennt beispielsweise O. Brunck[6]) Silber von Blei durch Ausfällung des Bleies als Sulfat, L. Wöhler und Spengel[7]) Platin vom Zinn durch Überführung des letzteren in Zinnsäure, W. Moldenhauer[8]) Kupfer von Wismut durch Fällen des letzteren als Phosphat usw. Eine solche Trennungsmethode ist auch bei Verwendung des Quecksilberlöffels möglich. Man fällt hier zunächst das nicht zu bestimmende Metall aus, läßt den Niederschlag sich absetzen, bringt den gewogenen Löffel vorsichtig, ohne den Niederschlag aufzurühren, in den Elektrolyten und elektrolysiert ohne Flüssigkeitsbewegung. Die Erwärmung des Elektrolyten wird jetzt am besten indirekt durch Einstellen des Elektrolysierbechers in warmes Wasser vorgenommen.

[6]) Ztschr. angew. Chem. 24, 1993 [1911].
[7]) Ztschr. analyt. Chem. 50, 165 [1911].
[8]) Ztschr. angew. Chem. 39, 454 [1926].

Trennung Zink-Blei sowie Silber-Zink-Blei.

An Quecksilber läßt sich, da durch die Überspannung des Wasserstoffs die Zinkabscheidung sehr erleichtert wird und bereits in saurer Lösung stattfindet, das Blei nicht durch Einhaltung begrenzter Klemmspannung vom Zink trennen. Hier kommt die eben besprochene Trennungsmethode in Frage, indem man in schwefelsaurer Lösung mit Bleisulfat als Bodenkörper Zink vor dem Blei abscheidet. Die in der folgenden Tabelle angegebenen Resultate zeigen die Durchführbarkeit einer solchen Arbeitsweise.

Als Elektrolyt diente eine je 1,000 g der beiden Metalle in Form von Nitraten enthaltende Lösung. Aus dieser wurde das Blei durch Zugabe von 10 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure gefällt und das Zink bei 50° im ruhenden Elektrolyt abgeschieden. Die Entfernung der aus dem Nitrat herstammenden Salpetersäure erwies sich als überflüssig. Bei dem vorhandenen Schwefelsäureüberschuß ging, selbst wenn dem Elektrolyten noch etwa 1 ccm konzentrierte Salpetersäure zugesetzt wurde, wie dies bei Analyse 3 und 4 versuchsweise geschah, kein Bleisulfat in Lösung. Gelöstes Blei hätte sich sofort anodisch als Dioxyd oder kathodisch als Metall abscheiden und ein Übergewicht der kathodischen Abscheidung hervorrufen müssen.

Nr.	Ampere	Volt	Zeit in Std.	Gefunden g Zn	Fehler mg
1	2	5—6	2	0,0999	— 0,1
2	2	5—6	1¾	0,0998	— 0,2
3	2	5—6	1¾	0,0999	— 0,1
4	2	5—6	1¾	0,0998	— 0,2

Nunmehr wurde noch eine Trennung der drei Metalle Silber-Zink-Blei durchgeführt, wozu ein Elektrolyt diente, der gleiche Mengen der einzelnen Metalle, nämlich 0,1000 g als Nitrat enthielt.

Zur Elektrolyse wurde er schwach mit Salpetersäure angesäuert, etwas Weinsäure und Alkohol zugefügt und das Silber im bewegten Elektrolyten, wie oben bei der Silber-Blei-Trennung beschrieben, abgeschieden, dann nach Zugabe von Schwefelsäure das Zink bestimmt und schließlich in einem Falle (Nr. 4 der folgenden Tabelle) auch noch eine Bleibestimmung durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde nach Abscheidung des Zinks die über dem Bleisulfat stehende Flüssigkeit soweit wie möglich abgehebert, das Bleisulfat in konzentrierter ammoniakalischer Ammontartratlösung gelöst, 3 g Ammonnitrat hinzugefügt und bei 65° mit einer Stromstärke von etwa 0,8 Amp. (e = 3,5 bis 4,5 Volt) im bewegten Elektrolyten elektrolysiert. In der hier vorliegenden ammoniakalischen Lösung wird die anodische Bleidioxydbildung durch das Tartrat nicht genügend schnell depolarisiert. Aber auch andere Depolarisationsmittel, wie vor allem das in saurer Lösung so wirkungsvolle Hydrazin, zeigten hier nur geringe Wirksamkeit. Um eine quantitative kathodische Bleiabscheidung zu erreichen, mußte man von Zeit zu Zeit den Strom ausschalten und abwarten, bis der anodische Beschlag in Lösung gegangen war, was diese Bestimmungsmethode etwas unbequem und zeitraubend macht.

Nr.	Volt	Amp.	Zeit i. Std.	Gefunden g	Fehler mg	Bemerkungen
1 {	1,2	—	1³/₄	0,0998 Ag	—0,2	Bei 1 bis 3
	5 bis 6	2,0	1³/₄	0,1000 Zn	0,0	wurde
2 {	1,2	—	1³/₄	0,0999 Ag	—0,1	das Blei
	5 bis 6	2,0	1³/₄	0,0999 Zn	—0,1	nicht
3 {	1,2	—	1³/₄	0,0998 Ag	—0,2	bestimmt
	5 bis 6	2,0	1³/₄	0,0998 Zn	—0,2	
4 {	1,2	—	1³/₄	0,0999 Ag	—0,1	
	5 bis 6	2,0	1³/₄	0,0999 Zn	—0,1	
	4 bis 5	0,8	2¹/₂	0,0997 Pb	—0,3	

[A. 6.]

Über die direkte Bestimmung des Chlorions in der Milch mit Hilfe der visuellen Leitfähigkeitstitration.

Von H. SCHORSTEIN, G. JANDER und O. PFUNDT.
Anorganische Abteilung des Allgemeinen Chemischen Universitätslaboratoriums Göttingen.

(Eingeg. 29. Januar 1929.)

Bei der Beurteilung einer Milch ist die Menge des in ihr enthaltenen Chlors insofern von Bedeutung, als man aus einem abnormen Chlorgehalt auf Krankheiten des Rindes schließen kann, das die Milch lieferte. Zum Zwecke der Chlorbestimmung werden verschiedene Verfahren angewandt. Bei der gravimetrischen Bestimmung wird die Milch zusammen mit Soda verascht und das Chlor als Silberchlorid zur Wägung gebracht. Die Nachteile dieser Methode liegen darin, daß sie viel Zeit erfordert und auch Chlorverluste nicht ausschließt. Bei den titrimetrischen Bestimmungen fällt man mit überschüssigem Silbernitrat und tiriert mit Rhodanammon zurück. Die Titration hat den Vorteil, daß sie erheblich weniger Zeit in Anspruch nimmt als die gewichtsanalytische Bestimmung. Es lassen sich aber auch hier gewisse Fehlerquellen nicht wegleugnen, z. B. der Umsatz zwischen Silberchlorid und Rhodanammon, der erheblich ist, wenn der Niederschlag etwa noch suspendiert ist, und selbst dann nicht ganz zu vermeiden ist, wenn das Silberchlorid ausgeflockt ist. Auch ist der Endpunkt nicht immer mit der wünschenswerten Schärfe zu erkennen.

Um diesen Nachteilen aus dem Wege zu gehen, hat man versucht, den Chlorgehalt der Milch direkt mit Hilfe von physikalisch-chemischen Titrationsmethoden zu bestimmen. So hat in der letzten Zeit Sundberg eine potentiometrische Chlorbestimmung in der Milch ausgearbeitet[1]). Da es nach einigen früher angestellten Versuchen[2]) möglich schien, das Chlor in der Milch direkt konduktometrisch zu titrieren, haben wir versucht, die hierfür erforderlichen Bedingungen festzulegen.

Bei den Versuchen wurde frische Milch unter Anwendung einer Apparatur für visuelle Leitfähigkeitstitration titriert[3]).

Zum Vergleich bedienten wir uns der folgenden Titrationsmethode[4]). 10 ccm Milch werden mit 3 ccm Silbernitratlösung (Normalfaktor 0,1812) versetzt und dazu 10 ccm konzentrierte Salpetersäure gegeben. Die Lösung wird in der Siedehitze so lange mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die dabei eintretende Färbung noch eben verschwindet. Man erreicht so, daß der größte Teil der organischen Substanz zerstört wird. Dann wird filtriert und in dem klaren Filtrat der Überschuß von Silbernitrat mit Rhodanammon zurücktitriert. Eine Blindprobe, bei der statt Milch eine Kochsalzlösung bekannten Gehaltes genommen und das Kaliumpermanganat mittels Oxalsäure zerstört wurde, ergab, daß bei dieser Art der Bestimmung keine Chlorverluste eintreten.

Unsere Versuche wurden in einem Leitfähigkeitsgefäß vorgenommen, das jedesmal mit 10 ccm Milch und 50 ccm Wasser beschickt wurde. (Die Widerstandskapazität des Gefäßes betrug 0,26.) Die ersten Titrationen, bei denen der Zusatz von Salpetersäure (etwa 0,143-normal) nicht dosiert war, ergaben stark schwankende Werte; darunter auch solche, die den Vergleichstitrationen (1,80; 1,80; 1,81 ccm) entsprachen. Es lag nun nahe, systematisch den Salpetersäurezusatz zu variieren. Aus einer in dieser Richtung angestellten Versuchsreihe ergab sich eindeutig eine Abhängigkeit des Reagensverbrauches von der Säurekonzentration. Auffallend war aber, daß sich ein bestimmtes Gebiet erkennen ließ, in dem das Ergebnis mit der Vergleichstitration übereinstimmte.

Es lag deshalb nahe, diesen Bereich etwas genauer festzulegen. Die Versuchsbedingungen blieben die gleichen, die Salpetersäure wurde 0,1-normal genommen. Für die betreffende Milchprobe ergab die Vergleichstitration einen Silbernitratverbrauch von 1,78 ccm. Die folgende Zusammenstellung zeigt den Gang der Ergebnisse bei wachsendem Säurezusatz.

Reihenversuch I. (Graphische Darstellung: Abb. 1.)

HNO_3-Zusatz	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,4	1,6	2,0	3,0	ccm
$AgNO_3$-Verbrauch	1,84	1,84	1,81	1,78	1,78	1,78	1,78	1,72	1,69	1,66	ccm

Dieser Reihenversuch bestätigt, daß es einen Bereich des Salpetersäurezusatzes gibt, in dem der Silbernitratverbrauch konstant ist und mit dem durch die Vergleichstitration gefundenen übereinstimmt. Dasselbe ergab ein weiterer Reihenversuch. (Versuchsbedingungen wie vorher, nur andere Milch. Die Vergleichstitrationen ergaben einen $AgNO_3$-Verbrauch von 1,79 ccm.)

Reihenversuch II.

HNO_3-Zusatz	0	0,3	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6	2	ccm
$AgNO_3$-Verbrauch	1,83	1,83	1,82	1,80	1,79	1,79	1,79	1,79	1,72	1,65	ccm

Einem Verbrauch von 1,79 ccm Reagenslösung entsprechen 0,115% Chlor. Die richtigen Werte wurden also in dem gleichen Bereich des Salpetersäurezusatzes wie vorher gefunden. Ein weiterer Reihenversuch bestätigte nochmals die Ergebnisse. Daraus ist zu schließen, daß man in frischer Milch den Chlorgehalt direkt konduktometrisch titrieren kann, wenn man 10 ccm unter Zusatz von 50 ccm Wasser und 1 ccm 0,1-normaler Salpetersäure titriert.

Da man des öfteren vorgeschlagen hat, die Bestimmung des Chlors in der Milch nach Zusatz von Essigsäure vorzunehmen, stellten wir auch hierfür einen entsprechenden Reihenversuch an. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen, die Milch dieselbe wie bei Versuch II. (Silbernitratverbrauch 1,79 ccm.) Die Essigsäure wurde ½-normal genommen.

Reihenversuch III. (Graphische Darstellung: Abb. 1.)

CH_3COOH-Zusatz .	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	ccm
$AgNO_3$-Verbrauch .	1,83	1,77	1,74	1,71	1,70	1,69	1,69	ccm
CH_3COOH-Zusatz .	1,2	1,5	2,0	3,0	4,0	ccm		
$AgNO_3$-Verbrauch .	1,74	1,73	1,71	1,87	1,88	ccm		

Die Werte sind anfangs zu niedrig, dann aber steigen sie über die richtigen hinaus. — Graphisch dargestellt erhält man für die Abhängigkeit des Reagensverbrauches vom Säurezusatz die Kurven der Abb. 1.

[1]) Sundberg, Ztschr. Unters. Lebensmittel 56, 32 [1928].

[2]) Dissertation O. Pfundt, Göttingen, 1925. Ferner Jander u. Pfundt: „Die visuelle Leitfähigkeitstitration und ihre praktischen Anwendungen" (Bd. 26 der Sammlung „Die Chemische Analyse"; Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1929).

[3]) Die Apparatur ist von der Firma Gebr. Ruhstrat, Göttingen, vollständig oder in einzelnen Teilen zu beziehen.

[4]) Diese Methode ist bei der Bestimmung von Chlor in Butter und Käse gebräuchlich.

Die Unterschiede zwischen den Kurven bei Zusatz von Salpetersäure und Essigsäure, die sich mit der gleichen Milch ergaben, sind deutlich. Vielleicht liegt der Grund für den zu hohen Reagensverbrauch bei ungenügendem Salpetersäurezusatz darin, daß die Wasserstoffionenkonzentration nicht groß genug ist, um das Ausfallen von Silberphosphat zu verhindern. Daß das Ergebnis bei größerem Gehalt an Salpetersäure zu niedrig wird, ist vielleicht durch das Mitreißen von Chlor bei der fortschreitenden Koagulation der Milch zu erklären. Bei der Essigsäure liegt der Fall dadurch anders, daß deren koagulierende Wirkung schon bei geringem Zusatz eintritt, also sofort Chlorid eingeschlossen werden kann. Der Grund für den zu hohen Reagensverbrauch bei wachsender Essigsäurekonzentration ist vielleicht darin zu suchen, daß das ausfallende Silberchlorid Silberacetat mitreißt.

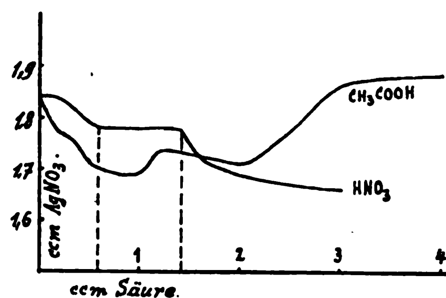


Abb. 1.

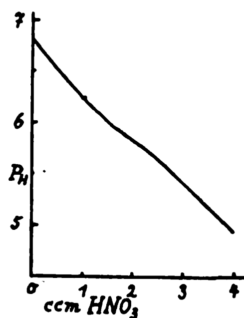


Abb. 2.

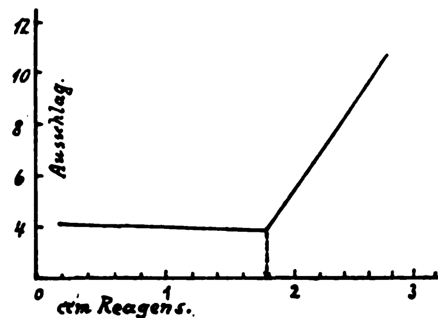


Abb. 3.

Da man bei gepufferten Lösungen, zu denen auch die Milch gehört, die Wasserstoffionenkonzentration nicht einfach aus der Menge der zugesetzten Säure errechnen kann, wurde sie auf potentiometrischem Wege bestimmt[5]). Die Milch wurde dazu mit Chinhydron versetzt, eine blanke Platinelektrode eingetaucht und die Spannung gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen. Das Ergebnis ist aus der graphischen Darstellung (Abb. 2) zu entnehmen. Es geht daraus hervor, daß die Wasserstoffionenkonzentration bei unseren Titrationen etwa $10^{-6,25}$ betragen hat.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß eine direkte konduktometrische Chlorbestimmung in der Milch unter den angegebenen Bedingungen möglich ist. Hervorzuheben ist die einfache Handhabung der Apparatur, ferner die kurze Dauer der Titration, die sich nur auf zwei bis drei Minuten beläuft. Außerdem ist die Genauigkeit nicht geringer als bei den bisher üblichen Methoden. Eine der Titrationskurven ist in Abb. 3 wiedergegeben. [A. 15.]

[5]) Vgl. z. B. E. Mislowitzer, „Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten" (Springer 1928).

Zur Frage der Bestimmung des Zersetzungsgrades des Torfes.

(Die quantitative Bestimmung der Cellulose.)

Von Dr. Wassili I. Komarewsky.

Laboratorium des wissenschaftlichen Torfforschungsinstituts „Instorf", Moskau.

(Eingeg. 23. Januar 1929.)

Bei der Untersuchung des Torfes kommt der Bestimmung seines Zersetzungs- oder Vertorfungsgrades eine große theoretische und praktische Bedeutung zu. Bis jetzt herrscht jedoch bezüglich der Frage, was eigentlich unter diesem Begriff zu verstehen ist, keine genügende Klarheit[1]). Gegenwärtig gewinnt die Theorie von Fr. Fischer und H. Schrader[2]) immer mehr Anhänger. Die genannten Forscher weisen nach, daß während der Torf- und Kohlenbildung die Cellulose abgestorbener Pflanzen von Bakterien zerstört, das Lignin jedoch in Huminsubstanzen verwandelt wird. Ohne genauer auf diese Fragen einzugehen, muß bemerkt werden, daß mit dem Alter des Torfes die Menge der unveränderten Cellulose zweifellos abnimmt und daß die quantitative Ermittlung ihres Gehaltes im Torfe ein außerordentlich wichtiges Kriterium bei Bestimmung seines Zersetzungsgrades abgibt. Die Cellulose ist der einzige Stoff in der Pflanzenmembran, der in unveränderter Art im Torfe erhalten geblieben ist. Die unbedeutende Menge Lignin, Hemicellulose, wie auch der Eiweiß-, Gerb- und Farbstoffe (in Summa nicht mehr als 5—6%) kann nicht berücksichtigt werden. In Anbetracht dessen ist es meiner Ansicht nach am wichtigsten, als Maß für den Zersetzungsgrad des Torfes die Menge der in ihm enthaltenen unveränderten Cellulose anzunehmen. Außerdem ist für rein praktische Zwecke eine Bestimmung der nichtzersetzten Cellulose außerordentlich wichtig, da sich viele technologische Eigenschaften des Torfs in direkter Abhängigkeit von der Menge der unveränderten Faser (Cellulose) befinden.

In der vor kurzem veröffentlichten Arbeit von K. Hess und W. Komarewsky[3]) ist über die Ausscheidung von Cellulose aus Torf und über die Untersuchung ihrer Eigenschaften Mitteilung gemacht worden (Drehung der Polarisationsebene von Lösungen im Schweitzer-Reagens, Drehwerte des Acetats in Chloroform u. a.). Es zeigte sich, daß die nach unserem Verfahren ausgeschiedene Torfcellulose ihren Eigenschaften nach mit der Pflanzencellulose vollkommen identisch ist. In vorliegender Untersuchung ist eine genaue quantitative Methode ausgearbeitet worden. Es muß bemerkt werden, daß nur eine solche, auf durchaus genaue physikalisch-chemische Messungen (Drehung der Polarisationsebene) begründete Methode uns berechtigt, die ausgeschiedene Cellulose als individuelles, chemisch reines Präparat zu betrachten und hieraus alle weiteren

[1]) C. Blacher, Brennstoff-Chem. 6, 46 [1925].

[2]) F. Fischer u. H. Schrader, Entstehung u. chemische Struktur der Kohle. Essen 1922.

[3]) K. Heß u. W. Komarewsky, Ztschr. angew. Chem. 41, 541 [1928].

Schlüsse zu ziehen. An einer ganzen Reihe von Analysen gelang es, die Veränderung des Cellulosegehalts mit dem Alter des Torfs (mit der Tiefe) zu verfolgen. Die Menge der Cellulose nimmt mit der Tiefe deutlich ab. Diese Abnahme geht jedoch allmählich vor sich und spricht dafür, daß der Prozeß des Cellulosezerfalls schwerlich so schnell und leicht stattfindet, wie das von vielen Forschern angenommen wird. Zu unseren Versuchen nahmen wir russischen Torf von verschiedenem Zersetzungsgrade.

Zuerst wurden sämtliche Torfsorten an der Luft getrocknet, darauf dreimal in einer Handmühle gemahlen und durchgesiebt. In dem auf diese Weise bearbeiteten Torfpulver wurde der Gehalt an Asche und Feuchtigkeit bestimmt (letztere betrug etwa 10%). 10 g dieses Materials werden in die Hülse eines Soxhletapparats gebracht und dann der Reihe nach (jedesmal bis zur völligen Entfärbung des abfließenden Lösungsmittels) mit Äther (27 Stunden), mit Alkohol-Benzol 1 : 2 (24 Stunden) und von neuem mit Äther (2 Stunden) zur Entfernung von Wachs, Harz und ihrer bituminösen Spaltungsprodukte extrahiert. Hierauf wurde die Hülse mit dem Torf in einen Vakuumexsikkator gestellt, und die Ätherspuren wurden durch zweistündiges Absaugen mit einer Wasserstrahlpumpe entfernt. Bei sämtlichen Operationen mit Torf ist die Trennung der Flüssigkeit vom festen Torfstoff äußerst schwierig, und aus diesem Grunde wurde die weitere Analyse in einem Zentrifugenglase vorgenommen, in dem die Flüssigkeit jedesmal durch 20 Minuten währendes Zentrifugieren (bei 2000 Umläufen pro Minute) von der festen Substanz getrennt wurde. Nach Entfernung des Bitumens wurde der Torf quantitativ in das Zentrifugenglas (das mit einem Glasstöpsel versehen ist) gebracht und mit 200 ccm einer 1%igen Natronlauge bearbeitet (12 Stunden).

Diese Operation wiederholten wir zweimal. Die alkalische Flüssigkeit wird durch das Zentrifugieren abgeschieden. Wie früher gezeigt wurde[4]), muß die Bearbeitung mit Alkali zur völligen Entfernung der Huminsäuren 10- bis 12mal wiederholt werden. Bei den weiteren Operationen zur quantitativen Cellulosebestimmung hat jedoch eine völlige Entfernung der Huminsäuren keine wesentliche Bedeutung. Nachdem das Alkali aus dem Inhalte des Glases sorgfältig mit Wasser ausgewaschen ist, beginnt eine abwechselnde Bearbeitung mit Chlordioxyd- und Natriumsulfitlösungen nach E. Schmidt und E. Graumann[5]).

Bei Bearbeitung mit 2%igem Natriumsulfit wird der Inhalt des Glases quantitativ in den Rundkolben gebracht und eine Stunde lang in einem Wasserbade erwärmt. Die Bearbeitung nach Schmidt wird 8- bis 10mal bis zur völligen Unveränderlichkeit der Chlordioxydlösung wiederholt.

Bei den ersten beiden Bearbeitungen benutzten wir 1,5- und 10%ige Chlordioxydlösungen (wie der Kontrollversuch zeigte, verändern solche Lösungen die Torfcellulose nicht), worauf die Konzentration allmählich bis auf 0,25% herabging.

Durch diese Behandlung werden die Huminsubstanzen und das Lignin entfernt, und es verbleibt ein weißer, faseriger Stoff von etwa 4% Asche, der rohe Cellulose genannt wird.

Das Präparat wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, in einen Glasfiltertiegel gebracht, im Vakuumexsikkator getrocknet und gewogen. Die Bestimmung der reinen Cellulose im erhaltenen Rohprodukte wird durch Auflösen im Schweizer-Reagens und durch nachfolgende Ausfällung mit Essigsäure nach K. Heß[6]) vorgenommen. Etwa 0,6 bis 0,8 g der „rohen Cellulose" werden mit 1 g trocknem nach Habermann[7]) hergestelltem Kupferhydroxyd vermischt und in einem Meßkolben von 100 ccm mit Alkalilösung leicht benetzt (die Lösung enthält 7,5 Mol. NH_3 und 0,15 Mol. NaOH im Liter).

[4]) l. c.

[5]) E. Schmidt u. E. Graumann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 1860 [1921].

[6]) K. Heß, E. Meßmer u. N. Ljubitsch, Liebigs Ann. 444, 315 [1925].

[7]) J. Habermann, Ztschr. anorgan. Chem. 50, 318 [1906].

Nach gleichmäßigem Quellen der Masse gießt man in drei Absätzen Alkalilösung bis zum Meßstrich, schüttelt stark und läßt dann eine Nacht am kühlen Orte abstehen. Am Morgen wird der ungelöste Rest durch Zentrifugieren abgeschieden, mit Alkali vom Schweizer-Reagens gewaschen, und nach Zusammengabe beider Flüssigkeiten wird die reine Cellulose nach Zusatz von 35 bis 50 cm^3 Alkohol mit verdünnter Essigsäure ausgefällt. Der Rest wird durch einen Jenaer Glasfiltertiegel filtriert, mit verdünnter Essigsäure, Wasser, Alkohol und Äther sorgfältig gewaschen, im Vakuumexsikkator bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet und darauf gewogen. —

Der schneeweiße, faserige, von Asche freie Rückstand ist reine Cellulose, die im Schweizer-Reagens nach K. Heß eine richtige Drehung der Polarisationsebene ergibt, wie das auch in der vorigen Arbeit[8]) gezeigt worden ist. 10 mg Mol. $Cu[OH]_2$, 4 mg Mol. Cellulose, 20 mg Mol. NaOH und 1000 mg Mol. NH_3 ergeben in 100 cm^3 Lösung für sämtliche Torfarten

$$\alpha^{14^0}_{435,8} = -3{,}46^0.$$

Der im Schweizer-Reagens unlösliche Rückstand wurde mit Essigsäure, Wasser, Alkohol und Äther sorgfältig gewaschen, getrocknet und gewogen. Wir können also die Menge der reinen Cellulose durch Abwiegen des ungelösten Rückstandes und Abziehen der erhaltenen Menge von der „rohen Cellulose" bestimmen. Es ist interessant, daß die Menge des ungelösten Rückstandes parallel der Abnahme der Cellulosemenge zunimmt, d. h. mit dem Alter des Torfes anwächst. Tabelle 1 bringt die Ergebnisse der Analysen von 20 verschiedenen Torfsorten. Der Gehalt an einzelnen Bestandteilen ist für absolut trockenen Torf in Prozenten berechnet.

Tabelle 1.

Nr. des Torfs	Torfmoor	Tiefe in Metern	Ätherextrakt	Alkohol-Benzol-Extrakt	Asche	Die Substanzen, die durch 1%ige NaOH und ClO_2, Na_2SO_3 entfernt wurden	„Rohe Cellulose"	Reine Cellulose	Im Schweizer-Reagens unlöslicher Rückstand
1	Sinjavinskoje	0,5	2,05	8,90	3,55	69,69	15,81	**14,80**	1,01
2		1,0	3,41	10,50	2,83	69,25	14,01	**12,49**	1,52
3		1,5	3,00	11,91	3,69	69,64	11,76	**10,16**	1,60
4		2,0	1,95	8,15	3,48	76,64	9,78	**7,80**	1,98
5	Tschernorammenskoje 2	0,5	3,26	7,24	3,76	69,59	16,15	**15,20**	0,95
6		1,0	4,20	5,80	3,00	72,25	14 75	**18,51**	1,30
7		1,5	2,18	7,28	3,96	74,08	12,50	**10,80**	1,76
8		2,0	3,01	7,00	3,41	76,62	9,96	**7,96**	2,00
9	Tschernorammenskoje 3	0,5	4,15	7,05	2,98	70,17	15,65	**14,56**	1,11
10		1,0	5,06	7,34	4,10	70,28	13,22	**11,98**	1,25
11		1,5	4,96	8,04	3,81	71,61	11,58	**10,02**	1,56
12		2,0	5,20	9,81	2,91	70,78	11,30	**9,50**	1,80
13	Ljapinskoje	0,5	7,22	11,28	3,40	63,65	14,45	**18,18**	1,30
14		1,0	5,60	9,60	2,78	68,21	13,81	**12,70**	1,11
15		1,5	6,17	10,79	3,05	68,54	11,45	**10,12**	1,34
16		2,0	8,15	10,86	3,15	67,14	10,70	**8,95**	1,75
17	Elektroperedatscha	0,5	5,50	10,17	3,95	63,17	17,21	**15,20**	2,01
18		1,0	5,96	10,27	2,80	66,42	14,55	**18,01**	1,56
19		1,5	6,00	10,71	3,35	67,52	12,42	**10,70**	1,75
20		2,0	6,56	10,65	3,58	69,01	10,20	**8,10**	2,10

↓ Diese Zeile ist durch Differenz berechnet.

Ohne genauer auf die Ergebnisse der Tabelle 1 einzugehen, halte ich es für nötig, darauf hinzuweisen, daß die Verringerung der Cellulosemenge mit zunehmender Tiefe in ganz bestimmter Weise stattfindet. Diese Verringerung geht jedoch langsam vor sich, und sogar in gut zersetzten Torfsorten (2 m Tiefe) beträgt die Cellulosemenge 8—9%.

[8]) l. c.

Zum Vergleich bestimmten wir bei vier Torfsorten vom Sinjavinskoje-Torfmoor (Nr. 1, 2, 3, 4) die Cellulosemenge nach Cross und Bevan[9]) als der bei Torfanalysen am meisten angewandten Methode. Tabelle 2 bringt die erhaltenen Resultate. Die Resultate sind in Prozenten für absolut trockenen Torf gegeben.

Tabelle 2.

Torfmoor	Tiefe	Rohcellulose nach Cross und Bevan	Rohcellulose nach unserem Verfahren	Reine Cellulose, nach unserem Verfahren, aus d. Rohcellulose nach Cross und Bevan isoliert	Reincellulose nach unserem Verfahren
Sinjavinskoje	0,5	16,01	15,81	14,00	14,80
	1,0	15,50	14,01	11,97	12,49
	1,5	14,25	11,76	10,02	10,16
	2,0	10,12	9,78	7,50	7,80

In erster Linie ist es klar, daß die nach Cross und Bevan erhaltenen Werte nicht die reine Cellulose ausdrücken. Diese Werte sind etwas größer als die nach unserem Verfahren für die Menge des „rohen" Produkts erhaltenen. Bei Auflösung der „rohen Cellulose" von Cross und Bevan im Schweizer-Reagens und bei nachfolgendem Ausfällen war jedoch die Menge der erhaltenen reinen Cellulose merklich niedriger als nach unserem Verfahren. Offenbar zerstört die von Cross und Bevan angewandte Chlorbearbeitung teilweise die Torfcellulose, und aus diesem Grunde ist das Chlordioxydverfahren als das genauere anzusprechen.

[A. 17.]

[9]) M. Renker, Über Bestimmungsmethode der Cellulose. Berlin 1910.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Elektrotechnischer Verein.

Berlin, den 28. Januar 1929.

Im Rahmen der in Gemeinschaft mit der Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft und dem Außeninstitut der Technischen Hochschule Berlin veranstalteten Vortragsreihe über elektrische Lichttechnik sprach Dr. W. Köhler über *„Elektrische Lichtquellen"*.

Zur elektrischen Lichterzeugung steht uns die Ausnutzung der Elektroluminescenz und der Temperaturstrahlung zu Gebote. Glimmentladung und Bogenentladung dienen zur Einteilung der verschiedenen Lichtquellen. Auf Glimmentladung unter Ausnutzung der positiven Lichtsäule beruhen das Moore-Licht sowie die Edelgasleuchtröhren, die Neonröhren und Röhren mit Neon und Quecksilber. Diese Lampen haben außer für Reklamezwecke noch eine besondere. Anwendung für Flugstreckenbeleuchtung gefunden. Zu den Lampen, die mit Glimmentladung an den Elektroden arbeiten, gehören noch die Glimmlampen. Es ist gelungen, die positive Lichtsäule vollkommen zu unterdrücken und nur das negative Glimmlicht zur Beleuchtung zu verwenden; dadurch kann man Lampen für 110 und 220 Volt herstellen. Es sind charakteristische Gleichstromlampen. Von den Lampen mit Bogenentladung an den Elektroden arbeiten die Quecksilberdampflampe, die Quarzlampe und die Neonbogenlampe mit Ausnutzung der positiven Lichtsäule. Die Quecksilberdampflampe ist eine Niederdrucklampe, während die beiden anderen Hochdrucklampen sind, bei welchen die Gasentladung so stark angeregt wird, daß die Lampe vorwiegend zum Temperaturstrahler wird. Außer den bisher genannten Lampen, die mit Luminescenzstrahlung arbeiten, verwendet die Lichttechnik auch Lampen, die vorwiegend Temperaturstrahler sind, so die Kohlebogenlampe, die Effektkohlenlampe und die Wolframbogenlampen. 1855 hat zum erstenmal der deutsche Erfinder Göbel in New York das Schaufenster seines Uhrenladens mit einer elektrischen Lampe beleuchtet, bei der er einen Kohlefaden als Leuchtkörper verwandte. Die Priorität Göbels ist einwandfrei durch einen Patentstreit der Edison-Gesellschaft nachgewiesen. Da man größere Lichtmengen im allgemeinen nicht allein, sondern nur zusammen mit Wärme gewinnen kann, und die Lichtausstrahlung mit steigender Temperatur immer stärker wird und dabei in viel höherem Maße ansteigt als die ausgestrahlte Wärme, ist es vorteilhaft, Leuchtkörper auf eine möglichst hohe Temperatur zu bringen. Man muß ein Material finden, das auf möglichst hohe Temperatur erhitzt werden kann. Die Lichtausbeute ist bei den Osramnitralampen besonders günstig, 20 bis 22 Lm/W gegenüber 10 bis 11 Lm/W bei den gewöhnlichen Wolframdrahtlampen. Durch die Gasfüllung hat man die Verdampfung des Wolframs, das die Temperatur, bis zu der man den Leuchtkörper erhitzen kann, begrenzt, zu verhindern gelernt, und man kann in diesen gasgefüllten Lampen den Leuchtkörper auf eine so hohe Temperatur bringen, daß die Lampen mit hoher Lichtleistung fast nur ein halbes Watt pro Kerze an elektrischer Energie verbrauchen. Man stellt aus den Mineralien zunächst Wolframsäureanhydrid WO_3 her, indem man entweder direkt das Calcium-Wolframat durch Kochen mit Salzsäure zersetzt oder die fein vermahlenen Mineralien mit Soda verschmilzt und die Schmelze mit Wasser auslaugt und dann durch Zusatz von Salzsäure die Wolframsäure abscheidet. Die Wolframsäure wird dann im Wasserstoffstrom zum metallischen Wolfram reduziert. Man stellte aus Wolfram-Metallpulver durch Pressen unter sehr hohem Druck Wolframstäbe her, die dann gesintert wurden und einem Hämmer- und Ziehprozeß unterworfen werden. Der gehämmerte Draht wird durch Diamantziehsteine gezogen und auf sehr kleine Durchmesser gebracht. Der Drahtdurchmesser glattfädiger Vakuumlampen beträgt bei der 220-Volt/40-Watt-Type 0,025 mm, was dem fünffachen Durchmesser eines Spinnwebfadens entspricht. Bei der luftleeren Wendeldrahtlampe der Type 110 Volt/25 Watt beträgt der Drahtdurchmesser 0,03 mm, was etwa dem halben Durchmesser eines Frauenhaares entspricht. Bei der gasgefüllten Wendeldrahtlampe der Type 220 Volt/25 Watt ist der Drahtdurchmesser rund $^{19}/_{10000}$ mm. Die gespritzten Drähte zeigen starke Rekristallisation schon nach kurzer Brenndauer und dadurch Bruchgefahr. Auch bei den gezogenen Wolframdrähten ist nach 750 Brennstunden eine starke Rekristallisation zu bemerken. Man kann durch Zusätze, z. B. durch Thorium-Oxyd, die Rekristallisation wohl zurückdrängen, aber sie nie ganz verhindern. Man ging dann zu den Einkristalldrähten und den Langkristalldrähten über, und die Ausbildung dieser hat zur Entwicklung der Einheitstypen von 15 bis 100 Watt beigetragen. Heute kann man durch die sechs Typen von 15 Watt, 25 Watt, 40 Watt, 60 Watt, 75 Watt und 100 Watt die 45 alten Typen ersetzen. Man verlangt von den Lampen eine möglichst hohe Lichtausbeute; um diese zu erzielen, muß man die Temperatur steigern, dadurch steigt die Verdampfung, und die Lebensdauer der Lampe nimmt ab. Die Glühlampen zeigen durchschnittlich eine Lebensdauer von 1000 Brennstunden. Bei Überspannung gibt die Lampe wohl eine größere Lichtausbeute, besitzt aber geringere Lebensdauer, während bei Unterspannung die Lebensdauer größer ist, die Lichtausbeute dagegen geringer. Man muß die Lampen daher den mittleren Spannungen anpassen. —

Dr. H. Lux: *„Beleuchtungskörper und ihre lichttechnischen Baustoffe."*

Die Glühlampen sind in nur sehr wenigen Fällen direkt verwendungsfähig, denn nur ein Teil des Lichts gelangt auf die Fläche, die wir zu beleuchten wünschen. Nicht nur der schlechte Wirkungsgrad verhindert die Verwendung nackter Lichtquellen für die Beleuchtung von Arbeitsplätzen, sondern auch physiologische Momente. Wir müssen daher streben, die Lichtverteilung so zu regeln, daß ein deutliches Sehen gesichert ist. Bei Verwendung einer nackten Glühlampe von 2000 Lumen werden z. B. nur 50 Lumen für die Beleuchtung eines Schreibtisches ausgenutzt, bei einer Tischfläche von einem halben Quadratmeter würden wir damit eine mittlere Lichtstärke von 100 Lux erreichen; es ist unwirtschaftlich, dazu 2000 Lumen aufzuwenden. Zur Regelung der Lichtverteilung dienen katoptische und dioptische Mittel. Zu den ersteren gehören die Reflektoren, zu den letzteren Linsen und Prismen. Vortr. bespricht die Leuchten mit Reflektoren, die aus Metall, aus Opal oder Milchglas, Prismenglas oder dünnem Alabaster und Marmor hergestellt werden. Ist der Reflektor innen poliert und versilbert, so tritt spiegelnde Reflexion auf, bei mattierter

Innenfläche streuende Reflexion. Bei Trübglas wird der Lichtstrahl auf der einen Seite diffus reflektiert, auf der anderen Seite diffus durchgelassen, in Wirklichkeit bekommt man gemischte Reflexion und Durchlassung. Bei den mit trüben Medien umgebenen Lampen wirken die Hüllen selbst wieder als Leuchte. Bei der Reflexion und dem Durchgang durch das Medium treten Lichtverluste auf, die ziemlich groß sind. Bei diffuser Reflexion beträgt der Lichtverlust 25 bis 40%, von gleicher Größenordnung ist auch der Adsorptionsverlust beim Durchgang durch trübe Medien. Linsen zur Konzentration des Lichtstroms finden in der praktischen Beleuchtung keine Verwendung, dagegen wird in der Praxis oft von der Regelung des Lichtstroms durch Prismen Gebrauch gemacht. Auch bei den dioptischen Gläsern treten Verluste von etwa 20% auf, und man kann niemals durch die optische Ausrüstung die Leistung einer Leuchte über die Leistung der Lichtquelle hinaus erhöhen. Vortr. zeigt die Wirkungsweise der Reflektoren, die von der Form abhängig ist. Die Beleuchtungskörper für direkte, halb indirekte und ganz indirekte Beleuchtung werden besprochen. Bei direkter Beleuchtung erhält man harte Schlagschatten, bei halb indirekter Beleuchtung wird der Schlagschatten weich, bei ganz indirekter Beleuchtung ist überhaupt keine Schattenwirkung mehr vorhanden. Trotzdem ist die halb indirekte Beleuchtung der ganz indirekten vorzuziehen, denn das Fehlen jedes Schattens erschwert das körperliche Sehen. In letzter Zeit verwendet man vielfach die indirekte Grubenbeleuchtung. Die Lichtverteilung und Lichtstromausbeute sind wohl gut, aber durch das mangelnde deutliche Sehen tritt eine starke Beeinträchtigung des Wohlbehagens ein.

Die 76. ordentliche Generalversammlung des Vereins der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland

hat am 1. Februar im „Meistersaal" in Berlin stattgefunden. Nach Begrüßung durch den 1. Vorsitzenden, Rittergutsbesitzer von Negenborn-Klonau, erstattete der Direktor des Instituts für Gärungsgewerbe, Prof. Dr. F. Hayduck, den Bericht über die Arbeiten der Vereinsanstalten im abgelaufenem Rechnungsjahre. Berichterstatter wies darauf hin, daß alle Abteilungen des Institus für Gärungsgewerbe mit erfreulichen Erfolgen an der technisch-wissenschaftlichen Ausgestaltung der Spirituserzeugung und -verwertung mitarbeiten konnten. Besonders war die Arbeit auf die Beratung der Kartoffelbrennereien gerichtet, die infolge der großen Kartoffelernte ihr hundertprozentiges Brennrecht weitgehend ausnutzten und damit in hohem Maße zur Befestigung des Speisekartoffelmarktes beitrugen. Von wesentlicher Bedeutung sind auch die Arbeiten über die Verbesserung der Stalldüngerkonservierung auf dem Wege der Heißvergärung und die Erforschung der Gärungsvorgänge bei der Silage zwecks Sicherstellung der Futterkonservierung.

Über die wirtschaftliche Lage des Gewerbes sprach das geschäftsführende Vorstandsmitglied des Verwertungsverbandes Deutscher Spiritusfabrikanten, Regierungsrat a. D. Kreth: Das Betriebsjahr 1927/28 ist mit rund 2,8 Millionen Hektoliter Erzeugung das bisher stärkste Brennjahr nach dem Kriege gewesen. Die Erzeugung übertraf diejenige des Vorjahres um 50%. Andererseits stieg auch der Absatz, namentlich derjenige von technischem Spiritus; immerhin konnten die Bestände der Monopolverwaltung, die am 30. September 1927 auf die bedenklich niedrige Zahl von 350 000 hl zusammengeschmolzen waren, bis zum Schluß des Betriebsjahres auf rund 500 000 hl steigen, womit ein einigermaßen normaler Stand erreicht ist. Auch im ersten Viertel des laufenden Betriebsjahres war intensive Tätigkeit der Brennereien, namentlich der landwirtschaftlichen Kartoffelbrennereien, festzustellen. Im Vergleich mit der sonstigen überaus schlechten Verwertung der Kartoffeln ist der den Kartoffelbrennereien bewilligte Übernahmepreis als erträglich zu bezeichnen. Stark beunruhigt wird das Gewerbe durch immer wieder auftauchende Steuerpläne, deren Durchführung die landwirtschaftlichen Brennereien zum Erliegen bringen müßte. Folgende Entschließung fand einstimmige Annahme:

„Die Jahresversammlung des Verwertungsverbandes Deutscher Spiritusfabrikanten erhebt Einspruch gegen die von der Regierung beantragte Erhöhung der Hektoliter-Einnahme auf 400 RM. von jedem abgesetzten Hektoliter Branntwein. Bei dem Rückgange des Trinkverbrauchs auf die Hälfte des Absatzes der Vorkriegszeit, angesichts der wiederholten, zuletzt durch Beschluß des Beirates der Reichsmonopolverwaltung vom 23. Mai 1927 eingetretenen Erhöhung der Hektoliter-Einnahme um 50 RM. auf 330 RM. ist nach einmütiger Überzeugung aller Gruppen des Branntweingewerbes eine weitere Belastung des Branntweins nicht mehr tragbar, sie würde den Konsum und damit alsbald die Erzeugungsmöglichkeit herabdrücken, einen erhöhten Anreiz zur Überschwemmung des Marktes mit illegalem Branntwein bieten und, bevor sich die in der Novelle beantragten Maßnahmen zur Bekämpfung des Schmuggels, der Entgällung und des Schwarzbrennens ausgewirkt haben, dem Reich wesentlich höhere Einnahmen aus dem Monopol nicht bringen. Diese Auffassung ist in einem einstimmigen Gutachten des Wirtschafts- und Finanzpolitischen Ausschusses des Reichswirtschaftsrates (gegenüber der vom früheren Reichsfinanzminister Dr. Reinhold geforderten Erhöhung der Hektoliter-Einnahme um 100 RM.), in einem Prüfungsbericht des Rechnungshofes des Reichs sowie in einem Bericht des Kommissars für die verpfändeten Einnahmen beim Reparationsagenten übereinstimmend bestätigt. Hat sich etwa seitdem die Aufnahmefähigkeit des Konsums gebessert? Die Wirtschaftslage, die steigende Erwerbslosenzahl geben die verhängnisvolle Antwort. Die Jahresversammlung protestiert deshalb gegen die andauernde Beunruhigung des Gewerbes bei jeder Steuervorlage. Sie fordert eine gerechte und gleichmäßige Belastung aller alkoholhaltigen Getränke, besonders einen erhöhten Zoll auf die aus dem Auslande eingeführten hochprozentigen Südweine. Es ist ein unmöglicher Zustand, daß der aus inländischen Rohstoffen gewonnene, mit deutscher Arbeit veredelte Trinkbranntwein hinsichtlich seines Alkoholgehaltes das teuerste Getränk in Deutschland sein soll. Sie fordert ferner die Ablehnung aller Anträge auf Wiedereinführung der Gemeindegetränkesteuer, nachdem ausdrücklich zum Ausgleich für deren Fortfall erst in jüngster Zeit die Hektoliter-Einnahme eine Erhöhung um 50 RM. erfahren hat. Ihre Wiedereinführung würde gegen Treu und Glauben verstoßen. Diese ungerechte, unvernünftig hohe Veranlagungs- und Erhebungskosten heischende, das verarbeitende und vertreibende Gewerbe mit unerträglichen schikanösen Kontrollen belastende und der Willkür und Korruption Tor und Tür öffnende Steuer nützt nur einigen größeren Städten, während Kleinstädte und die mit Schulabgaben überlasteten Landgemeinden wegen der die Einnahmen übersteigenden Aufwendungen sie kaum würden einführen können. Wir verlangen die Befreiung der landwirtschaftlichen Brennereien von der Gewerbesteuer. Eine stichhaltige Begründung für diese Doppelbesteuerung ist nicht vorhanden, ebensowenig für die Sonderbewertung dieser Brennereien bei Veranlagung der Brennereigüter zum Einheitswert und zur Vermögenssteuer, die steuertechnisch und wirtschaftlich ungerecht ist.

Die Notlage der Landwirtschaft wirkt sich in den Wirtschaften auf armen Böden und infolge der unzureichenden Übernahmepreise für Spiritus in den Brennereiwirtschaften am erdrückendsten aus, denn seit Einführung des Branntweinmonopols sind in den Brennereien die zu Spiritus verarbeiteten Kartoffeln kaum in zwei Jahren zu den Marktpreisen, die indessen niedriger waren als die Erzeugungskosten, verwertet worden.

Das Reich hat durch die Einführung des Monopols die gesetzliche, vornehmlich aber die moralische Verpflichtung übernommen, das monopolisierte Gewerbe — ein früher freies, blühendes — lebensfähig zu erhalten.

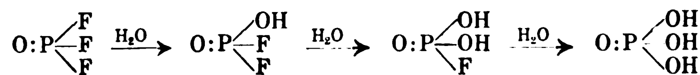
Wir erinnern die maßgebenden Behörden mit allem Nachdruck an diese Pflicht! Sie jedenfalls tragen die volle Verantwortung, wenn das Branntweingewerbe und die mit ihm verflochtene Landwirtschaft unter den neuen, in ihrer Notlage wie Peitschenhiebe empfundenen Steuerbelastungen schließlich zusammenbrechen werden."

Deutsche Chemische Gesellschaft.

Berlin, 11. Februar 1929.

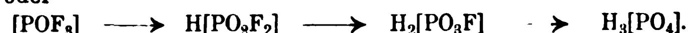
Vorsitzender: Geh. Rat Prof. Dr. H. Thoms.

Dr. Willy Lange, Berlin: *„Über Fluorphosphorsäuren."* Wird Phosphoroxychlorid mit Wasser zusammengebracht, so entsteht in heftiger Reaktion Orthophosphorsäure und Chlorwasserstoff; Zwischenstufen, die durch nur teilweisen Ersatz der Chloratome durch Hydroxyl entstehen müßten, sind nicht zu fassen. Auch das gasförmige Phosphoroxyfluorid, POF_3, setzt sich mit Wasser lebhaft um. Es wurde jedoch gefunden, daß das Endprodukt der Hydrolyse in der Orthophosphorsäure nicht momentan erreicht wird, sondern daß vielmehr unter günstigen Versuchsbedingungen die theoretisch zu erwartenden Zwischenstufen so langsam durchlaufen werden, daß sie bequem nachzuweisen sind. Der Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von Phosphoroxyfluorid mit Wasser ist folgender:



$$O{:}P{\lt}^{F}_{F}{}^{F} \xrightarrow{H_2O} O{:}P(OH)F_2 \xrightarrow{H_2O} O{:}P(OH)_2F \xrightarrow{H_2O} O{:}P(OH)_3$$

oder



$$[POF_3] \longrightarrow H[PO_2F_2] \longrightarrow H_2[PO_3F] \longrightarrow H_3[PO_4].$$

Durch Neutralisieren der Lösung mit Alkali werden die beiden entstandenen Fluorosäuren durch Salzbildung vor weiterer Einwirkung des Wassers geschützt und gewissermaßen fixiert. Wird die Zersetzung des Fluoridgases von vornherein mit stark gekühlter, verdünnter Lauge vorgenommen, so bleibt die Zersetzung nach der Hydrolyse des ersten Fluoratoms stehen.

Die Untersuchung der beiden Fluorosäuren und ihrer Salze wurde durch Auffindung einer sehr einfachen Darstellungsmethode erleichtert. Erhitzt man nämlich Phosphorpentoxyd mit trockenem Ammoniumfluorid auf 135°, so erfolgt eine heftige Reaktion, die sich nach folgender Gleichung abspielt:



$$P_2O_5 + 3NH_4F = NH_4[PO_2F_2] + (NH_4)_2[PO_3F].$$

Es bilden sich also die Ammoniumsalze der Di- und der Monofluorphosphorsäure. Die Difluorphosphorsäure wird als Nitronsalz $C_{20}H_{16}N_4$, HPO_2F_2 isoliert, die Monofluorphosphorsäure nach der Ausfällung anwesender Phosphorsäureionen mit verdünnter Silbernitratlösung durch Zugabe festen Silbernitrats als Ag_2PO_3F. Doch können auch die Ammoniumsalze der beiden Säuren isoliert werden.

Die einbasische Difluorphosphorsäure gibt nur mit leichtlöslichen Salzen der organischen Stickstoffbasen Fällungen, von denen K. A. Hofmann und Mitarbeiter[1]) schwerlösliche Salze erhalten haben; aus konzentriertesten Lösungen fallen ferner noch das Kalium- und das Cäsiumsalz. Das PO_2F_2'-Ion zeigt also perchloratähnliche Eigenschaften, doch ist eine gewisse Entartung des ClO_4'-Typus nicht zu verkennen.

Untersuchungen von E. Wilke-Dörfurt und G. Balz[2]) über die Borfluorwasserstoffsäure, HBF_4, und Versuche von Willy Lange[3]) über die Fluorsulfonsäure, HSO_3F, hatten eine weitgehende Ähnlichkeit der Verbindungen dieser Säuren mit den Perchloraten und Permanganaten ergeben. Ordnet man alle Säuren, die dem Perchlorattypus angehören, nach der Stellung ihrer Zentralatome im Periodischen System an, so zeigt die Zusammenstellung, daß solche Säuren aus der 3. bis

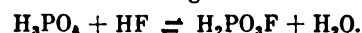
	3. Gruppe	4. Gruppe	5. Gruppe	6. Gruppe	7. Gruppe
2. Periode .	HBF_4	—			
3. Periode .			HPO_2F_2	HSO_3F	$HClO_4$
4. Periode .					$HMnO_4$

7. Gruppe bekannt sind. Nur die 4. Gruppe zeigt eine Lücke. Es sind Versuche im Gange, diese durch Auffindung von Salzen der noch unbekannten Trifluorkohlensäure, $HCOF_3$, zu schließen. Als Ausgangsmaterial dient das Kohlenstofftetrafluorid.

Wahrscheinlich tritt ein perchloratähnliches Verhalten immer auf, wenn die Anionen einwertiger starker Säuren Zentralatome besitzen, die bestimmten Volumenforderungen genügen und die koordinativ vierzählig sind; dabei sind als Liganden nur Fluor und Sauerstoff erlaubt. Die Wertigkeit des Zentralatoms ist insofern von Bedeutung, als nur Atome von der in der betreffenden Gruppe des Systems vorgeschriebenen höchsten Wertigkeit den geforderten kleinen Radius besitzen, der ca. 0,2 bis 0,35 Å betragen dürfte. Gleichgültig ist es, in welchem Verhältnis Fluor und Sauerstoff vorliegen, da beide ja dasselbe Volumen einnehmen; zudem ist dieses Verhältnis durch die Wertigkeit des Zentralatoms bedingt.

Hydrolysiert man die Difluorphosphorsäure oder ihre Salze in geeigneter Weise, so erhält man die zweibasische Monofluorphosphorsäure, deren zweites Wasserstoffatom nur schwach saure Eigenschaften zeigt. Hinsichtlich der Salzbildung besteht zwischen der Säure $H_2[PO_3F]$ und der Schwefelsäure $H_2[SO_4]$ eine überraschende Ähnlichkeit. Von allen Kationen, die schwerlösliche Sulfate geben, existieren auch charakteristische monofluorphosphorsaure Salze, wobei die Löslichkeiten entsprechender Verbindungen in ähnlicher Größenordnung liegen. Alle anderen Kationen bilden leichtlösliche Salze, selbst wenn ihre Phosphate oder Fluoride schwerlöslich sind.

Interessant ist es, daß beim Zusammenbringen von wasserhaltiger Phosphorsäure und Flußsäure zwischen Phosphorsäure und Fluorwasserstoff einerseits und Monofluorphosphorsäure und Wasser andererseits sich innerhalb gewisser Grenzen der Wasserkonzentration ein Gleichgewicht herausbildet nach



$$H_3PO_4 + HF \rightleftharpoons H_2PO_3F + H_2O.$$

Der Gleichgewichtsquotient k zeigt sich von der Menge des anwesenden Wassers stark abhängig. Eine Erhöhung der Wasserkonzentration hat eine starke Verminderung der Fluorosäurebildung zur Folge, und nicht übermäßig große Wassermengen verhindern die Bildung der Monofluorphosphorsäure vollständig.

Vor einigen Jahren fanden W. Traube und E. Reubke[4]) bei der Untersuchung der von ihnen aufgefundenen Gleichgewichtsreaktion $H_2SO_4 + HF \rightleftharpoons HSO_3F + H_2O$ ähnliche Verhältnisse. Es wird nun mit Vorbehalt die Ansicht ausgesprochen, daß in beiden Fällen keine Ionenreaktionen vorliegen, sondern daß undissoziierte Moleküle reagieren, und daß die undissoziierten Schwefelsäure- und Phosphorsäuremoleküle befähigt sind, Wasser gegen Fluorwasserstoff auszutauschen. Durch die Schreibweise $O_2S.OH_2 + FH \rightleftharpoons O_2S.FH + OH_2$ soll angedeutet werden, daß in diesen undissoziierten Säuremolekülen eine gewisse Erhaltung der Wasser- und Fluorwasserstoffmoleküle angenommen wird. Auf diese Weise könnte man den ausschlaggebenden Einfluß des Wassers bei den beiden Gleichgewichtsreaktionen erklären, denn seine Anwesenheit ruft im Feinbau eines Teiles der Schwefelsäure- und Phosphorsäuremoleküle große Veränderungen hervor durch Salzbildung und damit verbundene elektrolytische Dissoziation. Die Ionen der Säuren aber sind unfähig, mit Fluorwasserstoff zu reagieren.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf wäßrige Flußsäure entsteht neben Di- und Monofluorphosphorsäure in sehr geringer Menge die komplexe Phosphorhexafluorwasserstoffsäure, HPF_6. In gewisser Hinsicht zeigt diese perchloratähnliche Eigenschaften, denn sie gibt mit anorganischen Kationen keine schwerlöslichen Salze, sondern nur mit einigen organischen Basen, von denen auch schwerlösliche Perchlorate existieren. Zudem bildet sie anscheinend auch ein Nitrosylphosphorhexafluorid, $NO.PF_6$.

Rheinische Gesellschaft für Geschichte der Naturwissenschaft, Medizin uud Technik.

Gegründet 1911.

Arbeitsbericht über das Jahr 1928[1]).

Im Jahre 1928 sind in 10 öffentlichen Sitzungen 23 fachgeschichtliche Vorträge in Bonn, Düsseldorf, Leverkusen und Köln vor zusammen 479 Hörern gehalten worden. Die einzelnen Vorträge dauerten 20 bis 60 Minuten und waren meist von Lichtbildern oder Vorlagen unterstützt. Auf die Aussprachen nach den Vorträgen wurde wie bisher Wert gelegt. Seit 1911

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 3146 [1906]; 43, 2624 [1910].

[2]) Ebenda 60, 115 [1927]; Ztschr. anorgan. Chem. 159, 197 [1927].

[3]) Ebenda 60, 962 [1927].

[4]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 1618 [1921].

[1]) „Arbeitsbericht über 1927" s. Ztschr. angew. Chem. 41, 235 f. [1928].

sind es 277 Vorträge gewesen, frühere Angaben werden hiermit verbessert. Der 15. größere „Sammelbericht" geht in dem vorbereiteten „Jahrbuch" der Gesellschaft auf. Auch im Berichtsjahr sind mehr oder weniger eingehende Vortragsauszüge in Fach- und Tagespresse erschienen.

Am 31. Dezember 1928 waren 631 Mitglieder. Der Gesamtvorstand bestand aus folgenden Herren: Vorsitzender und Schatzmeister P. Diergart, Chemiker in Bonn, ferner A. Dyroff, o. Prof. der Philosophie an der Universität Bonn, H. Fühner, o. Prof. der Pharmakologie an der Universität Bonn, E. Gallus, Augenarzt in Bonn, K. Schmiz, a. o. Prof. der Medizingeschichte an der Universität Bonn, F. Lejeune, a. o. Prof. der Medizingeschichte an der Universität Köln, F. Gartenschläger, Chemiker und Abteilungsvorstand der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, und W. Haberling, a. o. Prof. der Medizingeschichte an der Medizinischen Akademie zu Düsseldorf und Obermedizinalrat in Koblenz.

Es folgt nun das Wichtigste über die 10 Sitzungen mit 9 naturwissenschaftlichen, 7 medizinischen und 7 technischen Vorträgen des Jahres 1928.

108. Sitzung, **Düsseldorf,** Salvatorhaus, gemeinsam mit dem Naturwissenschaftlichen Verein daselbst, 31. Januar, 50 Teilnehmer. Vorsitz Gg. Aulmann, Düsseldorf. 1. Harvey-Vorlesung der Gesellschaft: P. Engelen, Düsseldorf: „*Blutkreislauf-Forschung zu Harveys Zeiten (1628) und heute.*" (L.)[2])

109. Sitzung, **Bonn,** Pharmakolog. Institut der Universität, zusammen mit der Ortsgruppe Bonn des „Bundes deutscher Ärztinnen", 15. Februar, 28 Teilnehmer. Vorsitz P. D.[3]). Karl Schmiz, Bonn: „*John Hunters Verdienste um die experimentelle Pathologie, Chirurgie und Zahnheilkunde, anläßlich seines vorgestrigen 200. Geburtstages.*" — Selma Meyer, Düsseldorf: „*Dr. Franziska Tiburtius, die erste deutsche Ärztin 1843 bis 1927.*" (L.)

110. Sitzung, **Bonn,** Physiologisches Institut der Universität in Verbindung mit der „Medizinischen Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde" und der Bonner „Anthropolog. Gesellschaft", anschließend 10. Hauptversammlung der Gesellschaft, 28. Februar, 28 Hörer. Vorsitz: P. D., dann Ulr. Ebbecke, Bonn. 2. Harvey-Vorlesung: K. Schmiz, Bonn: „*Die Entdeckung des Blutkreislaufs durch William Harvey 1628, ein dreihundertjähriges Jubiläum.*" (L. und 4 größere handgezeichnete Tafeln.)

111. Sitzung, **Düsseldorf,** Vortragssaal der Firma Ed. Liesegang, 31. März, 27 Hörer. Vorsitz: P. D. Johann-Beckmann-Vorlesung (1739—1811). O. Vogel, Düsseldorf: „*Der Goldschatz von Heegermühle bei Eberswalde und die Goldfunde von Mykenä, ein Beitrag zur Technologie der Alten.*" (L. und Nachbildungen.) — R. Hennig, Düsseldorf: „*Neun unbekannte mittelalterliche Flugversuche (9. bis 16. Jahrhundert).*" — H. Dickmann, Düsseldorf: „*Die Geschichte der Entphosphorungsverfahren bei der Stahlbereitung, anläßlich des ersten Auftretens von Sidney Gilchrist Thomas vor fünfzig Jahren.*" — Derselbe: „*A. v. Waltenhofens Apparat zur magnetischen Härteprüfung des Stahles vom Jahre 1863.*" (L.)

112. Sitzung, **Bonn,** Botanisches Institut der Universität, 10. Mai, 35 Teilnehmer. Vorsitz: P. D. Linné-Gedächtnis-Sitzung. M. Möbius, Frankfurt a. M.: „*Die Bedeutung Linnés für die Botanik und Zoologie in heutiger Beurteilung.*" (Mit L.-Bildnissen und Vorlagen.) — W. Haberling, Koblenz-Düsseldorf: „*Linné, der Arzt.*" (L.)

113. Sitzung, **Köln,** Hörsaal 8 der Universität, zusammen mit dem „Rheinischen Bezirksverein deutscher Chemiker", 12. Mai, 130 Hörer. Vorsitz: H. Mettegang, Wahn. P. D.: „*Justus Liebigs Sendung, aus Anlaß seines Geburtstages heute vor 125 Jahren.*" — H. Fincke, Köln: „*Die Kakaoerzeugnisse und ihre Herstellung, unter besonderer Berücksichtigung ihrer geschichtlichen Entwicklung.*" (Vorlagen, L. und Ausstellungsproben.)

114. Sitzung, **Düsseldorf,** Forschungsinstitut des „Vereins deutscher Eisenportlandzement-Werke", 30. Juni, 22 Teilnehmer. Vorsitz: P. D. Johann-Nepomuk-Fuchs-Vorlesung (1774—1856). A. Guttmann, Düsseldorf: „*Die Baustoffe aus Hochofenschlacke, Entwicklung und Ausblick.*" (L., Vorlagen und Film.) — O. Vogel, Düsseldorf: „*Über zwei ältere Planetarien.*" (L.) — Besichtigung der Apparate zur Baustoffprüfung des Instituts.

115. Sitzung, **Leverkusen,** Vortragssaal der I. G. Farbenindustrie A.-G., 26. November, etwa 100 Teilnehmer. Vorsitz: P. D. P. D., Bonn: „*Ansprache zum heutigen 75. Geburtstage unseres Ehrenmitgliedes Karl Sudhoff, Leipzig.*" (L. und Vorlagen.) — Jul. Ruska, Berlin: „*Aufgaben der Chemiegeschichte, mit Berücksichtigung der chemischen Praxis.*" (Vorlagen.)

116. Sitzung, **Düsseldorf,** Vortragssaal der Firma Ed. Liesegang, 28. November, 14 Hörer. Vorsitz: P. D. Johannes Herting, Düsseldorf-Grafenberg: „*Charakteristik Max Jacobis, des ersten Direktors der ersten rheinischen Irrenanstalt Siegburg.*" — P. Diergart, Bonn, und H. Fincke, Köln: „*Alte und neue Paracelsus-Holzschnitte*" (18 alte und 2 neue). — H. Fincke, Köln: „*Der Begriff ‚Nahrungs- und Genußmittel' im Schrifttum des 19. und 20. Jahrhunderts.*" — F. P. Liesegang, Düsseldorf: „*Die Entwicklung der kinematographischen Aufnahme- und Wiedergabetechnik, eine Parallele.*" (L.) — P. Diergart, Bonn: „*Das aes caldarium in Plinius' N. H. (Edidit Mayhoff) Liber 34, 94.*" (Erläuterung des im Lichtbild vorgeführten Urtextes.)

117. Sitzung, **Bonn,** Institut für Pflanzenkrankheiten an der Landwirtschaftlichen Hochschule, 30. November, 45 Teilnehmer. Vorsitz: P. D. E. Schaffnit, Bonn: „*Die Pflanzenpathologie im Altertum, Mittelalter und in der Neuzeit, unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in Deutschland.*" (L.) — *Besichtigung des Instituts.*

Der eingangs benannte Vorstand ist für 1929 einstimmig wiedergewählt worden; für die Mitglieder in Frankfurt a. M., Höchst und Umgebung wurde als Obmann Dr. R. Koch, a. o. Prof. für Medizingeschichte an der Universität in Frankfurt a. M., hinzugewählt.

[2]) L. bedeutet Lichtbilder.

[3]) P. D. bedeutet „Paul Diergart, Bonn".

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Deutscher Braunkohlen-Industrie-Verein e. V.

Achte technische Tagung des mitteldeutschen Braunkohlenbergbaus am Freitag, dem 12. April, und Sonnabend, dem 13. April 1929, in Berlin, Bellevuestr. 15, im Plenarsaal des Vorläufigen Reichswirtschaftsrates.

Freitag, den 12. April 1929. 9.30 Uhr: Eröffnung der Tagung durch den Vorsitzenden des Deutschen Braunkohlen-Industrie-Vereins, Generaldirektor Dr.-Ing. E. h. Piatscheck. — 10 Uhr: Direktor Peucker, Berlin: „*Die Braunkohle in der Elektrowirtschaft Deutschlands unter besonderer Berücksichtigung der Entwicklung der Wärmewirtschaft in Braunkohlenkraftwerken.*" — 11.30 Uhr: Oberbaurat Zeuner, Dresden: „*Herstellung und Verwendung von Braunkohlenstaub im Großkraftwerk Böhlen.*" — 3.30 Uhr: Ober-Ing. Frerichs, Halle (Saale): „*Die Entwicklung der Brikettpressen unter besonderer Berücksichtigung der neueren Bauarten.*" — 7.30 Uhr: Abendessen im Kaisersaal des Restaurants „Zoologischer Garten".

Sonnabend, den 13. April 1929. 9.30 Uhr: Güterdirektor Mampel, Halle (Saale): „*Wiedernutzbarmachung abgebauter Tagebauflächen.*" — 10.30 Uhr: Dr.-Ing. Gold, Borna (Bez. Leipzig): „*Die Entwicklung des Eimerkettenbaggers im Braunkohlenbergbau.*"

RUNDSCHAU

Die Technische Hochschule Stuttgart feiert vom 15. bis 17. Mai d. J. ihr 100jähriges Jubiläum und bittet alle ehemaligen Studierenden, Hörer und Freunde, zur Aufstellung einer Einladungsliste ihre Adresse an das Sekretariat der Technischen Hochschule, Seestr. 16, einsenden zu wollen. (12)

Verleihung des Ernst-Abbé-Gedächtnispreises. Der von der Carl-Zeiss-Stiftung zu Jena begründete Ernst-Abbé-Gedächtnispreis und die damit verbundene Abbé-Medaille, die im Jahre 1928 zum ersten Male für Anwendungsgebiete der Mathematik und Physik zur Vergebung kommen sollten, sind nach dem Urteil des Preisgerichts (Prof. Hecker, Jena, Prof. Prantl, Göttingen, Prof. Zenneck, München) dem Chefingenieur bei der Telefunken-Gesellschaft in Berlin, Honorarprofessor an der Technischen Hochschule Berlin, Dr. techn., Dr.-Ing. h. c. Alexander Meißner, dem „Erfinder des Röhrengenerators", zuerkannt worden. (13)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Prof. Dr. O. Löw, Berlin, Ehrenmitglied des Vereins deutscher Chemiker, feiert am 2. April seinen 85. Geburtstag.

Ernannt wurden: Dr. L. Hock, Priv.-Doz. für physikalische Chemie, zum außerplanmäßigen a. o. Prof. an der Universität Gießen. — Priv.-Doz. Dr. O. Nolte zum nichtbeamteten a. o. Prof. an der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin. — Dr. E. Reuning, Priv.-Doz. für Mineralogie, zum außerplanmäßigen a. o. Prof. an der Universität Gießen.

Dr. F. J. Meyer, Priv.-Doz. für Botanik, ist von der Technischen Hochschule Braunschweig die Bezeichnung a. o. Prof. verliehen worden.

Dr. Lübcke hat sich als Priv.-Doz. für Physik an der Technischen Hochschule Braunschweig habilitiert.

Dr. F. Seidel, Assistent am chemischen Institut der Universität Tübingen, ist die Lehrberechtigung für Chemie erteilt worden.

O. Gros, Prof. für Pharmakologie, Leipzig, wurde von der Sächsischen Akademie der Wissenschaften, Leipzig, zum o. Mitglied gewählt.

Oberreg.-Chemiker Dr. A. Hasterlik bei der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel, München, wurde auf eigenes Gesuch verabschiedet.

Gestorben sind: H. Neu, Technischer Direktor der Firma Polte, Armaturen-, Maschinen-, Metallwaren- und Patronenfabrik, Magdeburg, am 19. März im Alter von 56 Jahren in Braunlage. — A. Thoenes, Gründer und Seniorchef der Firma G. & A. Thoenes, Sächsische Asbestfabrik, Radebeul, am 3. Februar.

Ausland. Dr. S. Michel, Priv.-Doz. für Mineralogie und Petrographie an der Universität Wien, Direktor der mineralogisch-petrographischen Abteilung am Naturhistorischen Museum und Leiter der staatlich autor. technischen Untersuchungsanstalt für Edelsteine, ist der Titel a. o. Prof. verliehen worden.

Gestorben: Kommerzienrat Dr. P. Medinger, Mitchef der Firma I. Medinger & Söhne, chemische Fabriken und Chemikaliengroßhandlung, Wien, am 22. Februar in Garmisch-Partenkirchen.

NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Handbuch der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Herausgegeben vom Präsidenten Adolf von Harnack. Reimar Hobbing, Berlin 1928. Geb. RM. 10,—

Wie man aus den heute so zahlreichen Diskussionen über den zweckmäßigsten Wissenschaftsbetrieb ersehen kann, ist die Organisation der deutschen Hochschulen, insbesondere der deutschen Universitäten, mit ihrer seit altersher bestehenden Verknüpfung von Lehre und Forschung in allen Kulturstaaten bekannt. Viel geringer sind im allgemeinen, und zwar auch in Deutschland selber, die Kenntnisse über den inneren Aufbau der — von jeder Lehrverpflichtung freien — Forschungsinstitute der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft; doch haben sich diese in den wenigen Jahren ihres Bestehens bereits zu einem so wichtigen Kulturfaktor entwickelt und sie sind — im Gegensatz zu den der Zahl nach so gut wie unveränderlichen Universitäten und technischen Hochschulen — auch rein numerisch noch in so raschem weiteren Aufstieg begriffen, daß jeder, der für „Wissenschaftspflege" im weitesten Sinne Interesse besitzt, das Erscheinen des vorliegenden Handbuchs begrüßen wird. Hier ist zum erstenmal Gelegenheit geboten, sich auf Grund authentischen Materials mühelos über Gründung, Organisation, Verwaltung, Leistungen und Pläne der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zu informieren.

Der für Fernerstehende wichtigste Abschnitt des Buches ist von dem Generaldirektor der Gesellschaft, Dr. Glum, beigesteuert und bringt auf 25 Seiten eine Fülle von aufschlußreichen Mitteilungen. Man erfährt u. a. in großen Zügen, wie sich heute, nach dem Kriege, die finanziellen Lasten auf das Reich, die Länder und verschiedene Wirtschaftsorganisationen verteilen, in welchem Maße Regierungsstellen berechtigt sind, Einfluß auf die Verwaltung zu nehmen, in wie verschiedener Weise die Statuten der einzelnen Institute abgefaßt sind, um jeweils am besten ihrem Zweck, der Persönlichkeit ihres Leiters und ihrer Stellung zur Wirtschaft Rechnung zu tragen, und welche Beziehungen zu den Universitäten, Technischen Hochschulen und in- und ausländischen Akademien bestehen. Und namentlich werden in diesem Artikel auch die Richtlinien skizziert, nach denen die Institute bisher unter dem dominierenden Einfluß des jetzigen Präsidenten der Gesellschaft, Adolf von Harnack, gelenkt worden sind und denen sie auch in Zukunft treu bleiben wollen. Ein paar Sätze mögen im Wortlaut zitiert werden, um den Geist dieser Verwaltung zu kennzeichnen: „Die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft hat stets den Grundsatz in den Vordergrund gestellt, Männer zu berufen, nicht Institute zu besetzen und . . . . hat sich bei der Organisation der Institute alle Gestaltsmöglichkeiten vorbehalten." „Dem Range nach gibt es bei der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft keinen Unterschied zwischen Direktoren und wissenschaftlichen Mitgliedern." „Ein sehr schwieriges Problem ist für die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft immer die Frage gewesen, ob sie in ihren Instituten Wert auf Dauerberufungen legen oder nur Durchgangsstellen zu den Universitäten und Hochschulen schaffen solle. Auch hier wird man alles von den persönlichen Verhältnissen des Einzelfalls abhängig sein lassen müssen." „Die Freiheit von bürokratischen Hemmungen, darin besteht ein Vorzug der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft gegenüber Staats- und Reichsanstalten." „Die Universitäten und Hochschulen müssen die Überzeugung haben, daß die Kaiser Wilhelm-Institute in keiner Weise eine Konkurrenz darstellen."

Der letzte Satz ist gleichzeitig ein Beispiel dafür, daß sich manches leichter als Programm festlegen als in Wirklichkeit durchführen läßt. Denn daß viele der Kaiser Wilhelm-Institute tatsächlich eine Konkurrenz sind, und zwar eine außerordentlich mächtige, für die — denselben Wissenschaften gewidmeten — Institute der staatlichen Hochschulen, darüber kann man sich wohl keiner Täuschung hingeben; ein Teil der Aufgaben der Hochschullehrer besteht ja in der wissenschaftlichen Forschung, und auf diesem Gebiet stehen ihnen bei weitem nicht dieselben Mittel zu Gebote, wie den mit Zeit, Raum, Apparaten und bezahlten Mitarbeitern viel reicher dotierten Kollegen in den Kaiser Wilhelm-Instituten. Der einzige Vorzug, über den die Hochschulen verfügen, ist die Möglichkeit, sich gute freiwillige Mitarbeiter aus der Zahl der fortgeschrittenen Studenten heranzuziehen. „Selbstverständlich," schreibt der Generaldirektor der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, „müssen alle Institute so ausgestattet sein, daß sie den Hochschulinstituten nicht Kräfte, die diese dringend für ihre Arbeit brauchen, z. B. Doktoranden, entziehen." Man kann kaum annehmen, daß es seiner Aufmerksamkeit entgangen ist, daß gerade in jenen Kaiser Wilhelm-Instituten, welche dieselben Disziplinen wie die Hochschule pflegen, sehr viele Doktoranden arbeiten, die, von den besonders günstigen Arbeitsbedingungen und den berühmten Namen der Forscher gelockt, sich nach einigen Jahren des Universitätsstudiums dort ihren Doktorvater gesucht haben, also den Hochschulen „entzogen" worden sind. Und wenn die Verwaltung der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft ihren Programmpunkt wahrmachen wird, „sich um das Verhältnis zu den Universitäten und Hochschulen noch mehr wie bisher schon zu bemühen", wird sie unschwer nähere Angaben über dieses Abwandern von Mitarbeitern aus den Laboratorien der Universitäten erhalten können.

Daß also eine Konkurrenz besteht, läßt sich nicht übersehen. Aber damit ist nicht gesagt, daß ein solcher Wettkampf, vom Standpunkt der Gesamtleistung der deutschen Wissenschaft betrachtet, zu bedauern ist. Man wird gewiß nicht den Mitgliedern der Kaiser Wilhelm-Institute ihre reichen Hilfsmittel mißgönnen, sondern für Universitäten und Technische Hochschulen nach Möglichkeit dasselbe anstreben. Auch den Hochschul-Instituten kommt ja heute bereits eine Organisation zugute, die der klassischen Form des Universitätsbetriebs völlig fremd war: Die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft. Man kann ruhig behaupten, daß ohne die Hilfe der Notgemeinschaft die Universitäten auf dem Gebiet der naturwissenschaftlichen Forschung bereits vollständig von den Kaiser Wilhelm-Instituten in den Hintergrund gedrängt worden wären. Je

stärker sich diese Institute entfalten, desto mehr wird auch die Notgemeinschaft für den Forschungsbetrieb der Universitäten und Technischen Hochschulen sorgen müssen, um sie in diesem Konkurrenzkampf zu stärken. Dann wird wieder, zum allgemeinen Nutzen, nur die Begabung der Gelehrten und ihre Fähigkeit, Schüler heranzuziehen, und nicht die äußere Gunst der Arbeitsstätten für den Erfolg ihrer wissenschaftlichen Mühen maßgebend sein.

Der zweite Teil des Buches bringt einen Tätigkeitsbericht der Kaiser Wilhelm-Institute. Von der großen Zahl der dreißig heute bestehenden Forschungsinstitute, die in inniger oder loser Beziehung zur Kaiser Wilhelm-Gesellschaft stehen, ist die Hälfte erst nach dem Kriege gegründet worden. Der letzte Teil, „Verwaltung der Gesellschaft und ihrer Institute", nennt die Namen und Titel sämtlicher Mitglieder der Verwaltungsausschüsse, Verwaltungsräte, wissenschaftlichen Beiräte, Kuratorien und Direktorien, der wissenschaftlichen Mitglieder, Abteilungsvorsteher, Assistenten, Mitarbeiter, Stipendiaten und des technischen Personals. Unter dieser Fülle von Personen ist es manchmal nicht ganz leicht, die wenigen Männer, die dem Institut durch ihre wissenschaftliche Arbeit seine Bedeutung verleihen, herauszufinden. Aber da hier das offizielle Handbuch der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft vorliegt, ist es verständlich, daß auf der einen Seite kein Name ausgelassen werden durfte und sogar eine farbige Tafel — die einzige des Buches — der möglichst naturgetreuen Wiedergabe der an leuchtend grünen Bändern hängenden Ehrenzeichen gewidmet ist, die die Senatoren und Mitglieder der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft tragen dürfen, während auf der anderen Seite über manche wissenschaftliche Leistung von höchstem Rang bescheiden mit wenigen Worten hinweggegangen werden mußte. Überhaupt wird man bei der Lektüre dieses Buches gelegentlich bedauern, daß es notgedrungen gar so diplomatisch und kühl offiziell geschrieben ist. Vielleicht verfaßt einmal jemand, der mit den Kaiser Wilhelm-Instituten gut vertraut ist, ein etwas freieres Büchlein, das noch interessanter und lehrreicher sein könnte; so, wie über verschiedene deutsche Städte bereits neben den Handbüchern von Baedeker auch etwas subjektiver gefärbte und weniger diskrete Darstellungen erschienen sind unter dem Titel „Was nicht im Baedeker steht", so könnte ein entsprechendes Heft „Was nicht im Handbuch der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft steht" zu dem ebenso schwierigen wie wichtigen Problem der Eingliederung der Kaiser Wilhelm-Institute in den allgemeinen deutschen Wissenschaftsbetrieb noch manchen wesentlichen Beitrag bringen. *Paneth.* [BB. 134.]

Technik der Emulsionen. Von Dr. Otto Lange. Mit 66 Abbildungen, 391 Seiten. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geb. RM. 29,40.

Dieses Buch ist als Fortsetzung des Buches von Clayton über die Theorie der Emulsionen gedacht, das es namentlich nach der praktischen Seite hin ergänzen soll. Als Fortsetzung kennzeichnet es sich auch dadurch, daß die Literatur nur seit 1924 eingehender berücksichtigt wurde. Vorwiegend auf Grund der Patentliteratur sind die seitdem bekanntgewordenen neuen Verfahren zur Erzeugung bzw. zur Zerstörung von Emulsionen sowie die dazu geeigneten apparativen Hilfsmittel aufgezählt. Berücksichtigt wurden nahezu sämtliche Gebiete der Industrie und Technik, die irgendwie mit Emulsionen, sei es als Arbeitsmittel oder als unerwünschte Begleiterscheinungen, zu tun haben.

Es liegt in der Natur der Sache, daß das Buch Spezielles nicht bringen kann, da in Einzelheiten selbst einem so vielseitigen Verfasser das Urteil über den Wert einzelner Verfahren versagt ist. Als Übersicht über das Thema dagegen ist das Buch recht gut geeignet. Leider fehlt ihm jedes Register. Die Inhaltsübersicht vor dem Text erscheint nicht ausreichend.

An Einzelheiten sei bemerkt, daß die Begriffsbestimmung für den Twitchell-Spalter (S. 101) und für das Doppel-Reaktiv (S. 102) nicht korrekt sind. — Tallöl ist keine „Seife" (S. 268). — S. 41 verdiente das Buch von Naphtali Erwähnung. — Die Verseifung nach D. R. P. 426 712 ist nicht „ausgeschlossen" (S. 104). — Endlich geht die Bemerkung, daß zu Kaltasphalt „emulsionstechnisch nichts zu bemerken" sei (S. 204), zu weit.

Das Buch ist anregend geschrieben. Druck und Ausstattung sind tadellos. *H. Heller.* [BB. 44.].

Die Herstellung und Verarbeitung der Viscose unter besonderer Berücksichtigung der Kunstseidenfabrikation. Von Johann Eggert. Julius Springer, 1926.

Das kleine Werk (92 Seiten) bringt in anschaulicher Form den technischen Gang der Viscose-Kunstseidenfabrikation. Es beginnt mit einer Charakterisierung der Rohstoffe und deren Analyse und entwickelt daraus den technischen Prozeß bis zum Cellulosefaden. Die Schilderung wird durch schematische Zeichnungen wesentlich veranschaulicht und gibt so auch dem Fernerstehenden ein klares Bild des ganzen Vorganges. Besonders betont werden die Methoden der Betriebskontrolle, theoretische Betrachtungen sind kurz gehalten, ebenso ist auf ausführliche Literaturangabe verzichtet worden. Für den wissenschaftlich eingestellten Chemiker ist das Büchlein deshalb von Interesse, weil es manche Probleme aufwirft, die noch vollständig ungelöst sind und den Techniker vor unerwartete Schwierigkeiten stellen.

Im Ganzen ist nicht der Anspruch erhoben, die allerneuesten Erfahrungen der Wissenschaft und Technik zu geben, sondern es liegt eine gewissenhafte Beschreibung des industriellen Verarbeitungsprozesses vor, wie er sich heute im wesentlichen abspielt. Zur Orientierung und Anregung wird es jedem, der sich über dieses Gebiet orientieren will, ein willkommener Beitrag sein. *K. Maurer.* [BB. 271.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

HAUPTVERSAMMLUNG BRESLAU

Berichtigung zur Tagesordnung für die geschäftliche Sitzung*).

Die unter Punkt 9 verzeichneten Anträge sind nicht als solche des Bezirksvereins Hannover anzusehen, sondern als solche der Vorstandsratsvertreter, Herren Buchner und Skita, mit Unterstützung der satzungsgemäß erforderlichen Zahl von weiteren Vorstandsratsmitgliedern.

Punkt 9 lautet also: Anträge Buchner-Skita.

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark. Sitzung am 18. Februar 1929, 19½ Uhr, im Hofmannhaus, Sigismundstraße 4. Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. R. Pschorr. Schriftführer: Dr. A. Buß. Teilnehmerzahl: 240. Vortrag Dr. Gustav Hofmeier: „*Kautschuk.*"

Im Jahre 1906 betrug der Verbrauch an Wildkautschuk etwa 70 000 t das Jahr, an Plantagenkautschuk jedoch nur 600 t. Im Jahre 1928 haben allein die Malaienstaaten, Niederländisch-Indien und Ceylon über 610 000 t Plantagenkautschuk ausgeführt, während die Gewinnung an Wildkautschuk, abgesehen von dem erstklassigen Para, mehr und mehr in den Hintergrund tritt.

In den chemischen Betrieben, z. B. Papier-, Seifen-, Kunstseide- und Lebensmittelfabriken, sucht man durch Schutzmittel mancherlei Art die Lebensdauer und Rentabilität der Fabrikationseinrichtungen zu erhöhen bzw. die Qualität des Fabrikates durch Erzielung einer größeren Reinheit zu heben. Hierfür standen verschiedene Bau- oder Schutzstoffe zur Verfügung, die wir z. T. in früheren Vorträgen dieser Vortragsreihe kennengelernt haben. In neuerer Zeit hat man sich auch der Verwendung von Hartkautschuk in gesteigertem Maße zugewandt, nachdem das Rohprodukt infolge seines jetzigen billigen Preises die Beschaffungsfrage erträglich gestaltet hat.

Der ideale Hartkautschuk, dem die Formel $C_{10}H_{16}S_2$ zukommt, würde in chemischer Hinsicht weitest gehend genügen, aber schon bei der Verarbeitung würden sich Schwierigkeiten ergeben. Um einen Ausgleich für Spannungsdifferenzen zwischen Metall und Hartkautschuk und auch genügende Festigkeit zu schaffen, werden inerte Füllmittel zugemischt.

Zur Erzielung einer alkali- und chlorbeständigen Qualität werden in dem Kautschuk-Kohlenwasserstoff die zwei Doppel-

*) Ztschr. angew. Chem. 42, 320 u. 323 [1929].

bindungen, die nach der Weberschen Formel $C_{10}H_{16}$ möglich sind, durch Schwefel gesättigt. Der Addition des Chlors an den Kautschuk-Kohlenwasserstoff, die viel lebhafter als die Substitution vor sich geht, ist hierdurch ein Riegel vorgeschoben.

Die Apparateteile usw., die mit Hartkautschuk ausgekleidet werden sollen, müssen zweckmäßig sein. Schmiedeeisen ist Gußeisen vorzuziehen. Rost, Feuchtigkeit, Spuren von Öl und sonstige Verunreinigungen müssen vor dem Auskleiden sorgfältig beseitigt werden. Dann werden zunächst die Flächen mit einer entsprechenden Lösung eingestrichen. Ist das Lösungsmittel verdunstet, so erfolgt das Aufbringen der in 2 bis 4 m Stärke ausgezogenen Kautschukplatte. Hierbei handelt es sich um ausgesprochene Handarbeit, zu der erfahrene und zuverlässige Arbeiter gehören. Dichtes Anliegen ist Grundbedingung; der geringste Lufteinschluß führt schon während der Vulkanisation zu Defekten, die unter Umständen die Brauchbarkeit ganzer Aggregate in Frage stellen. Das Vulkanisieren im geschlossenen Kessel unter Dampfdruck erfordert gewisse Erfahrung, und nach Beendigung der Vulkanisation darf die Abkühlung nicht zu rasch erfolgen.

Von der einwandfreien Beschaffenheit des fertigen Stückes überzeugt man sich durch Abtasten, bei Gefäßen durch Füllen mit Wasser und schließlich auf elektrischem Wege. Graphithaltige Qualitäten scheiden natürlich von letzterer Prüfung aus.

In einer Neuanlage soll z. B. eine Apparatur gegen die Einwirkung bestimmter Chemikalien durch Bekleidung mit Hartkautschuk widerstandsfähig gemacht werden. Dazu müssen die Chemikalien, Flüssigkeiten oder Dämpfe, denen der Bezug standhalten soll, genannt sein, insbesondere auch, wie weit eine thermische und mechanische Beanspruchung vorliegt. Die benötigte Qualität wird durch systematische Versuche festgestellt. Es sollte eine Ausnahme sein, daß der Interessent, etwa zur Wahrung des Betriebsgeheimnisses, sich verschiedene Qualitätsmuster zur Verfügung stellen läßt, um dann durch Eigenversuche die passende Mischung herauszufinden. Den Größenverhältnissen ist eine Grenze gesetzt durch das Fassungsvermögen der Vulkanisiergefäße. Eine Unterteilung erweist sich häufig als notwendig, weil man bei Belegen und Auskleiden die zu bekleidenden Stellen mit der Hand oder mit Hilfswerkzeugen erreichen muß. Durch verständige Zusammenarbeit von Konstrukteur und ausführender Fabrik ist der Bau ganzer Systeme, beispielsweise der von Elektrolytchlor-Gewinnungsanlagen, möglich gewesen.

Chlor und Chlorverbindungen greifen Hartkautschuk nicht an. Er ist unempfindlich gegen konzentrierte Salzsäure, gegen Schwefelsäure bis zu 50 bis 60 Gewichtsprozenten und auch gegen Flußsäure bis zu gleicher Konzentration. Dagegen widersteht er nicht konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure, während er sonst gegen fast alle übrigen Säuren, auch gegen Essigsäure, Weinsäure, Milchsäure, Oxalsäure u. a. unempfindlich ist. Er ist beständig gegen Ammoniak und Alkalien sowie gegen Salzlösungen jeglicher Art.

Für Teile aus massivem Hartkautschuk kommt eine Maximaltemperatur von 70 bis 80° in Betracht. Akkumulatorensäurequalitäten weisen noch eine Wärmebeständigkeit von 90 Martensgraden auf. Für mit Hartkautschuk bekleidete Stücke sind auch Temperaturen bis höchstens 130° zulässig; bei diesen Temperaturen müssen natürlich in besonderem Maße alle Begleitumstände berücksichtigt werden. Auch in mechanischer Hinsicht erweist sich Hartkautschuk als sehr widerstandsfähig. Schiffswellen, die, um Korrosionseinwirkungen zu begegnen, mit Hartkautschuk bekleidet sind, laufen meist viele Jahre bis zur Erneuerung. —

Vortr. zeigt eine kleine Auslese der Gegenstände, die entweder aus massivem Hartkautschuk oder aus bekleidetem Metall in chemischen Betrieben Anwendung gefunden haben. — In der Aussprache fragt Dr. H. Rabe, wie die Reparaturfähigkeit der mit Hartkautschuk versehenen Apparate sei. Dr. Hofmeier beantwortet die Frage dahin, daß man bei kleineren Ausbesserungen mit Spezialkitten auskomme, die aber wenig widerstandsfähig gegen Alkalien seien. Einer Neubekleidung auswechselbarer Teile ständen keine Schwierigkeiten im Wege. Dr. Lüders meint, daß sich auch die Guttapercha recht gut als Baustoff verwenden ließe. Vortr. weist aber darauf hin, daß die Guttapercha einmal sowohl thermisch wie chemisch wenig widerstandsfähig, das andere Mal auch zu teuer sei. —

Rechtsanwalt Dr. Paul Reiwald: *„Die rechtliche Bedeutung der Betriebsgefahren für die chemische Industrie."*

An den hochinteressanten Vortrag, der im Wortlaut auf Seite 217 dieser Zeitschrift veröffentlicht ist, schloß sich eine lebhafte Aussprache an, an der sich die Herren Lüders, H. Franck, Warschauer, Großmann, Lüdecke, Auerbach und der Vortr. beteiligten.

Dr. Z. Nagel: *„Ein neues Verfahren zur Mehrfarben-Kinematographie"* (von Ing. E. Leyde und Dr. Z. Nagel).

Abgesehen von seiner Eignung für den Spielfilm, in welchem er die naturgetreue Wiedergabe der Szenerie ermöglicht, ist der Naturfarbenfilm für alle naturwissenschaftlichen, medizinischen, Industrie- und Reiseaufnahmen sowie für den Unterricht ein dringendes Bedürfnis. (Dr. Nagel erklärt die Entwicklung des Verfahrens von der Zweifarben- zur Mehrfarben-Kinematographie, und Ingenieur Leyde führt die Demonstrationsfilme vor.) Im Jahre 1923 führte Leyde sein erstes Zweifarbenverfahren in Wien vor. Die Aufnahme erfolgte auf panchromatischem Film mittels rotierender Rot- und Grünfilter. Das schwarzweiße Positiv wurde dann mittels vor dem Objekt rotierender, roter und blaugrüner Quadrantenfilter auf eine bläulich angefärbte Projektionsleinewand geworfen. Dieses erste Zweifarbenverfahren wurde dann so verbessert: Bei der Wiedergabe wurden die Filter in die Gelatineschicht verlegt. Das Flimmern und die Zeitparallaxe waren aber durch diese Verbesserung zwar nicht behoben, doch hatte das mit diesem Verfahren hergestellte Filmdrama in 5 Akten in Wien Erfolg. Um das störende Flimmern bei der Wiedergabe zu vermeiden, wurde in dem Projektionsapparat ein Prisma angebracht, das je zwei in der Filmlänge nacheinander folgende, normalgroße, aber verschiedenfarbige (rote und blaugrüne) Teilbilder auf der Leinewand zur Deckung brachte. Bei weiteren Versuchen (Wien 1927) zur Beseitigung der Zeitparallaxe und zur Verbesserung der Farbenwiedergabe wurde auf die drei Grundfarben übergegangen. Dazu wurden an Stelle des Prismas zwei lange Planspiegel verwendet. Wiedergabe: Projektion des schwarzweißen Bildstreifens mittels Dreifarbenfilters und zwei Planspiegeln, analog den Aufnahmespiegeln. Durch diese Vierteilung des Normalbildes hatten die einzelnen Bildchen nur etwa ein Viertel Normalgröße.

In diesem Stadium sah Vortr. den Leydeschen Farbenfilm zum ersten Male im März 1928 und vereinigte sich mit dem Erfinder zur weiteren Verbesserung des Verfahrens. Die Kleinheit der Bilder wirkte bei der Projektion dadurch störend, daß bei der Wiedergabe das Korn des Silbers sich bemerkbar machte. Das normale Bildfeld wurde deshalb nun nicht mehr in vier, sondern nur in zwei Teile geteilt, und zwar in verschiedenen Versuchsserien im Hoch- und Querformat. Bei der Aufnahme wurden zwei kombinierte (ein rotierendes und ein festsitzendes) Filter verwendet. Die positiven Teilbilder werden analog den Filterfarben blau, grün und rot angefärbt. Sowohl bei der Aufnahme wie bei der Projektion wird ein Planspiegel verwendet.

Den wissenschaftlichen Bedingungen entsprach zwar das zuletzt geschilderte Verfahren, jedoch machten sich folgende Nachteile bemerkbar: 1. Die Bilder haben nur etwa eine halbe Normalgröße, 2. bei der Wiedergabe ist ein Zusatzapparat nötig. Nach vielen Versuchen ist es Vortr. gelungen, ein kombiniertes Vierfarbenverfahren durchzuführen, das sämtliche Vorteile der additiven und der substraktiven Analyse und Synthese vereinigt. Ferner haben die Teilbilder Normalgröße und werden ohne Zusatzapparat projiziert. Bei der fabrikmäßigen Herstellung sind praktisch keinerlei Hindernisse mehr zu überwinden. —

Der Vortrag des an sich recht schwierigen optischen Verfahrens wurde durch die experimentellen Vorführungen wesentlich unterstützt, wobei aber zu bemerken war, daß die genauere Darstellung durch patentrechtliche Bedenken etwas behindert wurde. Die Wiedergabe der Farben war jedoch von beachtenswerter Güte.

Nachsitzung im Bayernhof. — Etwa 100 Teilnehmer.

R. Pschorr. A. Buß.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 36.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN • • • GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS:
PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 40.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

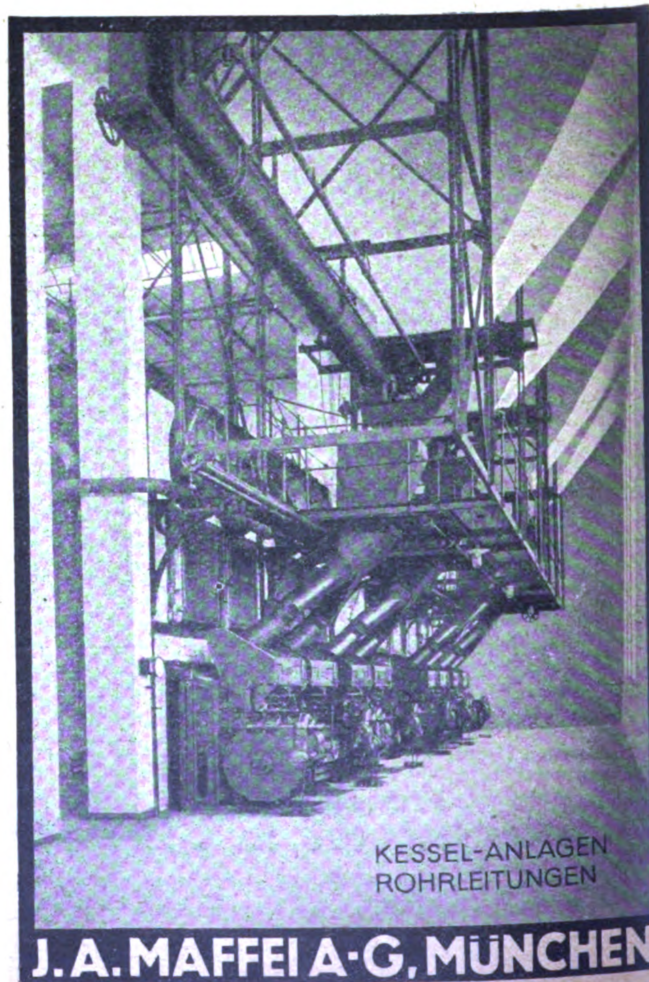
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 14 — 6. APRIL 1929 • SEITE 345—368 — 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:



KESSEL-ANLAGEN
ROHRLEITUNGEN
J. A. MAFFEI A-G. MÜNCHEN

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 345—368 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13 | 6. April 1929, Nr. 14

Die Höhenstrahlung und ihre Beziehung zu physikalischen und kosmischen Vorgängen.

Von Prof. Dr. LISE MEITNER, Berlin.

(Vortrag am 15. Februar 1929 im Verband technisch-wissenschaftlicher Vereine in Hannover.)

(Eingeg. 11. März 1929.)

Der gesicherte Nachweis der Höhenstrahlung erfolgte durch den österreichischen Physiker V. Heß bereits im Jahre 1911, aber die Schwierigkeiten der mit diesem Fragenkomplex verknüpften Versuche haben nur ein sehr schrittweises Vorwärtskommen gestattet, und auch heute sind unsere einschlägigen Kenntnisse eigentlich sehr dürftig. Wenn sich gleichwohl das allgemeine Interesse dieser Frage zugewendet hat, so findet dies seine Erklärung in mehreren Umständen. Erstens hat uns die moderne Atomforschung gezeigt, daß eine sehr enge und in vielen Fällen quantitativ angebbare Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie besteht; jede Änderung im Zustand der Atome oder Moleküle bedingt das Auftreten von Strahlung bestimmter Wellenlänge, und umgekehrt ruft auch zwangsläufig die Einwirkung von Strahlung ganz eindeutig gegebene Zustandsänderungen der Materie hervor. Wir können heute mit Recht Strahlung und Materie in gewisser Hinsicht als äquivalent ansehen, sie sind sozusagen nichts anderes als zwei spezielle Formen der alles Naturgeschehen beherrschenden Größe, nämlich der Energie. Ich werde von dieser Tatsache im Laufe des Vortrags mehrfach Gebrauch machen. Der zweite Grund, der der Höhenstrahlung ein besonderes Interesse zuführt, ist der Umstand, daß sie sehr wahrscheinlich durch außerterristische Vorgänge hervorgerufen wird, uns also Nachricht von Prozessen bringt, die irgendwo im Weltall verlaufen und die anders geartet sein müssen als alle uns bekannnten irdischen Vorgänge.

Das läßt es gerechtfertigt erscheinen, auch die geringen Kenntnisse, die wir bisher über die Höhenstrahlung besitzen, und die mancherlei widerstreitenden Resultate hier näher zu besprechen.

Die Entdeckung der radioaktiven Stoffe und der Nachweis, daß alles Gestein solche radioaktiven Substanzen, wenn auch in sehr geringen Mengen, enthält, brachten eine Erklärung für die vor allem von Elster und Geitel festgestellte und näher untersuchte Erscheinung, daß die Luft stets eine, wenn auch geringe Volumionisation aufweist, so daß ein in freie Luft gebrachter elektrisch geladener Körper allmählich seine Ladung verliert. Diese Leitfähigkeit der Luft ist einerseits durch die aus der Erdkruste entweichenden gasförmigen Emanationen des Radiums und Thoriums bedingt, deren α-Strahlen die Luft ionisieren, wobei aber der ionisierende Wirkungsbereich der α-Strahlen immer nur wenige Zentimeter umfaßt. Da die Emanationen nur geringe Lebensdauer besitzen, muß natürlich ihre Menge und daher ihre ionisierende Wirkung mit der Entfernung von der Erde rasch abnehmen, obwohl sie durch Luftströmungen in gewisse Höhen getragen werden können. Außerdem aber senden die radioaktiven Substanzen der Erdkruste bekanntlich sehr durchdringende, sogenannte γ-Strahlen aus, die wesensgleich den Röntgenstrahlen sind, nur viel kürzere Wellenlängen und daher viel größeres Durchdringungsvermögen besitzen. Die von ihnen erzeugte Luftionisation muß natürlich auch mit der Entfernung von der Erde absinken, allerdings erheblich langsamer als die durch die Emanation bedingte.

Die Untersuchungen über die Änderung der Luftionisation mit wechselnder Höhe über der Erde führten nun zu sehr merkwürdigen Resultaten. Die ersten Beobachter fanden bei Messungen in einigen 100 m über der Erde die erwartete Abnahme. Als aber die Versuche mittels Freiballons auf größere Höhen bis zu 2500 m ausgedehnt wurden, beobachteten z. B. K. Bergwitz und gleichzeitig mit ihm der Schweizer Physiker Gockel, daß die Abnahme mit steigender Höhe langsamer wurde und bei weiterer Erhebung Konstanz oder sogar eine langsame Zunahme eintrat. Die ersten Messungen, die in noch größeren Höhen von 1600 bis 5000 m durch Ballonfahrten mittels Freiballons von V. F. Heß in den Jahren 1911 und 1912 durchgeführt wurden, ergaben ein Ansteigen der Ionisation von 2500 bis rund 5000 m auf mehr als das Doppelte. Heß schloß hieraus, daß die Strahlung von außen her in unsere Atmosphäre eindringen müsse, und er erbrachte auch als erster den Nachweis, daß ihre Durchdringbarkeit erheblich größer ist als die der härtesten γ-Strahlen von Radium. Daß sich das stärkere Ansteigen dieser durchdringenden Strahlung erst in größeren Höhen merkbar macht, erklärte Heß folgerichtig aus dem Umstand, daß in geringeren Höhen die von der Erdkruste stammende gewöhnliche Ra-γ-Strahlung durch ihre Abnahme die Zunahme der Höhenstrahlung überdeckt. Die Versuche wurden dann vor allem von Kohlhörster bis auf 9000 m Höhe ausgedehnt und nach verschiedenen Richtungen hin ergänzt. Jedenfalls ist heute die Existenz dieser als Heßsche Strahlung oder Ultra-γ-Strahlung benannten durchdringenden Höhenstrahlung außer jeden Zweifel gestellt. Ihre nähere Erforschung hat sich nun im wesentlichen auf vier Fragen konzentriert.

1. Wie groß ist die absolute Intensität dieser Strahlung in verschiedenen Höhen? 2. Was für Wellenlängen gehören dieser Strahlung an, wobei diese Frage vorläufig nur durch Messungen der Absorbierbarkeit gelöst werden kann. 3. Aus welchem Teil des Weltalls kommt die Strahlung, und 4. was für Prozesse können für die Entstehung dieser Strahlung herangezogen werden? Die Beantwortung dieser letzten Frage gibt dann natürlich auch ein Bild dafür, welche Bedeutung der Höhenstrahlung bei physikalischen und vor allem bei kosmischen Vorgängen zukommen müßte.

Das Prinzip der Meßmethode beruht bei allen ausgeführten Beobachtungen auf der Messung der Ionisation, die durch die Höhenstrahlung in einem bekannten Luftvolumen erzeugt wird. Da durch die Ionisierung die Luft leitend wird, so ist die Geschwindigkeit, mit der ein elektrisch geladener Körper entladen oder ein isolierter Körper aufgeladen wird, ein quantitatives Maß für die Stärke der Ionisierung und damit für die Stärke der einwirkenden Strahlung. Alle für die Höhenstrahlung verwendeten Apparate bestehen daher aus einem

Ionisierungsgefäß in Verbindung mit einem Elektrometer, derart, daß eine in die Ionisierungskammer eingeführte Metallelektrode leitend mit dem Elektrometer verbunden ist und nun ihre Aufladung oder Entladung unter dem Einfluß der Höhenstrahlung beobachtet wird. Da es sich um relativ sehr kleine Effekte handelt, müssen Apparate sehr großer Empfindlichkeit verwendet werden; ferner muß der Apparat transportabel und luftdicht abgeschlossen sein und natürlich bei allen Messungen dafür gesorgt sein, daß die eingangs erwähnte Strahlung, die von den radioaktiven Substanzen des Erdgesteins und der sonstigen Umgebung herrührt, abgeschirmt wird, so daß man sicher ist, daß wirklich nur die Höhenstrahlung zur Messung gelangt. Eine von G. Hoffmann in Königsberg im Laufe mehrjähriger Versuche ausgearbeitete Apparatur, die wahrscheinlich die beste derzeit in Verwendung stehende ist, möchte ich Ihnen hier in zwei Abbildungen vorführen.

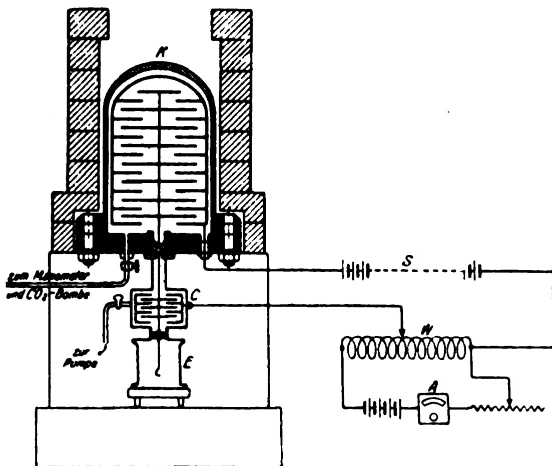


Abb. 1.

Abb. 1 zeigt die schematische Anordnung. Die Ionisierungskammer wird von einer Stahlkuppel von 9,5 mm Wandstärke und 30 cm innerem Durchmesser gebildet, die luftdicht auf eine Grundplatte aufgepaßt werden konnte und für einen Überdruck von 80 Atm. geprüft war. Um nämlich eine möglichst starke Wirkung und damit möglichst hohe Meßgenauigkeit zu erreichen, wurde das Ionisierungsgefäß durch ein entsprechendes Ansatzrohr mit Gas von 45 Atm. gefüllt, weil die Ionisation wenigstens angenähert proportional mit dem Druck wächst. Außerdem wurde als Füllgas Kohlensäure verwendet, da die Kohlensäure γ-Strahlen stärker absorbiert und somit bei gleichem Volumen durch die gleiche Strahlung auch stärker ionisiert wird als Luft. Auch die sehr großen Dimensionen der Ionenkammer, ihr wirksames Volumen beträgt rund 44,1, erhöhen natürlich die Gesamtwirkung der durchdringenden Strahlung. Ein tannenbaumähnliches Drahtgebilde stellt die mit dem Elektrometer verbundene Auffangelektrode dar. Diese Elektrode ist umgeben von einem Drahtnetz mit hineinragenden Drahtenden, das von außen her auf ein entsprechendes Potential, etwa negativ, aufgeladen werden kann, während die Stahlkuppel geerdet ist. Werden jetzt durch eine einwirkende Strahlung in der Stahlkammer positive und negative Ionen erzeugt, so werden die negativen, und zwar bei geeigneter Anordnung alle negativen, Ionen durch das Feld gegen die Auffangelektrode getrieben und laden diese und damit das Elektrometer auf. Die Größe dieser Aufladung innerhalb einer bestimmten Zeit wird photographisch registriert und gibt ein Maß für die Intensität der Strahlung.

Um die Umgebungstrahlung abzuschirmen, ist die ganze Apparatur ringsum von einem 10 cm dicken Bleimantel umschlossen und für die Messung der Höhenstrahlung nur ein Öffnungswinkel nach oben frei gelassen. Die Aufstellung der Apparatur wird dabei stets so vorgenommen, daß ringsum möglichst gebäudefreies Gelände ist, um Einstrahlen von oben durch das Gebäudematerial zu vermeiden. Es zeigt sich aber bei allen diesen Versuchen, daß, selbst wenn das Ionisierungsgefäß allseitig vor jeder äußeren Strahlung geschützt ist, trotzdem eine geringe Aufladung des Elektrometers auftritt, die wahrscheinlich von den Strahlen der radioaktiven Verunreinigungen im Wandmaterial herrührt und die als Restgang oder Eigengang der Apparatur bezeichnet wird. Um diese Strahlen möglichst abzuschirmen, dient in der Hoffmannschen Apparatur das angegebene Drahtnetz, das den Ionisationsraum von den Gefäßwänden trennt. Trotzdem ist aber für genaue Messung die exakte Kenntnis dieses Restganges nötig. Wegen der sehr großen Durchdringbarkeit der Höhenstrahlung ist es natürlich sehr schwer, diese im allgemeinen so vollkommen abzuschirmen, daß man wirklich den Restgang der Apparatur bestimmen kann. Meistens ist man darauf angewiesen, die Abnahme der Höhenstrahlung mit zunehmender Dicke der Panzerung der Apparatur bis zu der höchst erreichbaren Dicke zu messen und dann zu extrapolieren, was dabei als Restgang übrigbleiben kann. In vereinzelten Fällen war es aber möglich, diesen Restgang direkt zu messen, allerdings unter Versuchsbedingungen, die schon den Stoff zu Abenteurerromanen bieten könnten. So hat z. B. ein Schüler von Hoffmann, Herr Steinke, eine mit der hier vorgezeigten identische, aber in kleineren Dimensionen gehaltene Hoffmannschen Apparatur in einem Eisenbahnwaggon aufgebaut und in den 6 km langen Albulatunnel gebracht, wo er den Eigengang unter 1000 m Gestein messen konnte. Hierbei war die Ionisierungskammer noch durch einen 12 cm dicken Eisenpanzer gegen die umgebende Gesteinsstrahlung geschützt. Durch die tausend Meter Gestein ist die durchdringende Höhenstrahlung praktisch vollkommen abgeschirmt, so daß man den wahren Restgang des Instrumentes erhält. Zu dem gleichen Zweck hat der amerikanische Physiker Millikan seine Apparatur in den High Andes in Bolivien in einen 4600 m hoch gelegenen Gletschersee versenkt, da man wohl mit Recht annehmen kann, daß das Gletscherwasser selbst keinerlei radioaktive Substanzen enthält. Hoffmann sowohl wie Steinke haben bei ihren Messungen jetzt eine Genauigkeit von 1—2‰ erreicht. Allerdings ist die verwendete Apparatur jetzt schon sehr kompliziert, die Hoffmannsche Apparatur hat ein Betriebsgewicht von etwa 270 kg; trotzdem war es möglich, mit derselben Apparatur Intensitätsmessungen einerseits im Meeresniveau in Königsberg und andererseits in 2500 m Höhe in Muottas Muraigl im Oberengadin auszuführen.

Das folgende Bild zeigt die Hoffmannsche Apparatur in Arbeitsstellung.

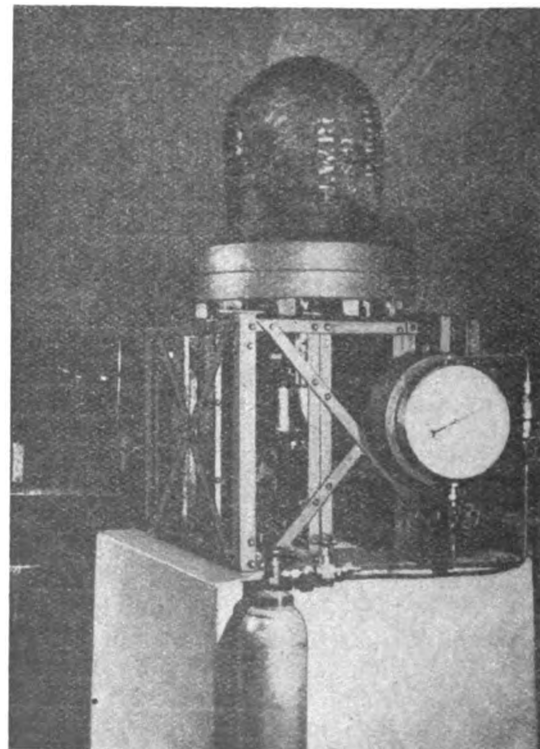


Abb. 2.

Für die Intensitätsangaben bei der Höhenstrahlung hat man sich auf ein gemeinsames Maß geeinigt in der Weise, daß die Intensität der Strahlung gemessen wird durch die Zahl der Ionen, die im Kubikzentimeter und

pro Sekunde in Luft von normalem Druck und normaler Temperatur durch die Strahlung erzeugt werden. Ich will hier nur die Resultate der neuesten Messungen angeben. Nach Hoffmann ist die allseitige Höhenstrahlung, durch 10 cm Blei gemessen, im Meeresniveau von der Intensität 1,10 J/ccm sec und unter gleichen Bedingungen in 2500 m Meeresniveau von der Intensität 1,57 J/ccm sec.

Um zu veranschaulichen, wie gering diese Wirkungen sind und wie schwierig daher ihr exakter Nachweis, sei erwähnt, daß ein einziges α-Teilchen auf 1 cm Luftweg im Mittel etwa 20 000 Ionen erzeugt. Natürlich wird bei den obigen Messungen nur derjenige Teil der Höhenstrahlung erfaßt, der so durchdringend ist, daß er nicht in 10 cm Blei merklich absorbiert wird. Bei Mitberücksichtigung dieses weniger durchdringenden Anteils erhält Steinke für die allseitige Höhenstrahlung ohne künstliche Abschirmung

im Meeresniveau . .	1,85 J/ccm sec
in 1560 m Höhe . . .	2,90 J/ccm sec
in 2500 m Höhe . . .	4,12 J/ccm sec

Millikan gibt etwas niedrigere Werte an, wie aus der folgenden Kurve zu ersehen ist, in der statt der Höhen die Abstände von der Grenze der Atmosphäre in äquivalenten Wasserdicken angegeben sind. Dem

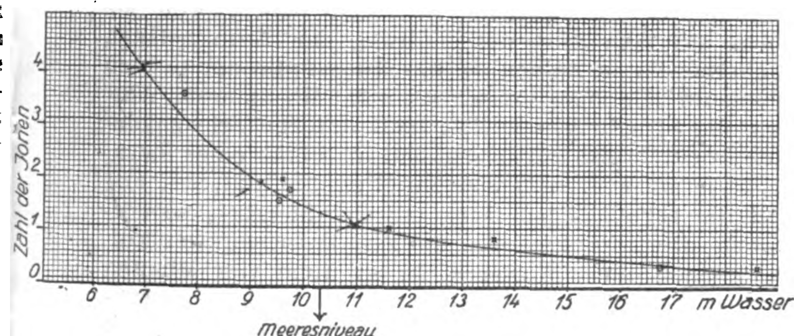


Abb. 3.

Meeresniveau entspricht also eine Wasserschicht von 10,33 m.

Die Kurve zeigt im Meeresniveau eine Intensität von nur 1,4 J/ccm sec. Die Intensitätsmessungen unter Meeresniveau sind durch Einsenken des Apparates in den schon erwähnten Gletscherwassersee erhalten worden. Die Intensität steigt mit wachsender Höhe an, erreicht aber 4 J/ccm sec erst in etwa 4000 m · Höhe. Größenordnungsmäßig und im allgemeinen Gang mit der Höhe stimmen aber die Resultate der deutschen und amerikanischen Forscher miteinander überein. Man kann natürlich aus der Annahme der Höhenstrahlung mit wachsender Entfernung von der Grenze der Atmosphäre schon Schlüsse auf die Absorbierbarkeit und die Homogenität oder Nichthomogenität der Strahlung ziehen. Indes ist es aus gewissen Gründen sehr schwierig, aus der Abnahme in Luft auf die wahre Durchdringbarkeit der Strahlen zu schließen. Es sind aber genauere Absorptionsmessungen in der Weise ausgeführt worden, daß die Abnahme der Höhenstrahlung bei immer stärkerer Abschirmung des Ionisierungsgefäßes am selben Standort gemessen wurde. Hoffmann hat in Königsberg solche Absorptionsmessungen mit Blei und Eisenpanzerungen ausgeführt, und zwar in Blei bis zu Dicken von 32 cm. Auch Kohlhörster hat eine Reihe von Absorptionsversuchen durchgeführt. Millikan hat seine Absorptionsmessungen durch Versenken in verschiedene Schmelzwasserseen bis zu 18 m Wassertiefe ausgeführt. Es lassen sich wenigstens angenähert die in verschiedenen absorbierenden Materialien erhaltenen Absorptionskurven aufeinander umrechnen. Ohne hier auf die Schwierigkeiten solcher Messungen und auf die zum Teil abweichenden Resultate, z. B. von Kohlhörster und Büttner, gegenüber den erwähnten neueren Messungen näher einzugehen, will ich hier nur diejenigen Ergebnisse anführen, die vermutlich die derzeitig erreichbare größte Genauigkeit besitzen. Nach allen Forschern ist die Höhenstrahlung nicht homogen, sondern besteht aus zwei oder mehreren Komponenten. Hoffmann und Steinke geben zwei Komponenten an, deren weniger durchdringende in 14 cm Blei zur Hälfte absorbiert wird, während die härtere 165 cm Blei zu durchlaufen vermag, bevor sie auf die Hälfte abgesunken ist. Zum Vergleich sei angeführt, daß die härteste γ-Strahlung, die wir bei radioaktiven Substanzen kennen, in 1,4 cm Blei auf die Hälfte ihrer ursprünglichen Intensität herabgedrückt wird. Man sieht also, daß die Höhenstrahlung mit ihrer durchdringendsten Komponente mehr als 100mal so große Schichtdicken zu durchlaufen vermag wie die kurzwelligsten γ-Strahlen.

Millikan gibt in seinen neuesten Arbeiten an, daß die Höhenstrahlung drei verschiedene Strahlenkomponenten umfaßt, denen in Blei Halbwertsdicken von rund 25 cm, 100 cm und 200 cm entsprechen sollen.

Die angeführten Zahlen zeigen, daß die verschiedenen Beobachtungen bisher nicht zu sehr übereinstimmenden Resultaten geführt haben. Immerhin scheint aber klargestellt zu sein, daß die Höhenstrahlung sich aus mehreren, zwei- oder drei-monochromatischen Gruppen zusammensetzt, deren durchdringendste mehr als 100mal durchdringender ist als die härteste bekannte γ-Strahlung.

Das Wichtigste an diesen Absorptionsmessungen ist der Umstand, daß sie eine Möglichkeit bieten, die Wellenlängen der Höhenstrahlung wenigstens schätzungsweise anzugeben. Bekanntlich besteht zwischen der Wellenlänge einer Strahlung und ihrer Absorbierbarkeit eine quantitativ angebbare Beziehung. Dabei ist zu berücksichtigen, daß im allgemeinen der Absorptionsprozeß einer Wellenstrahlung durch Materie auf zwei verschiedenen Vorgängen beruht. Einerseits kann ein Wellenstrahl, wenn er auf die Atome oder Moleküle der durchlaufenden Substanz trifft, die Moleküle ionisieren, d. h. er wird aus den Atomen oder Molekülen ein äußeres Elektron herauswerfen, diesem seine ganze Energie übertragen und dabei selbst als Strahl verschwinden. Einen solchen Vorgang bei Röntgenstrahlen in der Wilsonschen Nebelaufnahme zeigt Abb. 4.



Abb. 4.

Der Pfeil zeigt die Richtung an, in der die Röntgenstrahlung in die Nebelkammer tritt. Durch die Absorption eines Strahls in dem Gas der Kammer wird der Strahl als solcher vollständig vernichtet, und an seiner Stelle tritt ein schnellbewegtes Elektron auf, dessen Bahn die Nebelmethode sichtbar macht. Das Bild ent-

spricht also der Absorption von vier Röntgenstrahlen. Man bezeichnet diesen Vorgang als wahre Absorption. Außerdem aber kann ein Wellenstrahl beim Auftreffen auf die Elektronen eines Atoms oder Moleküls bloß eine Richtungsänderung erfahren, der Strahl wird aus dem für die Messung ausgeblendeten Strahlenbündel herausgestreut, und dadurch wird die Intensität der zu messenden Strahlung erniedrigt. Man bezeichnet diesen Vorgang als Streuung und die hierdurch bedingte Intensitätsabnahme als Absorption infolge Streuung. Wir wissen, daß die Absorption sehr durchdringender Strahlung im wesentlichen nur auf Streuung beruht. Mit dieser Streuung ist eine Änderung der Durchdringbarkeit der Strahlen verknüpft, die bedingt, daß ein ursprünglich homogenes Strahlenbündel allmählich beim Durchlaufen dicker Schichten besonders von leichten Substanzen, wie Luft oder Wasser, Strahlen recht verschiedener Durchdringbarkeit enthält. Hierauf sei nicht näher eingegangen; es genügt, folgendes anzuführen. Bei so durchdringenden Strahlen, wie sie die Heßsche Höhenstrahlung darstellt, handelt es sich bei der Absorption nur um Streuungsprozesse. Nun gibt die Theorie dieser Streuungsprozesse eine relativ einfache Beziehung zwischen der Wellenlänge λ einer Strahlung und ihrer Absorbierbarkeit in einer bestimmten Substanz, d. h. man kann aus den oben besprochenen Absorptionsmessungen die wirksamen Wellenlängen berechnen.

Steinke erhält aus seinen und Hoffmanns Messungen für die härteste Komponente die Wellenlänge

$$\lambda = 1{,}1 \cdot 10^{-12} \text{ cm bzw. } 0{,}7 \cdot 10^{-12} \text{ cm},$$

je nachdem, ob er für die Berechnung die ältere Comptonsche Formel oder die neuere von Dirac entwickelte Berechnung zugrunde legt. Würde man die von Klein und Nishina aus der Wellenmechanik hergeleitete Beziehung zwischen Streuung und Wellenlänge zugrunde legen, so würde sich für λ sogar nur der Wert von rund $0{,}2 . 10^{-12}$ cm ergeben.

Welche Theorie der Wirklichkeit am besten entspricht, und welche Wellenlängen daher der Höhenstrahlung zuzuschreiben sind, kann erst entschieden werden, wenn mehr experimentelles Material über die Streuung z. B. der kurzwelligsten γ-Strahlung vorliegen wird.

Zum Vergleich sei hier die kürzeste bei γ-Strahlen gefundene Wellenlänge $\lambda\gamma = 40 . 10^{-12}$ cm angeführt. Millikan errechnet aus seinen neuesten Versuchen als kürzeste Wellenlänge der Höhenstrahlung einen noch kleineren Wert als die angegebenen Steinkeschen.

Das Interessante an diesem Resultat ist neben der außerordentlichen Kleinheit der Wellenlänge vor allem die Tatsache, daß die Höhenstrahlung überhaupt definierte Wellenlängen besitzt, also aus zwei oder mehreren monochromatischen Strahlungen bestehen muß, denn das weist darauf hin, daß die Entstehung dieser Strahlung irgendwie mit elementaren Atomprozessen verknüpft sein muß, und zwar mit ebensoviel verschiedenartigen Prozessen, als Gruppen monochromatischer Strahlung vorhanden sind.

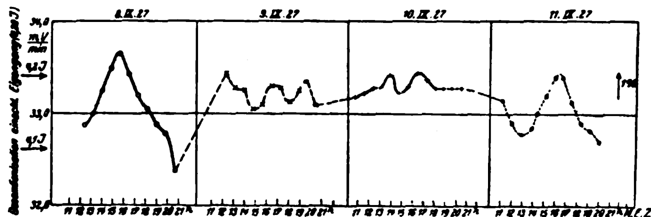
Bevor auf dieses Problem näher eingegangen wird, sei die allgemeine Frage nach dem Ursprung der Höhenstrahlung in seiner allgemeineren Form besprochen. Die Tatsache, daß die Höhenstrahlung mit der Entfernung von der Erde zunimmt, hat es von Anfang an wahrscheinlich gemacht, daß sie außerterristischen Ursprungs sein muß. Versuche, ob etwa der Wechsel von Tag und Nacht oder eine Sonnenfinsternis die Intensität der Strahlung merkbar beeinflussen, was für die Sonne als Ursprungsort sprechen würde, ergaben durchweg negative Resultate. Die Möglichkeit, daß die Strahlung aus unserem Milchstraßensystem stammt, ist von Nernst auf Grund gewisser theoretischer Überlegungen zur Diskussion gestellt worden. Diese Hypothese ist in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten experimentell geprüft worden. Es gibt im Prinzip zwei Wege, um diese Frage zu untersuchen. Wenn die Strahlung nämlich nicht allseitig gleichmäßig aus dem Kosmos kommt, sondern von einer bestimmten Stelle des Himmelsgewölbes, so muß die Intensität der Strahlung eine Richtungsabhängigkeit von dem Einfallwinkel zeigen, unter dem man die Strahlen in die Apparatur eintreten läßt. Diese Messungen sind sehr schwierig und erfordern viele Korrekturen, weil streifend eintretende Strahlen ja viel größere Luftwege zurückgelegt haben als senkrecht eintretende. Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche der russischen Forscher Tuwim und Myssowsky sowie ähnliche Versuche neueren Datums von Steinke haben keinerlei eindeutige Richtungsabhängigkeit erkennen lassen.

Weit genauer konnten die Versuche nach dem Einfluß unseres Milchstraßensystems auf dem zweiten möglichen Weg in Angriff genommen werden. Wenn die Strahlung in der Milchstraße ihren Ursprung hat, so muß sie zu Zeiten, da das betreffende Gebiet der Milchstraße kulminiert, ihre maximale Intensität haben, weil sie dann auf dem kürzesten Luftweg zur Erde gelangt, während sie zu Zeiten, da die Milchstraße am tiefsten steht, ihr Minimum erreichen muß. Mit anderen Worten, die Strahlungsintensität muß zeitliche Schwankungen in der Weise aufweisen, daß innerhalb eines Sterntages je ein Maximum und ein Minimum auftreten und sich im regelmäßigen Gang mit der Sternzeit wiederholen. Der Sterntag, d. h. die Zeit zwischen zwei Kulminationen eines Fixsterns, ist um rund vier Minuten kürzer als der mittlere Sonnentag; zur Zeit der Frühlingstag- und nachtgleiche fallen mittlere Sonnenzeit und Sternzeit zusammen, und die Sternzeit eilt dann täglich um vier Minuten voraus, so daß im Laufe eines Monats der Sterntag schon um zwei Stunden gegenüber der mittleren Sonnenzeit verschoben ist. Wenn daher die Höhenstrahlung aus unserem Milchstraßensystem stammt, so muß ihre Intensität periodische Schwankungen parallel der Sternzeit zeigen, also in unserem üblichen Stundenmaß eine mit der Jahreszeit veränderliche Tagesperiode besitzen.

Die ersten Versuche über derartige Schwankungen, die, um größere Absolutintensitäten und damit größere Meßgenauigkeit zu erzielen, auf dem Jungfraujoch 3500 m, auf dem Mönchgipfel 4100 m hoch von Kohlhörster und Kohlhörster und v. Salis in den Jahren 1923—1925 ausgeführt wurden, ergaben positive Resultate. Es wurde eine sternzeitliche Schwankung von 10—15% beobachtet, deren Maximum mit der Kulmination bestimmter Sternbilder (Andromedanebel, Mirasterne) zusammenfallen sollte. Zu denselben Resultaten gelangte Büttner durch Messungen auf der Zugspitze und dem Guslarferner. Dieses Ergebnis war, wenn seine Richtigkeit sich bestätigte, von außerordentlicher Tragweite, denn da die Höhenstrahlung sehr viel durchdringender und daher sehr viel kurzwelliger als die kurzwelligste bei radioaktiven Prozessen auftretende Strahlung ist, so muß sie von Prozessen herrühren, wie sie ähnlich auf der Erde nicht existieren. Und wenn die Höhenstrahlung wirklich aus bestimmten Gegenden der Milchstraße stammt, so müssen auf den betreffenden Sternen, und nur auf diesen, solche neuartigen Prozesse vor sich gehen, was natürlich für die

Einsicht in die Entwicklung der Sterne von grundlegender Bedeutung wäre. Die Untersuchungen der letzten Jahre, die besonders von Hoffmann und Steinke mit sehr verbesserten Apparaturen, außerdem auch von Heß und von Millikan und seinen Mitarbeitern durchgeführt wurden, lassen aber dieses Resultat als unsicher erscheinen. Abb. 5 und 6 zeigen die Meßergebnisse von Hoffmann und Steinke auf Muottas Muraigl (2500 m) und diejenigen von Heß an verschiedenen Versuchsorten.

Das erste Bild zeigt die Intensität der Strahlung zu verschiedenen Tagesstunden für vier aufeinanderfolgende Tage. Da innerhalb vier Tagen die Sternzeit sich nur etwa um eine Viertelstunde gegenüber der

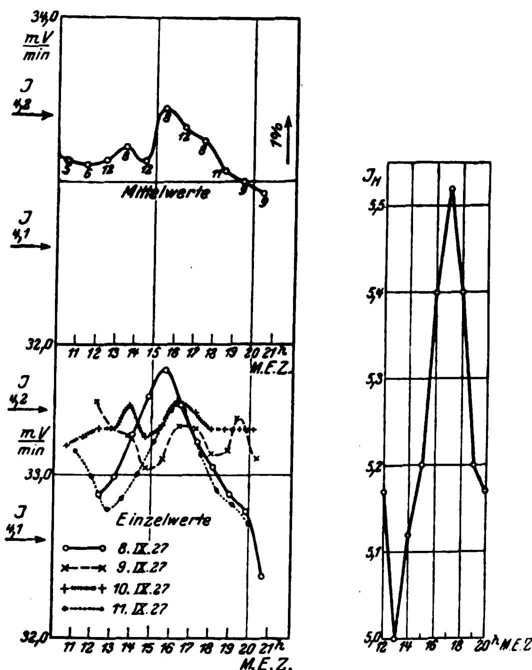


Muottas Muraigl 2500 m, ±63° kein Panzer, sonst 12 cm Fe. Änderung der Gesamtionisation mit der Zeit.

Abb. 5.

mittleren Sonnenzeit verschiebt, so müßten sternzeitliche Schwankungen praktisch zu denselben Tagesstunden auftreten. Die Kurven zeigen, daß dies anscheinend nicht der Fall ist.

Noch deutlicher ist dies aus dem zweiten Bild zu ersehen, wo die vier Kurven mit gemeinsamen Abszissen eingezeichnet sind. Die obere Kurve ist das Mittel aus den vier Kurven. Sie zeigt ein schwaches Maximum zwischen 13 und 14^h, während die Einzelkurven vom 8. und 11. um diese Zeit Minima aufweisen. Bedeutsam ist hierbei noch, daß die gesamte Schwankung nur ±1% beträgt, während die zum Vergleich daneben gesetzte Kurve von Büttner über 10% Schwankungen aufweist.



Änderung der Gesamtionisation mit der Zeit. Muottas Muraigl 2500 m, ±63° kein Panzer, sonst 12 cm Fe.

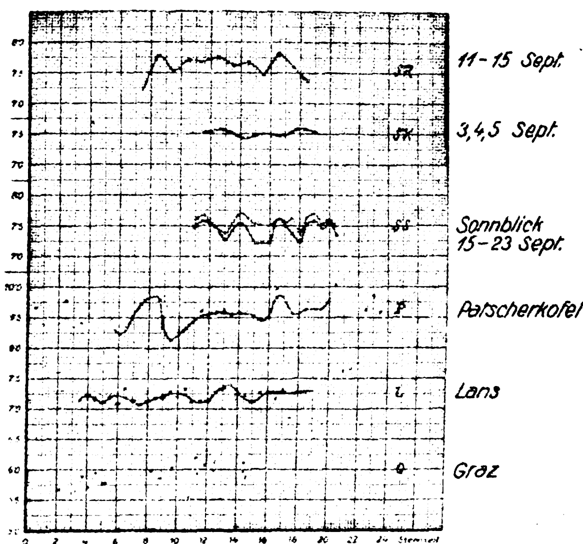
Büttner: Guslarferner 2800 m Mittelwerte, 14.—27. August 1926.

Abb. 6.

Ganz ähnlich steht es mit den Meßergebnissen von Heß, die in dem nächsten Bild dargestellt sind. Hier sind als Abszissen direkt die Sternzeiten eingetragen. Maxima und Minima müßten also hier bei der gleichen Abszisse auftreten, obwohl die Messungen an ganz verschiedenen Orten und in sehr verschiedenen Zeiten und Höhen durchgeführt wurden. Die Kurven lassen keine Andeutung für solche sternzeitliche Schwankungen erkennen.

Man muß danach schließen, daß die Höhenstrahlung vermutlich gleichmäßig, zumindest aber zu 98%, aus allen Richtungen des Weltraumes eingestrahlt wird, da ja die von Steinke gefundene Gesamtschwankung nur 2% der mittleren Intensität ausmacht, d. h. also, daß die Prozesse, denen sie ihren Ursprung dankt, an den verschiedensten Stellen des Weltraumes vor sich gehen.

Welches sind nun aber diese Prozesse? Damit kommen wir zu demjenigen Fragenkomplex, der zwar an sich am interessantesten ist, der aber heute noch ein Gebiet für sehr wenig gesicherte Hypothesen darstellt. Es sei daher nur die Richtung angegeben, in die man durch



Tageskurven der Ultragammastrahlung in Graz, Lans, Patscherkofel und Sonnblick.

Abb. 7.

die Erklärungsversuche für die Höhenstrahlung gewiesen wird.

Wir wissen aus der Quantentheorie, daß jede Strahlung sozusagen ein Energiereservoir vorstellt. Die Größe der in der Strahlung vorhandenen Energie hängt nur von der Frequenz bzw. von der Wellenlänge der Strahlung ab und ist durch die Gleichung bestimmt $E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$, wenn h die Plancksche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit und λ und ν Wellenlänge bzw. Frequenz der Strahlung bedeuten. Je kleiner die Wellenlänge, um so größer die mitgeführte Energie. Wie schon eingangs erwähnt, besteht eine sehr enge Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie. Wird Strahlung durch Materie absorbiert, so entspricht der aus der Strahlung verschwundenen Energie eine äquivalente Arbeitsleistung in der Materie, durch die eine entsprechende Änderung im Zustande der Materie hervorgerufen wird. So wissen wir, daß z. B. die Absorption von gewöhnlicher optischer Strahlung die Ionisation der absorbierenden Atome oder Moleküle zur Folge hat. Die durch die Absorption verschwundene Strahlungsenergie ist auf Ionisierungsarbeit aufgewendet

worden. Umgekehrt, wenn ein vorher ionisiertes Atom sich wieder durch Einfangen eines Elektrons in ein gewöhnliches neutrales Atom verwandelt, so wird dabei eine Strahlung von solcher Wellenlänge emittiert, daß seine Energie $\frac{hc}{\lambda}$ gerade der hierbei gewonnenen Ionisierungsarbeit entspricht. Ganz allgemein kann man sagen, daß ein exotherm verlaufender Atomprozeß von Strahlungsemission begleitet ist, und daß Strahlungsabsorption endotherm verlaufende Atomprozesse hervorruft. Jede emittierte Strahlung ist also an Atomprozesse gebunden, und die Wellenlänge der Strahlung ist um so kürzer, je größer die den Atomprozeß begleitende Energieabagbe ist. Daher besitzen die bei radioaktiven Zerfallsprozessen auftretenden γ-Strahlen sehr kurze Wellenlängen, besitzen also sehr hohe Energien; denn die radioaktiven Prozesse sind Vorgänge innerhalb der Atomkerne, und diese Vorgänge sind mit außerordentlich hohen Energieänderungen verknüpft. Darum haben wir im allgemeinen keine Möglichkeit, Atomkerne willkürlich zu beeinflussen, wir können — von sehr seltenen Fällen abgesehen — keine Atomumwandlung willkürlich erzeugen, weil wir die hierzu nötigen großen Energien nicht zur Verfügung haben. Wie groß die zu Kernzertrümmerungen nötigen Energien sind, zeigen uns wenigstens größenordnungsmäßig die bei radioaktiven Zerfallsprozessen in Form von α-, β- und γ-Strahlen frei werdenden Energien. So z. B. besitzen die α-Strahlen, die bekanntlich nichts anderes sind als aus dem radioaktiven Atomkern mit großer Geschwindigkeit herausfliegende Heliumkerne, eine Energie von 4—8 Millionen Volt. D. h. ein Elektron müßte, um die gleiche Energie zu haben, ein Spannungsgefälle von 4—8 Millionen Volt durchlaufen, also Spannungen, die wir vorläufig im Laboratorium nicht herstellen können. Die kurzwelligste γ-Strahlung von $40 . 10^{-12}$ cm Wellenlänge hat eine Energie von etwa 3,4 Millionen Volt. Wir sehen hieraus, daß die uns bekannten radioaktiven Prozesse unter Freiwerdung von maximal 8 Millionen Volt Energie verlaufen.

In der Höhenstrahlung haben wir aber eine kurzwellige Komponente von weniger als $1 . 10^{-12}$ cm, die entsprechende Energie ist also sicher mehr als 40mal größer als bei der kurzwelligsten γ-Strahlung, sie beträgt mindestens 130 Millionen Volt und nach der Theorie von K l e i n und N i s h i n a sogar etwa 900 Millionen Volt. Eine solche Energie wird bei keinem der uns bekannten radioaktiven Prozesse in Freiheit gesetzt, also muß die Höhenstrahlung von Atomprozessen herrühren, wie wir sie auf der Erde vorläufig nicht kennen. Es ist naturgemäß, daß man nun nach Prozessen Ausschau hält, die mit einer derartig hohen Energieabgabe verknüpft sein können. N e r n s t hat die Hypothese aufgestellt, daß im Weltenraum schwerere Atome als Uran vorhanden sein könnten, die unter größerer Energieabgabe zerfallen als die uns bekannten radioaktiven Zerfallsprozesse und dabei die durchdringenden kosmischen Strahlen emittieren. Gleichzeitig sollen von Zeit zu Zeit im Weltall auf Kosten der überall vorhandenen sogenannten Nullpunktsenergie solche schweren Atome sich wiederaufbauen, so daß eine Art Kreislauf zwischen Abbau der Atome in strahlende Energie und Wiederaufbau aus Nullpunktsenergie vorhanden wäre. Bei der ungeheuren Größe des Weltenraumes würde es nach N e r n s t genügen, wenn in jedem Kubikdezimeter dieses Raumes einmal in etwa 1000 Millionen Jahren ein solches neues Atom entstehen würde. Dadurch will N e r n s t erklären, woher die heißen Sterne über viele Milliarden Jahre ihre durch Ausstrahlung verlorengegangene Energie decken und so den Wärmetod des Weltalls vermeiden. Wenn nämlich ständig nur ein Abbau der Atome unter Strahlung, die ja schließlich in Wärme verwandelt wird, stattfände, so müßte sich das ganze Weltsystem allmählich einem Zustand überall gleicher Energie und gleicher Temperatur nähern, weil ja bekanntlich nach dem zweiten Hauptsatz die dissipierte Wärme nicht wieder in andere Energieformen übergehen kann. Man könnte allerdings nach der N e r n s t schen Hypothese erwarten, daß auf den jüngsten Sternen noch solche Elemente jenseits Uran vorhanden sind, die sich bei spektroskopischen Untersuchungen der Sterne bemerkbar machen sollten. Irgendwelche Anzeichen hierfür liegen nicht vor, aber das müßte nicht gegen die N e r n s t sche Auffassung sprechen, weil uns nur die äußere Hülle der Sterne für spektroskopische Untersuchungen zugänglich ist, und es zu erwarten ist, daß so schwere Atome, wie sie die Atome jenseits von Uran sein müßten, wenn überhaupt, wesentlich im Innern der Gestirne vorkommen.

Von anderer Seite ist auf eine andere Art von Prozessen für die Deutung der Höhenstrahlung hingewiesen worden. Strahlung und Materie sind nichts anderes als verschiedene Formen der Energie. Denn E i n s t e i n hat gezeigt, daß jede Energieabgabe eines Systems eine Verringerung seiner Masse, jede Energiezufuhr ein Wachsen der Masse bedingt. Masse ist Energie, und zwar ist die Beziehung zwischen Masse und Energie sehr einfach, sie lautet $m = \frac{E}{c^2}$, wenn c wieder die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Da c eine sehr große Zahl ist, so bedingen die von uns auf der Erde hervorrufbaren Energieänderungen niemals eine nachweisbare Änderung der w ä g b a r e n Masse. Daß aber z. B. ein Elektron von so hoher Geschwindigkeit, wie sie die β-Strahlen der radioaktiven Substanzen aufweisen, eine größere träge Masse besitzt als ein langsam laufendes, ist ja bekanntlich schon vor vielen Jahren durch die berühmten Versuche von K a u f m a n n, B u c h e r e r u. a. nachgewiesen worden. Nun kennen wir heute tatsächlich Prozesse, die unter nachweisbarem Masseverlust vor sich zu gehen scheinen, wenn wir sie auch nicht selbständig nachmachen können. Es ist heute kaum ein Zweifel, daß alle Atome im letzten Grunde aus positiven Wasserstoffkernen und negativen Elektronen aufgebaut sind. Betrachten wir beispielsweise das Helium mit seiner Masse 4, so muß sein Atomkern aus vier Wasserstoffkernen gebildet sein (von den im Kern vorhandenen Elektronen sehe ich dabei ab). Das Atomgewicht des Heliums ist aber, wie bekannt, nicht viermal so groß wie das Atomgewicht des H^+. Das Atomgewicht des Heliums mit 4,002 ist gegenüber dem Gewicht von 4 H^+ mit 4,031 um 0,029 Atomgewichtseinheiten verkleinert. Das bedeutet im Sinne der E i n s t e i n schen Äquivalenz von Masse und Energie, daß bei der Bildung des Heliumkerns aus 4 H^+ eine Energie abgegeben wird, die 0,029 Atomgewichtseinheiten äquivalent ist, das ist eine Energie von 27 Millionen Volt. Diese Energie stellt sozusagen die positive Wärmetönung des Aufbauprozesses eines Heliumatomkerns aus 4 H^+ vor. Sie ist natürlich, an gewöhnlichen chemischen Prozessen gemessen, außerordentlich hoch und stellt also eine sehr ergiebige Energiequelle dar. Der englische Astronom E d d i n g t o n hat auch schon vor mehreren Jahren die Ansicht ausgesprochen, daß die durch die ständige Ausstrahlung verminderte Sonnenenergie durch solche Aufbauprozesse des Heliums aus Wasserstoff eine dauernde Zufuhr erhalten könnte, denn die Sonne kann die in Form kurzwelliger Strahlung emittierte Energie absorbieren und in Wärme verwandeln.

Eine Energie von 27 Millionen Volt genügt aber nicht für die Erzeugung der kosmischen Strahlung. Es ist daher von Millikan der Aufbauprozeß zu höheren Elementen in Betracht gezogen worden. Aus den bekannten Messungen von Aston kennen wir die Größe der Abweichung des Atomgewichtes der verschiedenen Elemente von demjenigen Gewicht, das es ohne Massenverlust beim Aufbau aus Wasserstoffkernen haben müßte. Dieser Massenverlust oder Massendefekt, wie er häufig genannt wird, gibt ein Maß für die gesamte Energieabgabe an, wenn man die Entstehung eines schwereren Kerns aus den vielen Wasserstoffkernen in einem einzigen Aufbauakt für möglich betrachten will. Millikan hat berechnet, daß, wenn 16 Wasserstoffkerne in einem Elementarakt mit den noch nötigen 8 Kernelektronen zu einem Sauerstoffkern zusammentreten, die abgegebene Energie schon sehr nahe der mittleren von ihm in der Höhenstrahlung gefundenen Wellenlänge entsprechen würde. Um die kurzwelligste Höhenstrahlung zu erzeugen, wäre eine Energie nötig, wie sie etwa bei der plötzlichen Bildung des Siliciumatomkerns aus 28 H^+ nach den Astonschen Messungen zu erwarten wäre. Millikan meint daher, daß im interstellaren Raum solche Aufbauprozesse höherer Atome vor sich gehen und dabei die kosmische Strahlung erzeugen. Es ist aber kaum vorstellbar, daß ein so kompliziertes System, wie es ein Sauerstoffkern und besonders ein Siliciumatomkern mit seinen 28 H^+ und 14 Elektronen darstellt, in einem einzigen Elementarakt und nicht stufenweise aufgebaut werden soll. Aber Millikan sieht eine besondere Stütze für seine Annahme in der Tatsache, daß in letzter Zeit durch den Astrophysiker Bowen gezeigt worden ist, daß die so lange rätselhafte, sogenannte Nebuliumlinie in den weit ausgedehnten interstellaren Nebeln nichts anderes als eine Sauerstofflinie ist, was sonach beweist, daß Sauerstoff auch im Weltall in außerordentlich großen Mengen verbreitet sein muß. Denn die in diesen diffusen Nebeln vorhandene Gasmenge ist trotz ihrer ungeheuren Verdünnung so groß, daß, wenn jedes vorhandene Sauerstoffatom nur einmal in einem Jahrhundert das früher als Nebuliumlicht bezeichnete Licht ausstrahlte, die gesamte ausgestrahlte Helligkeit 100mal so groß wäre wie die Sonnenhelligkeit. Auch daß in diesen interstellaren Nebeln extrem kleine Drucke, Dichten und Temperaturen herrschen, führt Millikan zugunsten seiner Hypothese an. Denn, wenn solche Aufbauprozesse unter den auf den meisten Sternen herrschenden Bedingungen stattfinden würden, müßte unsere Sonne wegen ihrer großen Nähe einen großen Anteil zu der kosmischen Strahlung liefern. Der Nachweis, daß die Intensität der Höhenstrahlung zu Mittag und zu Mitternacht die gleiche ist, spricht nach Millikan dafür, daß weder auf der Sonne noch auf den meisten ihr ähnlichen Sternen solche die Höhenstrahlung erzeugenden Aufbauprozesse vor sich gehen, und daß als Ursprungsort nur die interstellaren Nebel in Frage kommen können. Schließlich sei noch erwähnt, daß als fragliche Energiequelle noch die Verwandlung der Masse eines Wasserstoffkerns + Elektrons in Strahlung in Betracht käme, also eine Vernichtung der Materie zugunsten entstehender Strahlung, worauf zuerst Jeans hingewiesen hat. Diese Umwandlung würde nach der Einsteinschen Formel eine Energiemenge von rund 900 Millionen Volt liefern.

Ob die Höhenstrahlung durch die von Nernst angenommenen Transurane oder irgendwelche Aufbauprozesse oder etwa durch die Ausstrahlung der Masse eines Wasserstoffkerns + Elektron zustande kommt, ist heute ein ganz ungelöstes Problem. Sicher ist aber, daß wir in den angeführten Atomkernprozessen, möge es Massenausstrahlung, Kernabbau oder Kernaufbau sein, Energiequellen von der Größenordnung haben, wie sie jedenfalls bei der Entstehung der kosmischen Strahlung wirksam sein müssen. Und wenn die Erforschung der radioaktiven Substanzen dazu geführt hat, daß jetzt von verschiedenen Seiten versucht wird, elektrische Energien herzustellen, die es ermöglichen sollen, künstliche α-Strahlen zu erzeugen, so zeigt uns die Natur durch die kosmische Strahlung, daß wir auch mit künstlichen α-Strahlen noch immer sehr weit hinter den Leistungen der Naturprozesse zurückstehen. [A. 41.]

Die Einwirkung wasserlöslicher Mono- und Diphosphate auf Permutit, ein Beitrag zur Festlegung der Phosphorsäure durch Bodenbestandteile.

Von Prof. Dr. E. Berl und Dr. Ph. Schmittner.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 12. Februar 1929.)

Zur Erzielung guter Ernteerträgnisse müssen den Kulturböden in erster Linie die Pflanzennährstoffe Stickstoff, Kali, Phosphor durch künstliche Düngemittel zugeführt werden. Phosphor wird sowohl in Form wasserlöslicher als auch wasserunlöslicher Phosphate ausgestreut. Die löslichen Phosphate zeigen dabei eine raschere Wirkung auf das Pflanzenwachstum, da die Pflanzenwurzeln imstande sind, sie direkt aufzunehmen. Soweit sie jedoch nicht bald nach der Zugabe von den Pflanzen verwertet werden, sind sie der Gefahr des Auswaschens in tieferen Erdschichten nicht so unterworfen wie andere lösliche Düngesalze, da sie durch Bodenbestandteile in unlösliche Phosphorsäureverbindungen übergeführt werden. Dieser Vorteil der Speicherung der Phosphorsäure löslicher Phosphate im Boden ist aber nur dann von praktischer Bedeutung, wenn die Pflanzen auch befähigt sind, ihren Phosphorbedarf aus diesen Umsetzungsprodukten ebenso zu entnehmen, wie es der Fall ist bei der Düngung mit unlöslichen Phosphaten, beispielsweise Thomasmehl oder Rhenaniaphosphat. Daraus ergibt sich die Bedeutung der Feststellung solcher Speicherungsprodukte des Bodens und deren Untersuchung auf die Ausnutzbarkeit ihres Phosphorsäuregehaltes durch die Pflanzen. Um auf diese Umsetzungsprodukte einzugehen, seien die beiden wirksamen Faktoren, die wasserlöslichen Phosphorsäuredünger und die Bodenbestandteile, kurz erörtert.

Von den Düngemitteln, die lösliche Phosphate enthalten, stand bis vor kurzer Zeit das Superphosphat an erster und alleiniger Stelle. In den letzten Jahren kommen die von der I. G. Farbenindustrie in steigendem Maße in den Handel gebrachten Misch- und Volldünger Leunaphos und Nitrophoska hinzu. Das Superphosphat, durch Aufschluß des Tricalciumphosphates der Rohphosphate dargestellt, enthält als Hauptbestandteil lösliches Monocalciumphosphat. Leunaphos besteht aus einer Mischung von Diammonphosphat und Ammonsulfat. Nitrophoska dagegen wird erhalten durch Zugabe von Diammonphosphat und Kaliumchlorid zu Ammonnitrat unter Bedingungen, die zu einer chemischen

Umsetzung führen. Es enthält also die drei Kernnährstoffe Stickstoff, Kali, Phosphor, und die verschiedenen gebräuchlichen Sorten dieses Düngemittels unterscheiden sich nur im Mengenverhältnis dieser drei Stoffe. Die Phosphorsäure liegt in diesen Misch- und Volldüngern somit als lösliches Dialkaliphosphat vor[1]).

Im Boden trifft die Phosphorsäure auf Verbindungen des Calciums, Magnesiums, Aluminiums, Eisens, ferner auf Silicate und Aluminiumsilicate. In guten Böden ist meist eine ausreichende Menge Calciumcarbonat vorhanden, mit der sich vornehmlich das saure Monocalciumphosphat des Superphosphates umsetzt, das dadurch, in feiner Verteilung niedergeschlagen, sehr gut von den Pflanzen ausnutzbar ist. Aber auch kalkarme Böden vermögen die Phosphorsäure zu binden, wie aus den Untersuchungen von Greisenegger[2]) hervorgeht. Er zeigte bei Versuchen mit Superphosphat, daß sowohl in kalkhaltigen wie in kalkarmen Bodenarten eine Festlegung der löslichen Phosphorsäure durch Umwandlung in unlösliche Verbindungen schon in den obersten Erdschichten erfolgt. Demnach sind auch andere Bodenbestandteile an den Umsetzungen beteiligt. Von diesen werden für die Möglichkeit der Bildung unlöslicher Phosphate meist Aluminium und Eisen angegeben, vor allem dann, wenn Aluminium und Eisen in Basenaustausch treten, eine Folge der Basenverarmung der Aluminiumsilicate in kalkarmen Böden[3]). Daß aber Silicate und Aluminiumsilicate an sich schon auch im normalen Zustand in guten Böden an der Festlegung der löslichen Phosphorsäure beteiligt sein können, wird weniger in Betracht gezogen[4]). Aber gerade die kolloiden Aluminiumsilicate, die als Ursache des Basenaustausches eine wichtige Rolle im Boden spielen und die Wiegner[5]) als gemengte Gele von Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd auffaßt, müssen in dieser Hinsicht beachtet werden, da sie infolge ihrer Gelstruktur großoberflächig, leicht für Flüssigkeiten durchdringbar und daher sehr reaktionsfähig sind. Man kann diese Austauschzeolithe, wie sie Wiegner nennt, nicht aus dem Boden isolieren, besitzt aber in den Permutiten, wie sie zum Zwecke der Wasserreinigung dargestellt werden, ihnen völlig gleichwertige künstliche Produkte, die sich vortrefflich als Modellsubstanz für Versuchszwecke eignen.

Da wir im Verlaufe von anderen Versuchen beim Permutit eine erhebliche Phosphorsäureaufnahme aus sauren Phosphaten feststellten, untersuchten wir die Erscheinung näher in Anbetracht des Vorkommens und der Möglichkeit des gegenseitigen Einwirkens beider Stoffe im Boden.

Als Ausgangsmaterial zu vorliegenden Versuchen diente ein von der Permutit A.-G. überlassener Natriumpermutit. Um ein einheitliches, von allen anderen Kationen, besonders Calcium, freies Material zu erhalten, wurde der Permutit so lange mit Natriumnitratlösung behandelt, bis im Filtrat kein Calcium mehr nachzuweisen war, darauf nitratfrei gewaschen, an der Luft getrocknet und so zur Anwendung gebracht. Ebenso war auch mit Ammoniumnitratlösung ein calciumfreier Ammoniumpermutit hergestellt worden. Der calciumfreie Permutit bürgte dafür, daß keine sekundären Reaktionen durch Bildung unlöslicher Calciumphosphate eintraten. Zur Einwirkung gelangten primäre und sekundäre wasserlösliche Phosphate, wie sie ja in den schon erwähnten Düngemitteln vorliegen und außerdem wässerige Auszüge von Superphosphat und Nitrophoska.

Um Übereinstimmung mit den im Boden gegebenen Verhältnissen zu erhalten, wurde bei den ersten Versuchen gewissermaßen eine Bodenschicht mit nur einem wirksamen Bestandteil, dem den Austauschzeolithen gleichwertigen Permutit nachgeahmt. 5 Gramm feinpulverisierten Natriumpermutits wurden zwecks Verdünnung und besserer Wasserdurchlässigkeit mit der 15fachen Menge Seesand (mit Säure gewaschen und geglüht) gemischt und in 25—30 cm hoher Schicht in ein Glasrohr von den Ausmaßen eines Verbrennungsrohres gefüllt. Das Rohr war senkrecht eingeklemmt und unten durch einen Gummistopfen mit Glashahn verschlossen. Zwischen Gummistopfen und Permutitsandschicht war eine Watteschicht von 1 cm Höhe eingebracht, um ein Mitnehmen von Sand- und Permutitteilchen durch die Flüssigkeit zu verhindern. Durch diese Schicht wurde eine ungefähr 0,1 molare Monoammonphosphatlösung unter geringem Druck gleichmäßig durchtropfen lassen. Das Filtrat wurde in Anteilen von je 100 ccm, deren Durchlaufszeit auf ungefähr 10 Stunden bemessen war, aufgefangen und analysiert. Schon das erste Filtrat zeigte eine Abnahme des Phosphorsäuregehaltes der zugeführten Lösung um 25%, die sich auch in den nachfolgenden Filtraten in dem gleichen Betrage zeigte. Was den Basenaustausch betrifft, so war in den ersten beiden Filtraten kein Ammonium nachzuweisen. Vom dritten Filtrat ab erschien wieder Ammonium und nach dem vierten sogar immer etwas mehr als die zugesetzte Lösung enthielt. Es wird eben zuerst das Natrium des Permutits verdrängt durch Ammonium- und Wasserstoffionen, wie sie ja beide in der $NH_4H_2PO_4$-Lösung vorhanden sind, und dann wieder das Ammonium langsam durch das Wasserstoffion ersetzt, das leichter eintauscht als ersteres[6]). Da dieser Mehrbetrag an Ammonium aber bei allen nachfolgenden Filtraten bestehen bleibt, deutet er auch auf eine Abnahme des Basengehaltes des Permutits überhaupt hin, was durch weitere Versuche bestätigt werden konnte. Durch die Einwirkung saurer Phosphate in der angewandten Konzentration werden nur ganz geringe Mengen Permutit aufgelöst; so waren bei der Filtration von 5 Liter 0,1 molarer $NH_4H_2PO_4$-Lösung durch eine hohe Permutitschicht (10 g in engem Rohr) im Gesamtfiltrat nur 0,0362 g Al_2O_3 und 0,0036 g SiO_2 nachzuweisen.

Um festzustellen, aus welchen Phosphaten weiterhin noch Phosphorsäure aufgenommen wird, wurde einfacher verfahren. In Glasflaschen wurden zu je 1 g lufttrockenen Permutits 100 ccm 0,1 molarer Phosphatlösungen zugesetzt, die Flaschen mit Gummistopfen gut verschlossen, unter öfterem Schütteln acht Tage stehengelassen und dann durch ein trockenes Filter filtriert. Die Differenz des Phosphorsäuregehaltes der an-

[1]) A. Mittasch: Über Misch- und Volldünger, Ztschr. angew. Chem. 41, 902 [1928].

[2]) J. K. Greisenegger: Über das Verhalten von Superphosphat im Boden, Ztschr. f. d. landw. Versuchswesen in Österreich 13, Heft 1 [1910].

[3]) K. Scharrer u. A. Strobel: Über die Löslichkeit, Aufschließbarkeit und Bewertung der verschiedenen Formen der Phosphorsäure und der phosphorsäurehaltigen Düngemittel, Ztschr. angew. Chem. 38, 953 u. 988 [1925]. Hierbei auch ausgedehnte Literaturübersicht der Arbeiten über dieses Gebiet. H. Wießmann: Die Bodenacidität und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben, Ztschr. angew. Chem. 39, 525 [1926].

[4]) K. Scharrer u. A. Strobel, loc. cit., S. 957, weisen auch darauf hin, daß bei der Festlegung der Phosphate im Boden auch Silicate und Aluminiumsilicate eine Rolle zu spielen scheinen.

[5]) G. Wiegner: Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung (Verlag Th. Steinkopff, 1926).

[6]) Vgl. hierzu H. Jenny: Kationen- und Anionenumtausch an Permutitgrenzflächen, Kolloidchem. Beih. 23, 428 [1927].

gewandten und der filtrierten Lösung ergab die aufgenommene Menge Phosphorsäure. Aus den Lösungen der primären Phosphate: $NH_4H_2PO_4$, NaH_2PO_4, KH_2PO_4, $Ca(H_2PO_4)_2$ und einem wässerigen Superphosphatauszug wurden vom Permutit 10—15% seines Eigengewichtes (auf die Zugabe an lufttrockenem Material berechnet) an Phosphorsäure, als P_2O_5 berechnet, aufgenommen. Bei den sekundären Phosphaten wurden trotz längerer Einwirkungsdauer (14 Tage) aus Lösungen von $(NH_4)_2HPO_4$, $NaNH_4HPO_4$ und einem Nitrophoskaauszug (Nitrophoska I) nur 1—3% P_2O_5 aufgenommen. Primäre Phosphate wirken also erheblich viel rascher und stärker auf Permutit ein als die sekundären Phosphate. Die Stärke der Aufnahme ist demnach vom p_H-Werte der Lösungen abhängig, denn Rostworowsky und Wiegner[7]) stellten schon fest, daß aus neutralen Lösungen überhaupt keine Phosphorsäure durch Permutit aufgenommen wird. (Sie ließen Monokaliumphosphatlösungen, die mit Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator neutralisiert waren, auf Kaliumpermutit einwirken.) Kappen und Rung[8]), die Permutit in anderem Zusammenhang mit verschiedenen Säuren behandeln, geben bei Phosphorsäure Bildung unlöslicher Phosphate an. Wie Rostworowsky und Wiegner zeigten, findet also primär keine Adsorption von Phosphorsäure durch Permutit statt. Die Aufnahme ist vielmehr durch die saure Reaktion der primären und weniger stark durch die alkalische Reaktion der sekundären Phosphate durch Bildung unlöslicher Umsetzungsprodukte mit dem Aluminiumhydroxyd des Permutits bedingt.

Um die Festlegung der Phosphorsäure durch Permutit und die damit verbundenen Eigenschaftsänderungen desselben näher zu ermitteln, wurde Natriumpermutit ohne Zerkleinerung in der Kornform, in der er geliefert war, einer längeren Behandlung mit Monoalkaliphosphatlösungen ausgesetzt. Von 1%igen Lösungen ausgehend, wurde die Konzentration allmählich gesteigert auf 2, 3, 5 und zuletzt 10%. Je 10 g Permutit wurden mit 100 ccm Lösung zwei Tage unter häufigem Durchschütteln in Berührung gelassen, dann die Flüssigkeit abgegossen und durch neue ersetzt. Jede Konzentrationsstufe wurde dreimal angewandt. Bei dieser Arbeitsweise findet nur eine geringe Auflösung des Permutits durch die sauren Phosphatlösungen statt, da seine Widerstandsfähigkeit mit steigender Phosphorsäureaufnahme so anwächst, daß selbst bei den 10%igen Lösungen nur eine minimale Zerteilung erfolgt. Wendet man jedoch sofort die hochprozentigen Lösungen an, so werden die Permutitkörner zu Flocken aufgeteilt. So aber bleibt die Kornstruktur und die Form der Körner erhalten, lediglich ihre Farbe wechselt. Die hellgelben Natriumpermutitkörner werden zuerst etwas dunkler, bei weiterer Behandlung wieder hell und in den konzentrierten Lösungen sogar milchweiß. Als alle Körner in den verschiedenen Lösungen gleiches Aussehen hatten, wurde die Behandlung mit den 10%igen Lösungen abgebrochen, filtriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Da sich dabei herausstellte, daß nach einiger Berührungszeit mit Wasser immer wieder größere Mengen Phosphorsäure in Lösung gingen, wurde ein Teil der Produkte nur dreimal kurze Zeit mit Wasser in Berührung gelassen, um noch anhaftende Lösung zu entfernen, der Rest wurde dann so lange mit Wasser behandelt, bis nur noch Spuren Phosphorsäure im Filtrat nachzuweisen waren, ein Vorgang, der bei täglich erneutem Waschwasser und öfterem Umschütteln etwa 14 Tage beanspruchte. Die Produkte wurden an der Luft getrocknet und analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle wiedergegeben.

Es bedeuten:

1. Reiner Natriumpermutit (Ausgangsmaterial).
2. Reiner Ammoniumpermutit.
3. Natriumpermutit mit $NH_4H_2PO_4$-Lösung behandelt und kurz gewaschen.
4. Produkt 3 mit Wasser längere Zeit gewaschen.
5. Natriumpermutit mit KH_2PO_4-Lösung behandelt und kurz gewaschen.
6. Natriumpermutit mit NaH_2PO_4-Lösung behandelt und längere Zeit gewaschen.
7. Natriumpermutit mit $NH_4H_2PO_4$-Lösung behandelt und längere Zeit gewaschen.

Von den drei Spalten der Tabelle enthält für jedes Produkt die erste die Prozentzahlen, die zweite die Molekularwerte, die dritte die Verhältniszahlen der Molekularwerte auf $Al_2O_3 = 1$ bezogen.

Tabelle.

	1			2			3			4			5			6			7			
	%	Mol.-Werte	Al_2O_3 = 1	%	Mol.-Werte	Al_2O_3 = 1	%	Mol.-Werte	Al_2O_3 = 1	%	Mol.-Werte	Al_2O_3 = 1	%	Mol.-Werte	Al_2O_3 = 1	%	Mol.-Werte	Al_2O_3 = 1	%	Mol.-Werte	Al_2O_3 = 1	
SiO_2	47,39	0,786	3,46	47,48	0,787	3,15	32,62	0,541	3,53	34,77	0,577	3,32	30,96	0,515	4,98	29,80	0,494	3,53	30,86	0,511	3,11	SiO_2
Al_2O_3	22,77	0,227	1	25,00	0,250	1	15,66	0,153	1	17,42	0,170	1	10,22	0,103	1	13,44	0,139	1	16,28	0,164	1	Al_2O_3
$Fe O_3$	0,80	—	—	0,83	—	—	-	—	—	—	—	—	0,49	—	—	0,84	—	—	0,50	—	—	Fe_2O_3
P_2O_5	—	—	—	—	—	—	23,30	0,164	1,07	18,66	0,131	0,77	21,73	0,153	1,48	20,44	0,146	1,04	20,98	0,147	0,90	P_2O_5
Na_2O	9,78	0,158	0,69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,00	0,048	0,34	—	—	—	Na_2O
K_2O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,98	0,053	0,51	—	—	—	—	—	—	K_2O
$(NH_4)_2O$	—	—	—	10,67	0,204	0,82	4,38	0,084	0,55	2,05	0,039	0,23	—	—	—	—	—	—	2,61	0,05	0,30	$(NH_4)_2O$
H_2O	19,91	1,10	4,68	17,40	0,946	3,78	23,92	1,33	8,66	26,65	0,148	8,88	32,21	1,79	17,36	34,11	1,89	13,5	27,89	1,548	9,43	H_2O

Vergleicht man die in der Tabelle angegebenen Produkte auf Grund der Verhältniszahlen für $Al_2O_3 = 1$, so ersieht man, daß das Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ in allen mit Phosphatlösungen behandelten Produkten, ausgenommen 5, nahezu konstant ($Al_2O_3 : SiO_2 = 1$: etwa 3,3) und gleich dem des reinen Natriumpermutits ist. Es wird also auch durch Behandlung mit 10%igen Lösungen weder der SiO_2- noch der Al_2O_3-Gehalt des Permutits geändert, und die geringe Trübung, die sich bei hochprozentigen Lösungen bemerkbar machte, entstand nur durch Zerteilung des Gesamtkörpers. Der Basengehalt der Produkte 3—7 hat dagegen abgenommen, und zwar bei den nicht gewässerten um rund ein Fünftel und bei den gewässerten um rund zwei Fünftel des Basengehaltes des Ausgangsproduktes. Dem erhöhten Wassergehalt kommt keine Bedeutung zu, da er als Gelwasser je nach Trocknung bald mehr, bald weniger betragen kann. Sehr hoch ist die Phosphorsäureeinlagerung in

[7]) S. Graf Rostworowsky u. G. Wiegner: Die Absorption der Phosphorsäure durch Zeolithe, Journ. Landwirtsch. **60**, 223 [1912].

[8]) H. Kappen u. F. Rung: Über den Ionenaustausch zeolithischer Silicate bei Beteiligung hydrolytisch gespaltener Salze, Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung, Abt. A, 8 [1926/27].

den Produkten 3—7 mit 1 Mol P_2O_5 und mehr. Der kleinere Teil davon ist nur locker, allmählich mit Wasser auswaschbar gebunden, der größere Teil unlöslich, wohl als Aluminiumphosphat gebunden. Durch den Auswaschvorgang werden z. B. aus Produkt 3 0,30 Mol P_2O_5 und 0,32 Mol $(NH_4)_2O$ entfernt, d. h. im selben Verhältnis, wie sie im primären Ammonphosphat, aus welchem Produkt 3 hergestellt ist, vorliegen [$(NH_4)_2O : P_2O_5 = 1:1$]. Auch die Analyse des Waschwassers ergibt neben beträchtlichem Gehalt an Phosphorsäure nur Spuren von SiO_2 und Al_2O_3. Durch das Auswaschen wird folglich nur Monoammonphosphat entfernt, das adsorptiv gebunden scheint.

Die erhaltenen Umsetzungsprodukte unterscheiden sich vom Ausgangsmaterial außer in der Farbe auch durch größere Härte und Sprödigkeit beim Zerreiben im Mörser und in ihrem Verhalten gegen Mineralsäuren. Natriumpermutit löst sich in verdünnter Salzsäure. Nach einigen Stunden scheidet sich aus der Lösung eine Gallerte von koagulierter Kieselsäure ab. Behandelt man dagegen die phosphorsäurehaltigen Produkte in Kornform mit Salzsäure, so werden die Körner zwar hell und durchsichtig in der Flüssigkeit, behalten aber ihre Form bei und lösen sich nicht restlos auf wie der Permutit, auch nicht nach öfterem Ausziehen mit starker Säure. Sammelt man das Unlösliche auf dem Filter und trocknet, so erhält man wieder weiße Körner, die sich äußerlich kaum von nicht mit Säure behandeltem Material unterscheiden. Beim Abrauchen mit Flußsäure erweisen sie sich aber als reine Kieselsäure von 99,96% SiO_2-Gehalt. Aluminium, Alkali und Phosphorsäure sind also in Lösung gegangen, und ein Gerüst von Kieselsäure in der Form des Ausgangsmaterials ist zurückgeblieben. Die durch Säure zerteilbare Kieselsäure des Permutits ist in die säurebeständige Gelform übergegangen. Nach der Bezeichnungsweise von Kohlschütter[9]) liegt hier ein Fall einer topochemischen Reaktion vor, d. h. einer Reaktion, bei der „Ergebnis und Verlauf durch örtliche Festlegung des chemischen Prozesses bestimmt wird". Bei den Graphitsäuren zeigt Kohlschütter, daß sie unter Beibehaltung der Blättchenstruktur des Graphits durch Oxydation daraus entstehen. In der Abhandlung „Über disperses Aluminiumhydroxyd" stellt er fest, daß beim Einlegen von Alaunkristallen in Ammoniaklösungen Aluminiumhydroxyd sich bildet unter Beibehaltung der äußeren Kristallform des Alauns. Ein weiteres Beispiel einer topochemischen Reaktion ist die Umwandlung von Cellulose in Cellulosenitrat, die, wie R. O. Herzog[10]) bewies, erfolgt, „ohne daß die Kristallite ihre gegenseitige Lage und die Fasern ihre mikroskopische Struktur ändern".

In unserem Falle liegt also auch eine Stoffumwandlung vor, unter Beibehaltung der äußeren Form, und sie läßt sich folgendermaßen veranschaulichen. Freundlich bezeichnet allgemein Stoffe, die durch und durch reagieren wie Permutit, als Permutoide und sagt von ihrer Struktur, „daß sie gelartig aus kleinsten Teilchen aufgebaut, die so angeordnet sind, daß die einzelnen Moleküle durchaus zugänglich bleiben"[11]). Durch die Einwirkung der sauren Phosphate wird also die Kieselsäure des Permutits überall, da ja alle Teilchen zugänglich sind, in die säurebeständige Form übergeführt unter Verwachsung der Teilchen, so daß aus dem säureunbeständigen Gerüst des Permutits ein säurebeständiges und verfestigtes Gerüst aus Kieselsäure von gleicher äußerer Form entsteht. Der Vorgang wird um so vollständiger sein, je länger die Einwirkung dauert. Gleichzeitig mit der Umwandlung der Kieselsäure finden auch die übrigen Veränderungen statt. Es wird Aluminiumphosphat gebildet, und die Basen werden teilweise verdrängt. Behandelt man jetzt mit Säure, so geht außer der Kieselsäure alles in Lösung. Diese verbleibt in der Gestalt der ursprünglichen Permutitkörner und in der Beschaffenheit eines Kieselsäuregels, wie es auch durch Koagulation von Natriumsilicatlösungen mit Säure entsteht. Bei der Festlegung der Phosphorsäure beteiligt sich nur das Aluminium, zum Teil als unlösliches Phosphat $Al\,PO_4$, zum Teil vielleicht als ein Alkalialuminiumdoppelphosphat, wie es z. B. als $AlPO_4 . NH_4H_2PO_4$[12]) bekannt ist, und dessen Alkalikomponente dann mit Wasser herauslösbar wäre, denn bei Versuchen mit Silicagel und Phosphatlösungen ergab sich keine Einwirkung, keine Adsorption von Phosphorsäure.

Was den Basenaustausch betrifft, so zeigen die neuen Produkte trotz der erfolgten tiefgreifenden Umwandlungen doch noch Austauschvermögen bei entsprechenden Versuchen mit Kaliumchlorid- und Ammoniumchloridlösungen. Die austauschbare Basenmenge war entsprechend dem Rückgang des Basengehaltes im Vergleich mit Permutit ebenso geringer geworden. Sie betrug bei Produkt 5 40% und bei 6 und 7 je 20% der austauschbaren Menge des Natriumpermutits. Es ist also noch ein Teil des Permutitkörpers intakt geblieben.

Im Boden liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung der löslichen Phosphorsäure auf die kolloiden Aluminiumsilicate natürlich wesentlich anders als bei den oben angegebenen Versuchsbedingungen. Die Konzentration der Bodenflüssigkeit an Phosphorsäure ist viel geringer, und außerdem ist die Zahl der zur Umsetzung verfügbaren Stoffe größer. Die Einwirkung der Phosphorsäure auf die Austauschbestandteile des Bodens bleibt also dadurch in sehr gemäßigten Grenzen und kann keine so weitgehenden strukturellen Veränderungen zur Folge haben, wie es bei unseren Versuchen der Fall war. Doch ist es möglich, wie am Permutit gezeigt wurde, daß die kolloiden Aluminiumsilicate im Boden Phosphorsäure aus löslichen Mono- und Diphosphaten aufnehmen. Es ist nun noch festzustellen, ob die so festgelegte Phosphorsäure für die Pflanzen ausnutzbar ist. Wir untersuchten daher unsere Produkte nach den Methoden der handelsüblichen Bewertung der Phosphorsäuredüngemittel. Danach wird außer der Gesamtphosphorsäure der citrat- und citronenlösliche Anteil bestimmt. Diese beiden empirisch festgelegten Anteile haben sich als sehr gut von der Pflanze verwertbar erwiesen. Unter citratlöslicher Phosphorsäure versteht man dabei den durch eine Ammoncitratlösung (nach Petermanns Vorschrift[13])) und unter citronensäurelöslicher Phosphorsäure den durch eine 2%ige Citronensäurelösung in Lösung gehenden Anteil der wasserunlöslichen Phosphorsäure. Die dargestellten Produkte ergaben in dieser Hinsicht, daß die darin fest-

[9]) V. Kohlschütter: Zur Kenntnis des graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäuren, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 105, 121. Über disperses Aluminiumhydroxyd I daselbst 105, 1.

[10]) R. O. Herzog u. G. Londberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 329 [1924]; vgl. auch H. Mark u. K. H. Meyer, Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, 2, 115 [1929].

[11]) H. Freundlich, Kolloidchemie und Biologie. Steinkopff 1924.

[12]) Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chem., 7. Aufl., Bd. II, 2, S. 642.

[13]) Lunge-Berl, Taschenbuch f. d. anorg. chem. Großindustrie, S. 291 (J. Springer, Berlin 1921).

gelegte Phosphorsäure zu 95% citrat- und zu 100% citronensäurelöslich, also den Pflanzen durchaus zugänglich ist.

Außer dem künstlichen Produkt Permutit wurde ein natürliches Produkt, der Traß, auf sein Verhalten gegen saure Phosphatlösungen geprüft, da der eine von uns im Anschluß an andere Untersuchungen bei Eifeltraß Austauschfähigkeit festgestellt hatte[14]). Bei unseren Versuchen benutzten wir dieselben Traßsorten, zwei Eifeltrasse: ein scharfkantiges, hartes Material (Traß I) und ein weiches, leicht zerbröckelndes Material (Traß II). Zum Vergleich wurde Permutit denselben Bedingungen ausgesetzt wie die Trasse und auch die Austauschfähigkeit der drei Stoffe geprüft. Je 1 g lufttrockenen Materials wurde mit 100 ccm $^n/_5$ Ammoniumchloridlösung in dicht verschlossenen Flaschen unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und nach Filtration in einem aliquoten Teil der Flüssigkeit die Abnahme an Ammonium festgestellt und daraus der Eintausch an Ammonium pro 1 g Substanz berechnet.

Die aufgenommenen Mengen sind nachstehend angegeben.

	pro 1 g Substanz aufgenommene Menge Ammonium	Verhältnis der aufgenommenen Mengen
Natriumpermutit . . .	0,0525 g	8
Traß I	0,0278 g	4
Traß II	0,0064 g	1

Bei der Behandlung mit Phosphatlösungen wurden je 3 g Substanz mit 100 ccm 0,1 molarer Monoammonphosphatlösung ebenso wie früher behandelt. Nach achttägiger Einwirkung wurde analysiert und gefunden:

[14]) E. Berl u. W. Urban: Beiträge zur Kenntnis der hydraulischen Bindemittel, Ztschr. angew. Chem. **36**, 568 [1923].

	pro 1 g Substanz aufgenommene Menge P_2O_5	Verhältnis der aufgenommenen Mengen
Natriumpermutit . . .	0,0926 g	20
Traß I	0,0128 g	3
Traß II	0,0045 g	1

Es nehmen also beide Traßsorten ebenfalls Phosphorsäure aus primärem Phosphat auf, wenn auch entsprechend ihrem geringeren Austauschvermögen und der damit verbundenen geringeren Reaktionsfähigkeit weniger als Permutit.

Zusammenfassung.

1. Es wurde auf die Möglichkeit der Festlegung wasserlöslicher Phosphorsäure durch kolloide Aluminiumsilicate im Boden hingewiesen und gezeigt, daß Permutit als Modellsubstanz für diese Bodenbestandteile aus wasserlöslichen Mono- und Diphosphaten, wie sie in den gebräuchlichen Düngemitteln vorliegen, und aus wässerigen Auszügen dieser selbst (Superphosphat und Nitrophoska) Phosphorsäure aufnimmt.

2. Durch längere Behandlung von Natriumpermutit mit Monoalkaliphosphatlösungen steigender Konzentrationen wurden Produkte erhalten, in deren Grundkörper mit rund 3,3 Mol. SiO_2 und 1 Mol Al_2O_3 Phosphorsäure im Betrage von 1 Mol. P_2O_5 und mehr eingelagert war, zum kleineren Teil als auswaschbares Alkaliphosphat, zum größeren Teil als unlösliches Aluminiumphosphat. Die Eigenschaften der Produkte wurden dargelegt und die Umwandlung als Beispiel einer topochemischen Reaktion betrachtet.

3. Die Phosphorsäure der Produkte war zu 95% citrat- und zu 100% citronensäurelöslich.

4. Auch bei einem natürlichen, austauschfähigen Produkt, dem Traß, konnte Phosphorsäureaufnahme aus primären Phosphaten festgestellt werden. [A. 25.]

Das thermische Verhalten der Phenole.

Von Dr. A. Hagemann, Berlin.

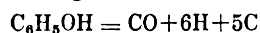
Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 7. Februar 1929.)

Einleitung.

Bei der Verschwelung sowohl der Braunkohle als auch der Steinkohle fällt ein Teer an, der je nach Herkunft größere Mengen Urteerphenole enthält, die heute nur eine geringe nutzbringende Verwendung finden. Ihre Verwendung als Imprägnieröl oder als Rohstoff für die Kunstharzindustrie ist begrenzt; deshalb wurden viele Versuche unternommen, auf anderen Wegen eine Wertsteigerung dieser Abfallprodukte zu erreichen.

Hauptsächlich suchte man durch thermische Behandlung der Urteerphenole mit oder ohne reduzierende Mittel dieses Ziel zu erreichen. Abgesehen von den zahlreichen Patentschriften, finden sich Angaben auf diesem Gebiete über wissenschaftliche Versuche nur spärlich in der Literatur. Von den älteren Arbeiten wäre eine kurze Mitteilung von A. v. Baeyer[1]) zu erwähnen, der durch Zinkstaubdestillation Phenol in Benzol neben anderen, nicht näher untersuchten, höher siedenden Stoffen überführte, und eine Notiz von Smith[2]), der die Bildung von Benzol in der Hauptsache durch Reduktion des Phenols mit Kohlenstoff erklärt, ohne dabei irgendwelche Versuchsdaten anzuführen. Eingehendere Versuche wurden von Kramers[3]) und von Müller[4]) unternommen. Der erstere krackte in einer indifferenten Gasatmosphäre ein flüssiges Phenol-Wasser-Gemisch und untersuchte die entstandenen kondensierten Reaktionsprodukte, während er die Zusammensetzung und Menge der Zersetzungsgase nicht berücksichtigte. Neben unverändert gebliebenem Wasser fand er in den Reaktionsprodukten Benzol, Toluol, Naphthalin, Phenanthren, Anthracen, Asphalt und Kohlenstoff. Müller dagegen beschränkte sich auf die Untersuchung der gebildeten Reaktionsgase und formulierte den thermischen Zerfall des Phenols folgendermaßen:



$$C_6H_5OH = CO + 6H + 5C$$

Die neueren Arbeiten auf diesem Gebiete beruhen auf der Verwendung der verschiedensten Katalysatoren. In dieser Richtung sind zu nennen die Versuche von Sabatier und Mailhe[5]), die unter Benutzung von Thoriumdioxyd die entsprechenden Oxyde ergaben, ferner die Versuche von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern[6]), die die Kresole mit Hilfe des verzinnten Eisenrohres, Koks oder Holzkohle in neutrale Kohlen-

[1]) A. v. Baeyer, Liebigs Ann. **140**, 295 [1866].

[2]) Smith, Journ. Soc. chem. Ind. **9**, 445 [1890].

[3]) Kramers, Liebigs Ann. **189**, 129 [1877].

[4]) Müller, Journ. prakt. Chem. **58**, 1 [1898].

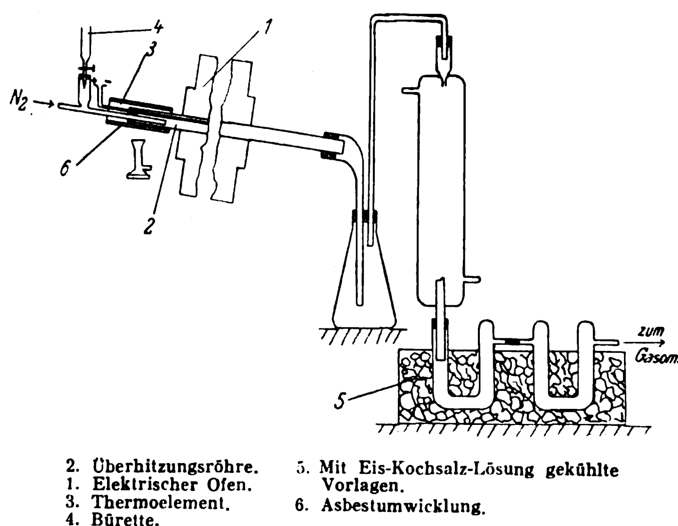
[5]) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 492 [1910]; **155**, 260 [1912]; **151**, 494 [1910]; Bull. Soc. Chem. (4) **11**, 843 [1912].

[6]) Fischer, Fr., Mülh. Abh. **4**, 373 [1919]; **5**, 413, 439 [1920]; **6**, 128 [1920].

wasserstoffe überführten, und schließlich die Arbeiten von Zelinsky[7]) und Stadnikoff[8]), welche auf der Reduktion der Phenole mittels Platin bzw. Eisen aktivierten Kohlenstoffes beruhen.

An Hand der vorliegenden Literaturangaben war ein einheitliches Bild von den Zersetzungsvorgängen nicht zu gewinnen. Das Ziel dieser Arbeit war, den Reaktionsmechanismus des thermischen Zerfalls der Phenole in indifferenter Gasatmosphäre durch eingehende Untersuchungen festzulegen.

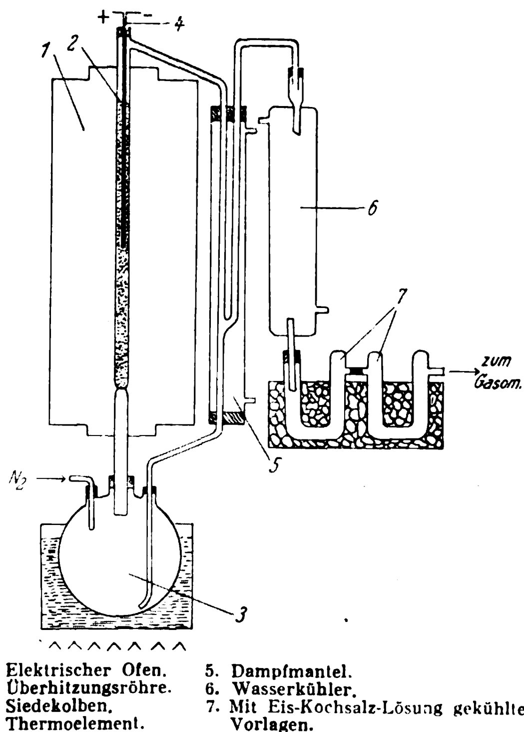
Versuchsanordnung: Die reaktions-kinetischen Faktoren: Temperatur, Druck, Strömungsgeschwindigkeit, Länge und Weite der Überhitzungsröhre sowie deren Material



2. Überhitzungsröhre.
1. Elektrischer Ofen.
3. Thermoelement.
4. Bürette.
5. Mit Eis-Kochsalz-Lösung gekühlte Vorlagen.
6. Asbestumwicklung.

Abb. 1.

und Füllung üben einen sehr großen Einfluß auf den pyrogenen Zersetzungsvorgang aus, da die Phenole metastabile Verbindungen sind, deren Zersetzungs- bzw. Umwandlungsvorgänge nur mit geringer Geschwindigkeit verlaufen. Abb. 1 zeigt die Versuchsanordnung, die beim m-Kresol angewandt



1. Elektrischer Ofen.
2. Überhitzungsröhre.
3. Siedekolben.
4. Thermoelement.
5. Dampfmantel.
6. Wasserkühler.
7. Mit Eis-Kochsalz-Lösung gekühlte Vorlagen.

Abb. 2.

und nach Anbringen eines Heizmantels um die Bürette für das niedrigschmelzende Phenol benutzt wurde. Während des Versuches wurde ein schwacher, konstanter Stickstoffstrom hindurchgeleitet. Die Versuchsanordnung bei niederen Temperaturen ist auf Abb. 2 ersichtlich. Die Substanz im Kolben wurde zum Sieden erhitzt; die Dämpfe gelangten in die Überhitzungsröhre und wurden hier auf die Zersetzungstemperatur erhitzt; am oberen Ende des Rohres kondensierten sie sich und flossen wieder in den Siedekolben zurück. Auf diese Weise wurde eine dauernde Zirkulation der Dämpfe bewirkt. Um eine zu starke Abkühlung des zurückfließenden Kondensates zu verhindern, wurde das Abflußrohr mit Wasserdampf erwärmt und die unter 100° siedenden Zersetzungsprodukte in die Vorlagen gedrängt. Abb. 3 zeigt die für hochschmelzende Substanzen — Dioxybenzole, Phloroglucin und Naphthole — angewandte Arbeitsweise. Die Substanz wurde zum schwachen Sieden erhitzt, während ein schwacher konstanter Stickstoffstrom als Führung durch die Apparatur geleitet wurde.

Abb. 3.

Einen wesentlichen Einfluß übte die Füllung des Überhitzungsrohres auf die pyrogene Zersetzung aus. Die Versuche mit Phenol und Kresol wurden mit einer Bimssteinfüllung durchgeführt. Durch Kohlenstoffabscheidung nahm die Porosität des Bimssteines im Laufe des Versuches stark ab. Damit änderte sich auch die Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte, zwar nicht in qualitativer, wohl aber in quantitativer Hinsicht. M. E. ist diese Erscheinung nicht auf die katalytische Wirkung des Bimssteins zurückzuführen. Mit zunehmender Oberflächengröße wird der Wärmeübergang sehr stark beschleunigt, kommt also einer Verlängerung des Überhitzungsrohres gleich. Je länger die Kohlenstoffverbindung in diesem Temperaturbereich verweilt, um so mehr werden die Zersetzungsprodukte in die beständigsten Formen übergeführt. Das lehrt der Versuch mit Phenol bei 650°. Im Anfang des Versuches, also bei großer Oberfläche, ist die Ausbeute an den weniger beständigen, schweren Kohlenwasserstoffen geringer als gegen Ende, während die Ausbeute an dem beständigen Methan groß ist. Mit Verkleinerung der Oberfläche wachsen aber die Werte für die wenig beständigen Produkte.

I. Die pyrogene Zersetzung des Phenols.

Die Serienversuche mit reinem Phenol, dessen Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen über Bimsstein geleitet wurden, führten zu folgendem Ergebnis: Ungefähr bis 630° ist das Phenol noch beständig, die Reaktionsgeschwindigkeit noch sehr klein. Bei 650° tritt schon eine merkliche Geschwindigkeit der pyrogenen Zersetzung ein. Die Bildung der neutralen Produkte bei der Temperatur 700—850° zeigte auffallende Ähnlichkeit mit der Acetylenkondensation[9]); sie führte zu den gleichen Reaktionsprodukten und verlief ungefähr bei denselben Temperaturen. Mit steigender Temperatur nahm die Menge gasförmiger Produkte stetig zu. Das Verhältnis der Gasbestandteile war bei allen drei Temperaturen nahezu dasselbe; wenigstens waren die Unterschiede nicht größer als die Schwankungen in der Gaszusammensetzung zweier Gasproben aus demselben Versuch, die nur zu verschiedenen Zeiten aufgefangen waren (s. Versuchsdaten, Temp. 650°).

Bei 850° tritt eine starke Änderung in der Zusammensetzung des Gasgemisches ein; der Kohlenoxydgehalt nimmt ab, dagegen steigt der Wasserstoffwert.

I. Zersetzung bei den Temperaturen 650—750°.

An Hand des Versuchsmaterials kann man sich den Verlauf der Zersetzung folgendermaßen erklären:



$$C_6H_5OH = CO + H + \text{Restmolekül.} \quad (1)$$

[7]) Zelinsky u. Gawerdoroskaja, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1049 [1928].

[8]) Stadnikoff, Graviloff u. Winogradoff, ebenda 58, 2428 [1925].

[9]) R. Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 1609 [1912].

Durch Herausreißen der Carbonylgruppe wird der aromatische Charakter zerstört und damit die gesamte Struktur; das Restmolekül muß wesentliche Änderungen erleiden, um in beständigere Formen überzugehen. Die Umwandlungen des intermediär entstehenden Restmoleküls verlaufen mit sehr großer Geschwindigkeit, da der Wasserstoff und der Kohlenstoff in reaktionsfähigster Form vorhanden sind. Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß das Restmolekül Umwandlungen erleidet:

1. Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff.
2. Teilweise Hydrierung durch den frei werdenden atomaren Wasserstoff zu Methan, Äthylen, Butadien.
3. Bildung von Acetylen; allerdings bei den Temperaturen von 650—750° nur in Spuren.
4. Kondensation der :CH-Spaltstücke zu den ringförmigen aromatischen Verbindungen: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenathren und Chrysen.

II. Zersetzung bei der Temperatur 850°.

Der Kohlenoxydwert im Gasgemisch ist stark gesunken, dafür ist der des Wasserstoffs entsprechend gestiegen. Da sauerstoffhaltige Kondensationsprodukte, die unter Austritt von Wasserstoff sich gebildet haben könnten (z. B. Diphenol), nicht vorhanden sind, so kann der Sauerstoff nur an Wasserstoff gebunden sein. Nur zwei Reaktionen könnten dieser Tatsache gerecht werden.



$$C_6H_5OH = H_2O + \text{Restmolekül.} \qquad (2)$$

Das intermediär entstehende Restmolekül muß mit großer Geschwindigkeit in beständigere Formen übergehen; es tritt also wieder Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff ein, außerdem teilweise Hydrierung durch den frei werdenden Wasserstoff zu Methan, Äthylen usw., und schließlich Bildung von Acetylen und aromatischen Kondensationsprodukten.

2. Mit Hilfe nascierenden Wasserstoffes, der von einer gleichzeitigen Zersetzung des Phenols zu Kohlenstoff und Wasserstoff herrührt, wird das Phenol zu Benzol reduziert, was, wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, nicht in stärkerem Maße eintritt: mit steigender Temperatur tritt eine Verringerung der Benzolausbeute und eine Steigerung der Ausbeute der höher kondensierten K.-W. ein; eine nennenswerte Bildung von Diphenyl, dem Umwandlungsprodukt des Benzols bei diesen Temperaturen[10]), war nicht festzustellen.

Faßt man die Versuchsergebnisse zusammen, so gelangt man zu dem Schluß, daß die pyrogene Zersetzung des Phenols in Gegenwart von Bimsstein hauptsächlich nach zwei Richtungen hin verläuft:



$$C_6H_5OH = CO + H + \text{Restmolekül.} \qquad (1)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei 650° schon sehr merklich und wächst natürlich mit der Temperatur.



$$C_6H_5OH = H_2O + \text{Restmolekül.} \qquad (2)$$

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist bei den Temperaturen von 650—750° noch sehr gering; erst bei der Temperatur von 850° ist sie stark gestiegen, so daß der Einfluß dieser Reaktion auf die experimentellen Ergebnisse klar in Erscheinung tritt.

Der Zerfall des Phenolmoleküls führt in jedem Falle zur Sprengung des Ringes.

Die Bildung von Benzol ist nur auf eine nachträgliche Kondensation der :CH-Spaltstücke zurückzuführen.

Ein großer Anteil zerfällt im übrigen in gasförmige Produkte und Kohlenstoff. Die Kondensation der :CH-Spaltstücke verläuft vollkommen der Acetylen-Kondensation gleich, was ohne weiteres erklärlich ist, da die thermische Behandlung von Acetylen unter Lockerung der Bindung C = C verläuft, wie es für die aliphatische Bindung charakteristisch ist, also ebenfalls intermediär zu :CH-Spaltstücken führt.

Im Anschluß daran wurde das thermische Verhalten des Phenols in Gegenwart einiger der gebräuchlichsten Katalysatoren studiert. Es wurde ein hydrierender Katalysator — ein Nickelkatalysator — und aktive Holzkohle verwendet.

Zersetzung des Phenols in Gegenwart von akt. Nickel.

Der Nickelkatalysator (10% Ni auf Silicagel niedergeschlagen) bewirkte schon bei 300° den Zerfall des Phenolmoleküls, jedoch nahm die Aktivität durch Kohlenstoffabscheidung sehr schnell ab. Nach mehrmaligem Steigern der Temperatur hielt die Aktivität bei

Analyse der Reaktionsgase.

Nr.	Ausgangsmaterial	Temperatur Grad	Katalysator	CO_2 %	Schwere Kohlenwasserstoffe %	CO %	H_2 %	CH_4 %	Bemerkungen
1	Phenol	600	Bimsstein	—	—	—	—	—	Gasmenge äuß. gering
2a	„	650	„	1,5	8,0	41,7	33,9	14,9	Anfang des Versuchs
2b	„	650	„	1,2	7,3	39,9	45,3	6,3	Ende des Versuchs
3	„	700	„	0,9	7,3	40,0	45,4	6,4	
4	„	750	„	1,8	6,0	41,8	42,1	8,3	
5	„	850	„	—	4,3	19,3	64,3	12,1	
6	„	450	Nickel auf	4,6	—	22,0	50,3	23,1	Anfang des Versuchs
			Silicagel	6,5	—	15,7	52,5	25,3	Ende des Versuchs
7	„	650	akt. Holzkohle	1,6	0,9	14,7	71,7	11,1	
8	„	650	„	1,2	0,3	9,2	78,1	11,2	Anfang des Versuchs
8a	„	650	„	1,7	1,6	16,7	68,5	11,5	Ende des Versuchs

Tabellarische Übersicht der Untersuchungsergebnisse der festen und flüssigen Reaktionsprodukte.

3	Phenol	Grad		Gasbildungsabscheidung und Verlust %	Gesamte flüssige und feste Produkte %	Benzolfraktion 75—90° %	Naphthalinfraktion %	Anthracenfraktion %	Alkalilöslicher Rückstand %	Alkaliunlöslicher Rückstand %
1	Phenol	600°	Bimsstein							
2	„	650°	„							
3	Phenol	700	—	36,1	63,9	12,5	13,1	4,0	3,1	7,6
4	„	750	—	43,4	56,6	7,1	17,1	3,3	2,6	3,3
5	„	850	—	72,5	27,5	3,0	7,9	4,7	3,9 + 2,7 Chrysenfraktion	— Kp. 200—245° 13 mm
7	„	650	Holzkohle	80,6	19,4	15,8	1,0	—	1,3	1,3

450° längere Zeit an, es bildeten sich nur gasförmige Produkte. An Hand der Gasanalyse zeigt sich eindeutig, daß die Zersetzung nur in einer Richtung verläuft, und zwar nach der Gleichung:



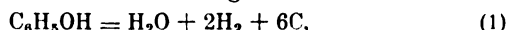
$$C_6H_5OH = CO + 3H_2 + 5C.$$

Das entstandene Kohlenoxyd zerfällt teilweise in Kohlendioxyd und Kohlenstoff, ein Teil des frei werdenden Wasserstoffes hydriert die intermediär gebildeten :CH-Spaltstücke zu Methan.

Von der Zersetzung des Phenols in Gegenwart aktiver Holzkohle kann man sich an Hand der Versuchsergebnisse ein ungefähres Bild

[10]) Kobb. Journ. Gasbeleuchtung 62, 718 [1919].

machen. Die hohen Wasserstoff- und geringen Kohlenoxydwerte können nur so erklärt werden, daß die Hauptreaktion nach der Gleichung verläuft:



$$C_6H_5OH = H_2O + 2H_2 + 6C, \qquad (1)$$

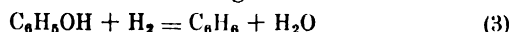
während in bedeutend geringerem Maße die Zersetzung nach der Gleichung:



$$C_6H_5OH = CO + 3H_2 + 5C \qquad (2)$$

vor sich geht.

Durch die starke Kohlenstoffabscheidung nimmt die Aktivität der Holzkohle im Laufe des Versuches langsam ab, damit tritt die Hauptreaktion immer mehr zurück, und der Zersetzungsvorgang nähert sich dem Zersetzungsverlaufe des Phenoldampfes bei Anwendung von Bimsstein. So tritt auch Gleichung 2 gegenüber dem Vorgang nach Gleichung 1 stärker in die Erscheinung; das ergibt sich aus dem beträchtlichen Steigen des Kohlenoxydwertes der Zersetzungsgase im Laufe des Versuches. Neben diesen beiden Vorgängen tritt aber die Reduktion nach der Gleichung:



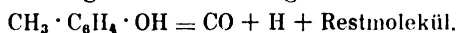
$$C_6H_5OH + H_2 = C_6H_6 + H_2O \qquad (3)$$

stark hervor; begünstigt wird sie durch den Wasserstoff, der bei den anderen Reaktionen in beträchtlichem Maße entsteht.

Noch eine weitere auffällige Wirkung zeigt die Holzkohle. Die Zersetzung nach den Gleichungen 1 und 2 führt direkt, neben der Bildung großer Mengen von Methan, zu den stabilsten Reaktionsprodukten: Wasserstoff und Kohlenstoff; das beweist der überaus geringe Anteil an schweren Kohlenwasserstoffen im Gas und die sehr geringe Bildung von aromatischen Kondensationsprodukten.

II. Die pyrogene Zersetzung des m-Kresols.

Um das Verhalten der aliphatischen Seitenketten bei der pyrogenen Zersetzung von Phenolen klarzulegen, wurde m-Kresol der thermischen Behandlung unterworfen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit erreicht bei 630—650° einen meßbaren Wert. Auf Grund der Versuchsergebnisse verläuft die pyrogene Zersetzung des Kresols nach folgender Gleichung:



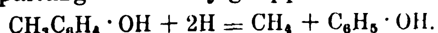
$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH = CO + H + \text{Restmolekül.}$$

Dieses Restmolekül zerfällt nun weiter, und zwar folgendermaßen:

a) Unter dem Einfluß des atomaren Wasserstoffes wird die Methylgruppe abgesprengt, die übrigen Spaltprodukte (⋮CH) gehen in beständige Verbindungen über, in genau derselben Weise wie beim Phenol. Es tritt also Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff, sowie teilweise Hydrierung zu schweren Kohlenwasserstoffen und Methan ein, unter gleichzeitiger Bildung von sehr geringen Mengen Acetylen, und schließlich erfolgt Kondensation der Spaltstücke zu aromatischen Kohlenwasserstoffen: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren usw.

b) Unter Erhaltung der Methylgruppe durchläuft das Restmolekül die gleichen Stadien wie unter a) angegeben und führt bei der Kondensation zu methylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen. Das erhellt aus den experimentellen Ergebnissen: Neben der Benzol-, der festen Naphthalin- und Anthracenfraktion, wie sie auch bei der Phenolzersetzung erhalten werden, bilden sich hier noch flüssige Fraktionen, die aus Toluol, methylierten Naphthalinen und methyliertem Anthracen- und Phenanthren-Kohlenwasserstoffen bestehen.

Daneben verläuft nun ein dritter Vorgang: der atomare Wasserstoff, der bei der Zersetzung frei wird, wirkt auf das unzersetzte Kresol, und es bildet sich unter Abspaltung der Methylgruppe Phenol:



$$CH_3C_6H_4 \cdot OH + 2H = CH_4 + C_6H_5 \cdot OH.$$

Aus Analogie mit der pyrogenen Zersetzung des Phenols und aus dem Vorhergesagten kommt eine Reduktion des Kresols zu Toluol, wenigstens in nennenswertem Maße, nicht in Betracht.

Untersuchung der Reaktionsgase und der kondensierten Reaktionsprodukte.

Nr.	Ausgangsmaterial	Temperatur Grad	Katalysator	Bezogen auf N_2-freies Gas CO_2 %	s.K-W %	CO_2 %	H_2 %	CH_4 %	Bemerkungen
9	m-Kresol	650	Bimsstein	0,8	4,9	35,6	37,8	20,9	Zersetzung zu gering. Die Untersuchung d. gebildeten kond. Zersetzungsprodukte war deshalb nicht möglich
10	„	750	„	—	4,7	38,7	33,0	23,6	

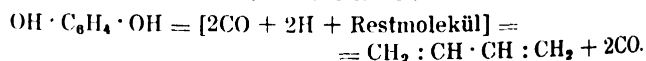
Die bei der Temperatur 750° (s. Versuch Nr. 10) gebildeten kondensierten Zersetzungsprodukte wurden getrennt und untersucht:

	% des zersetzten Kresols
Gesamtmenge flüssiger und fester Produkte abzüglich des unzersetzten Kresols	58,4
Gasmenge, abgeschiedene Kohle und Verlust	41,6
Phenol	15,5
Alkalilösliche Polymerisationsprodukte	1,2
Alkaliunlösliche Produkte	28,5
Benzol (Kp. 75—90°)	6,8
Fl. Fraktion (Kp. 95—110°) 760 mm	1,4
Naphthalinfraktion (Kp. 180—225°) 760 mm	2,7
Fl. Fraktion (Kp. 98—160.5°) 11 mm	6,7
Anthracenfraktion (Kp. 166—779°) 11 mm	4,3
Destillationsrückstand	6,6

III. Die pyrogene Zersetzung der drei Dioxybenzole.

Behufs Untersuchung des thermischen Verhaltens der drei Dioxybenzole wurden ihre Dämpfe in einem Quarzrohr über Glasringe geleitet. Bei allen drei Verbindungen verlief die Zersetzung einheitlich unter Lockerung des Ringes und Abspaltung von Kohlenoxyd.

1. Zerfall des Brenzcatechins.

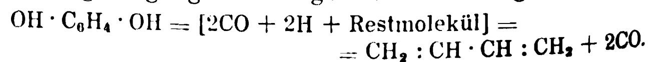


$$OH \cdot C_6H_4 \cdot OH = [2CO + 2H + \text{Restmolekül}] = \\ = CH_2 : CH \cdot CH : CH_2 + 2CO.$$

Abgesehen von den kleinen Methan- und Wasserstoffwerten, kann man den Zersetzungsvorgang durch die obige Gleichung wiedergeben. Theoretisch müßte nach der Zersetzungsgleichung für das Butadien ein Wert von ungefähr 33% erhalten werden, während der Versuch einen viel geringeren — 21,1% — ergab. Das ist aber verständlich angesichts der Tatsache, daß der Siedepunkt des Butadiens bei — 5° bis — 4° liegt. Die Versuchsanordnung war aber dergestalt, daß hinter einer luftgekühlten Hauptvorlage sich noch zwei kleine, mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte Vorlagen befanden; hier kondensierte sich ein Teil des Butadiens und konnte dadurch nicht erfaßt werden; andererseits konnte auf eine starke Kühlung nicht verzichtet werden, da sonst evtl. entstandenes Benzol sich nicht kondensiert hätte.

2. Zerfall des Hydrochinons.

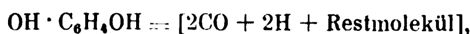
Nach den experimentellen Ergebnissen verläuft der Zersetzungsvorgang nach folgender Gleichung:



$$OH \cdot C_6H_4 \cdot OH = [2CO + 2H + \text{Restmolekül}] = \\ = CH_2 : CH \cdot CH : CH_2 + 2CO.$$

3. Zerfall des Resorcins.

Beim Resorcin nahm die Zersetzung einen völlig anderen Verlauf. Der hohe Kohlensäurewert des Gasgemisches (27,5% bzw. 12,0%) war anfangs unerklärlich, da der Luftzutritt bei diesen Versuchen ausgeschlossen war. Erst das Verhalten des Phloroglucins gab die Aufklärung. Ungefähr bei einer Temperatur von 300—380° erfolgte eine Polymerisation des Resorcins unter Abspaltung von Kohlendioxyd zu einem braunschwarzen, festen Produkt, das nicht destillierbar war. Sieht man von diesem Vorgang ab, läßt also den Kohlensäurewert unberücksichtigt, so verläuft die Zersetzung des Resorcins nach dem Reaktionsschema:



$$OH \cdot C_6H_4OH = [2CO + 2H + \text{Restmolekül}],$$

das Restmolekül zerfällt weiter in Butadien, Äthylen, Methan, Kohlenstoff, Wasserstoff und in aromatische Kondensationsprodukte.

Vergleicht man den Zersetzungsvorgang der drei Dioxybenzole untereinander, so läßt sich folgendes feststellen:

1. Die Zersetzung erfolgt in allen Fällen unter Sprengung des Ringes und Bildung von Kohlenoxyd.

2. Eine Reduktion der C—OH-Gruppe hat nicht stattgefunden, da sonst neben Benzol Phenol zum mindesten in geringerer Menge hätte entstehen müssen; es wurde jedoch keine Spur von Phenol gefunden.

3. Bei Brenzcatechin und Hydrochinon ist die Bildung von Butadien durch die Lage der einzelnen Spaltstücke des Restmoleküls sehr begünstigt; unter gleichzeitiger Hydrierung durch den atomar frei werdenden Hydroxylwasserstoff entsteht restlos Butadien. Infolge seiner konjugierten Doppelbindungen hat das Butadien eine große Beständigkeit erlangt[11]) und zersetzt sich nicht weiter. Die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Kondensation war deshalb auch nicht zu erwarten.

4. Bei Resorcin dagegen war der Spaltungsvorgang für die Bildung von Butadien nicht vorteilhaft wegen der Stellung der restlichen :CH-Spaltstücke; die schweren Kohlenwasserstoffe bestanden nur zu 60% aus Butadien, der andere Teil suchte, wie beim Phenol, auf andere Weise beständige Formen zu erlangen, indem sich die Spaltstücke zu aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensierten, zu einem kleineren Teil in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfielen und mit Hilfe des atomaren Wasserstoffes Äthylen und Methan bildeten.

Beim Brenzcatechin und Hydrochinon war die Bildung der kondensierten Reaktionsprodukte, abzüglich des unzersetzten Ausgangsmaterials, sehr gering: >1%; beim Resorcin dagegen entstanden 22% kondensierter Zersetzungsprodukte, bezogen auf das zersetzte Resorcin. Die Zusammensetzung der kondensierten Destillate war:

	% des umgewandelten Resorcins
Gesamte kondensierte Reaktionsprodukte . . .	20,8
Alkalilösliche Polymerisationsprodukte	5,0
Alkaliunlösliche Produkte	15,8
(Kp.11 mm 60—150°)	7,0
Rückstand, nicht destillierbar	8,8

In dem Siedegefäß (s. Apparatur III) blieb ein auffällig großer Rückstand von ungefähr 8—10% Polymerisationsprodukten, die völlig alkalilöslich waren, jedoch nur zum Teil von Aceton aufgenommen wurden; eine genauere Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse wurde nicht ausgeführt.

IV. Die pyrogene Zersetzung des symmetrischen Trioxybenzols, des Phloroglucins.

Wie oben erwähnt, ergab der Versuch mit Phloroglucin die Aufklärung für das Entstehen der Kohlensäure in dem bei der Zersetzung des Resorcins entstandenen Gasgemisch. Beim Erhitzen spaltete das Phloroglucin im Siedegefäß — unter völligem Ausschluß von Sauerstoff — Wasser ab und ging in Phloroglucid über.



$$2C_6H_3(OH)_3 = H_2O + (OH)_3 \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2.$$

Kaum aber war der Sublimationspunkt erreicht (320° bis 350°), als die Masse sich dunkel färbte und die Sublimation nach wenigen Minuten aufhörte; trotzdem hielt Gasentwicklung an, und das Produkt blähte sich auf. Die Gasanalyse führte zu dem überraschenden Ergebnis: 98,8% Kohlendioxyd, der Rest bestand aus geringen Mengen Kohlenoxyd, schweren Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Methan. Neben sehr viel Wasser, das von der Phloroglucidbildung herrührte, hatten sich nur Spuren von organischen Reaktionsprodukten kondensiert.

Die braunschwarze, bei Zimmertemperatur vollkommen feste Substanz, die zurückblieb, wurde einer Untersuchung unterzogen. Es ließen sich zwei Produkte abtrennen, und zwar zwei schwarze, amorphe, kohleähnliche Substanzen.

1. Acetonlösliche Substanz: 14,0 g Ausbeute (aus 25 g Phloroglucin). Die amorphe, schwarze Substanz war sehr leicht löslich in Alkali, Äthylalkohol und Pyridin, wenig löslich in kaltem, verdünntem Ammoniak und in heißer, verdünnter Sodalösung, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser.

Die Analyse des Produktes ergab:

0,1741 g Sbst.: 0,4291 g CO_2; 0,0726 g H_2O.
Gef.: 67,2% C, 4,6% H_2, 28,2% O_2.
C : H : O = 3,2 : 2,6 : 1.

2. Acetonunlösliche Substanz: 4,5 g Ausbeute. Sie ist in verdünnter kalter Alkalilauge und in Pyridin wenig löslich, unlöslich in Benzol, Äthylalkohol, Äther, Wasser, verdünnter Sodalösung und verdünntem Ammoniak.

Die Analyse des Produktes ergab:

0,1719 g Sbst.: 0,4476 g CO_2; 0,0608 g H_2O.
Gef.: 71,0% C, 3,9% H_2, 25,1% O_2.
C : H : O = 3,8 : 2,5 : 1.

In ihren Eigenschaften, wie Löslichkeit, Verhalten gegen Alkali usw., zeigen diese beiden Substanzen eine auffallende Ähnlichkeit mit den ihrer Struktur nach

Untersuchung der Reaktionsgase.

Nr.	Ausgangsmaterial	Temperatur Grad	Katalysator	%-Zusammensetzung der Gase bezogen auf H_2-freies Gas: CO_2 %	s.K-W %	CO %	H_2 %	CH_2 %	Bemerkungen
11	Brenzcatechin	550	Glasrohr	0,9	21,1	73,2	3,5	1,3	
12	Brenzcatechin	650	Glasrohr	—	—	—	—	—	Zersetzungsgas nur auf s.K-W. untersucht, identifiziert als Bromide: ergab reines Butadien
13	Hydrochinon	650	Glasrohr	1,5	22,9	69,4	2,3	3,9	s.K-W. bestand ebenfalls aus reinem Butadien
14	Resorcin	650	Glasrohr	27,5	16,6	48,5	5,1	2,3	s.K-W. bestand aus 2/3 Butadien
	Resorcin	650	Glasrohr	12,0	20,8	56,2	6,8	4,2	1/3 Äthylen

[11]) O. Aschan, Chem. Ztrbl. 1919, IV, 97.

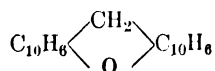
gleichfalls unbekannten Huminsäuren. Interessant ist auch die Feststellung, daß in beiden Fällen, beim Resorcin und beim Phloroglucin, die OH-Gruppen sich in m-Stellung befinden. Beim Brenzcatechin und beim Hydrochinon wurde die Bildung derartiger Produkte dagegen nicht beobachtet.

V. Die pyrogene Zersetzung der beiden Naphthole.

Die pyrogene Zersetzung im Glasrohr verläuft bei beiden Naphtholen bei 660° mit merklicher Geschwindigkeit. Während bei den Mono-oxybenzolen eine Reduktion gar nicht oder nur in geringem Maße festgestellt wurde, trat hier eine solche zu Naphthalin deutlich auf. Jedoch war der Aufbau aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Acetylenkondensation nicht festzustellen. Andererseits waren die Zersetzungsvorgänge voneinander völlig verschieden.

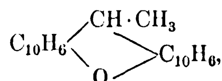
1. α-Naphthol. Man kann sich nach den Ergebnissen den Verlauf der Zersetzung folgendermaßen erklären: α-Naphthol zerfällt in Kohlenoxyd, Wasserstoff und Restmolekül. Das Restmolekül zerfällt zum großen Teil in Kohlenstoff und Wasserstoff. Der frei werdende Wasserstoff dient zur Reduktion von α-Naphthol zu Naphthalin, ferner zur Bildung von Methan und eines wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffes $C_{22}H_{30}$ von unbekannter Konstitution. Daneben verläuft eine andere Reaktion, die zur Bildung einer Substanz führt, deren Schmelzpunkt (182—182,5°) und Analyse auf das bekannte α-Dinaphthylenoxyd hinwiesen.

2. β-Naphthol. Nach dem vorliegenden Versuchsmaterial vollzieht sich der Abbau wiederum unter Bildung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Restmolekül. Das Restmolekül sucht durch folgende Vorgänge beständige Verbindungen zu bilden: Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff, Absprengung von einzelnen :CH-Spaltstücken unter gleichzeitiger Hydrierung; es entstehen Benzol, Toluol, Xylol usw. unter gleichzeitiger Bildung von gasförmigen, olefinischen Kohlenwasserstoffen. Der bei der Reaktion frei werdende Wasserstoff reduziert einen Teil des β-Naphthols zu Naphthalin. Außerdem kondensiert sich das gebildete Äthylen mit zwei Molekülen Naphthol unter Bildung der Verbindung $C_{22}H_{16}$. Sie ist dem Schmelzpunkt (254—255°) und der Analyse gemäß identisch mit dem von Wislicenus[12]) durch Erhitzen der Natriumverbindung des β-Naphthyl-nitromethans mit 10%iger Natronlauge auf 180—200° gewonnenen β-Dinaphthostilben. Außerdem wird ein Körper erhalten von der Zusammensetzung $C_{21}H_{16}O$, der auf Grund seiner Analyse und seines Schmelzpunktes (154°) sowie seines chemischen Verhaltens als Methylendinaphthyloxyd



anzusprechen ist.

Für die Annahme der Konstitution dieser Verbindung waren folgende Tatsachen maßgebend: Die Hydroxylgruppe des Naphthols konnte wegen der Unlöslichkeit der Substanz in Kalilauge nicht mehr vorhanden sein. Gleichzeitig mußte sich ein :CH-Spaltstück eingelagert haben. Dieser Vorgang findet sein Analogon in der Bildung des Äthyliden-di-β-naphthyloxyds



das von Wenzky und Niewland[13]) durch katalytische Kondensation des Acetylens mit β-Naphthol in 95%iger alkoholischer Lösung erhalten wurde. Verbindungen mit einer endständigen Methylgruppe sind aber bei der thermischen Behandlung unbeständig, sie spalten sehr leicht diese Gruppe ab (s. die Bildung von Phenol aus Kresol). Die hohe Zersetzungstemperatur verhinderte deshalb die Bildung des Äthyliden-di-β-naphthyloxyds, es entstand direkt das Methylen-di-β-naphthyloxyd.

[12]) Wislicenus, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 509 [1905].
[13]) Wenzky u. Niewland, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 176 [1924].

Zusammenstellung der Ergebnisse des thermischen Verhaltens der Naphthole.

Nr.	Ausgangsmaterial	Temperatur Grad	Katalysator	%-Zusammensetzung d. Gase, bezogen auf N_2-freies Gas: CO_2 %	s.K-W. %	CO %	H_2 %	CH_4 %	Bemerkungen
16	Naphthol	660	Quarzrohr	—	—	38,9	49,6	11,5	Gasentwicklung gering
17	Naphthol	660	Quarzrohr	—	3,9	48,0	47,5	0,6	Gasentwicklung gering

Die Untersuchung der kondensierten Reaktionsprodukte hatte folgendes Ergebnis:

1. α-Naphthol.

	% des zersetzten Naphthols
Gesamte kondensierte Reaktionsprodukte abzüglich des unzersetzten Naphthols	48,6
Gasmenge, abgeschiedene Kohle und Verlust	51,4
I. Alkalilösliche Polymerisationsprodukte	12,1
II. Alkaliunlöslich-ätherlösliche Produkte	31,5
Naphthalinfraktion (Kp. 200—225°)	5,5
Fraktion ($Kp._{11 mm}$ 260 282°), letztere kristallisiert aus Benzin in weißen Nadeln (Fp. 180—180,5°)	14,4

Analyse: 0,1432 g Sbst.: 0,4706 g CO_2; 0,0586 g H_2O. — 0,1388 g Sbst.: 0,4560 g CO_2; 0,0548 g H_2O.

$C_{20}H_{12}O$. Ber.: C 89,4; H 4,5.
Gef.: C 89,63; H 4,55.
C 89,60; H 4,38.

Destillationsrückstand 11,6%.

III. Äther- und alkaliunlösliche Produkte 5,0%.

Direkt aus Benzin umkristallisiert, erhält man weiße Nadeln vom Fp. 178,5—179,5°.

Analyse: 4,340 mg Sbst.: 14,320 mg CO_2; 3,975 mg H_2O.

$C_{22}H_{30}$. Ber.: C 89,8; H 10,2.
Gef.: C 89,98; H 10,19.

Das Molekulargewicht, nach Rast bestimmt, ergab: 270 und 275.

Ber. f. $C_{22}H_{30}$: 294.

2. β-Naphthol.

	% des zersetzten Naphthols
Gesamte kondensierte Reaktionsprodukte abzüglich des unzersetzten Naphthols	63,8
Gasmenge, abgeschiedene Kohle und Verlust	36,2
Alkalilösliche Polymerisationsprodukte	11,2
Alkaliunlösliche ätherlösliche Produkte	52,6
Fraktion ($Kp._{760 mm}$ 150—215°)	3,4
Qualitativ Benzol nachgewiesen	—
Fraktion ($Kp._{760 mm}$ 150—215°)	12,1
Öl mit Kristallen durchsetzt	—
Naphthalin	6,0
Fraktion ($Kp._{11 mm}$ 150—270°)	23,3
Destillationsrückstand	13,8

Aus der Fraktion $Kp._{11\,mm}$ 150—270° ließen sich durch Kristallisation aus Alkohol zwei Verbindungen trennen.

1. 10,3% des zersetzten Naphthols einer Substanz, die in Alkohol und kaltem Benzin schwer löslich, in Benzol und heißem Benzin leicht löslich war: Fp. 247 bis 248° (Fp. korrigiert 254—255°).

Analyse: 3,870 mg Sbst.: 13,427 mg CO_2; 1,874 mg H_2O.
$C_{22}H_{18}$. Ber.: C 94,3; H 5,7.
Gef.: C 94,6; H 5,4.

2. 12,9% des zersetzten Naphthols einer Substanz, die in kaltem Alkohol und in Äther schwer löslich und in heißem Alkohol ziemlich löslich war. Aus Benzin umkristallisiert, zeigte sie den Fp. 154°.

Analyse: 3,880 mg Sbst.: 12,705 mg CO_2; 1,765 mg H_2O.
$C_{21}H_{14}O$. Ber.: C 89,4; H 5,0.
Gef.: C 89,3; H 5,1.

Zusammenfassung.

1. Das pyrogene Verhalten des Phenols:

a) In Gegenwart von Bimsstein: Bei 650—750° verläuft der Prozeß unter Bildung von Kohlenoxyd. Die weitere Umwandlung des Restmoleküls ist die gleiche wie bei der Acetylenkondensation.
Bei 850° überlagern sich zwei Zersetzungsvorgänge: Zerfall in Kohlenoxyd und Restmolekül und Zerfall in Wasser und Restmolekül. Der weitere Verlauf ist derselbe wie vorher.

b) In Gegenwart von reduziertem Nickel: Bei 300—450° tritt die Zersetzung unter Bildung von Kohlenoxyd ein. Das Restmolekül zerfällt vollständig in Kohlenstoff, Wasserstoff und Methan.

c) In Gegenwart von aktiver Holzkohle: Bei 650° tritt der Zerfall hauptsächlich unter intermolekularer Wasserabscheidung und Bildung von Kohlenstoff und Methan ein. Daneben findet durch den frei werdenden Wasserstoff eine Reduktion zu Benzol statt.

2. Das pyrogene Verhalten des m-Kresols:
In Gegenwart von Bimsstein verläuft der Prozeß unter Bildung von Kohlenoxyd. Die Umwandlung des Restmoleküls nach Art der Acetylenkondensation führt hier infolge der Anwesenheit der Methylgruppe im Restmolekül zu teilweise methylierten Kondensationsprodukten. Ein Teil des Kresols geht unter Abspaltung der Methylgruppe mit Hilfe des frei werdenden Wasserstoffes in Phenol über.

3. Der pyrogene Zerfall der drei Dioxybenzole verläuft einheitlich unter Abspaltung von Kohlenoxyd.

a) Bei Brenzcatechin und Hydrochinon erfolgt glatte Aufspaltung in Kohlenoxyd und Butadien.

b) Beim Resorcin führt die Aufspaltung neben Kohlenoxyd zu Produkten, wie sie bei der Acetylenkondensation entstehen.

4. Das pyrogene Verhalten der Naphthole:

a) α-Naphthol zerfällt unter Bildung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan. Durch den frei werdenden Wasserstoff wird ein Teil des Naphthols zu Naphthalin reduziert, ein anderer Teil hydriert unter Bildung einer Substanz von der Zusammensetzung $C_{22}H_{30}$, deren Konstitution unbekannt ist. Daneben bildet sich unter Austritt von Wasser α-Dinaphthylenoxyd.

b) β-Naphthol zerfällt unter Bildung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und gasförmigen, schweren Kohlenwasserstoffen. Der frei werdende Wasserstoff reduziert einen Teil des Naphthols zu Naphthalin. Unter gleichzeitiger Kondensation bilden sich unter Austritt von Wasser β-Dinaphthostilben und Methylendi-β-naphthyloxyd.

5. Das pyrogene Verhalten des Phloroglucins führt bei Temperaturen von 320—380° unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser zu Polymerisationsprodukten humusartiger Natur. Analoge Produkte treten auch beim Resorcin auf.

Vorliegende Mitteilung ist ein Auszug meiner Dissertationsschrift, die Anfang November 1928 der Technischen Hochschule Berlin vorgelegt wurde. Der vollständige Abdruck der Dissertation erscheint in der Zeitschrift „Die Braunkohle".

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. S. Ruhemann für die liebenswürdige und tatkräftige Unterstützung, sowie Herrn Dr.-Ing. J. Herzenberg für die mannigfaltigen Anregungen meinen Dank auszusprechen. [A. 22.]

Die Stellung der Botanik an den Technischen Hochschulen.

Von Dr. W. Schwartz.
Botanisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 1. Februar 1929.)

In den letzten Jahrzehnten hat sich in Deutschland in dem großen, weitverzweigten Bereich der Botanik eine gewisse Umschichtung vollzogen: unter dem Zwang wirtschaftlicher Notwendigkeiten hat das Gebiet der angewandten Botanik eine starke Förderung erfahren.

Die angewandte Botanik war in Deutschland im Vergleich zu anderen Ländern, namentlich zu Nordamerika, zweifellos in ihrer Entwicklung zurückgeblieben. Das durchschnittliche Niveau der wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet war gering, und dem entsprach auch die Wertschätzung der angewandten Richtung bei den Vertretern der reinen Botanik. Zum Teil mag die angewandte Botanik auch tatsächlich von Außenseitern betrieben worden sein, die sich in anderen Gebieten der Botanik nicht durchzusetzen vermochten, — ein Umstand, der es notwendig machte, daß O. Appel, der Direktor der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft, in einem Vortrag über die Forderungen und Aussichten der angewandten Botanik[1]) die Wichtigkeit eines wissenschaftlich vollwertigen Nachwuchses besonders betonte.

In der Hauptsache kann man zwei große Gebiete innerhalb der angewandten Botanik unterscheiden: Anwendungen botanischer Kenntnisse in der Landwirtschaft und in der Technik.

Für die deutschen Technischen Hochschulen kommen in erster Linie die Möglichkeiten der technischen Anwendung in Frage. Nur in einigen Fällen sind auch landwirtschaftliche Fächer an den Technischen Hochschulen vertreten (Braunschweig, Danzig, München). Sieht man von diesen Ausnahmen ab, so gliedern sich die botanischen Fächer an den Technischen Hochschulen in vier Gruppen:

1. Reine Botanik.
2. Lehre von den pflanzlichen Rohstoffen.
3. Lehre von den pflanzlichen Nahrungs- und Genußmitteln.
4. Technische Mikrobiologie.

An einigen Technischen Hochschulen kommt als besonderer Abschnitt der Rohstofflehre noch die Drogenkunde hinzu (Braunschweig, Darmstadt, Dresden, Stuttgart).

Besonders enge Beziehungen bestehen an den Technischen Hochschulen zwischen Chemie und Botanik. An den meisten Hochschulen sind botanische Vorlesungen und Übungen in den Stundenplan der Chemiker aufgenommen. In vielen Fällen besteht auch äußerlich eine enge Bindung, indem Chemie und

[1]) Vorgetragen 1926 auf der Tagung der Deutschen Botanischen Gesellschaft in Stuttgart. Ber. Dtsch. botan. Ges. 44, 65 bis 80 [1926].

Botanik einer gemeinsamen Abteilung angehören, so in Aachen, Berlin, Danzig, Hannover, Karlsruhe, Stuttgart.

Reine Botanik ist als Grundlage der drei übrigen Gruppen unbedingt erforderlich, jedoch muß von vornherein bedacht werden, daß der Techniker die Botanik kaum um ihrer selbst willen betreibt. Die Hauptvorlesungen müssen sich auf das tatsächlich Grundlegende beschränken, damit Zeit für die angewandten Gebiete gespart wird. Die Stundenzahl beträgt für die beiden botanischen Hauptvorlesungen meist je drei Wochenstunden, was vollständig genügt.

In der Allgemeinen Botanik sind besonders wichtig Pflanzenanatomie und Ernährungsphysiologie. Die Pflanzenanatomie muß die Grundlage für die spätere Untersuchung von Rohstoffen, Nahrungs- und Genußmitteln liefern. Dieselbe Aufgabe hat das botanisch-mikroskopische Praktikum. Die Ernährungsphysiologie ist für das Verständnis der Pflanze als lebender Organismus besonders wichtig. Die Beziehungen zur Chemie sind zahlreich, es sei nur an die Düngerindustrie erinnert, ferner an die Beeinflussung des Gehaltes an Rohstoffen durch die Ernährung der betreffenden Pflanze. Soweit keine Spezialvorlesung besteht, muß die Ernährungsphysiologie auch die allgemeinen Grundlagen für die Mikrobiologie liefern. — Die Systematik soll neben einem allgemeinen Überblick besonders die rohstoffliefernden Pflanzen und unter den niederen Pflanzen die Pilze und Bakterien berücksichtigen. Als Ergänzung sind Übungen im Pflanzenbestimmen und botanische Exkursionen wünschenswert. Ein botanischer Garten vermittelt das Anschauungsmaterial. Seine Notwendigkeit für Zwecke des Unterrichts und der Forschung kann auch für die Technischen Hochschulen nicht genug betont werden.

In der Rohstofflehre besteht der Unterricht meist aus zwei- bis dreistündigen Kollegs verbunden mit mikroskopischen Übungen. Einstündige Sondervorlesungen (gerbstoffhaltige Pflanzen, Rohstoffe der Papier- und Textil-Industrie usw.) bilden bei Bedarf eine Ergänzung.

Im botanischen Unterricht der Nahrungsmittelchemiker liegt das Schwergewicht in den mikroskopischen Übungen.

Die Mikrobiologie ist auch heute noch an vielen Hochschulen nur durch allgemein-bakteriologische Kurse und Vorlesungen vertreten, die das Gebiet in keiner Weise erschöpfen und — soweit sie von Vertretern der medizinischen Bakteriologie behandelt werden — häufig Teilgebiete in den Vordergrund stellen, die für den technischen Chemiker weniger Wert besitzen (Färbemethoden usw.).

Während für den Chemiker eine eingehendere Beschäftigung mit der Botanik verlangt werden muß, beschränkt sich das Interesse der Bau-Ingenieure und „Chemie-Ingenieure" auf kleinere Teilgebiete der Botanik. In Karlsruhe ist im Stundenplan der Chemie-Ingenieure die Botanik als technische Biologie vertreten[2]). Für den Bau-Ingenieur ist namentlich die Kenntnis der Holzanatomie, der holzzerstörenden Pilze (Hausschwamm!) und ihrer Bekämpfung von Wichtigkeit. Man kann nicht erwarten, daß die Studierenden mit Rücksicht auf diese Fragen ein ganzes Semester lang ein oder zwei botanische Vorlesungen anhören. Der richtige Weg scheint mir die Abhaltung von Kursen über „Holzanatomie" oder „Bauholzzerstörende Pilze" von etwa vierwöchiger Dauer zu sein, in denen in ein bis zwei Wochenstunden das Wesentliche behandelt werden könnte.

Die Abhaltung von Kursen über wichtige Teilgebiete käme vielleicht auch in anderen Fällen in Frage und könnte das Interesse an der Botanik vermehren.

Besondere Beachtung verdient der Umstand, daß wohl an allen Technischen Hochschulen Deutschlands auch Lehramtskandidaten am botanischen Unterricht teilnehmen[3]). Sie stellen andere und weitere Forderungen an den botanischen Unterricht als die Chemiker. Die beste Lösung bestände in der Abhaltung von Parallelvorlesungen; das ist an den meisten Hochschulen mit Rücksicht auf die geringe Zahl der botanischen Lehrkräfte unmöglich. Da die Hauptvorlesungen sich in ihrem Ausmaß auf die eigentlichen Bedürfnisse der Technischen Hochschule beschränken müssen, bleibt als Ausweg nur die Abhaltung von Ergänzungsstunden für die Lehramtskandidaten übrig.

Wir kommen so zu folgender Gliederung des botanischen Unterrichts[4]):

Allgemeine Botanik: 3 (Ergänzungsst. f. Lehramtskandid.: 1).

Mikroskopisches Praktikum: 3.

Systematische Botanik: 3 (Ergänzungsst. f. Lehramtskand.: 1)
(Übungen im Pflanzenbestimmen und Exkursionen)
(Ernährungsphysiologie: 1)

Rohstofflehre: 2—3 Mikroskop. Praktikum: 2—3	Mikroskop. Untersuch. v. Nahrungs- u. Genußmitteln: mindestens 3	(Physiol. d. Pilze u. Bakt.: 1) Technische Mikrobiologie: 1—2 Mikrobiol. Praktikum: 3 (Biolog. Betriebskontrolle: 1)	Besondere Kurse über Holzanatomie usw.

Halb- und ganztägiges Arbeiten für Fortgeschrittene.
Kolloquium über botanische Fragen.
Anleitung zum selbständigen Arbeiten.

Wenn wir oben feststellten, daß die angewandte Botanik in Deutschland entschieden einen Aufschwung genommen hat, so gilt das in erster Linie von der landwirtschaftlichen Richtung. Selbst in der angewandten Mikrobiologie sind die landwirtschaftlichen Abschnitte, wie Bakteriologie des Bodens, des Düngers, der Milch, deutlich bevorzugt, während von den übrigen Gebieten höchstens die Biologie der alkoholischen Gärung lebhafter gefördert wurde — aber auch hier sind es nur wenige Stellen in Deutschland, wo mit staatlichen und privaten Hilfsmitteln ein Ausbau erzielt wurde[5]). Auch die übrigen Gebiete der technischen Botanik lassen höchstens in einzelnen Fällen (z. B. Forschungen über die Verwertung von Faserpflanzen) eine Belebung erkennen.

Im Jahre 1907 hat Wieler in einem Vortrag die Beziehungen der Botanik zur Technik untersucht und schon damals die Forderung nach einer erhöhten Beachtung der technischen Anwendungsgebiete erhoben[6]). An den Vortrag schloß sich eine lebhafte Diskussion an, es wurde folgende Resolution gefaßt:

„Die Versammlung hält eine größere Förderung der technischen Botanik unter Anerkennung ihrer praktischen Bedeutung für notwendig, damit diese Disziplin wissenschaftlich weiter ausgebaut werde und um so reichere Früchte für die Praxis tragen könne. Die Mittel dazu erblickt die Versammlung in einer stärkeren Betonung des Unterrichts in der technischen Botanik an den Technischen Hochschulen und in Maßnahmen, die den an ihnen wirkenden Botanikern die für die Pflege ihres Lehrfaches erforderliche Muße gewährleisten würden. . ."

Was sich in den darauf folgenden Jahren vielleicht gebessert hat, ist in den Zeiten der Geldknappheit nach dem Krieg wieder verlorengegangen, und darüber hinaus ist die Stellung der Botanik an manchen Hochschulen geschwächt, so daß die Forderungen der Resolution heute in erhöhtem Maße gelten.

Das beste Mittel zur Förderung der Botanik liegt wohl in einer engeren Anlehnung an die Technik. Die Wertschätzung der Botanik und damit auch ihre Entwicklungsmöglichkeiten an den Technischen Hochschulen scheinen mir in erster Linie davon abzuhängen, wie sich der Vertreter der Botanik zu den angewandten Gebieten seiner Wissenschaft stellt. Die Freiheit der Forschung darf natürlich in keiner Weise beschränkt werden, aber der Unterricht sollte mehr den Wünschen der Technik entgegenkommen. Daraus wird sich bald auch eine Rückwirkung auf die Forschung ergeben. [A. 26.]

[2]) Vgl. Plank, Ausbildung von Kälte-Ingenieuren. Ztschr. ges. Kälte-Ind. 35, H. 11 [1928].

[3]) In Dresden und München können die Lehramtskandidaten für Biologie sogar ihr volles Studium an der Technischen Hochschule durchführen, in Braunschweig die Lehrkräfte für Volksschulen.

[4]) Die Ziffern geben die Anzahl der Wochenstunden an.

[5]) Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei Weihenstephan im Verbande der Technischen Hochschule München. Inst. f. Gärungsgewerbe in Berlin N 65. Kaiser Wilhelm-Institut für Biologie in Berlin-Dahlem.

[6]) Jahresbericht d. Vereinigung f. angew. Botanik V, 1907.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung für Anstrichtechnik in Wien.

Auf Anregung des Österr. Vereins deutscher Ingenieure und des Gewerbe-Förderungsinstituts der Kammer für Handel, Gewerbe und Industrie fand im Anschluß an die IV. Farben-Tagung in München eine Anstrichtechniktagung in Wien statt. Außer den österreichischen Interessenverbänden waren vertreten die Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe im Verein deutscher Chemiker durch Dr. Scheifele, Heidelberg, der Fachausschuß für Anstrichtechnik beim Verein Deutscher Ingenieure durch Dr. Nettmann, Charlottenburg, der Deutsche Verband für die Materialprüfungen der Technik durch Dipl.-Ing. Deutsch, Berlin, und der Schweiz. Verband für Materialprüfung durch Dr. Blom, Zürich.

Dem Vortragsabend im großen Sitzungssaal der Kammer für Handel, Gewerbe und Industrie ging eine Besichtigung der anstrichtechnischen Anlagen der Hauptwerkstätte Simmering der österreichischen Bundesbahnen voraus. Durch die Vorträge sollte den Teilnehmern der Tagung ein Überblick über den Stand der anstrichtechnischen Forschungsarbeiten in Deutschland, Österreich, der Schweiz sowie in England und Amerika gegeben werden.

Dr. B. Scheifele, Heidelberg: *„Neuere Fortschritte auf dem Gebiet der Herstellung und Verarbeitung von Anstrichstoffen in Deutschland."*

Der Anstrichstoff unterscheidet sich von den meisten anderen Werkstoffen fundamental dadurch, daß sozusagen zwischen der Form, in der er hergestellt und als flüssiges Material an den Verbraucher geliefert wird, und der Form, in welcher er seinem endgültigen Verwendungszweck zugeführt wird, nämlich als schützender und verschönernder Überzug, eine ungeheuer weite Spanne besteht. In dieser Tatsache liegen schließlich auch die Schwierigkeiten begründet, die einer Normung der Anstrichmaterialien entgegenstehen. Man muß sich vergegenwärtigen, daß der Anstrichstoff bei seiner Verarbeitung in dünnster Schicht auf großer Fläche ausgebreitet wird, wodurch schon das Verhältnis zwischen Volumen und Oberfläche des Materials eine abnorme Veränderung erfährt. Weiterhin kann jeder Anstrich nur in Verbindung mit der Unterlage bestehen, er muß auf derselben fest haften. Beschaffenheit dieser Unterlage sowie die Art der Auftragung sind also mitbestimmend für die Haltbarkeit eines Anstrichs. Die tiefstgreifenden Unterschiede, die zwischen dem flüssigen Anstrichstoff und der fertigen Anstrichschicht bestehen, bringt schließlich der Trockenvorgang mit sich, auch wenn er, wie bei den Nitrocelluloselacken, nur mit mehr oder weniger physikalischen Zustandsänderungen verknüpft ist. Hinzu gesellen sich bei den Anstrichstoffen auf Basis fetter Öle chemische Veränderungen und letztlich auch oxydative Abbauvorgänge. Nicht zuletzt setzen bei pigmenthaltigen Anstrichen auch Reaktionen zwischen Pigment und Bindemittel ein (Metallseifenbildung). Vortr. ging dann näher auf die Fortschritte in der Verwendung der Nitrocellulose- und Holzöllacke ein und stellte im Zusammenhang damit die These auf, daß eine Anstrichschicht unter um so größerer innerer Spannung stehe und sich um so schwerer im Untergrund verankere, je rascher das Material trocknet. Der erhöhte innere Spannungszustand bei Anstrichen mit schnelltrocknenden Stoffen macht es auch erklärlich, warum bei Holzöl- und noch viel mehr bei Nitrocelluloselackierungen auftretende Fehler, wie Abplatzen und Springen, einen außerordentlich großen Umfang annehmen können. Es ist offensichtlich, daß die raschtrocknenden Nitrocellulose- und auch Holzöllacke eine besonders sorgfältige Vorbereitung des Untergrundes erfordern. Anschließend ging Vortr. auf die Verwendung sogenannter negativer Katalysatoren ein sowie auf die Verbesserungen, die durch Behandlung des Leinöles mit Schwefelverbindungen (Faktisieren des Leinöls) und durch Wärmepolymerisation (Standölbereitung) erzielt werden.

Übergehend zu den neueren Prüfmethoden, besprach dann Vortr. die einzelnen Punkte, die bei Durchführung von Langzeitprüfungen (Freilagerversuchen) zu berücksichtigen sind, wie Größe der Versuchstafeln, Abdichtung der Randpartien, bei Holz Abdichtung der Rückseite, geneigte Aufstellung der Versuchstafeln, Einbeziehung genau bekannter Vergleichsproben. Die Tatsache, daß außer dem konstanten Wechsel der Jahreszeiten die einzelnen Witterungskomponenten starken Schwankungen unterworfen sind, bringe es mit sich, daß den Ergebnissen von Dauerversuchen nur Wahrscheinlichkeitscharakter zukommt. Bei den Kurzprüfverfahren bereitet die Abpassung der Intensität der einzelnen Faktoren (Licht, Wärme, Kälte, Wasser) sowie deren Wechselfolge besondere Schwierigkeiten. Vielfach werde die Lichtkomponente in ihrer Wirkung überschätzt und demnach bei der Kurzprüfung mit zu hoher Intensität eingesetzt. Infolge des erhöhten Tempos der Wechselfolge wirken die einzelnen Einflüsse nicht genügend in die Tiefe (Abkreiden kurzgeprüfter Anstriche, die normal nicht abkreiden). Zwischen den Ergebnissen von Kurz- und Langzeitprüfungen kann man am ehesten dort Parallelität erwarten, wo ein Faktor, z. B. die ständig starke Einwirkung von Ammoniak auf den Anstrich, den komplexen Faktor „Witterung" in seiner Wirkung stark überwiegt. Dabei handelt es sich dann mehr um eine sogenannte abgekürzte Prüfung, wo nur ein Faktor zur Einwirkung gelangt und nur eine einzelne Eigenschaft des Anstrichs geprüft wird, wie das bei Elastizitäts-, Härte-, Abreibbarkeits- und Zerreißfestigkeitsbestimmungen der Fall ist. Zuletzt behandelte Vortr. noch kurz die Neuerungen in der Verarbeitungstechnik sowie die Normungsfrage. —

Dr. A. V. Blom, Zürich: *„Anstrichmittelprüfung in der Schweiz."*

An Hand von Lichtbildern illustriert Vortr. einleitend, daß im Hochgebirgsklima der Schweiz die Anstriche von Brücken, Bauten und Fahrzeugen einer besonders starken Beanspruchung ausgesetzt sind. Vor allem ist die Lichteinwirkung sehr intensiv. Des weiteren berichtete Vortr. über die anstrichtechnischen Untersuchungen beim Eidgenöss. Materialprüfamt Zürich, über die auch auf der Farbentagung München[1]) und der Ende letzten Jahres in Zürich stattgefundenen Anstrichtagung[2]) berichtet worden war. —

Dr. P. Nettmann, Charlottenburg: *„Stand der Anstrichforschung in England."*

In seiner äußerst praktischen Einstellung ist der Engländer stets bestrebt, Wissenschaft und Kenntnisse sofort in Geld umzusetzen. Ein Hemmschuh für die Befruchtung der Praxis durch die exakte Wissenschaft ist das englische Maßsystem. Besondere Aufmerksamkeit schenkt man in England den optischen Prüfmethoden. Erwähnt werden hier das sogenannte trichromatische Colorimeter und das Mutochrom, beide nach Guild. Da Sparsamkeit und Not bei den Engländern keine große Rolle spielen, wird die Kunst der Werbewirtschaft bei den englischen Farben- und Lackfabriken vorläufig nicht ausgeübt und auch nicht gebraucht. Das britische Standardkomitee hat eine geringe Anzahl von Normen festgelegt. Erwähnenswert sind ferner die Anlagen für Luftkonditionierung und Luftverbesserung in großen englischen Lackierereien. Für die Herstellung von Farbpigmenten und die Filtrierung von kolloidalen Lösungen dürfte die neue englische Kantenfiltrierung bzw. Stromlinienfiltrierung nach Hele-Shaw für die Zukunft vielleicht von Bedeutung werden. —

Dipl.-Ing. Deutsch, Berlin: *„Anstrichtechnik in U.S.A."*

Nachdem der Amerikaner noch vor kurzer Zeit der Farbe als Erscheinung im täglichen Leben keine Bedeutung beigemessen hatte, ist jetzt allgemein ein Zug nach Farbenfreudigkeit festzustellen. Vor allem versucht man in den Arbeitsstätten die Möglichkeit leichter Orientierung und Gewöhnung an bestimmte Farben zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit heranzuziehen. Die rationelle Anwendung und Ausnutzung der Anstriche ist hauptsächlich durch die vom Staate angeregten Wirtschaftlichkeitsmaßnahmen gefördert worden. Die wissenschaftliche Forschung in Amerika will die erzielten Ergebnisse stets sofort in die Praxis übertragen. Die Arbeitszeit sparenden Herstellungs- und Behandlungsverfahren haben naturgemäß in U.S.A. eine erhöhte Bedeutung erlangt. In der Serienfabrikation sind die Verfahren des Vorbereitens und des Aufbringens der Überzüge durchweg automatisch gestaltet. Auch ist man bestrebt, bei zu lackierenden Gegenständen die Formgebung derart durchzuführen, daß sich der Anstrich möglichst leicht aufbringen läßt und eine gute Haltbarkeit auf dem Gegen-

[1]) Ztschr. angew. Chem. 42, 292 [1929].

[2]) Ebenda 41, 1303 [1928].

stand verspricht. Die Normungsbestrebungen haben noch kein abgerundetes Ergebnis gebracht. Außer den Normen der Amer. Soc. for Testing Materials bestehen in fast allen großen Betrieben eigene Normen. Die umfangreichsten Arbeiten über Prüfung von Anstrichen befassen sich mit der Wetterbeständigkeit. Die Erfahrungen der Amerikaner mit Freilagerversuchen sind ausführlich in dem Werk von Gardner-Scheifele niedergelegt. Von Schnellprüfapparaten am meisten verbreitet sind der Gardnersche Schnellprüfer neuer Bauart und der Bewitterungsapparat der Atlas Company. Ist schon das Urteil über Langzeitprüfungen nicht eindeutig, so sind die Urteile hinsichtlich der Schnellprüfmethoden so widersprechend, daß es kein allgemeines Bild gibt. Bei den Eisenbahnen sind für die Abnahme von Ölfarben die genormten Analysenmethoden maßgebend, während für Lacke nur die Bewährung entscheidet. Ein Hersteller, dessen Lieferung nicht genügt hat, wird für den Zeitraum eines Jahres von weiteren Lieferungen ausgeschlossen. Die Spritztechnik ist weiter verbreitet, aber der Hygiene wird dabei nicht so weit Rechnung getragen wie bei uns. Die beiden Hauptforschungsstätten sind das Institut von H. A. Gardner und das Bureau of Standards, beide in Washington. Die Hauptursache für die verhältnismäßig großen anstrichtechnischen Fortschritte in U.S.A. sieht Vortr. darin, daß die Ergebnisse, auch einzelner Stellen, weit schneller als bei uns bekannt und von der Praxis übernommen werden. Auf keinen Fall dürfte man einen Überfluß an Geld für wissenschaftliche Arbeiten als Grund anführen. —

Oberbaurat Ing. Sirolla, Leiter der Zentralwerkstätte Simmering der österreichischen Bundesbahnen, Wien: *„Die Entwicklung des Anstrichwesens im Waggonbau."*

Recht gute Erfahrungen hat Vortr. mit Nitrocelluloselacken für Außen- und Innenanstrich gemacht. Bei den Arbeiten der Zentralwerkstätte Simmering soll der Pinsel immer weitergehend durch die Spritzpistole ersetzt werden. Die Spritzstände werden so angelegt, daß zwar eine möglichst vollständige Staubabsaugung gewährleistet ist, daß aber andererseits die Arbeiter in ihrer Bewegungsfreiheit während der Arbeit nicht eingeengt werden. In den Spritzräumen wird die Luft, durch Heizelemente angewärmt, von oben zugeführt und unten durch Kanäle abgesaugt. Dadurch, daß man die Menge der zugeführten Frischluft etwas niedriger bemißt als die Menge der ständig abgesaugten Luft, wird erreicht, daß die Frischluft sich im ganzen Raume gleichmäßig verteilt. —

Bund angestellter Akademiker technisch-naturwissenschaftlicher Berufe E. V.

Der Bund angestellter Akademiker technisch-naturwissenschaftlicher Berufe E. V. hielt am 9. März 1929 in Berlin (Reichswirtschaftsrat) seine 10. ordentliche Jahreshauptversammlung ab. Die satzungsgemäß vorzunehmende Neuwahl des Vorstandes ergab die Wiederwahl des Vorsitzenden, Herrn Gerichten, Frankfurt a. M.; zum zweiten Vorsitzenden wurde Herr Dr. Gallus, Berlin, gewählt.

Die an den geschäftlichen Teil der Tagung anschließenden Referate behandelten eine Reihe für den Berufsstand besonders wichtiger Probleme organisatorischer, arbeitsrechtlicher, sozialpolitischer und wirtschaftlicher Natur. Mit besonderem Beifall wurde das Referat des Rechtsanwaltes Dr. Georg Baum, Dozent an der Handels-Hochschule Berlin, aufgenommen, der über: *„Zehn Jahre Arbeitsrechtentwicklung und die angestellten Akademiker"* sprach. Dr. Baum ging aus von den drei Grundgedanken des modernen Arbeitsrechts: sozialer Schutz, soziale Verbundenheit und soziale Selbstbestimmung. Die Einstellung des angestellten Akademikers zu diesen Grundgedanken ergibt sich aus der Eigenart der akademischen Bildung und der besonderen Sitten- und Lebensauffassung. Ziel jeder akademischen Bildung ist Erziehung zum selbständigen Denken und Forschen. Die Leistung des einzelnen Akademikers wird auch dort, wo er sich voll in den Rahmen der Betriebsorganisation einordnen muß, als Einzelleistung gewertet. Aus dem notwendig werdenden Ausgleich zwischen Persönlichkeitsinteresse und Betriebsinteresse ergibt sich so z. B. das Problem der Angestelltenerfindung und des vertraglichen Wettbewerbsverbots. Die akademische Lebensauffassung kann scheinbar mit den Grundsätzen des kollektiven Arbeitsrechts in Widerspruch kommen, wenn dem Akademiker, der die Tarifwidrigkeit einer Abrede geltend macht, entgegengehalten wird, ein Akademiker müsse ein gegebenes Wort, insbesondere ein Ehrenwort, unter allen Umständen halten. Hier muß sich aber nicht nur unter dem rechtlichen, sondern auch unter dem sittlichen Gesichtspunkt die Anschauung durchsetzen, daß das höhere Interesse der Gesamtheit den Vorzug verdient. Die angestellten Akademiker müssen nicht nur innerhalb der Angestelltenschaft ihre Stellung als Akademiker wahren, sie müssen auch innerhalb des Gesamtstandes der Akademiker verlangen, daß man dem Beruf des angestellten Akademikers gerecht wird und Wandlungen, die sich durch die Entwicklung von Zeit und Wirtschaft vollzogen haben, anerkennt.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Deutsche Keramische Gesellschaft E. V.

Märkische Bezirksgruppe.

Am Donnerstag, dem 11. April 1929, nachmittags 4 Uhr, wird eine Besichtigung der Sonderausstellung persischer Keramik im Kaiser-Friedrich-Museum, Berlin, Monbijoustr. 3, unter Führung von Prof. Dr. Sarre stattfinden. Teilnehmerkarten nur durch die Geschäftsstelle der DKG. zum Preise von 1,— M. für Mitglieder, 1,50 M. für Nichtmitglieder. Zusendung erfolgt nach Eingang des Betrages auf Postscheckkonto Berlin Nr. 390 09 der DKG. Da die Teilnehmerzahl beschränkt werden muß, ist umgehende Anmeldung erforderlich. Letzter Anmeldetag: 4. April d. J.

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde im Verein Deutscher Ingenieure.

Vortragsabend am Donnerstag, dem 11. April 1929, abends 7 Uhr (pünktlich) im Ingenieurhaus, Berlin NW 7, Friedrich-Ebert-Straße 27. Vorträge: Patentanwalt Dr.-Ing. Dr. jur. H. Schack, Berlin: *„Die patentrechtliche Stellung der Legierungen (Form, Inhalt und Auswirkung von Legierungspatenten)."* Inhaltsangabe: Die Frage der generellen Patentfähigkeit von Legierungen in der Form von Stoffpatenten ist endgültig geklärt, nicht aber Form und Inhalt der Ansprüche. Praktische Vorschläge für die Wahl der Kategorie (Stoff-, Verfahrens- und Verwendungsanspruch), des Oberbegriffes, des Unterbegriffes sowie der Anzahl der Ansprüche (Herstellungs- sowie Verwendungsansprüche). Beispiele der Auslegung von Legierungspatenten, erläutert an praktisch entschiedenen Fällen. — Ing. W. Aumann, Berlin-Siemensstadt: *„Versuche mit Messing aus Kühlkokillen von Erichsen."* Inhaltsangabe: Neuere Ergebnisse beim Gießen von Messing in Kokillen mit schlecht kühlenden Platten. Verhalten der aus solchen Güssen hergestellten Bleche bei den verschiedenartigen Verarbeitungsverfahren, wie Ziehen, Bördeln und Drücken. Verformungsmöglichkeiten und Vergleiche mit den normalen Blechen.

Im Anschluß an den Vortragsabend geselliges Beisammensein im Restaurant „Heidelberger", Gambrinuszimmer.

RUNDSCHAU

Reichsverein Volksernährung. Die erste Ausbildungsstätte für Kochwissenschaft in Deutschland ist in Berlin, Chausseestr. 8, von Dr. Winckel, dem Geschäftsführer des „Reichsvereins Volksernährung", ins Leben gerufen worden, um all den vielen, die sich mit Ernährungsfragen und Diätetik zu beschäftigen haben (Diätschwestern, Köche, Hausfrauen, Haustöchter usw.), tieferen Einblick zu gewähren in die Vorgänge beim Kochen, Dünsten, Schmoren, Backen, Braten usw., für die Untersuchung der Nahrungsmittel, für die Vorgänge bei der Verdauung und im Stoffwechsel, für die Zusammensetzung eines zweckmäßigen, gesunden und sparsamen Kochzettels u. dgl.

Der „Reichsverein Volksernährung", der im Anschluß an die Ausstellung „Die Ernährung" im vergangenen Jahre auf Veranlassung des jetzigen Geschäftsführers des Vereins, Dr. Winckel, gegründet wurde und in dessen Vorstand Geh. Rat Faßbender und Frau M. Schott tätig sind, hielt vor kurzem eine Allgemeine Sitzung ab. In derselben wurden einem größeren Kreis geladener Gäste die dringenden Forderungen klargelegt, die zur Gründung des Reichsvereins führten. Prof. Dr. Reyher, Direktor des Säuglingskrankenhauses zu

Berlin-Weißensee, und Dr. von Hahn, Leiter der kolloidbiologischen Station des Eppendorfer Krankenhauses in Hamburg, hielten Vorträge über den derzeitigen Stand der Vitaminfrage. Im Anschluß an die Allgemeine Sitzung tagte der große Arbeitsausschuß, der sich in folgende Sonderausschüsse gliedert: 1. Wissenschaftlicher Ausschuß; 2. Pädagogischer Ausschuß; 3. Hauswirtschaftlicher Ausschuß; 4. Volkswirtschaftlicher Ausschuß; 5. Ausschuß für Nahrungsmittelbeschaffung (Landwirtschaft, Handel und Industrie); 6. Ausschuß für Massen- und Gaststättenspeisung; 7. Ausschuß für diätetisches Küchenwesen. — Die Geschäftsstelle befindet sich: Berlin, Ingenieurhaus, NW 7, Dorotheenstr. 40.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Ernannt wurden: Dr.-Ing. Knoops, Priv.-Doz. und wissenschaftlicher Hilfsarbeiter am Hüttenmännischen Institut der Bergakademie Freiberg, zum nichtplanmäßigen a. o. Prof. — Dr. H. Mallison, Privatdozent für Chemie und Technologie des Steinkohlenteers, Dr. J. Obermiller, Privatdozent für chemische Technologie und Dr. J. Wallot, Privatdozent für Physik, zu nichtbeamteten a. o. Professoren an der Technischen Hochschule Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H. Thoms, Berlin, anläßlich seines 70. Geburtstages von der Universität Würzburg zum Dr. med. h. c. Seine Heimatstadt Neustrelitz hat beschlossen, eine Straße „Hermann-Thoms-Straße" zu benennen.

Geh. Rat Prof. Dr. R. Willstätter, München, wurde zum Ehrenmitglied der Königlich Irischen Akademie der Wissenschaften, Dublin, gewählt.

Dr. H. Weese, Assistent am pharmakologischen Institut, wurde in der medizinischen Fakultät der Universität München für Pharmakologie und Toxikologie als Privatdozent zugelassen.

Prof. Dr. G. von Hevesy, Freiburg i. B., hat den an ihn ergangenen Ruf auf den Lehrstuhl der physikalischen Chemie an der Universität Frankfurt abgelehnt[1]). Er wurde von der Britischen Naturforscher-Vereinigung eingeladen, den Einführungsvortrag bei ihrer Tagung in Kapstadt zu halten. Prof. von Hevesy hat die Einladung angenommen.

Gestorben sind: Geh. Rat Prof. Dr. G. Kassner, Münster, am 30. März 1929. — C. Scharsky, Prokurist der Chemikalien-Aktiengesellschaft, Berlin, am 25. März 1929. — O. Schifferdecker, Inhaber des Farbwerks Worms, Otto Schifferdecker, Worms, am 8. März im Alter von 79 Jahren.

Ausland. Gestorben: Ing. R. Tejessy, Mitinhaber der chemischen Fabrik Tejessy & Glass, Wien, am 28. März 1929.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin 1927. 8. Auflage. Bearbeitet von R. J. Meyer. Chlor, System Nr. 6. Mitbearbeitet von H. Böttger, E. Pietsch, R. Sahmen, G. Wilcke, A. Kotowski, F. Struwe. Preis RM. 54,— und RM. 68,—.

Das Referat des Unterzeichneten über die letzten Bände dieses Werkes[2]) schloß mit dem Vertrauensvotum, die Behandlung der Elemente, „die im Vordergrunde des technischen und allgemeinen Interesses stehen", würde zweifellos eine ähnlich vollkommene Bearbeitung erfahren wie die bisherigen z. T. technisch ein wenig abseitigen. Das hat sich nun hier beim Bande „Chlor" in reichem Maße erfüllt. Die Chemie und Physik des Elementes selbst wird in einer bisher wohl unerreichten Vollständigkeit gegeben, und von den Verbindungen werden berücksichtigt: Cl/H_2O; HCl; Chloride; Chloroxyde; Chlorsauerstoffsäuren und die einfachen Chlorstickstoffverbindungen sowie das, was über Chlorfluorverbindungen bis zum 1. Juni 1927 bekannt war. Der Referent hat vor langer Zeit selbst einmal für ein Handbuch einen Artikel über Chlorverbindungen verfaßt, der freilich nie gedruckt worden ist; und in experimenteller Hinsicht hat er sich mit seinen Mitarbeitern bis in die Gegenwart bemüht, die Kenntnisse des physikalischen und chemischen Verhaltens der einfacheren Chloride zu vermehren. Wie die Durchsicht des vorliegenden Bandes nun ergibt, findet er seinen damaligen Artikel nicht nur durch dazwischenliegende Zeitergebnisse überholt und seine eigenen Beiträge zum Thema sehr sorgfältig berücksichtigt. Im speziellen kann man wieder mit besonderer Freude die zusammenfassenden Charakterisierungen begrüßen, die den Salzen der hier besprochenen Säuren, also den Chloriden, Hypochloriten u. a. m., gewidmet sind, und im allgemeinen den Dank wiederholen, den alle Chemiker den Verfassern für ihre unentbehrliche Arbeit schulden, und die Anerkennung, die jedem einzelnen Mitarbeiter im Sinne der einleitenden Sätze des hier vorangehenden Referates gebührt. *W. Biltz.* [BB. 337.]

[1]) Chem. Fabrik 1, 652 [1928].

[2]) Ztschr. angew. Chem. 40, 1125 [1927].

Untersuchungsmethoden der Lack- und Farbenindustrie. Von Henry A. Gardner. Übersetzt und ergänzt von Dr. Bernhard Scheifele. Vierte Auflage. 807 Seiten mit vielen Abbildungen. Union Deutsche Verlagsgesellschaft Zweigniederlassung Berlin SW 19. Leinen 45,— RM.

Gardners Werk ist bei uns in Fachkreisen längst bekannt geworden, weil es das erste ist, das uns eine umfassende Zusammenstellung der chemischen, technischen und physikalischen Analyse sämtlicher Produkte der Farben- und Lackindustrie gibt. Aber, ein fremdsprachliches Werk vermag sich doch nur schwer allgemein Eingang zu verschaffen, weil nur wenige in der Lage sind, es fließend zu lesen, und weil sehr häufig die Mentalität eine ganz andere ist. Das trifft besonders auf das Gardnersche Buch zu, das uns, im Urtext gelesen, oft allzu amerikanisch anmutet. So erscheint es geradezu eine Notwendigkeit, dieses Buch durch Übertragung dem deutschen Schrifttum einzuverleiben, und Bernhard Scheifele hat diese Aufgabe mit staunenswertem Geschick gelöst. Es handelte sich, wie schon aus dem Gesagten ersichtlich, nicht um eine Übersetzung, sondern Übertragung in deutsche Auffassungsweise. Gardner selbst erstaunt uns, nicht nur ob seines fabelhaften Blickes für das Praktische und seiner enormen Fähigkeit, frei von allem theoretischen Ballast klar zu erfassen und darzustellen. Er erstaunt ob seiner einfachen und praktischen Prüfmethoden und — zuweilen auch ob seiner Naivität einem schwierigen Problem gegenüber. Seine Vorschriften und überhaupt die in seinem Buch geschilderten amerikanischen Methoden sind keinesfalls stets beherzigenswert. In so vielen Dingen sind wir den Amerikanern längst über. Aber Gardners Buch soll ja bei uns auch gar nicht nachgebetet werden, es soll uns Anregung geben und uns auf indirektem Wege fördern. Das kann es nur, wenn es nicht einfach übersetzt, sondern unter Belassung seiner Stärken und unter Weglassung des typisch Amerikanischen, unter Betonung des Wesentlichen und Ergänzung durch die deutsche Literatur übertragen ist. Scheifele hat das erreicht. Gewandt sich einfühlend, und doch kritisch betrachtend, hat er das Buch ins Deutsche umgedacht und so gestaltet, als ob es nie anders denn deutsch geschrieben worden wäre. Und der Verlag hat sein Möglichstes getan, um in der Ausstattung hinter dem Inhalt nicht zurückzustehen. Allein die Abbildungen zu betrachten, ist ein Genuß. Insbesondere muß auf die vorzüglichen Mikroaufnahmen und Apparaturbilder hingewiesen werden, durch die die Schilderungen äußerst wirksam ergänzt werden. Auffallend ist freilich, daß sich weder unter ihnen Aufnahmen im polarisierten Licht befinden, noch daß dieses bei uns doch allgemein bekannte Hilfsmittel im Text überhaupt erwähnt wird. Ein Zeichen für das oben Gesagte, daß wir Deutschen doch in vielem weiter sind. Für die gesamte mikroskopische und photometrische Apparatur gilt dasselbe.

Eine Inhaltsübersicht soll hier nicht gegeben sein. Findet man doch eigentlich alles, was auf Farben, Öle und Lacke Bezug hat. Deshalb dürfte es keinen geben, der das Buch unbefriedigt aus der Hand legen wird. Sicherlich wird jeder etwas finden, das sein Wissen bereichert und ihm Anregung zu neuen Versuchen und Beobachtungen gibt.

H. Wagner. [BB. 52.]

Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte. II. Teil: Die Arzneimittel organischer Natur. Von M a y r h o f e r. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1928. RM. 16,—, geb. RM. 18,40.

Das ausgezeichnete Buch füllt eine in Fachkreisen schon lange Zeit unangenehm empfundene Lücke aus. In dem nunmehr vorliegenden zweiten Teil, der im allgemeinen nach den gleichen Gesichtspunkten wie der erste Teil bearbeitet ist, ist besonders zu begrüßen die allgemeine kritische Einleitung mit dem wertvollen Hinweis auf die Grenzen der Empfindlichkeit mikrochemischer Reaktionen überhaupt. Die Praxis zeigt, daß hierüber wenig Zuverlässiges bekannt ist und infolgedessen die Vorstellungen über die Leistungsfähigkeit vielfach irrig sind. Außerdem behandelt der allgemeine Teil in ausführlicher Weise neben dem Nachweis der einzelnen Elemente und der Bestimmung der wichtigsten Konstanten die mineraloptischen Methoden, die Untersuchung im polarisierten Licht, die Bestimmung des Brechungsvermögens und die Technik der Mikromethoden zur Untersuchung von Drogen und verwandten Rohstoffen. Im speziellen Teil werden alle wichtigen Arzneimittel, nach chemischen Grundsätzen geordnet, besprochen. Ein großer Teil dieser Substanzen beansprucht das Interesse viel weiterer Fachkreise, als nach dem Titel des Buches zu schließen ist. Abgesehen von Alkaloiden und synthetischen Arzneimitteln finden sich hier die Kohlenwasserstoffe und ihre Halogenderivate, Alkohole, Aldehyde, Ketone, organische Säuren und Ester, Phenole, Amine usw. Durch diese große Vielgestaltigkeit wird sich das Buch in der Praxis nicht nur für den Spezialfachmann im engeren Sinne, sondern auch für jeden, der am Nachweis geringer Mengen von chemischen Stoffen überhaupt interessiert ist, nützlich erweisen. Vor allem kommen hier in Betracht die verschiedenartigen Zweige der angewandten Wissenschaft, abgesehen von den chemischen Fächern auch sonstige naturwissenschaftliche und medizinische Disziplinen. Viele Fragen, die mit angewandter Botanik und Warenkunde zusammenhängen, lassen sich nur mit Hilfe der hier niedergelegten Untersuchungsmethoden beantworten. Die Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit des Buches gewinnt neben der Vielseitigkeit seines Inhaltes noch vor allem dadurch, daß sein Verfasser überall aus eigener Erfahrung schöpfen kann und in zweifelhaften Fällen durch kritische Erläuterungen die Beurteilung erleichtert.

Flury, Würzburg. [BB. 283.]

Chemie des Brauwesens. Von Dr. Heinrich L ü e r s, Prof. an der Technischen Hochschule und Direktor der Wissenschaftlichen Station für Brauerei in München. Verlagsbuchhandlung Paul Parey, Verlag für Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwesen, Berlin 1929. Preis geb. RM. 24,—.

Das vorliegende Buch füllt eine Lücke aus, die auf dem Gebiete des Brauwesens schon seit mindestens 20 Jahren bestand. Es fehlte an einer modernen Chemie des Brauwesens, und wir müssen dem Verfasser dankbar sein, daß er die große Arbeit auf sich genommen hat und in einer sehr klaren, übersichtlichen Form das Wesentlichste aller Fortschritte auf dem Gebiet des Brauwesens zusammengestellt hat. Es ist wohl auch kaum ein anderer berufener wie L ü e r s, dieses Buch zu schreiben, und er hat seine Aufgabe in glänzender Weise gelöst. Er behandelt zunächst in einem allgemeinen Teil die Kohlehydrate, die Proteine, die Fette und verwandte, die Enzyme und die Vitamine, in einem speziellen Teil die Chemie des Brauwesens und zwar zunächst die Rohstoffe Gerste, Weizen, Mais, Reis, Hopfen, Wasser und dann geht er auf die chemischen Vorgänge bei der Malzbereitung ein. Das folgende Kapitel enthält die Chemie des Maischprozesses, die Chemie der Gärung und endlich des fertigen Bieres. Es ist keine leichte Arbeit gewesen, bei dem heterogenen Material des Schrifttums über das Brauwesen Ordnung zu schaffen und in kurzer prägnanter Form eine Übersicht zu geben, die um so wertvoller ist, als sie viele noch unveröffentlichte Arbeiten von L ü e r s enthält. Das Buch bedeutet jedenfalls für das ganze Brauwesen einen großen Gewinn, und seine Anschaffung kann einem jeden wissenschaftlich gebildeten Brauer empfohlen werden. Es bietet aber auch jedem Chemiker sehr viel Wissenswertes und Interessantes.

A. Heiduschka. [BB. 55.]

Lehrbuch der Toxikologie. Von F. F l u r y und H. Z a n g g e r. 500 Seiten, 9 Abb. Verlag J. Springer, Berlin 1928. RM. 29,—; geb. RM. 32,—.

Aus dem Vorwort: „Wenn dieses Buch auch in erster Linie für Mediziner geschrieben ist, so muß doch betont werden, daß auch anderen Kreisen ein hohes Interesse an den Schädigungen durch Gifte zukommt.“ . . . „Vergiftungen greifen in mannigfaltiger Weise ein in die Rechtspflege — sowohl Strafrecht wie Zivilrecht, Polizeirecht —, in das staatliche und private Versicherungswesen — Unfälle, Haftpflicht, Versicherungsmedizin, gerichtliche Medizin —, in die Wohlfahrtspflege — Arbeiterfürsorge, Gewerbepolizei, Gewerbehygiene, soziale Medizin —, in die Medizinalgesetzgebung, in den Verkehr mit Nahrungs- und Genußmitteln. Dazu kommt die nach Zahl und Menge täglich zunehmende Verwendung chemischer Präparate — Rohstoffe, Zwischen- und Hauptprodukte, technische Hilfsmittel verschiedenster Art — in allen Zweigen der Industrie, Technik und des Kleingewerbes, die sich auch im Handel und Transportgewerbe auswirken muß.“ . . . Besonderer Nachdruck ist immer wieder auf die Schwierigkeiten bei der Erkennung der Gifte und ihrer Wirkungen, auf die Gefahren verhängnisvoller Irrtümer, aber auch auf zahlreiche noch ungelöste Fragen gelegt worden.“

Die beiden Herausgeber haben in Verbindung mit M. C l o ë t t a, E. St. F a u s t und E. H ü b e n e r ihr vorgezeichnetes Programm in glücklicher Weise gelöst, soweit dies auf 500 Seiten geschehen konnte. Die allgemeinen Erörterungen über Giftwirkungen, Ätiologie und Statistik, Diagnose und Nachweis, Therapie, gesetzliche Vorschriften sind von beiden Herausgebern bearbeitet und nehmen, ihrer grundlegenden Bedeutung entsprechend, den notwendigen breiten Raum ein. Im speziellen Teil sind die großen Kapitel der anorganischen und organischen Gifte sowie der giftigen Dämpfe usw. von der sachkundigen Feder Z a n g g e r s geschrieben — knapp, aber aus reicher praktischer Erfahrung geschöpft. Die Abschnitte Vergiftung durch Alkaloide und Pflanzenstoffe sowie durch Schlafmittel stammen von C l o ë t t a, Vergiftung durch ätherische Öle, Harze usw. von F l u r y, Vergiftung durch tierische Gifte von F a u s t (†), bakterielle Nahrungsmittelvergiftungen von H ü b e n e r. Literaturnachweisungen sind den einzelnen Abschnitten beigegeben.

Die anerkannte Sachkunde der Herausgeber und Mitarbeiter bürgt für die Güte der Beiträge. Das Buch wird zweifellos seinen Zweck erfüllen; es kann zur allgemeinen und raschen Orientierung über alle einschlägigen Probleme warm empfohlen werden.

Koelsch. [BB. 331.]

Die Grundlagen des Fettlickerns. Von Wilhelm S c h i n d l e r. 230 Seiten gr. 8°. Sächsische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1928. RM. 15,—.

Eine übersichtliche Zusammenfassung unserer Kenntnisse über Wesen und Wirkungsweise von Emulsionen vom gerbereichemischen Standpunkt fehlte bisher vollständig. Das vorliegende, im Rahmen der von Prof. Dr. Johannes P a e ß l e r herausgegebenen gerbereichemischen Einzelschriften erscheinende Werk hilft diesem Mangel ab und wird deshalb in den interessierten Kreisen allerseits dankbar begrüßt werden. Das Gebiet der Emulsionen und Emulsionswirkung gehört zu den interessantesten, aber auch ungeklärtesten nicht nur der Kolloidchemie überhaupt, sondern auch der Gerbereichemie. Die Fettung des Leders mit Emulsionen, das Fettlickern, hat als Hilfsoperation der Lederfabrikation vor allem mit der riesigen Entwicklung der Chromgerbung immer mehr an Bedeutung gewonnen. Der Gerbereichemiker wird sich also mit den wissenschaftlichen Grundlagen des Zustandekommens einer Emulsion und ihrer Eigenschaften mehr als bisher vertraut machen müssen, will er den Forderungen der Zeit gerecht werden. Das vorliegende Werk will dazu verhelfen. Der in jüngerer Zeit selbst mit gerbereichemischen Experimentalarbeiten auf dem Fettlickergebiet hervorgetretene Verfasser behandelt in einem ersten Abschnitt die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Fettlicker. In diesem Zusammenhang werden die kolloidchemischen und elektrochemischen Grundlagen der Emulsion ausführlich besprochen. Emulgatoren und ihre Wirkungsweise, Tropfengröße, elektrische Ladung, Grenzflächenspannung und ihre Beeinflussung

durch die verschiedenen Faktoren, Viscosität kolloider Systeme und vieles andere mehr findet seine prägnante und leicht verständliche Darstellung. Ein zweiter Abschnitt ist den chemischen Rohstoffen gewidmet, aus denen die Licker hergestellt werden: Seifen, oxydierte Öle, die für die Lederindustrie besonders wichtigen sulfurierten Öle, Lederöle, Eigelb, Wollfett, Netz- und Emulgierungsmittel. Im dritten Abschnitt werden die bei der Aufnahme des Fetts aus dem Licker durch das entsprechend vorbehandelte Leder sich abspielenden Vorgänge, die Reaktionen des aufgenommenen Fetts mit den Bestandteilen der Haut sowie die Verteilung des Fetts im Leder behandelt. Der vierte Abschnitt gilt der Behandlung der Veränderungen des Fetts während des Lagerns des Leders. Die beiden letzten Abschnitte mußten naturgemäß kürzer ausfallen, da diesbezügliches experimentelles Material nur spärlich vorliegt.

Das Werk vermittelt dem Gerbereichemiker einen vorzüglichen Überblick über alles auf dem Fettlickergebiet Wissenswerte. Die Literatur des In- und Auslandes ist weitest gehend berücksichtigt. Dies macht das Buch auch als Nachschlagewerk wertvoll. Ausgestaltung und Druck lassen nichts zu wünschen übrig. *F. Stather.* [BB. 388.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Gebührenausschuß für chemische Arbeiten.

In den Gebührenausschuß ist auf Vorschlag der beeidigten Handelschemiker zu Hamburg

Herr Dr. C. Ahrens

zum Mitglied des Gebührenausschusses gewählt worden.

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Frankfurt a. M. Sitzung am 29. November 1928 im Hörsaal des Verwaltungsgebäudes der I. G. Farbenindustrie A.-G., Höchst. Vortrag Prof. Dr. H. G. Grimm, Würzburg-Oppau: „*Atomforschung und chemische Systematik.*" (Einige Aufgaben der Experimentalchemie.)

Die übliche Systematik der chemischen Verbindungen gründet sich sowohl bei den „anorganischen" wie „organischen" Verbindungen auf die „Ähnlichkeit" der chemischen Eigenschaften. Durch die Ergebnisse der Atomforschung wird es nun notwendig, neben die übliche Systematik eine solche zu stellen bei der die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften in den Vordergrund tritt, eine Systematik, bei der viel mehr als bisher berücksichtigt werden:

1. die Unterschiede der Bindungsart bei den fünf verschiedenen Stoffklassen; 2. die Atomeigenschaften [a) Ladung bzw. Wertigkeit, b) Größe, c) Bau bzw. Zahl der Außenelektronen] sämtlicher Verbindungspartner; 3. in untergeordneter Weise eine verallgemeinerte stöchiometrische Formel, d. h. der chemische Bautypus.

I. Systematik anorganischer Verbindungen.

Mit H. Wolff wird auf dieser Grundlage eine Systematik der anorganischen Verbindungen vom Typus M_aX_b abgeleitet (vgl. Sommerfeld, Festschrift S. 173; Hirzel, Leipzig 1928), die in Form sechsdimensionaler Tabellen dargestellt wird. Die Systematik wird benutzt, um das Phänomen der Eigenschaftssprünge in vielen Reihen chemischer Verbindungen systematisch zu verfolgen. Auf Grund des — allerdings noch spärlichen — Tatsachenmaterials läßt sich der Satz aufstellen: „Mit zunehmender deformierender Wirkung der Kationen (d. h. mit abnehmendem Radius, zunehmender Ladung und beim Übergang von Ionen mit 8 zu solchen mit 18 A. El.) sowie mit zunehmender Deformierbarkeit der Anionen (d. h. zunehmender Ladung und Größe) wächst die Neigung, von der polaren zur tetraedrischen bzw. nichtpolaren Bindungsart überzugehen."

II. Einige Aufgaben für die anorganische Chemie.

Als Aufgabe ergibt sich zunächst die, für möglichst viele nach der Systematik ausgewählte Stoffreihen die annähernd vorauszusagende Lage des Eigenschaftssprunges für verschiedene physikalische Eigenschaften festzustellen und obigen Satz zu prüfen. Weitere Aufgaben wären, festzustellen, ob es noch andere als die bisher bekannten fünf Bindungsarten gibt, ob es Vertreter für alle denkbaren Kombinationen von je zwei Bindungsarten gibt (es ist dies sehr fraglich; bekannt sind etwa drei von zwölf), ob Verbindungen mit anormaler Wertigkeit wie $AlCl_2$, ZnCl, die nicht bekannten Monohalogenide von Ca, Sr, Ba darstellbar sind, deren Existenz nach theoretischen Rechnungen von K. F. Herzfeld und dem Vortragenden durchaus möglich erscheint.

Die bisherigen namentlich auch experimentellen Ergebnisse der Atomchemie werden nur kurz gestreift. So wurden die Probleme der Morphotropie und Polymorphie wesentlich von V. M. Goldschmidt, die des Zusammenhanges der Molekularrefraktion mit der Deformation der Elektronenhüllen von Fajans gefördert. So wurden weiter theoretisch und z. T. experimentell die Probleme der Isomorphie, der Valenz als Energiefrage, der Einteilung der Verbindungen nach der Bindungsart behandelt. Neuerdings gelang es mit Schwamberger, bei einer Reaktion auch die katalytische Wirkung der Salze mit den Atomeigenschaften zu verknüpfen.

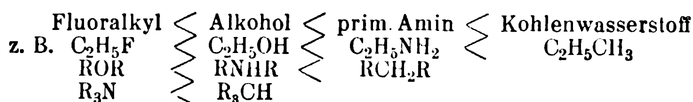
III. Systematik „organischer" Verbindungen.

Bei der Systematik organischer Verbindungen oder genauer der nichtpolar gebauten Nichtmetallmoleküle wird von dem „Hydridverschiebungssatz" ausgegangen.

	IV	V	VI	VII	0
0	C	N	O	F	Ne
1		CH	NH	OH	FH
2			CH_2	NH_2	OH_2
3				CH_3	NH_3
4					CH_4

Unter Beschränkung auf die 4 Atome und 6 Pseudoatome der 2. Periode, die noch freie Valenzen haben, nämlich C, N, O, F und CH, NH, OH, CH_2, NH_2, CH_3 erhält man 10 „Elemente" im Sinne der Kombinatorik, die sich zu „zweiatomigen" Molekülen AB wie CH_3F bzw. Radikalen wie CH_3O — kombinieren lassen. Da AB = BA erhält man 55 Kombinationen AB, darunter 20 abgesättigte Moleküle. Kombiniert man die restlichen 35 Radikale AB wieder mit den 10 „Elementen" des Verschiebungssatzes, so erhält man die Moleküle bzw. Radikale vom Typ ABC, deren es 279 gibt, darunter 68 gesättigte Moleküle. Die Moleküle AB werden in vierdimensionalen Tabellen mit den vier Variabeln: Valenzzahl von A und B, H-Zahl von A und B angeordnet. Bei den dreiatomigen Molekeln ABC braucht man entsprechend sechsdimensionale Tabellen. In diesen Tabellen kann man nun in jeder Richtung bestimmte, zum Teil sichere, zum Teil sehr wahrscheinlich richtige Angaben über den Gang der Molekülgrößen und damit derjenigen physikalischen Eigenschaften machen, die von der Molekülgröße abhängen, und bei denen etwaige Dipolmomente der Moleküle nicht störend mitwirken.

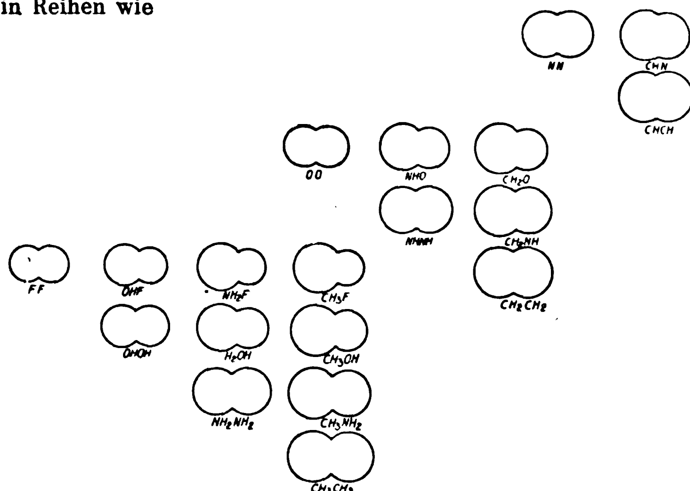
Der Wert der Systematik liegt vornehmlich in der Einsicht, daß alle Nichtmetallmoleküle, vom gleichen Typus, z. B. ABC, ein zusammenhängendes System bilden, in dem jeder Molekel ein ganz bestimmter Platz zukommt, der durch Bau und Größe der Molekel festgelegt ist. Zahlreiche der möglichen Molekeln sind nicht bekannt; für alle Molekeln, bekannte wie unbekannte, lassen sich aus den Daten weniger Moleküle Schlüsse auf die physikalischen Eigenschaften, namentlich auch der Spaltungsarbeiten der anderen Moleküle ziehen. Chemisch ganz verschiedene Stoffklassen erscheinen in bezug auf die physikalischen Eigenschaften als nahe Verwandte, z. B. in den Reihen



Der Einfluß der Dipolmomente auf die physikalischen Eigenschaften in derartigen Verbindungsreihen läßt sich auf Grund des vorhandenen Tatsachenmaterials annähernd abschätzen.

IV. Aufgaben.

Als Aufgabe für die Experimentalchemie ergibt sich zunächst die allerdings sehr schwierige, wenigstens nach einigen der unbekannten aus nur wenigen Atomen bzw. Pseudoatomen aufgebauten Verbindungen zu suchen, und ferner die, bei zahlreichen der bekannten Verbindungen die physikalischen Eigenschaften zu messen, deren Werte sich annähernd vorhersagen lassen. Von besonderem Interesse wäre die Feststellung, ob in Reihen wie



die Spaltarbeiten den durch die Pfeile vorgezeichneten Gang haben, und ferner, wo in diesen Reihen das Maximum der Dipolmomente liegt. Weitere Aufgaben lägen darin, zu prüfen, ob die Spektren von CH_4 und Ar, von $CH \equiv CH$, $CH_2 = CH_2$ und $CH_3 - CH_3$ ähnliche Züge aufweisen.

Experimentell geprüft wurden bisher namentlich die Voraussagen, die sich über das Auftreten von Mischkristallen bei organischen Verbindungen machen ließen. Mit M. Günther und H. Titus wurde so gefunden, daß in 19 von 44 Fällen die isomorphe Vertretung von OH, NH_2, CH_3, Cl, die bisher nur zufällig in Einzelfällen bekannt war, tatsächlich statthat; mit H. Stauffer wurde die vorausgesagte Vertretbarkeit des HSO_4^-- und des MnO_4^--Ions nachgewiesen, mit M. Rosenblatt die von H_3O^+ und K^+ sehr wahrscheinlich gemacht. Als Aufgabe bleibt, weitere der vielen vorauszusagenden Fälle von Isomorphie zu prüfen, z. B. die Vertretbarkeit des Bicarbonat-, Carbamat- und Acetations oder von PH_4^+ und Cs^+ oder von CH_3^- mit Cl^- bzw. NH_2^- und OH^-.

Mit H. Ruf wurde neuerdings gezeigt, daß ein klarer Zusammenhang zwischen der Molekülgröße des Lösungsmittels und dessen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante einer bestimmten Reaktion besteht. Die Beschäftigung mit den Größen- und Symmetrieverhältnissen der Moleküle führte außerdem mit W. Raudenbusch und H. Wolff zur Ausarbeitung eines Trennungsverfahrens für solche Flüssigkeitsgemische, die durch Destillation nicht zu trennen sind, z. B. C_2H_5OH und CCl_4.

Nachsitzung im Kasino der Farbwerke.

Bezirksverein Dresden. Sitzung am 22. Februar 1929 gemeinsam mit der Dresdner Chemischen Gesellschaft. Prof. Dr. Lottermoser: *„Über die Bestimmung des Erstarrungspunktes und der Gallertfestigkeit der Gelatine."*

In der Fachliteratur finden sich noch manche Unklarheiten über den Erstarrungsvorgang der Gelatine. Die einen nehmen einen stetigen Sol-Gel-Übergang an, während die anderen bei der Erstarrung einen Temperaturhaltepunkt gefunden haben. Bei den Versuchen, über die hier berichtet wurde, konnte durch Aufnahme von Temperatur-Zeitkurven das Auftreten von Wärmetönungen beim Erstarren von Gelatine nachgewiesen werden. Diese Wärmetönungen ließen sich besonders deutlich veranschaulichen, indem man die Temperaturdifferenz einer Gelatinelösung gegen eine entsprechende Wassermenge bestimmte und über der jeweiligen Wassertemperatur auftrug. Die Abkühlung der Gelatine erfolgte äußerst langsam. Man hat nun zu unterscheiden zwischen mäßig konzentrierten und hoch konzentrierten Gelatinelösungen. Während bei mäßig konzentrierten Lösungen (10, 20, 30%) deutlich Temperaturunstetigkeiten festzustellen waren, zeigten sich diese bei 60%igen Lösungen nicht mehr. — Ebenso wie bei Gelatinelösungen mäßiger Konzentration konnte auch beim Abkühlen von Kaliumpalmitatlösungen ein deutliches Erstarrungsintervall beobachtet werden.

Im zweiten Teil seines Vortrages berichtete Vortr. über eine Apparatur zur Messung der Gallertfestigkeit von Gelatine. Diese wurde aus der Einsinktiefe eines Kegels bestimmt. 80°- und 90°-Kegel wurden mit gutem Erfolg verwendet. Es bestand Gewichtsproportionalität für Kegelgewichte von 100 bis 1100 g. Da sich ein Einfluß der Schichtdicke bemerkbar machte, wurden die Bestimmungen an Blöcken gleicher Schichtdicke vorgenommen und die kleinen Schwankungen in der Dicke dieser Blöcke noch durch eine experimentell bestimmte Schichtdickenkorrektur ausgeglichen. —

Der Vortrag regte eine lebhafte Diskussion an.

Hauptversammlung am 27. Februar 1929. Prof. Dr. Beythien: *„Neuere Ergebnisse der Nahrungsmittelchemie."*

Vortr. führte folgendes aus: Dieser verhältnismäßig junge Zweig der angewandten Chemie hat die Aufgabe, die Zusammensetzung der Lebensmittel und ihre Veränderungen zu erforschen, um dadurch eine Grundlage der Ernährungslehre und der Lebensmittelkontrolle zu schaffen. Zur Erreichung dieses Zieles ist, vielfach rein empirisch, eine unendliche Fülle von analytischem Material zusammengebracht und manche Frage gelöst worden. Die neue Entwicklung der physikalischen, insbesondere der Elektrochemie, die Ionentheorie, der Begriff der Wasserstoffionenkonzentrationen usw. haben aber neue Wege zu wissenschaftlicher Forschung gezeigt und die früher für aussichtslos gehaltene Lösung mancher Aufgaben ermöglicht. Für die Eiweißchemie ist die Bestimmung der Aminosäuren mit Hilfe der Formoltitration nach Sörensen-Grünhut oder mit der Stufentitration nach Tillmans von größter Bedeutung. Das moderne Verfahren von Tillmans gestattet den Nachweis beginnender Fleischfäulnis, die biologische Methode Uhlenhuts die Erkennung artfremden Eiweißes (Pferdefleisch). Casein und koaguliertes Albumin (Käse und Molkeneiweiß) lassen sich nach Beythien und Pannwitz durch die Kalklöslichkeit unterscheiden. Die Milchuntersuchung ist durch die Einführung der Kryoskopie und den Nachweis von Neutralisationsmitteln durch die Tillmanssche Stufentitration von 8,3 auf 3,2 gefördert worden. In der Fettanalyse ermöglichen die Methoden von Großfeld (Buttersäure- und Caprylsäurezahl) die Bestimmung kleiner Mengen von Butter und Cocosfett. An der Isoölsäureprobe können gehärtete Fette erkannt werden. Zur Unterscheidung von Roggen- und Weizenmehl dient die überraschende Entdeckung eines neuen Kohlehydrates (Trifructosan) im Roggen durch Tillmans. Weitere wertvolle Ergebnisse moderner Forschungsmethoden sind u. a.: Die Bestimmung der Äpfelsäure durch Polarisation ihrer komplexen Uran- und Molybdänsalze nach Auerbach, die Unterscheidung gewisser Natur- und Kunstprodukte (Citronensaft, Honig, Essig) mit Hilfe der Formoltitration oder einige Reduktionsindikatoren nach Tillmans, Zuckerbestimmungen nach dem Kalkverfahren von Behre oder der Jodtitration nach Auerbach, Bestimmung des Nicotins nach Phyl und des Isopropylalkohols nach Noetzel.

HAUPTVERSAMMLUNG BRESLAU

Fachgruppe für Wasserchemie.

Deutsche Einheitsverfahren für Wasseruntersuchung.

Während der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker im Mai d. J. in Breslau sollen in einer Ausschußsitzung, zu der jeder Interessent Zutritt hat, die bis dahin bearbeiteten Untersuchungsvorschläge und die weiterhin zu unternehmenden Schritte beraten werden. Abänderungsanträge für die „Vorschläge für deutsche Einheitsverfahren für Wasseruntersuchung, A. Trinkwasser" wolle man möglichst bald an den Referenten, Herrn Stadtamtsrat Olszewski, Dresden-N., Wilhelminenstr. 9, senden. Der genaue Zeitpunkt der Sitzung wird noch bekanntgegeben.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ 38.—	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ 28.—	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ 36.—	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ 66.—	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ 84.—	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.

Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 15 | 13. APRIL 1929 * SEITE 369—396 | 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 369—396 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 13. April 1929, Nr. 15

Prof. Dr. Oskar Loew.

Zu seinem 85. Geburtstage am 2. April 1929.

In voller körperlicher Rüstigkeit und geistiger Frische feierte *Oskar Loew* am 2. April seinen 85. Geburtstag. *Oskar Loew* ist einer der wenigen noch lebenden Vertreter derjenigen chemischen Generation, die aus der Schule des Altmeisters Justus von Liebig hervorgegangen sind. Das Hauptarbeitsgebiet von *Oskar Loew* war die chemische Pflanzenphysiologie, in welcher seine Lieblingsfächer Chemie und Botanik sich vereinigen. In die breitere Öffentlichkeit ist sein Name aber wohl hauptsächlich als der Name des Gründers der Kalktherapie gedrungen, und zwar hauptsächlich in Verbindung mit dem von ihm hergestellten Präparat Kalzan. Es ist nicht möglich, dem umfangreichen wissenschaftlichen Lebenswerk von *Loew* an dieser Stelle auch nur einigermaßen gerecht zu werden, nur in kurzen Strichen sei daher versucht, ein Bild von seiner Tätigkeit zu geben.

Bereits die Doktorarbeit von *Oskar Loew* befaßte sich mit einem Thema aus der Pflanzenphysiologie, nämlich mit dem Eiweißproblem. Nach der Anschauung von *Loew* entsteht das Eiweiß in der Pflanze durch Kondensation von Formaldehyd und Ammoniak. *Loew* griff die Frage bei der Bildung des Formaldehyds an, und es gelang ihm die künstliche Herstellung des Formaldehyds aus Methylalkohol. Diese stellt den noch heute gebräuchlichen Weg der Formaldehydgewinnung dar, der es erst ermöglichte, den Formaldehyd fabrikmäßig in großem Maßstabe zu erzeugen. *Loew* war es auch, der als erster die antiseptische Wirkung des Formaldehyds erkannte, die später in der Medizin, bei der Getreidebeizung und in den verschiedensten anderen Gebieten zu so großer Bedeutung gelangen sollte. Es ist bezeichnend für die auf rein wissenschaftliche Forschung gerichtete Denkart des Gelehrten, daß er sich diese Erfindungen nicht patentamtlich schützen ließ, so daß ihm der klingende Lohn für seine großartige Entdeckung versagt blieb.

Durch Kondensation des Formaldehyds mit Kalk gelang es *Loew* weiter als erstem, synthetisch einen zuckerartigen Stoff zu erhalten. Er kondensierte eine 3%ige Formaldehydlösung mit Kalkmilch und gelangte nach Abscheidung des als Nebenprodukt auftretenden ameisensauren Kalkes zu einer Zuckerart, der Formose, von rein süßem Geschmack. Wenn auch Emil Fischer zu gleicher Zeit Erfolge auf dem Gebiete der Zuckersynthese hatte und nachweisen konnte, daß in dem von *Loew* dargestellten Präparat noch zwei weitere Zuckerarten in geringer Menge vorhanden waren, so kann das dem Verdienste der unabhängig geführten Untersuchungen von *Loew* keinen Abbruch tun.

In diesen beiden bahnbrechenden Entdeckungen erschöpfte sich aber die Schaffenskraft von *Loew* keineswegs. Überaus zahlreich sind seine Arbeiten auf dem Gebiete der Bakteriologie und Enzymologie, und die von *Oskar Loew* aufgeworfenen Probleme und von ihm vorgeschlagenen Arbeitsmethoden bildeten den Grundstock zu zahlreichen Errungenschaften der neuesten Zeit. So fand er das Wasserstoffsuperoxyd spaltende Enzym Katalase, das später bei der Milchkontrolle praktisch angewandt wurde. Bereits Jahrzehnte, ehe die Arbeit von E. Buchner über die Zymasegärung die experimentelle Bestätigung dafür brachte, daß die gärungserzeugende Fähigkeit der Hefe nicht an die lebende Zelle, sondern an ein Enzym gebunden ist, war *O. Loew* schon zu dieser Überzeugung gelangt. Das heute soviel erörterte Problem der Bakteriophagen hat seinen Vorläufer in der von *Loew* mit Emmerich gemeinsam entdeckten Pyocyanase. Dieses Präparat ist ein Enzym, welches imstande ist, Bakterien aufzulösen, es hat sich bei der Heilung von Diphtherie sehr gut bewährt, ist aber nicht so bekannt geworden, wie es seine Wichtigkeit verdient hätte.

Auf dem Gebiete der Agrikulturchemie wurde der Name von *Oskar Loew* besonders durch die von ihm aufgestellte Lehre vom Kalkfaktor bekannt. Diese Lehre besagt, daß es für die Pflanzenentwicklung ein bestimmtes optimales Verhältnis zwischen Kalk und Magnesia gibt. Die Lehre vom Kalkfaktor wurde lange Zeit von der Wissenschaft stark umstritten, und obgleich *Loew* sich gerade für diese Lehre besonders intensiv einsetzte, neigte bis noch vor kurzem die Wagschale zugunsten einer Ablehnung dieser Theorie. Erst in letzter Zeit hat sich dies scheinbar geändert, und die Agrikulturchemie vertritt jetzt die Ansicht, daß die beobachteten Widersprüche zu dieser Lehre keineswegs zu ihrer Ablehnung berechtigten, sondern daß sie im Gegenteil zu einem weiteren Ausbau derselben zu dem System eines vollständigen Ionenantagonismus führen. So hat Ehrenberg dem Kalk-Magnesia-Gesetz ein Kalk-Kali-Gesetz an die Seite gestellt, Hoffer hat einen Kali-Eisen-Antagonismus beobachtet, und Nolte hat die allgemeine Theorie ausgesprochen, daß es für die gedeihliche Entwicklung der Pflanzen eine Vorbedingung ist, daß zwischen sämtlichen Pflanzennährstoffen ein harmonisches Verhältnis herrschen müsse. Daß insbesondere das Verhältnis von Kalk zu Magnesia dabei eine besondere Bedeutung hat, wurde neuerdings durch Beobachtungen von Gehring wieder erhärtet, welcher feststellen konnte, daß die Düngewirkung der Magnesia im Zusammenhang mit dem Kalkzustand der Böden steht. Die ganze Kalkfrage ist ja außerordentlich kompliziert, weil der Kalk einerseits chemisch als Pflanzennährstoff wirkt, andererseits zur Absättigung der Bodensäure benötigt wird, und weil in wieder anderen Fällen die kolloidchemische Wirkung des Kalkes als eines Mittels zur Aufrechterhaltung einer guten Krümelstruktur des Bodens in den Vordergrund tritt. Diese Vielseitigkeit der Wirkung des Kalkes war übrigens bereits *Loew* bekannt, der in Japan den sauren Charakter gewisser Mineralböden beobachtet hatte. Er ist der eigentliche Entdecker der Bedeutung der Bodenreaktion, hat aber die Bearbeitung dieser Frage seinem Schüler Daikuhara weitergegeben, an dessen Namen sich die Aufrollung der Bodenreaktionsfragen knüpft. So sehen wir auch auf dem Gebiete der engeren Agrikulturchemie wieder, wie die Tätigkeit von *Loew* sich

fruchtbringend für den wissenschaftlichen Fortschritt erwiesen hat.

Ein weiteres Gebiet, auf welchem ausgedehnte Arbeiten von *Loew* vorliegen, ist das Studium der Wirkungen der verschiedenen Gifte. Sein 1893 erschienenes Werk „Ein natürliches System der Giftwirkungen" ist noch heute von grundlegender Bedeutung. An diese Untersuchungen schlossen sich seine Versuche über den stimulierenden Einfluß von kleinen Giftmengen und anderen Stoffen, wie Mangan, Fluornatrium, Jodkalium usw., auf das Wachstum der Pflanzen. Auch dies sind Fragen, die gerade heute wieder das Interesse der Fachkreise auf das lebhafteste erregen.

Wenn die Arbeiten von *Loew* trotz ihrer bahnbrechenden Bedeutung in Deutschland nicht immer nach Verdienst bekannt sind, so liegt dies zum Teil in dem bescheidenen Wesen dieses echt deutschen Gelehrten begründet, zum Teil aber auch darin, daß er über 22 Jahre seines Lebens im Auslande zubrachte. Von 1868—1871 arbeitete er als Pflanzenphysiologe in New York. 1871 kehrte er nach München zurück. Im Jahre 1872 ging er aufs neue nach Amerika und nahm bis 1876 an einer großen Expedition teil, die ihn nach Texas, Mexiko, Kolorado und Südkalifornien führte. Von 1877 bis 1893 arbeitete er unter Prof. Nägeli am Botanischen Institut München. 1893 erhielt er einen Ruf als ordentlicher Professor an die Universität Tokio. Von 1898—1901 war er als „Expert in Physiology" am U. S. Department of Agriculture in Washington tätig. 1901 folgte er erneut einem Ruf nach Tokio. Als 61jähriger kehrte er 1907 nach Deutschland zurück. Im Jahre 1913 wurde ihm die biochemische Abteilung des Botanischen Instituts der Universität München übertragen. Nachdem ihm die Inflation Hab und Gut zerrissen hatte, nahm er wieder einen ausländischen Forschungsauftrag an und schiffte sich nach Brasilien ein. 1926 kehrte er nach Deutschland zurück. Die chemische Fabrik, die sein Präparat „Kalzan" herstellt, hat ihm 1927 einen Forschungsauftrag erteilt, und seitdem lebt er in Berlin. Der Verein deutscher Chemiker hat *Oskar Loew* 1924 zu seinem Ehrenmitglied ernannt.

Wünschen wir, daß es ihm noch lange vergönnt sein möge, in fruchtbarer Weise an der Förderung der chemischen Wissenschaft weiterzuarbeiten. ***A. Jacob.*** [A.55.]

Zur Kenntnis der Bleiglätte-Glycerinkitte.

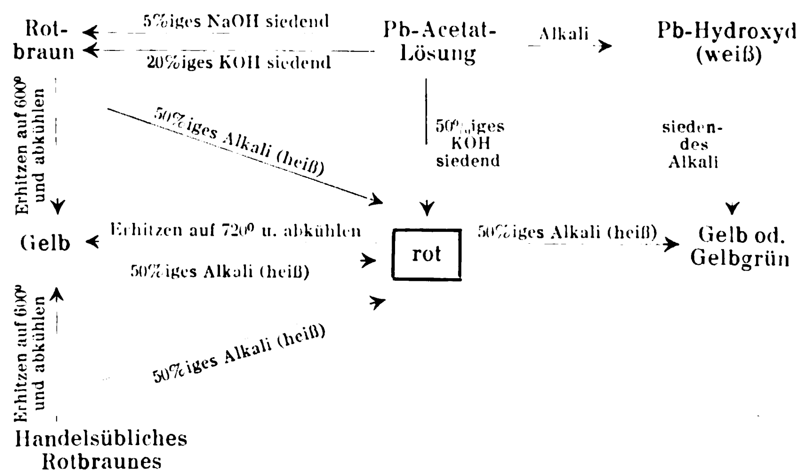
Von Dr. Hans Stäger, Baden (Schweiz).
Chemisches Laboratorium der A.-G. Brown, Boveri & Cie.

(Eingeg. 28. Januar 1929.)

Die Bleiglätte-Glycerinkitte werden heute verschiedentlich verwendet zur Befestigung von Metallteilen an Porzellan. Obschon der Verbindung dieser beiden Konstruktionselemente vor allem in der Elektroindustrie große Aufmerksamkeit geschenkt worden ist, sind dennoch durch die Literatur nur wenige systematische Untersuchungen bekanntgeworden.

Nagel und Crüss[1]) haben sich in einer größeren Arbeit mit dem Problem der Haftfestigkeit von Kitten befaßt und vor allem die Systeme Zinkoxyd-Zinkchlorid und Magnesiumoxyd-Magnesiumchlorid neben einigen Kunstharzmischungen untersucht. Hierbei gaben sie ein Gerät an zur Messung der Abbindezeit und der Festigkeit der verschiedenen Mischungen.

Der Erhärtungsvorgang von Gemischen, bestehend aus schwerlöslichen Metalloxyden in den Lösungen ihrer Salze, wie z. B. Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid, wurde von Feitknecht[2]) eingehend untersucht. Im folgenden sollen einige Mitteilungen gemacht werden über Versuche mit Bleiglätte-Glycerinkitten.



[1]) Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 6, 150 [1927].
[2]) Helv. chim. Acta 9, 1018 [1926]; 10, 140 [1927].

Das Bleioxyd kommt in der Natur in zwei kristallisierten Formen vor, als gelbe Bleiglätte und als roter Massicot. Diese beiden Naturformen lassen sich auch laboratoriumsmäßig herstellen. Die beiden Bleioxyde entstehen durch Einwirkung von Alkali auf die Lösungen von Bleisalzen[3]). So bildet sich z. B. bei der Einwirkung einer siedenden 15%igen Lösung von Bleiacetat auf siedende 5%ige Natronlauge eine rotbraune Modifikation, und wenn an Stelle der 5%igen Lösung eine 50—60%ige Kalilauge verwendet wird, bildet sich das rote Oxyd. Diese Umwandlungen sind aus dem vorstehenden Schema ersichtlich.

Glasstone kommt auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen im Gegensatz zu anderen Autoren, die die beiden Arten von Bleioxyd als polymorphe Formen deuten, wobei die gelbe Form rhombisch und die rote tetragonal kristallisieren soll, zum Schluß, daß die gelbe Bleiglätte lediglich ein Agglomerat des roten Oxydes sei. Die von ihm untersuchte rote Form enthielt Teilchen in der Größe von 3—5 μ, die nach dem Erhitzen auf 700° die gelbe Bleiglätte bildeten, deren Teilchen größer, und zwar 10—20 μ groß sein sollen. Bei geringem Druck zerfallen jedoch diese in Teilchen, die kleiner sind als die ursprünglichen roten (0,7—1,5 μ), die rotbraune Form besteht aus Teilchen von 1—2 μ.

Dieser Anschauung gegenüber stehen die Untersuchungen von Appelby und Reid[4]). Sie halten an den bereits erwähnten zwei polymorphen Formen fest auf Grund von Bestimmungen des spezifischen Gewichtes, das von ihnen für rotes Oxyd zu 9,27 und für gelbes zu 8,7 angegeben wird.

Die endgültige Entscheidung dieser Streitfrage erfolgte durch die röntgenologische Untersuchung von Kohlschütter und Scherrer[5]). Der erstgenannte Forscher hat schon früher gemeinsam mit Roesti[6]) die Herstellung der verschiedenen Bleioxyde

[3]) Glasstone, Journ. chem. Soc. London **119**, 1689 [1921].
[4]) Journ. chem. Soc. London **121**, 2129 [1922].
[5]) Helv. chim. Acta **7**, 337 [1924].
[6]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, **1**, 275 [1923].

studiert. Nach diesen Untersuchungen soll sich gelbes Bleioxyd immer dann bilden, wenn es aus einem molekularen Verteilungsgrad, sei es aus Lösung oder aus Dampf, entsteht. Rotes Bleioxyd dagegen bildet sich auf dem Umwege über das feste Hydrat $3PbO \cdot H_2O$ durch Kristallabbau oder einen anderen topochemischen Vorgang. Die röntgenologische Untersuchung hat nun ergeben, daß es sich bei gelbem und rotem Bleioxyd um wesensverschiedene, polymorphe Formen handelt, deren Umwandlungspunkt bei 587° liegt.

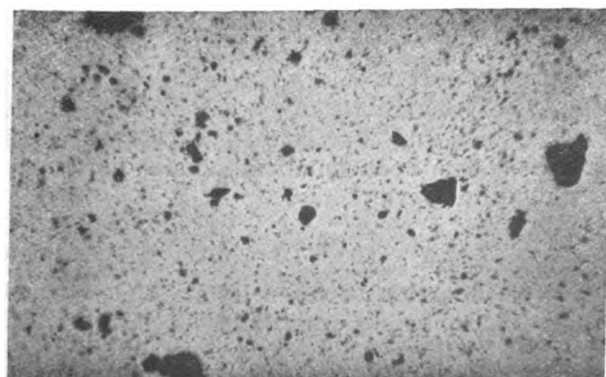
Beschreibung der verwendeten Bleioxyde.

Um die Versuche auf möglichst großer Basis aufzuziehen, wurden von uns die verschiedensten Bleioxyde verwendet. In der folgenden Zusammenstellung sind die bezüglichen Bezeichnungen und Darstellungsarten angegeben:

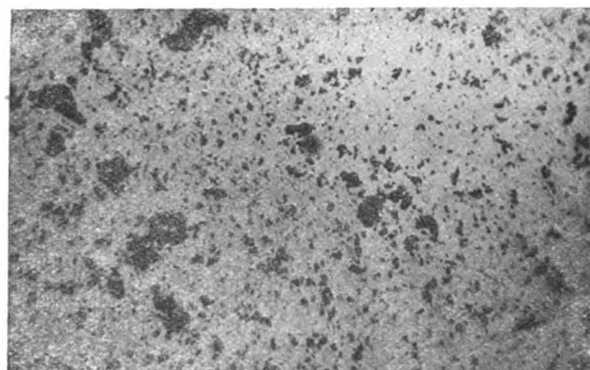
Bezeichnung	Farbe	Darstellungsart
Oxyd Nr. 1	gelbrot	Aus Bleiacetat mit überschüssigem Ammoniak. Glühen des Hydroxydes bei 250°.
„ Nr. 2	gelb	Aus Bleioxalat durch Glühen bei 500°.
„ Nr. 3	rot	Aus Bleioxalat durch Glühen bei 300 bis 330°.
„ Nr. 4	braungelb	Aus Bleiacetat, Ammoniak und Natronlauge. Glühen des Hydroxydes bei 250°.
„ Nr. 5	gelbbraun	Handelsbleiglätte.
„ Nr. 6 und „ Nr. 7	hellgelb	Sog. Tegoglätte der Firma Goldschmidt in Essen. Durch Oxydation von dampfförmigem Blei erhalten.

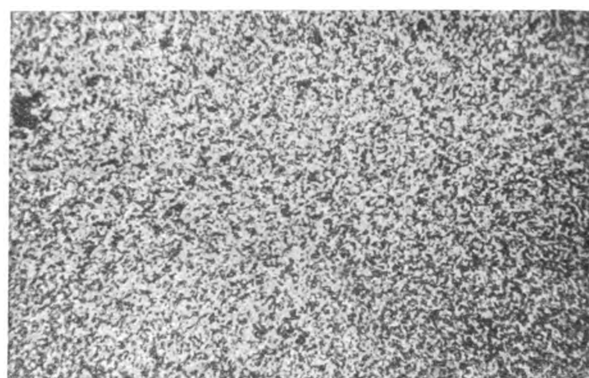
In den eingangs erwähnten Arbeiten von Feitknecht wird nachgewiesen, daß beim Erhärtungsvorgang von Magnesiazementen der Morphologie der verwendeten Oxyde eine wichtige Rolle zukommt. Von dieser Tatsache ausgehend, war es für uns daher die erste Aufgabe, nach Möglichkeiten zu suchen, um die zur Herstellung der verschiedenen Kitte verwendeten Bleioxyde besser zu kennzeichnen, als es in obiger Zusammenstellung durch die Farbe und die Art der Darstellung möglich war.

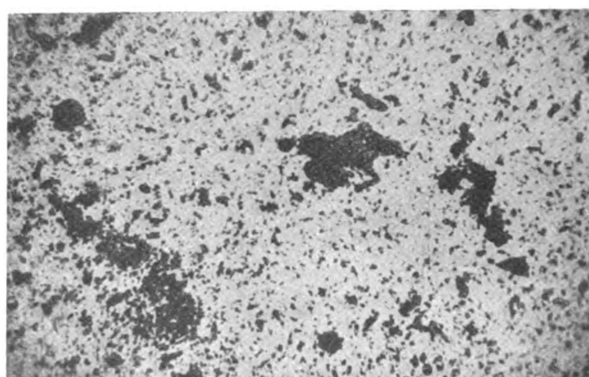
Die mikroskopische Untersuchung der verschiedenen in der vorliegenden Arbeit verwendeten Bleioxyde ist in den Abb. 1 bis 7 festgehalten. Diese Bilder wurden dadurch erhalten, daß je eine beliebig ausgewählte Probe der 7 Oxyde auf einem Deckglas fein verteilt und dann bei 50facher Vergrößerung aufgenommen wurde. An Hand dieser Aufnahmen kann man feststellen, daß die einzelnen Oxyde sehr verschieden große Teilchen enthalten. Das rote Oxyd Nr. 3 zeigt eine verhältnismäßig große Gleichheit, wie es ja auch von Glasstone festgestellt worden ist. Die verschiedenen gelben Produkte hingegen enthalten, mit Ausnahme der beiden Tegoglätten, sehr verschieden geformte Anteile, die von dem ebenerwähnten Forscher als Agglomerate angesprochen worden sind. Es scheint, daß es sich bei den größeren Teilchen um in der Hitze, bei der Umlagerung des Hydroxydes agglomerierte Formen handelt, die die wirkliche Größe der Teilchen nicht erkennen lassen.

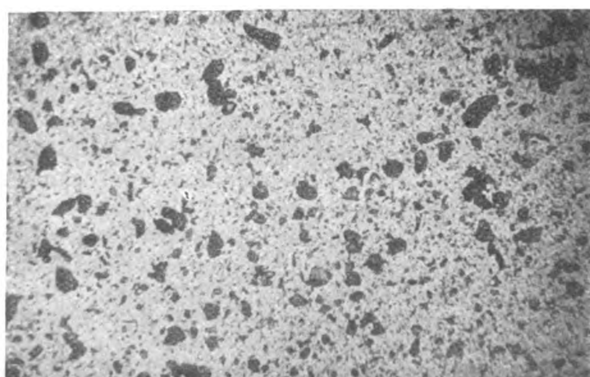

Abb. 1 Oxyd 1 × 50

Der mikroskopische Befund sollte noch durch eine ungefähre Größenbestimmung der einzelnen Bestandteile ergänzt werden, was mit Hilfe der Sedimentation zu erreichen versucht wurde. Die Pulver wurden zu diesem Zwecke so verwendet, wie sie angefallen sind,


Abb. 2 Oxyd 2 × 50


Abb. 3 Oxyd 3 × 50


Abb. 4 Oxyd 4 × 50


Abb. 5 Oxyd 5 × 50

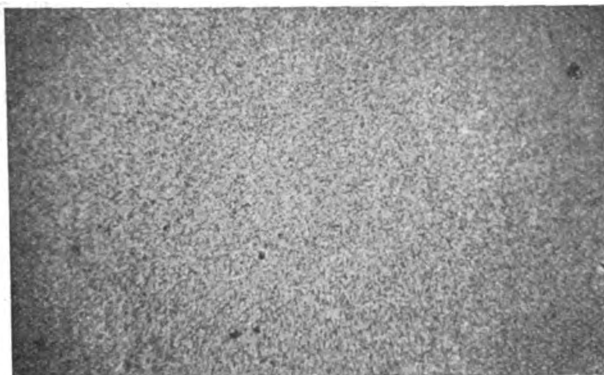


Abb. 6 Oxyd 6 × 50

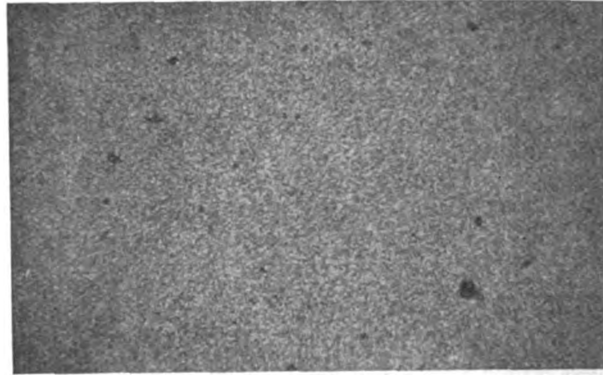
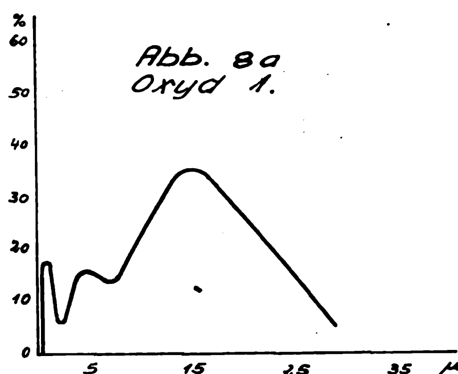
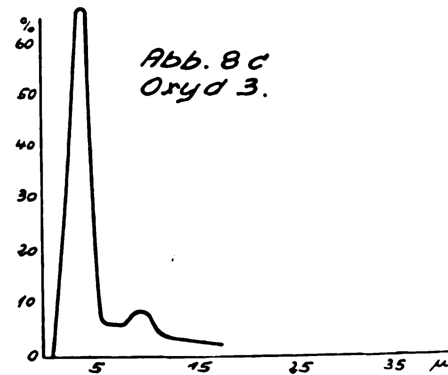
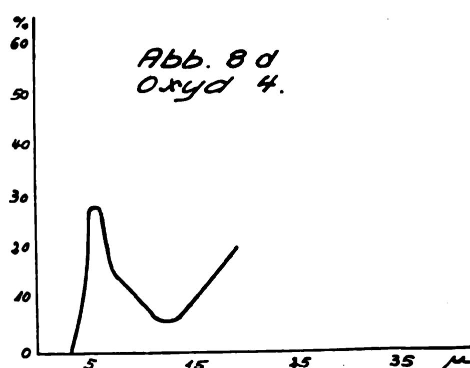


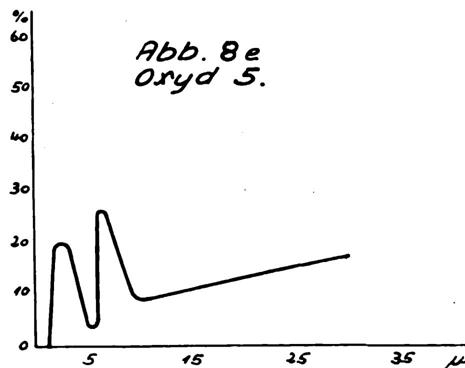
Abb. 7 Oxyd 7 × 50

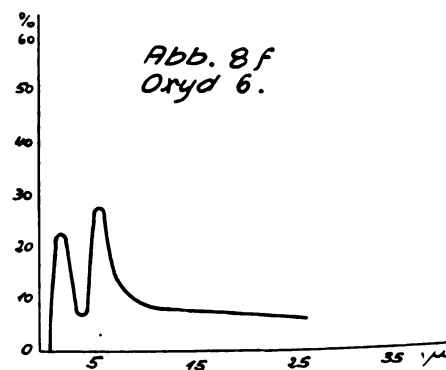


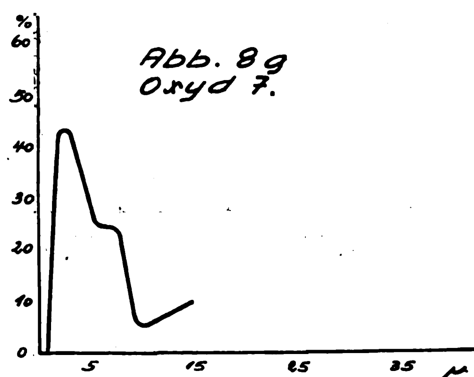












nachdem sie vor der Durchführung der Untersuchung im Vakuum nach Möglichkeit entlüftet wurden. Diese Methode ist in neuerer Zeit verschiedentlich verwendet worden zur Kennzeichnung von Farbpigmenten[7]). Als Dispersionsmittel wurde in unserem Falle immer Wasser verwendet. Die ungefähre Größe der Teilchen wurde nach den üblichen Methoden berechnet[8]). Ich muß hier ausdrücklich betonen, daß wir auf diesem Wege nicht eine genaue Messung der Teilchengrößen durchführen wollten, sondern lediglich nach einer Vergleichsmöglichkeit der einzelnen Oxyde unter sich suchten. Die so erhaltenen Verteilungskurven sind in den Schaubildern Abb. 8a—g zusammengestellt. In Übereinstimmung mit den mehrfach erwähnten Arbeiten von Glasstone ergibt sich, daß das rote Oxyd aus Teilchen zwischen 2 und 6 μ besteht, die verschiedenen gelben Oxyde enthalten zum großen Teil solche bis zu 30 μ. Von allen gelben Oxyden enthalten die beiden Tegoglätten die feinsten Teilchen, was jedoch durch diese Art der Sedimentation nicht so sehr zum Ausdruck kommt, da sich wahrscheinlich während der Sedimentation größere Teile durch Zusammenballung bilden.

Zur Kennzeichnung der Feinheit von Pulvern wird auch vielfach der Quotient, Gewicht durch Volumen, verwendet. Als das „feinere", feinteiligere Pulver wird dasjenige bezeichnet, das in diesem Falle einen kleineren Wert aufweist. Für unsere Oxyde wurde dieser Quotient aus dem Sedimentationsvolumen berechnet und ergab folgende Werte:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
	1,02	1,53	1,0	0,95	2,14	1,10	0,60

Für die Reaktion zwischen festem Bleioxyd und der flüssigen Phase, in unserem Falle Glycerin, ist nicht so sehr die Teilchengröße als vielmehr die aktive Oberfläche und deren Beschaffenheit maßgebend. Um diese Eigenschaften einigermaßen erfassen zu

[7]) Siehe Blom, Farbe u. Lack 25 [1927]; Farben-Ztg. 32 [1928].

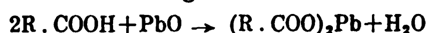
[8]) Hebler, Kolloidchemische Technologie. Steinkopf 1927.

können, wurde wiederum eine Methode angewendet, die zur Kennzeichnung von Pigmenten in der Anstrichtechnik mit Erfolg verwendet wird. Es ist dies die Bestimmung der sogenannten Ölzahl[9]). Unter der Ölzahl 1 versteht man diejenige Anzahl Kubikzentimeter entflocktes Leinöl, die zur Bildung einer eben zusammenhängenden Paste von 100 g Pigment nötig sind. Bei der Bestimmung der Ölzahl ist es erforderlich, daß das Leinöl innig mit dem Bleioxyd verrieben wird. Durch diese Behandlung werden natürlich die größeren Teilchen zerstört, und es ergeben sich daher Werte, die mit denen der Sedimentation nicht mehr übereinstimmen, da dort die agglomerierten Teilchen als solche bestimmt werden. Für unsere Oxyde ergaben sich folgende Ölzahlen:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Ölzahl 1	13,5	7,5	12,2	12,5	6	11,0	17,0
Quotient G/V	1,02	1,53	1,0	0,95	2,14	1,15	0,6

Zum Vergleich sind noch die oben mitgeteilten Werte des Quotienten Gewicht/Volumen hinzugefügt. Es zeigt sich, daß dieser bereits einen besseren Vergleich mit der Ölzahl zuläßt als die Verteilungskurve, die die Teilchengröße angibt. Je niedriger die Ölzahl, um so größer der Quotient, mit anderen Worten, um so kleiner die aktive Oberfläche. Aus diesem Vergleich können wir schon feststellen, daß der obenerwähnte Zusammenhang zwischen Oberfläche und Reaktionsfähigkeit auch hier bestehen muß.

Die Eigenschaften der Oxyde wurden weiter untersucht durch die Fähigkeit zur Seifen- und Glyceridbildung[10]). Die Seifenbildung wurde in der Art bestimmt, daß die verschiedenen Bleioxyde auf einem Objektträger mit reiner Ölsäure angerieben und nach 48 Stunden Einwirkungsdauer unter dem Mikroskop beobachtet wurden. Die sich bildenden Bleiseifen sind optisch aktiv und daher im polarisierten Licht sehr gut sichtbar. In Abb. 9a und 9b sind zwei solche Aufnahmen im polarisierten Licht bei 50facher Vergrößerung gezeigt. Diggs und Campbell[11]) haben in neuester Zeit nachweisen können, daß bei Verwendung von Ölsäure mit Bleioxyd sich die Bleiseife nach folgender Formel bildet:



$$2R.COOH + PbO \rightarrow (R.COO)_2Pb + H_2O$$

währenddem die Reaktion mit Neutralfett verwickelter verläuft; daher wurde bei unseren Versuchen reine Ölsäure verwendet. Es ergibt sich auch in diesem Falle, daß die Oxyde mit der größeren Ölzahl rascher Bleiseifen zu bilden vermögen. Um nun den direkten Vergleich mit den später zu beschreibenden Bleioxyd-Glycerinkitten zu haben, wurde auch die Bildung von Glyceriden untersucht, ohne jedoch auf die Einzelheiten der Reaktion selbst und der entstehenden Reaktionsprodukte einzugehen. Die Bleioxyde wurden zu diesem Zwecke mit chemisch reinem Glycerin, das 15% Wasser enthält, auf dem Objektträger zusammengebracht und der Fortgang der Reaktion im Mikroskop verfolgt. Die entstehenden feinnadeligen Glyceride sind auch optisch aktiv, so daß sich der Vorgang im polarisierten Licht sehr gut verfolgen läßt. In Abb. 10 ist eine Aufnahme von optisch aktiven Glycerinbleiverbindungen, wie sie bei diesem Vorgehen erhalten wurden, gezeigt. Die

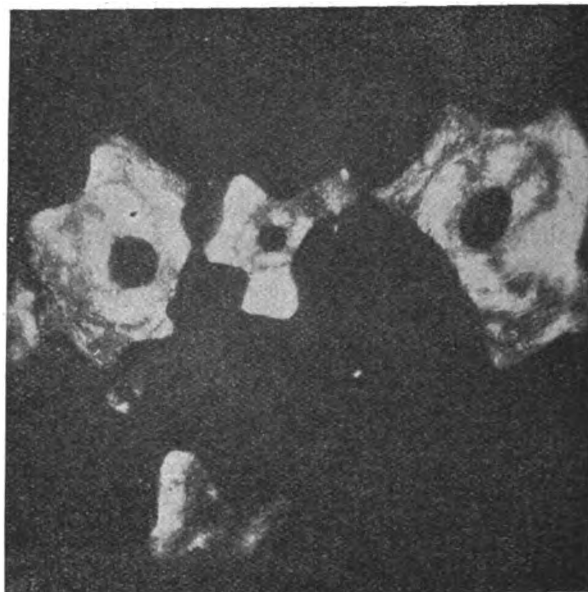


Abb. 9b × 50

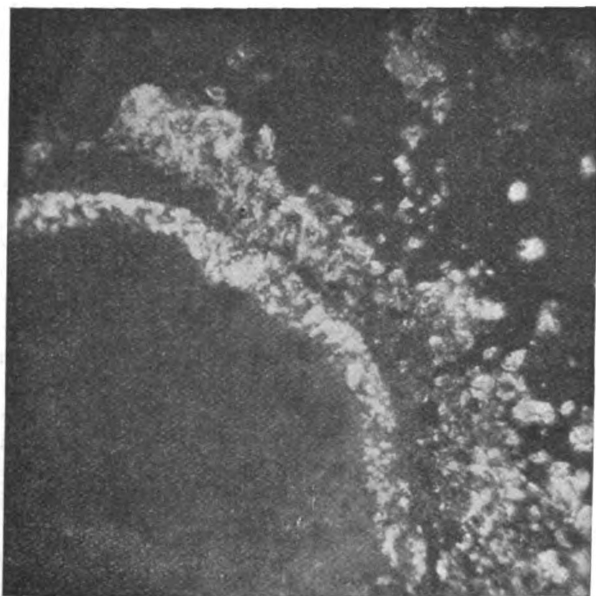


Abb. 9a × 50

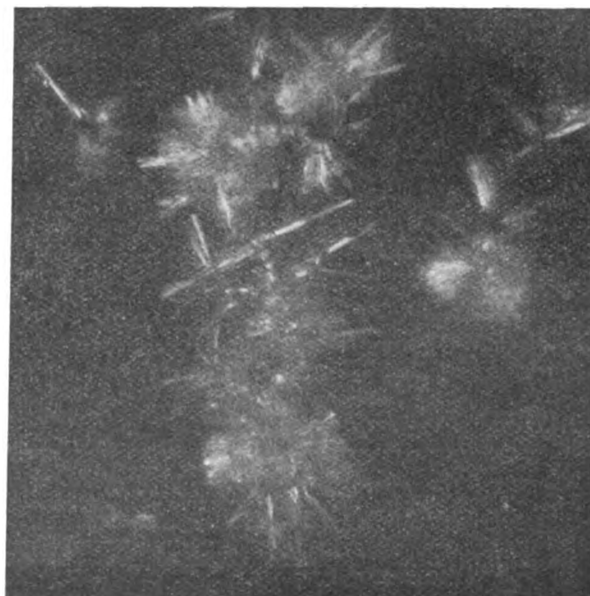


Abb. 10 × 650

[9]) Gardner, Farben-Ztg. 32, 1313 [1927]. Blom, loc. cit.

[10]) Über die Seifenbildung von Pigmenten mit Leinölsäuren siehe die schon erwähnte Literatur von Blom u. Gardner, ferner Ragg, Vom Rost- und Eisenschutz. Deutsche Verlagsgesellschaft, 1928.

[11]) Ind. Engin. Chem. 20, 828 [1928].

vorhin mitgeteilte Erfahrung bei der Bildung von Bleiseifen konnte auch durch diese Versuche bestätigt werden: Die Reaktionsfähigkeit steigt wiederum mit der größeren Oberfläche.

Zur Kennzeichnung der zur Kittherstellung von uns verwendeten sieben verschiedenen Arten von Bleioxyd können wir auf Grund obiger Mitteilungen folgendes festhalten:

In Übereinstimmung mit den Arbeiten von Glasstone hat sich gezeigt, daß das rote Bleioxyd sehr einheitlich ist, und daß die Größe der Hauptmenge der Teilchen zwischen 2 und 6 μ liegt. Die gelben Oxyde können sehr verschieden große Teilchen enthalten, die bis zu 35 μ hinaufreichen können. Diese zerfallen aber sehr leicht durch Reiben in kleinere Teilchen, die, wie die Bestimmung der Ölzahl zeigt, zum Großteil sogar kleiner sind als die Teilchen des roten Oxydes. Die Reaktionsfähigkeit ist jedoch von der Größe nur bedingt abhängig, vielmehr ist es die aktive Oberfläche, die einen Einfluß ausübt. Die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Oxyde wurde bestimmt durch Messung der Ölzahl, der Seifen- und Glyceridbildungsfähigkeit. Das gelbe Oxyd Nr. 2 und die Handelsbleiglätte 5 ließen sich durch das Anreiben der Ölpaste nicht mehr zerkleinern und wiesen dementsprechend auch die kleinsten Ölzahlen und die geringste Reaktionsfähigkeit auf. Das hochdisperse Oxyd 7 war am aktivsten.

Nachdem durch diese Untersuchungen das eine der Ausgangsmaterialien zur Kittherstellung einigermaßen gekennzeichnet war, konnte zur Untersuchung der Kittbildung übergegangen werden.

Untersuchung der einzelnen Kitte.

Schon bei der praktischen Verwendung der Bleiglätte-Glycerinkitte hat es sich gezeigt, daß es nur gewisse Mischungsverhältnisse sind, in denen die beiden Komponenten zusammengebracht werden müssen, damit überhaupt ein einigermaßen harter Kitt entsteht. So sind denn auch heute dem Praktiker einige empirische Rezepte für die Zusammensetzung der Kitte bekannt, ohne genauere Kenntnis der Reaktionsbedingungen. In den Arbeiten von Nagel und Grüß über Zinkoxyd-Zinkchlorid- und Magnesiumoxyd-Magnesiumchlorid-Kitte wurde zum ersten Male für diese beiden Systeme die Abhängigkeit der mechanischen Festigkeit und der Abbindezeit von den Mischungsverhältnissen untersucht. Sowohl für die zinkhaltigen als auch für die magnesiumhaltigen Kitte ließen sich einwandfrei bestimmte Maxima für die Festigkeit feststellen. Die beiden Autoren nehmen an, daß sich dabei chemische Verbindungen bilden, die z. B. folgende allgemeine Formeln aufweisen:



$$x ZnO \cdot y ZnCl_2 \cdot z H_2O \text{ und } x MgO \cdot y MgCl_2 \cdot z H_2O.$$

Die größten Festigkeiten sind dabei vorhanden bei den Verhältnissen



$$5\,ZnO : 1\,ZnCl_2 \text{ und } 4\,MgO : 2\,MgCl_2.$$

Auf Grund der Versuchsergebnisse dieser Autoren mußten wir uns in erster Linie mit der Frage der Mischungsverhältnisse von Bleiglätte und Glycerin für unsere Kittmischungen befassen. Die Festigkeitswerte der einzelnen Mischungen wurden in einer Apparatur ermittelt, die wir uns schon vor Erscheinen der obenerwähnten Arbeit zusammengestellt und nachträglich modifiziert haben, um vergleichbare Versuchsergebnisse zu erhalten.

Das Gerät, mit dem die Abbindezeit und die Kittfestigkeit bestimmt wurden, ist sehr einfach gebaut. In einen Stahlklotz von gegebenem Durchmesser und bestimmter Dicke wurden am Rande 10 Löcher gebohrt von je 10 mm Durchmesser und 20 mm Tiefe. Diese Löcher wurden mit Kittmasse vollgestrichen. Dann wurde je ein mit einer Marke versehener Stift von 8 mm Durchmesser 19 mm tief in je ein Loch eingesetzt. Als Kittschichtdicke ergibt sich am Boden und an den Wänden je 1 mm. Abb. 11 zeigt die Anordnung schematisch.

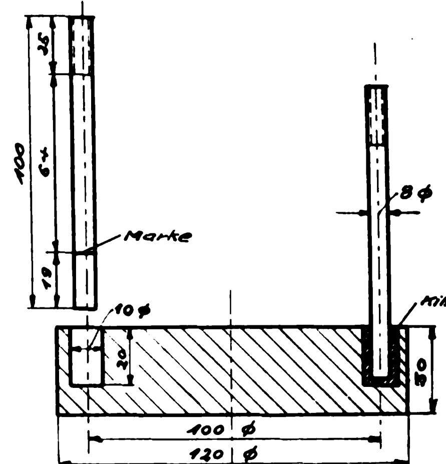


Abb. 11

Am oberen freien Ende der Stifte ist ein Gewinde angebracht, und man schraubt dort eine einfache Haltevorrichtung auf, die in die Klemmbacken einer gewöhnlichen Amslerschen Zerreißmaschine hineinpaßt. Abb. 12 zeigt die Anordnung der ganzen Apparatur fertig zum Versuch. Abb. 13 läßt die Einzelheiten noch etwas deutlicher erkennen. Die Eignung dieser Anordnung wurde durch eine große Reihe

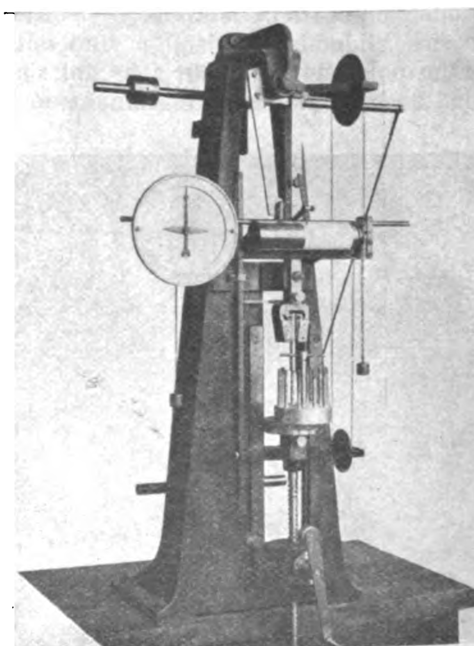


Abb. 12

von Vorversuchen ermittelt. Es hat sich im Verlaufe der Untersuchungen gezeigt, daß in den so erhaltenen Festigkeitswerten bzw. Ausreißwerten wohl Streuungen vorhanden sind; diese können aber vernachlässigt werden, weil man eindeutige Resultate erhält, wenn man die Gesamtheit der Meßergebnisse berücksichtigt.

Bei unseren Untersuchungen gingen wir so vor, daß die verschiedensten Mischungsverhältnisse verfolgt wurden, vorerst immer mit der gleichen Glycerinkonzentration (85% Glycerin, chemisch rein) und nach der gleichen Abbindezeit (40 Stunden). Auch bei den Bleiglätte-Glycerinkitten ergaben sich einwandfrei bestimmte gün-

stigste Mischungsverhältnisse. Ausgehend von der Annahme, daß sich zwischen Glycerin und Bleiglätte irgendwelche chemische Verbindungen bilden, wurden die Mischungen in molaren Verhältnissen angesetzt. Die im folgenden in der Arbeit angegebenen Festigkeitswerte sind immer Mittelwerte aus den Ergebnissen von mindestens zehn Ausreißversuchen. Aus Tabelle 1 sind die Werte der verschiedenen Mischungen ersichtlich.

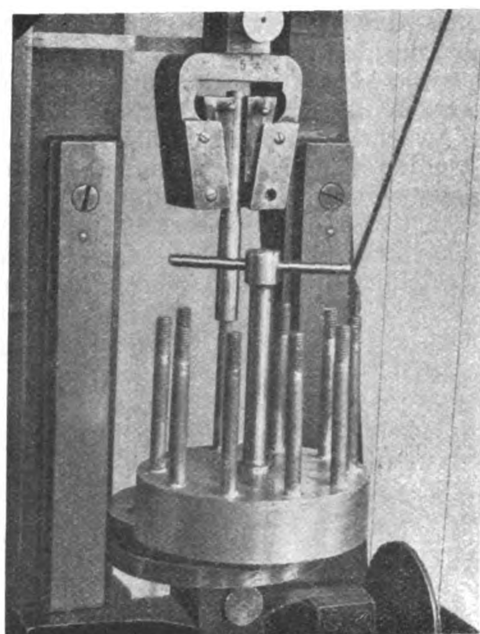


Abb. 13

Tabelle 1.
Ausreißfestigkeit in Kilogramm nach 40 Std. Abbindezeit.

Oxyd-Nr.	Mischungsverhältnis PbO : Glycerin 3 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2
1	—	189	76	2
2	—	119	30	4
3	—	227	32	2
4	—	242	114	3
5	286	153	89	2
6	—	--	163	15
7	—	—	232	26

Die Mischung 3PbO : 1 Glycerin war bei den meisten Oxyden nicht mehr zu messen, da die Erstarrung der Masse sofort, d. h. schon beim Anreiben erfolgte. Damit haben diese Kitte für die Praxis auch keine Bedeutung. Nur bei Kitt 5 war es möglich, die Mischung 3 : 1 einwandfrei zu messen. Bei den hochdispersen Tegoglätten 6 und 7 war es sogar aus dem gleichen Grunde nicht möglich, die Mischung 2PbO : 1 Glycerin zu bestimmen; dagegen fällt auf, daß bei diesen beiden Sorten die Werte für 1PbO : 1 Glycerin verhältnismäßig hoch sind. Die Mischung 1PbO : 2 Glycerin ergab keine brauchbaren Werte mit Ausnahme der beiden Tegoglätten, bei denen allein noch eine meßbare Ausreißfestigkeit festzustellen war. Es ist wohl an dieser Stelle von Interesse, auf Grund der früheren Mitteilung, noch einmal auf die mehrfach erwähnte Ölzahl zurückzukommen. Es zeigen sich, wie aus den untenstehenden Zahlen hervorgeht, interessante Parallelen zwischen den Ausreißfestigkeiten der günstigsten Kittmischungen und den Ölzahlen.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Ölzahl 1	13,5	7,5	12,2	12,5	6	11,0	17,0
Ausreißfest.							
2 PbO : 1 Glyc.	189	119	227	242	153	—	—
1 PbO : 1 Glyc.	—	—	—	—	—	163	232

Aus Abb. 14 sind die Verhältnisse ebenfalls ersichtlich.

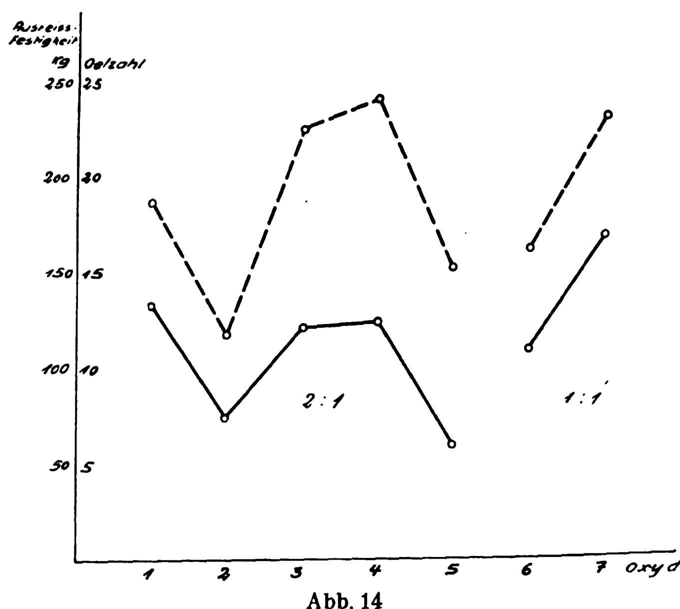


Abb. 14

Bei den Oxyden 1—5, deren günstigste Verhältnisse allgemein bei 2PbO : 1 Glycerin liegen, ergeben diejenigen mit den niedrigeren Ölzahlen auch die ungünstigsten Werte für die Ausreißfestigkeit. Bei den dispersen Tegoglätten sind die besten Mischungsverhältnisse 1 : 1, aber auch da entspricht der höheren Ölzahl die höhere Festigkeit. Obschon ein gewisser Vergleich möglich ist, so wäre es, glaube ich, doch unzulässig, auf Grund der Ölzahl allein Schlüsse auf die Kittbildungsfähigkeit eines Oxydes zu ziehen. Am besten ist das ja zu beweisen an Hand der erwähnten Tegoglätten.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die günstigsten Mischungsverhältnisse für die einzelnen Oxyde die folgenden sind:

Oxyd 1	2PbO : 1 Glycerin
„ 2	2PbO : 1 Glycerin
„ 3	2PbO : 1 Glycerin
„ 4	2PbO : 1 Glycerin
„ 5	3PbO : 1 Glycerin
„ 6	1PbO : 1 Glycerin
„ 7	1PbO : 1 Glycerin

Für die weiteren Versuche wurden denn auch diese Mischungen allein verwendet. Dadurch, daß wir sieben verschiedene Bleioxyde zur Herstellung der Kitte verwendet haben, waren von dieser Seite aus verschiedene Möglichkeiten gegeben, und es mußte daher auch der Einfluß der anderen Komponente, nämlich des Glycerins, genauer studiert werden. Zu diesem Zwecke wurden Versuchsreihen mit den oben erwähnten besten Mischungen durchgeführt, wobei das Glycerin verschiedene Wassergehalte aufwies. Normalerweise wurde eine 85%ige Glycerinlösung verwendet, und von dieser sind wir daher auch ausgegangen. Daneben benutzten wir chemisch reines Glycerin mit einem Gehalt von 97%, von 75% und 65% Glycerin. In Tabelle 2 sind die mit diesen Lösungen erhaltenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 2.
Ausreißfestigkeit in Kilogramm nach 40 Std. Abbindezeit.

Oxyd-Nr.	PbO : Glycerin	Wassergehalt des Glycerins 3%	25%	35%
1	2 : 1	202	182	103
2	2 : 1	89	75	46
3	2 : 1	100	138	62
4	2 : 1	232	176	95
5	3 : 1	215	132	91
6	1 : 1	95	155	111
7	1 : 1	82	164	124

In graphischer Darstellung sind diese Ergebnisse in Abb. 15 enthalten.

Die Veränderung des Wassergehaltes im Glycerin bedingt einige sehr interessante Erscheinungen. Bei 97%igem Glycerin sind die Werte eines Teiles der Kitte, nämlich diejenigen, die mit Oxyd 1, 2, 4 und 5 hergestellt worden sind, praktisch gleich geblieben wie beim 85%igen Glycerin. Dagegen ist sehr auffallend, daß der Kitt aus Oxyd 3 und diejenigen aus 6 und 7 sehr schlechte Eigenschaften aufweisen. Bei 25% Wassergehalt im Glycerin gehen die Festigkeitswerte gegenüber dem 15%igen durchgehend etwas zurück. Dagegen sind im Vergleich mit den Werten des 3% Wasser enthaltenden Glycerins die Festigkeiten der Kitte mit 6 und 7 wieder wesentlich besser geworden. Beim größten Wassergehalt, d. h. also bei 35%, sind alle Festigkeitswerte sehr schlecht. Am günstigsten sind diejenigen der Kitte 6 und 7.

Daraus ergibt sich, daß ein Wassergehalt von 15% im Glycerin in bezug auf die Haft- und Ausreißfestigkeit im allgemeinen die besten Werte liefert. Ein bestimmter Wasserzusatz für die richtige Erhärtung des Kittes

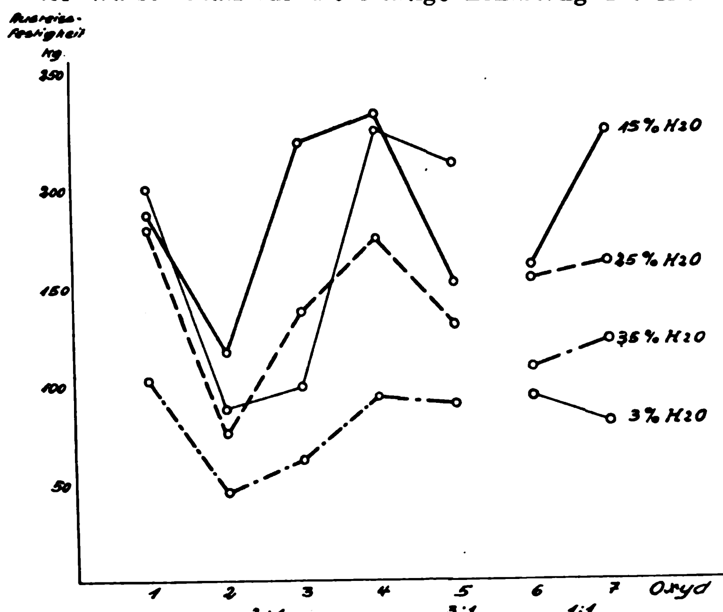


Abb. 15

ist also erforderlich. Aus dem Verhalten der beiden Tegoglätten läßt sich sogar vermuten, daß die Bleioxyde zuerst Wasser anlagern und sich dabei hydratisieren und erst nachher die Glyceridbildung erfolgen kann. Es wäre in diesem Falle anzunehmen, daß ein Wassergehalt von 3% zur Auslösung dieser Reaktion bei den Tegoglätten ungenügend ist und damit die schlechten Festigkeitswerte eine Erklärung finden würden.

Nachdem der Einfluß des Wassergehaltes bei der Kittherstellung erkannt war, lag es nahe, zu verfolgen, welche Rolle die Luftfeuchtigkeit beim Erhärten solcher Kitte spielen kann. In dieser Richtung wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, und zwar so, daß man die verschiedenen Kitte in der günstigsten Zusammensetzung herstellte und in einer Atmosphäre von 100% relativer Luftfeuchtigkeit abbinden ließ. Dabei ergaben sich folgende Werte (zum Vergleich sind noch diejenigen in gewöhnlicher Zimmerluft angeführt):

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Zimmerluft	189	119	227	242	286	163	232
100% relat. Luftfeuchtigk.	177	114	156	280	253	—	240

Für die praktische Herstellung kann aus diesen Werten geschlossen werden, daß die Luftfeuchtigkeit für die Erhärtung und die Festigkeit der Kitte keine Rolle spielt. Nur bei Nr. 3 ist eine wesentliche Erniedrigung in feuchter Atmosphäre festzustellen, die andern Werte liegen alle innerhalb der Methodenfehler. Ob also Bleiglätte-Glycerinmischungen bei feuchtem oder trockenem Wetter angemacht und verarbeitet werden, hat für die Festigkeit der Kittstelle keine Bedeutung, wenn das Glycerin, das verwendet wird, den richtigen Wassergehalt aufweist.

Im Betriebe können gelegentlich Verkittungen beobachtet werden, die an der Oberfläche eine weiße, krümelige Ausscheidung besitzen, die sehr leicht weggewischt werden kann. Die chemische Untersuchung solcher Massen ergab, daß es sich dabei um Bleicarbonat, unter Umständen basisches Bleicarbonat, handelt. Dieses muß sich durch den Einfluß der in der Luft enthaltenen Kohlensäure bilden können. Die im folgenden zu besprechende Versuchsreihe sollte darüber Aufschluß geben, inwieweit Kohlendioxyd imstande ist, freie Kittoberflächen zu zerstören.

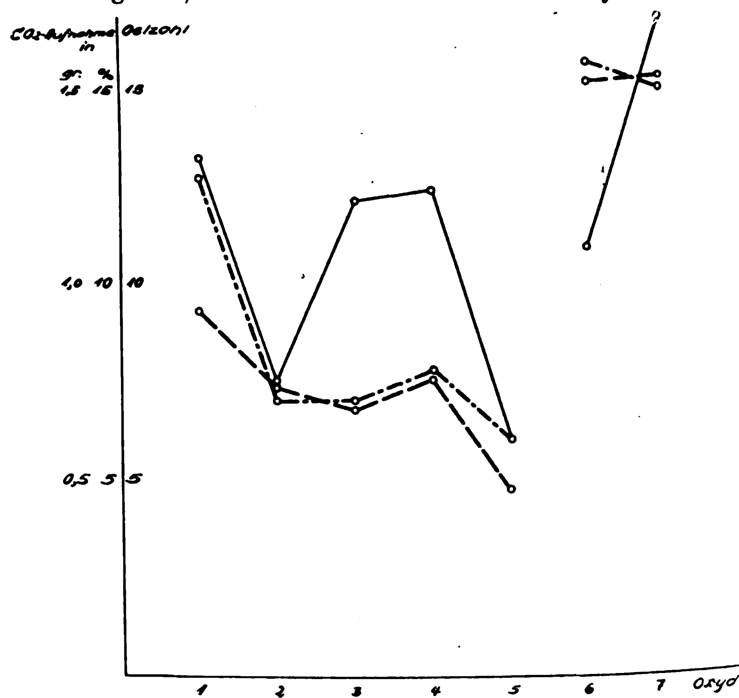


Abb. 16

Aus den zur Verfügung stehenden Oxyden wurden Kitte hergestellt, in Ringe von etwa 50 mm Durchmesser, etwa 10 mm Höhe bei einer freien Oberfläche von ungefähr 12 qcm eingespachtelt und oberflächlich gut geglättet. Nach dem Erhärten dieser Proben wurden sie in einem Exsikkator in trockener Luft unter Durchleiten von Kohlendioxyd während mehrerer Tage aufbewahrt. Nach 10 bzw. 20 Tagen wurden die Proben gewogen und Gewichtszunahme als % CO_2 berechnet. Als Ergänzung dieser Bestimmungen wurde von den gleichen Proben nach 20tägiger Einwirkung von Kohlendioxyd die oberste Schicht vorsichtig entfernt und der Kohlensäuregehalt darin quantitativ bestimmt. Auf diesem Wege kamen wir zu folgenden Werten:

Oxyd-Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Verhältnis PbO : Glyc.	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	3 : 1	1 : 1	1 : 1
CO_2-Aufnahme nach 20 Tagen in g	0,94	0,74	0,69	0,77	0,48	1,53	1,55
CO_2-Gehalt d. obersten Schicht in %	12,9	7,1	7,1	7,9	6	15,9	15,2

Die schon mehrfach zum Vergleich herbeigezogenen Ölzahlen sind in Abb. 16 mit den Werten über die

CO_2-Aufnahme zusammengestellt. Es zeigt sich bei einigen Oxyden eine gute Übereinstimmung in den Kurven. Theoretisch läßt sich aus diesem Ergebnis der Schluß ziehen, daß die feineren, dispersen Bleioxyde, also diejenigen, mit den größten Ölzahlen, wahrscheinlich ein lockereres oder poröseres Gefüge haben, was den Zutritt der Kohlensäure begünstigt. Diejenigen Kitte, die aus den Oxyden mit niedrigsten Ölzahlen hergestellt sind, nehmen am wenigsten das Kohlendioxyd auf. Aus der Reihe heraus fallen allerdings die Proben 3 und 4, wobei jedoch betont werden muß, daß die CO_2-Bestimmung nicht ganz fehlerlos durchzuführen ist.

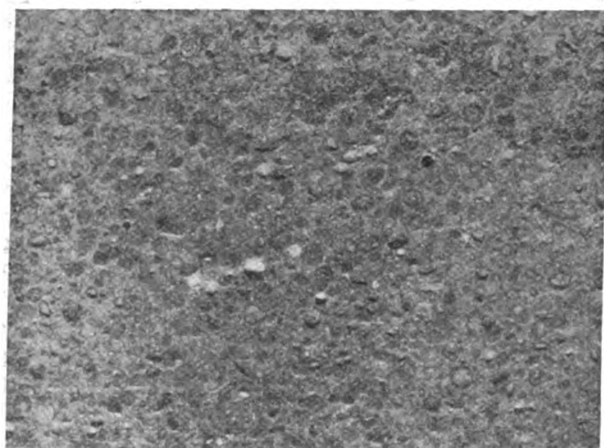


Abb. 17a Oxyd 3 × 10

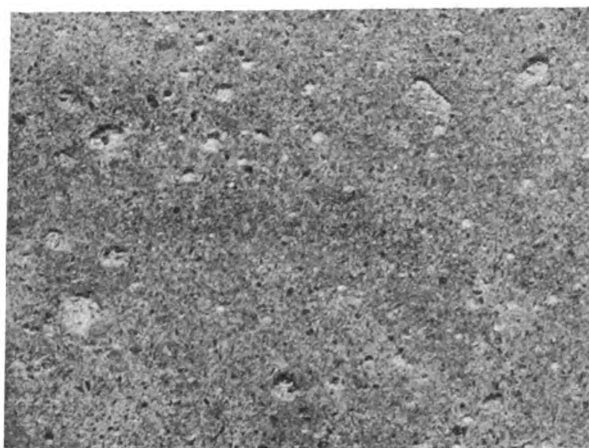


Abb. 17c Oxyd 5 × 10

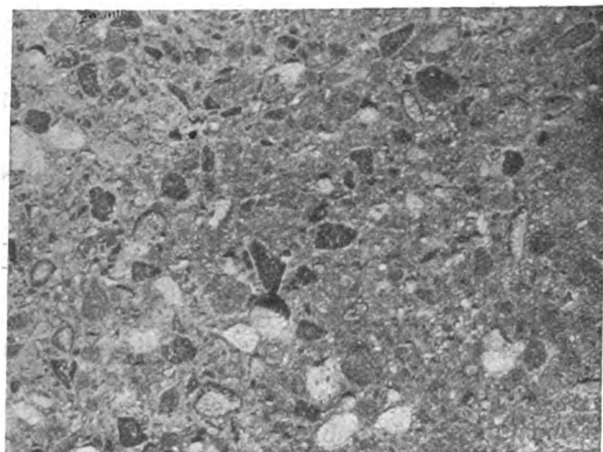


Abb. 17b Oxyd 4 × 10

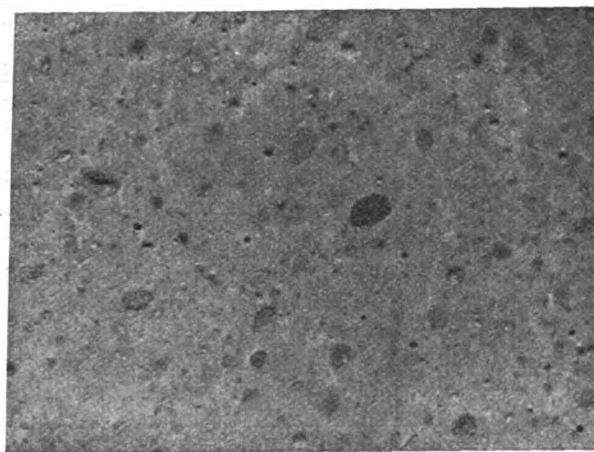


Abb. 17d Oxyd 6 × 10

Dieses Verhalten konnte auch auf einem anderen Wege nachgeprüft werden, und zwar durch die Stempeldruckprobe. Eine Bestimmung der Härte der Kitte mit Hilfe der Brinellschen oder einer andern ähnlichen Prüfmethode war infolge des ungleichmäßigen Gefüges unmöglich. In den Abb. 17a bis d sind einige solcher Gefüge in 10facher Vergrößerung wiedergegeben. Wir ersehen daraus, daß die einzelnen Kitte sehr verschieden aufgebaut sind. Die größten Unterschiede im Gefüge treffen wir beim Kitt aus Oxyd 4 (17b) an. In diesem Bilde sieht man eine große Zahl verschiedenartig scharf umgrenzter Kristallite. In bezug auf die CO_2-Aufnahme verhält sich dieser Kitt besser, als sich aus der Ölzahl vermuten ließe, was wohl mit dem Gefüge in Zusammenhang gebracht werden kann. Das Bild 17c ist die mit Oxyd 5 hergestellte Probe. Das Gefüge ist geschlossen, allerdings durchsetzt von einigen Kristalliten. Das Gefüge 17a weist auch wieder verschiedene Bestandteile auf, die aber kleiner sind als diejenigen von 17b. Im Gegensatz zu diesem hat der mit Oxyd 6 hergestellte Kitt ein eigenartig verschwommenes Gefüge mit nur wenigen angedeuteten Kristalliten. Gerade dieser Kitt ist aber sehr aufnahmefähig für Kohlendioxyd.

Schon früher hat Meyer[12]) Untersuchungen veröffentlicht über die Härteprüfung von Isoliermaterialien. Er hat festgestellt, daß es unmöglich ist, irgendeine der üblichen Härteprüfmethoden für diesen Zweck zu verwenden, und hat daher vorgeschlagen, an Stelle von Kugeln oder Spitzen einen Druckstempel von 9,5 mm Durchmesser aus gehärtetem Stahl zu verwenden. Diese Methode hat sich für unsere Untersuchungen sehr gut bewährt. Im Martensapparat wurde die Kugel durch einen Stempel mit den angegebenen Dimensionen ersetzt und bei einem bestimmten Druck von 400 kg die Eindrucktiefe in den einzelnen Kittproben bestimmt. Abb. 18 veranschaulicht das Verhalten unserer Kitte bei dieser Probe. Die Prüfungen wurden über 20 Tage ausgedehnt. Die Proben wurden in möglichst kohlensäurefreier Atmosphäre gelagert. Bei dieser Untersuchung lassen sich wiederum die Kitte in zwei voneinander im Verhalten stark abweichende Gruppen unterscheiden: Die Mischungen aus den Oxyden 1 bis 5 sind wesentlich härter und steigern im Verlaufe der Zeit ihre Härte eher noch etwas. Auffallend ist die bei fast allen zu beobachtende Erweichung zur Zeit des vierten Prüftages. Es muß angenommen werden, daß sich beim Abbinden irgendwelche Vorgänge abspielen,

[12]) Elektrotechn. Ztschr. 42, 1285 [1922].

die diese Erscheinung verursachen, für das Verhalten des Kittes im Betriebe aber keine Bedeutung haben. Grundsätzlich verschieden verhalten sich die Kitte aus den Oxyden 6 und 7. Nr. 7 war bei einer Belastung von

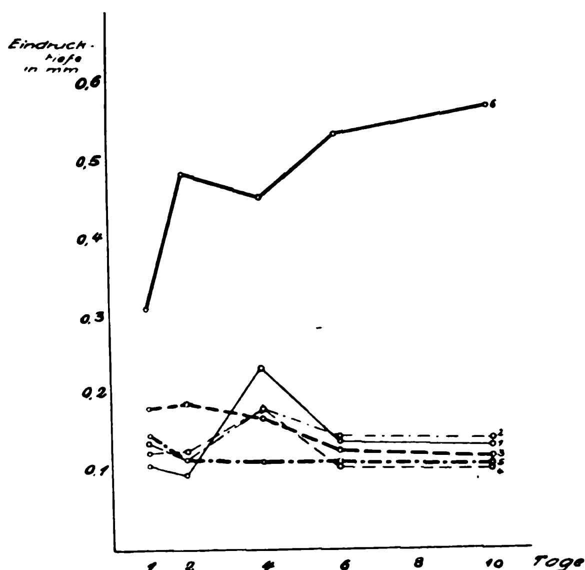


Abb. 18

400 kg überhaupt nicht mehr zu prüfen, die Eindrücke waren schon bei einer Belastung von 290 kg größer als 0,6 mm. Die schon oben ausgesprochene Vermutung, daß diese Kitte poröser seien, scheint auch hier wieder eine Bestätigung zu finden, sie sind schon im Anfange viel weicher als alle übrigen und werden im Laufe der Zeit immer weicher. Aus diesen Ergebnissen und den entsprechenden Festigkeiten muß geschlossen werden, daß es sich bei der Bildung von Kitten aus Bleioxyden und Glycerin nicht um eine reine Glyceridbildung und damit Kristallisation der Masse handelt, sondern daß noch andere Vorgänge die Abbindung begleiten. In diesem Zusammenhange ist auch wieder auf die früher schon erwähnte Hydratbildung der Bleioxyde hinzuweisen. Erst nach diesem Vorgange ist mit einer Glyceridbildung zu rechnen. Dabei bilden sich aber nicht etwa einfache Verbindungen wie im Falle der Magnesia- und Zinkoxydzemente, sondern es bilden sich wahrscheinlich komplizierte Aggregate, auch Aggregationen genannt, bei denen nicht nur die reinen Valenzkräfte, sondern auch sogenannte Micellarkräfte und Assoziationskräfte eine ausschlaggebende Rolle spielen. Auf diesem Wege ließen sich dann auch die Erscheinungen der hohen Plastizität bei der Druckprobe und die zugleich hohe Festigkeit bei der Ausreißprobe erklären. Da diese Aggregationen noch von Wasserhüllen (Solvatbildung) umgeben sein können, so ist wohl auch das Verhalten in der Kohlensäureatmosphäre erklärlich.

Für die Praxis ist es von Bedeutung, zu wissen, w i e r a s c h e i n g e g e b e n e r K i t t a b b i n d e t, d. h. s e i n e m a x i m a l e F e s t i g k e i t aufweist. In diesem Zusammenhange wurden daher einige Versuchsreihen durchgeführt mit Kittmischungen, wie wir sie oben beschrieben haben. Die Ausreißfestigkeiten wurden nach 2, 5, 10 und 20 Stunden bestimmt. Die schon mitgeteilten Werte für 40 Stunden sind früher angegeben worden, und die Tabelle 3 enthält dementsprechend nur diejenigen bis 20 Stunden. Die Kitte wurden, entsprechend früheren Erfahrungen, mit 85%igem Glycerin hergestellt.

Die Erhärtung erfolgt bei den günstigen Mischungsverhältnissen sehr rasch. Nach 20 Stunden ist in allen untersuchten Fällen die höchste Festigkeit erreicht. Für weitere Untersuchungen auf dem Gebiete der Kittfestigkeiten empfiehlt es sich, nur Abbindezeiten von dieser Größenordnung zu wählen, es sei denn, daß die Einzelvorgänge am Anfange der Reaktion genauer studiert werden sollen.

Tabelle 3.

Oxyd-Nr.	Abbindezeit in Std.	Verhältnis PbO : Glycerin 3 : 1	2 : 1	1 : 1
1	2	—	173	24
	5	—	193	50
	10	—	204	86
	20	—	204	86
2	2	—	88	22
	5	—	103	25
	10	—	116	25
	20	—	120	31
3	2	—	97	3
	5	—	115	11
	10	—	196	25
	20	—	196	33
4	2	—	203	37
	5	—	225	64
	10	—	225	69
	20	—	240	128
5	2	206	54	7
	5	220	142	34
	10	225	142	34
	20	271	175	60
6	2	—	—	129
	5	—	—	147
	10	—	—	192
	20	—	—	192
7	2	—	—	128
	5	—	—	144
	10	—	—	168
	20	—	—	215

Als **Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen** kann folgendes festgehalten werden:

Die Bildung eines einwandfreien Bleiglätte-Glycerinkittes ist in hohem Maße abhängig von den Ausgangsmaterialien Bleioxyd und Glycerin. Zur Beurteilung eines Bleioxydes auf seine Eignung bzw. Reaktionsfähigkeit ist die Sedimentationsanalyse, die die Teilchengröße angeben soll, nicht brauchbar. Es kommt für die Aktivität nicht so sehr auf die Teilchengröße als vielmehr auf die reaktionsfähige Oberfläche der Oxyde an. Einen besseren Anhaltspunkt gibt der Quotient Gewicht/Sedimentationsvolumen. Zur Ermittlung der Oberfläche der Gesamtheit der Teilchen ist die Ölzahl verhältnismäßig gut geeignet. So lassen sich Beziehungen feststellen zwischen diesem Wert und der Ausreißfestigkeit. Die Bildung der Kitte ist aber auch abhängig vom Wassergehalt des verwendeten Glycerins. Zur Erzeugung guter Kitte soll es ungefähr 15% Wasser enthalten. Im Gegensatz zu den Zinkoxyd- und Magnesiumoxydkitten, die ein ausgesprochenes Festigkeitsmaximum bei einem bestimmten Mischungsverhältnis der festen Oxyden und der flüssigen Salzlösung haben, ist die Erhärtung der Bleiglättekitte von anderen Faktoren als der Bildung chemischer Verbindungen in stärkerem Maße abhängig. Es ist festgestellt worden, daß je nach der aktiven Oberfläche des Bleioxydes bei verschiedenen Mischungsverhältnissen die besten Festigkeitswerte auftreten. So ergibt z. B. das Oxyd mit der geringsten Ölzahl, vermutlich der geringsten reaktionsfähigen Oberfläche, die besten Festigkeitswerte bei der Mischung 3PbO : 1 Glycerin, währenddem das Oxyd mit der höchsten Ölzahl praktisch

ebenso gute Werte bei der Mischung 1PbO : 1 Glycerin ergibt. Es kann daher nach meiner Auffassung gesagt werden, daß die sich bei der Erhärtung abspielenden Vorgänge nicht wie bei Zinkoxyd- und Magnesiumoxydkitten in erster Linie auf die Bildung von chemischen Verbindungen zurückführen lassen. Der Vorgang läßt sich, wie bereits erwähnt, so auffassen, daß sich zuerst Bleioxyd hydratisiert, je größer die Oberfläche, um so besser (siehe Oxyd 6 und 7 bei 3% Wassergehalt). Nachher bilden sich die optisch aktiven Glyceride, die aber stark zur Bildung von Aggregaten neigen und dadurch das Gefüge des fertigen Kittes bedingen. Wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit der entstehenden Glyceride sehr groß ist, was unter bestimmten Bedingungen der Fall sein kann, dann können ausgesprochen kristalline Kitte entstehen. Die speziellen Verhältnisse müssen noch genauer untersucht werden. Ein Kitt mit stark kristallinem Gefüge wird sich dementsprechend anders verhalten als ein solcher mit einem dispersen, wenig kristallinen. So hat sich gezeigt, daß die Festigkeitswerte der zweiten Art von Gefügen (Kitte aus Oxyd 6 und 7) bei anderen Mischungsverhältnissen ebenso hoch sind wie diejenigen der ersten Art. Die Druckfestigkeit ist jedoch infolge der plastisch deformierbaren aggregierten Bestandteile bedeutend geringer als diejenige der härteren Kristallite. Mit diesen Eigenschaften hängt auch das Verhalten in Kohlensäureatmosphäre zusammen. Die Abbindegeschwindigkeit ist bei allen günstigen Mischungsverhältnissen sehr groß. Praktisch kann wohl gesagt werden, daß ein guter Kitt in längstens 20 Stunden die maximale Festigkeit erreicht hat. [A. 16.]

Über ein Verfahren zur bequemen Darstellung luftbeständiger Salze des Methylguanidins.

Von Wilhelm Traube und Kurt Gorniak.

Chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 5. Februar 1929.)

Das wegen seiner Beziehungen zu physiologisch bedeutsamen Stoffen wie Kreatin und Kreatinin wichtige Monomethylguanidin, das auch selbst als ein nie fehlender Bestandteil des Fleisches und des Harnes nachgewiesen wurde, kann synthetisch auf sehr verschiedenen Wegen dargestellt werden. Dessaignes[1]) entdeckte es 1854 gelegentlich der von ihm studierten oxydativen Spaltung des Kreatins und Kreatinins, und einige Zeit später stellte E. Erlenmeyer[2]) das Methylguanidin künstlich durch Erhitzen von Cyanamid mit Methylammoniumchlorid dar. Es entsteht ferner nach Schenck[3]) neben anderen Methylderivaten bei der direkten Methylierung des Guanidins mit Hilfe von Methyljodid oder Dimethylsulfat und kann auch nach der von Wheeler und Jamieson[4]) aufgefundenen allgemeinen Darstellungsweise der Alkylderivate des Guanidins durch Umsetzung von S-Alkylpseudothioharnstoffen mit Methylamin gewonnen werden. Trotz dieser verschiedenen zu Gebote stehenden Verfahren war die Darstellung größerer Mengen reiner Methylguanidinsalze bisher immer noch mühsam und kostspielig.

Im Jahre 1922 erschien nun eine Arbeit von E. A. Werner und J. Bell[5]), in der angegeben wurde, daß man das in jeder Menge zur Verfügung stehende Dicyandiamid durch Verschmelzen mit Methylammoniumchlorid fast quantitativ in Methylguanidinchlorhydrat überführen könne. Werner und Bell gaben bei dieser Gelegenheit an, daß das von ihnen aus dieser Schmelze — durch Versetzen der wässerigen Lösung dieser letzteren mit Pikrinsäurelösung — gewonnene Methylguanidinpikrat den Schmelzpunkt 285° zeige. Dieser Angabe gegenüber wies R. Kapeller[6]) darauf hin, daß nach sicheren Beobachtungen der Schmelzpunkt des Methylguanidinpikrates nicht bei 285°, sondern bei 200° liege, und glaubte aus dem höherliegenden Schmelzpunkte des von Werner und Bell beschriebenen Pikrates den Schluß ziehen zu können, daß dieses letztere Pikrat nichts mit Methylguanidin zu tun habe und daß beim Schmelzen von Dicyandiamid mit Methylammoniumchlorid überhaupt kein Methylguanidin entstehe. Daß letztere Schlußfolgerung unberechtigt war, wiesen bald darauf Philippi und Morsch[7]) nach, denen es gelang, aus der Schmelze von Methylammoniumchlorid und Dicyandiamid durch fraktionierte Kristallisation Methylguanidin in guter Ausbeute sowohl in Gestalt analysenreinen Chloroplatinats wie Pikrats darzustellen. Das von ihnen dargestellte, stimmende Analysenwerte liefernde Methylguanidinpikrat schmolz bei 198,5—199,5°. Nach Philippi und Morsch enthielt das durch Verschmelzen von Dicyandiamid mit Methylammoniumchlorid entstehende Reaktionsprodukt neben Methylguanidinchlorhydrat immer gewisse Mengen Biguanid und Guanidin in Gestalt ihrer salzsauren Salze. Es fehlte nach diesen exakten Feststellungen nur noch an einem bequem auszuführenden Verfahren, aus der Dicyandiamid-Methylammoniumchlorid-Schmelze das Methylguanidin in Gestalt luftbeständiger, für synthetische Versuche und für die Gewinnung des freien Methylguanidins gut verwendbarer, insbesondere mineralsaurer Salze zu isolieren. Es war uns dies schon vor dem Erscheinen der Abhandlungen von Philippi und Morsch gelungen, und wir geben nachstehend eine Beschreibung des von uns ausgearbeiteten Verfahrens[8]).

Auf die Isolierung des Methylguanidins als salzsaures Salz wurde von vornherein Verzicht geleistet. Dieses Salz ist so stark hygroskopisch, daß es aussichtslos erscheinen mußte, aus dem aus verschiedenen Chlorhydraten zusammengesetzten, aus Dicyandiamid und Methylammoniumchlorid entstehenden Reaktionsprodukt gerade das so zerfließliche und äußerst leicht lösliche Chlorhydrat des Methylguanidins in reinem Zustande

[1]) Compt. rend. Acad. Sciences **38**, 840 [1854].
[2]) Liebigs Ann. **146**, 259 [1868].
[3]) Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **247**, 466 [1909].
[4]) Chem. Ztrbl. **1908**, I, 1468.
[5]) Journ. chem. Soc. London **121**, 1790 [1922].
[6]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1652 [1926].
[7]) Ebenda **60**, 2120 [1927].
[8]) Vgl. die von dem einen von uns der Berliner Universität am 16. Dezember 1927 eingereichte und inzwischen unter dem Titel „Beiträge zur Kenntnis des Methylguanidins“ veröffentlichte Dissertation.

herauszuarbeiten. Nach unseren Beobachtungen eignet sich zu einer Isolierung des letzteren aus der Schmelze in erster Linie das völlig luftbeständige Sulfat, dessen Reindarstellung bei genauer Innehaltung unserer Darstellungsvorschrift keine Mühe macht, und ferner das zwar noch leichter rein zu gewinnende, aber wieder etwas hygroskopische Formiat. Ist man einmal im Besitz reinen Methylguanidinsulfates oder -formiates, so bietet von diesen aus die Darstellung des für synthetische Zwecke besonders brauchbaren reinen Nitrates keine Schwierigkeiten mehr.

Für die Umsetzung des Dicyandiamids mit Methylammoniumchlorid wurden 42 g (½ Mol.) des ersteren mit 67,5 g (1 Mol.) des letzteren — beide Substanzen fein gepulvert und gut getrocknet — sehr innig miteinander vermischt und in einem in ein Bad eintauchenden Kolben erhitzt. Hierbei ist sorgfältig die Temperatur auch der Schmelze selbst zu beobachten, da diese infolge der unter Wärmeentwicklung verlaufenden Umsetzung der reagierenden Stoffe die Temperatur des Bades zunächst nicht unbeträchtlich übersteigt. Sobald das Schmelzen des Kolbeninhaltes eingetreten ist, was je nach langsamem oder schnellerem Anheizen bei einer zwischen 80 bis 110° liegenden Außenbadtemperatur der Fall ist, muß jedenfalls die Wärmezufuhr sehr vorsichtig reguliert werden. Die Temperatur der Schmelze darf niemals höher steigen als 180°. Die Umsetzung ist beendet, nachdem man die Schmelze während drei Stunden auf etwa 175° gehalten hat. Der Schmelzkuchen wird nach dem Erkalten in 250 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst, und die Lösung 12 Stunden sich selbst überlassen, während welcher Zeit sie einen Niederschlag im Gewicht von gewöhnlich etwa 2 g abscheidet. Nach dem Abfiltrieren dieses Niederschlages[9]) handelt es sich nunmehr darum, aus der Lösung den in ihr enthaltenen, an die verschiedenen basischen Reaktionsprodukte gebundenen Chlorwasserstoff möglichst vollständig zu entfernen. Zu diesem Zwecke wird das Volumen der Lösung gemessen und in einem aliquoten Teile die Menge des Chlors bzw. der Chlorionen gravimetrisch oder bequemer titrimetrisch nach Volhard ermittelt. Nachdem man sich auf diese Weise Kenntnis von der Menge des in der Lösung vorhandenen Halogens verschafft hat, löst man die derselben äquivalente Menge metallischen Natriums in absolutem Alkohol und vermischt diese mit der ersteren Lösung. Der Chlorwasserstoff wird so annähernd quantitativ als in Alkohol fast unlösliches Natriumchlorid ausgefällt, und man erhält eine stark alkalisch reagierende Lösung des freien Methylguanidins, vermischt mit den andern oben erwähnten, als Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Methylammoniumchlorid mit Dicyandiamid nachgewiesenen basischen Verbindungen. Diese Lösung wird jetzt, indem man sie gleichzeitig kühlt, mit starker, wässeriger Schwefelsäure bis zum Eintritt neutraler Reaktion versetzt. Der hierbei zur Abscheidung gebrachte Sulfatniederschlag wird dann noch eine halbe Stunde mit der überstehenden Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich scharf abgesaugt. Daß der so gewonnene Niederschlag noch keineswegs reines Methylguanidinsulfat darstellt, geht aus seiner Zerfließlichkeit an der Luft hervor, denn das schwefelsaure Salz des Methylguanidins selbst ist nicht im mindesten hygroskopisch. Die Natur dieser hygroskopischen Verunreinigung haben wir nicht festgestellt. Um das Methylguanidinsulfat von dem hygroskopischen Salz zu befreien, was durch Umkristallisieren nicht möglich ist, löst man das Salzgemisch in wenig Wasser und setzt der Lösung eine größere Menge Alkohol hinzu. Hierbei entsteht wieder ein kristallinischer Niederschlag, und über demselben bilden sich zwei sich miteinander nicht mischende Flüssigkeitsschichten, deren untere die Hauptmenge des zerfließlichen Salzes enthält. Der Niederschlag wird wieder abgesaugt und durch scharfes Abpressen auf Ton oder zwischen Fließpapier von den anhaftenden Resten der hygroskopischen Substanz befreit. Nach dieser Behandlung ist der Niederschlag nicht mehr hygroskopisch und kann durch Umkristallisieren aus wenig Wasser weiter gereinigt werden. Man erhält an diesem nicht mehr zerfließlichen rohen Sulfat 60 bis 70% der Menge, die der Theorie nach aus den oben angegebenen Mengen der Ausgangsmaterialien an Methylguanidinsulfat entstehen kann. Das Salz zeigt nach einmaligem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt 238°. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol ebenso wie in anderen organischen Lösungsmitteln kaum löslich.

0,1796 g Sbst.: 0,1298 g CO_2; 0,1048 g H_2O. — 0,1074 g Sbst.: 31,80 ccm N (15°, 745 mm). — 0,1252 g Sbst.: 0,1208 g $BaSO_4$.
$(C_2H_7N_3)_2 . H_2SO_4$. Ber.: C 19,65; H 6,60; N 34,41; S 13,13.
Gef.: C 19,71; H 6,53; N 34,41; S 13,25.

Versetzt man eine wässerige Lösung des Salzes mit Pikrinsäurelösung, so erhält man ein Pikrat als Niederschlag, das, ohne daß es umkristallisiert zu werden braucht, gleich den richtigen Schmelzpunkt 198 bis 199° zeigt.

Zur Überführung des Sulfates in das Nitrat, für welche das oben erwähnte, nicht mehr hygroskopische rohe Sulfat verwendet wird, setzt man letzteres in wässeriger Lösung mit der berechneten Menge Bariumnitrat um und dampft das Filtrat vom Bariumsulfat zur Trockne ein. Der Rückstand wird darauf aus nicht zuviel absolutem Alkohol — auf 1 g Salz etwa 4—5 ccm Alkohol — umkristallisiert. Nach nur einmaligem Umkristallisieren zeigt es den konstanten Schmelzpunkt von 148—149° und ist der Analyse nach vollkommen rein. Die Ausbeute an diesem reinen Nitrat beträgt 40—50%, berechnet auf angewendetes Dicyandiamid bzw. Methylammoniumchlorid.

Es ist uns nicht gelungen, die Darstellung des Nitrates zu vereinfachen. Insbesondere erwies es sich als unmöglich, zu seiner Gewinnung direkt von der obenbeschriebenen alkoholischen, alkalisch reagierenden Flüssigkeit auszugehen, die aus der Lösung der aus Dicyandiamid und Methylammoniumchlorid entstehenden Schmelze durch Fällen mit Natriumäthylat erhalten wird. Neutralisiert man diese Lösung mit Salpetersäure, so erhält man eine Fällung von Nitraten, aus der auch durch oft wiederholtes Umkristallisieren nie ein Methylguanidinnitrat vom richtigen Schmelzpunkt zu gewinnen ist. Die so erhaltenen Nitrate schmelzen nicht höher als 137°.

Sehr leicht läßt sich aus der soeben erwähnten alkoholisch-alkalischen Lösung dagegen ein reines Methylguanidinformiat gewinnen. Man neutralisiert hierfür mit Ameisensäure und dampft die so erhaltene Lösung auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Kristalle

[9]) Dieses in Alkohol schwer lösliche Salz hat sich als das Chlorhydrat des Melamins erweisen lassen. Nachdem man es in wenig Wasser gelöst hatte, erhielt man auf Zusatz von Schwefelsäure eine Fällung des charakteristischen Melaminsulfates und aus letzterem durch Umsetzung mit Ammoniak reines, durch Analyse identifiziertes Melamin.

werden auf Ton scharf abgepreßt und auf Ton im Exsikkator getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren erhält man das in der Literatur noch nicht beschriebene Salz rein vom konstanten Schmelzpunkt 122°.

0,1780 g Sbst.: 0,1984 g CO_2; 0,1198 g H_2O. — 0,0872 g Sbst.: 26,32 ccm N (17°, 760,3 mm).

$C_2H_7N_3 \cdot H_2CO_2$. Ber.: C 30,23; H 7,62; N 35,28.
Gef.: C 30,39; H 7,53; N 35,55.

Methylguanidinformiat kristallisiert aus Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in kleinen Prismen. Beim Liegen an der Luft zerfließt es langsam. Die Ausbeute an reinem Salz beträgt 40% der Theorie; berechnet auf die ersten Ausgangsmaterialien. Durch Abdampfen des Formiates mit der berechneten Menge Salpetersäure erhält man reines, bei 149° schmelzendes Nitrat.

Durch Umsetzen von Methylguanidinsulfat mit Nitriten haben wir das noch nicht beschriebene Nitrit des Methylguanidins dargestellt. Es bildet zugespitzte Prismen, deren Schmelzpunkt bei 150° liegt. Es ist leicht löslich sowohl in Wasser wie in Alkohol und zeigt bemerkenswerte Beständigkeit.

Zur Darstellung des freien Methylguanidins eignet sich vor allem das in Alkohol ziemlich leicht lösliche Nitrat. Fügt man der alkoholischen Lösung des Salzes die äquivalente Menge Natriumäthylat hinzu, so erhält man nach Abfiltrieren des ausgefällten Natriumnitrates eine alkoholische Lösung des Methylguanidins, die beim Eindampfen kristallisiertes Methylguanidin liefert. Wir benutzen die ersterhaltene alkoholische Lösung zur Darstellung einiger neuer charakteristischer Methylguanidinderivate.

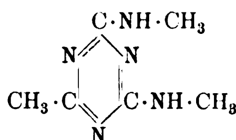
Acetyl-Methylguanidin.

Zu einer nach obiger Vorschrift aus 5 g Nitrat dargestellten alkoholischen Lösung von Methylguanidin fügt man 3 g Essigester hinzu, wonach sich unter freiwilliger Erwärmung nach kurzer Zeit kristallisiertes Acetyl-Methylguanidin in einer Ausbeute ausscheidet, die 60% der Theorie entspricht. Die Verbindung löst sich — mit stark alkalischer Reaktion — sehr leicht in Wasser und ebenso in Alkohol auf; schwerer löslich ist sie in Essigester. Aus Alkohol erhält man sie in bei 171—172° schmelzenden Nadeln, bisweilen auch in keilförmig zugespitzten Plättchen.

0,2344 g Sbst.: 0,3592 g CO_2; 0,1650 g H_2O. — 0,0745 g Sbst.: 23,50 ccm N (17°, 748 mm).

$C_4H_9N_3O$. Ber.: C 41,70; H 7,88; N 36,51.
Gef.: C 41,79; H 7,88; N 36,54.

Mit Mineralsäuren bildet Acetylmethylguanidin meist gut kristallisierende Salze. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats liegt bei 172°. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Acetylmethylguanidin in das bei 241° schmelzende, in wässeriger Lösung nur schwach alkalisch reagierende Dimethylacetoguanamin



übergeführt.

Benzoyl-Methylguanidin.

Vermischt man eine alkoholische Lösung von Methylguanidin mit der äquivalenten Menge Benzoesäure-Äthylester und dampft man nach 24 Stunden die Lösung ein, so erhält man einen beim Abkühlen erstarrenden Rückstand von Benzoyl-Methylguanidin. Dieses ist in Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, und kristallisiert aus heißem Wasser in gut ausgebildeten Rhomben oder sechsseitigen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 156° liegt.

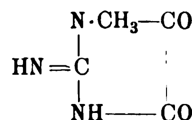
0,1571 g Sbst.: 0,3516 g CO_2; 0,0920 g H_2O. — 0,1494 g Sbst.: 30,86 ccm N (19°, 746 mm).

$C_9H_{11}N_3O$. Ber.: C 60,98; H 6,26; N 23,73.
Gef.: C 61,04; H 6,55; N 23,73.

Das Chlorhydrat des Benzoyl-Methylguanidins kristallisiert aus Wasser in Nadeln und schmilzt bei 220 bis 221°.

Oxalyl-Methylguanidin.

Eine konzentrierte alkoholische Methylguanidinlösung reagiert mit Oxalester unter starker Erwärmung und Ausscheidung eines farblosen, anscheinend amorphen Niederschlages. Der letztere wird nach dem Trocknen in Methylalkohol gelöst und zu der Lösung eine hinreichende Menge Eisessig gefügt. Oxalyl-Methylguanidin



scheidet sich hiernach kristallinisch ab. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt zwischen 205 und 207° unter lebhafter Gasentwicklung.

0,1724 g Sbst.: 0,2393 g CO_2; 0,0631 g H_2O. — 0,0976 g Sbst.: 27,60 ccm N (17°, 754 mm).

$C_4H_5N_3O_2$. Ber.: C 37,78; H 3,97; N 33,07.
Gef.: C 37,85; H 4,10; N 33,01.

Imino-Malonyl-Methylguanidin.

Zu einer Lösung von 7,3 g Methylguanidin in absolutem Alkohol fügt man 11,3 g cyanessigsaures Äthyl sowie die Lösung von 2,3 g Natrium in ebenfalls absolutem Alkohol und erhält die Mischung etwa eine halbe Stunde am Rückflußkühler im Sieden. Nachdem ein hierbei sich ausscheidender Niederschlag abfiltriert worden ist, neutralisiert man das Filtrat mit Essigsäure und saugt den hierbei ausfallenden Niederschlag ebenfalls ab und dampft das Filtrat darauf zur Trockne ab. Der hierbei verbleibende Rückstand wird zusammen mit den obigen Niederschlägen in Wasser gelöst und die wässerige Lösung mit Ammoniak übersättigt. Hierdurch wird das Imino-Malonyl-Methylguanidin als kristallinischer Niederschlag gefällt in einer Ausbeute, die etwa 50% der Theorie entspricht. Die Verbindung wird durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt und dadurch in glänzenden Blättchen oder Nadeln erhalten, die ein Molekül Kristallwasser einschließen und bei 162° unter Zersetzung schmelzen.

0,1784 g Sbst.: 0,2485 g CO_2; 0,1008 g H_2O. — 0,1572 g Sbst.: 48,5 ccm N (19°, 750 mm).

$C_5H_8N_4O \cdot H_2O$. Ber.: C 37,95; H 6,38; N 35,44.
Gef.: C 37,99; H 6,32; N 35,57.

Mit Mineralsäuren bildet das Imino-Malonylmethylguanidin Salze, die meist gut kristallisieren. Durch salpetrige Säure wird es in eine rot gefärbte Isonitrosoverbindung übergeführt. [A.21]

Die Heidelberger chemischen Laboratorien für den Universitätsunterricht in den letzten hundert Jahren.

Von Geh. Hofrat Prof. Dr. August Bernthsen, Heidelberg.

(Eingeg. 21. Februar 1929.)

Vor einiger Zeit unterhielt ich mich gelegentlich mit einigen meiner hiesigen Kollegen über das bevorstehende Kekulé-Jubiläum, und es wurde dabei die Frage aufgeworfen, wo sich sein Laboratorium während seiner hiesigen Tätigkeit befunden habe. Anscheinend war man übereinstimmend der Ansicht, es habe sich in dem Haus Hauptstraße 19 befunden, bis sich an Hand der Erinnerungen von Ad. v. Baeyer zeigte, daß es in Wirklichkeit anderswo war.

Bekanntlich war Kekulé, wie alle Dozenten der Bunsenschen Zeit, darauf angewiesen, ein eigenes Laboratorium und Auditorium in Heidelberg einzurichten, da Bunsen das im Jahr 1855 bezogene Universitätslaboratorium ausschließlich für sich (und seine ersten zwei Assistenten, s. u.) in Anspruch nahm. So entwickelte sich in Heidelberg der wohl einzig dastehende Zwang für die sich niederlassenden chemischen Dozenten zur Beschaffung eigener Unterrichtsräume, die nun, je nach den Umtänden, bald hier, bald dort eingerichtet wurden, meist ohne dauernden Bestand zu haben. Das hatte aber weiter zur Folge, daß nur die ältesten der hiesigen Kollegen (Horstmann, Adolf Meyer und der Verfasser) über manches noch Auskunft zu geben vermögen. Da unsere jüngeren Kollegen aber wohl unsere Erinnerungen aufbewahrt zu sehen wünschen, so habe ich es unternommen, sie zu sammeln und mitzuteilen. Ich möchte mich dabei nicht auf dies enge Thema beschränken, sondern auch kurz die Orte besprechen, in denen in der vorbunsenschen Zeit hier schon Laboratorien zu Unterrichtszwecken bestanden haben[1]).

Vorbunsensche Zeit.

I. Von 1813—1851 lehrte bekanntlich in Heidelberg Leopold Gmelin (1788—1853) Chemie, der Medizin studiert hatte und in der medizinischen Fakultät Professor war. Der Lehrstuhl für Chemie wurde 1817 selbständig gemacht und ihm zugewiesen. Ein chemisches Laboratorium hatte er zunächst in dem sogenannten Kameralgebäude nahe dem Obertor, dann seit 1818 in dem alten Dominikanerkloster in der Hauptstraße (an der Stelle des heutigen Friedrichsbaus, Hauptstraße 47). Es bestand zunächst nur aus zwei bescheidenen Zimmern neben der damaligen Anatomie. 1850, nach der Erbauung der neuen Anatomie, wurde es in die Räume der ersteren verlegt und erweitert, so daß nun genügend Raum zur Verfügung stand. Auditorium war die frühere Klosterkapelle. Gmelin, eine hochbedeutende Persönlichkeit, ist uns in erster Linie durch sein Lehrbuch (den späteren Gmelin-Kraut) in Erinnerung. 1851 setzte er sich wegen Kränklichkeit zur Ruhe und starb 1853.

II. In der philosophischen Fakultät wirkte seit 1840 Wilhelm Delffs, der nach Gmelins Abdankung stellvertretend dessen Tätigkeit übernahm und bald nach Bunsens Kommen (1853) zum Ordinarius in der medizinischen Fakultät ernannt wurde, freilich mit der Auflage, das Inventar selbst zu stellen und die Kosten des Laboratoriums zu bestreiten. Aber er erhielt doch 1855 das obengenannte Laboratorium im Dominikanerkloster zugewiesen, dann, nach einem Interimistikum in Riesen, Hauptstr. 52, (1864) Räume im inzwischen erbauten „Friedrichsbau" (s. o.) unter dem Namen „Zweites chemisches Laboratorium der Universität". Er trat 1889 in den Ruhestand. — Eine wesentliche Hilfskraft war ihm sein Assistent:

III. August Friedr. Bornträger. Dieser hatte zuerst Hüttenfach, dann Chemie studiert und sich 1849 habilitiert. Er hatte Gmelin während dessen Kränklichkeit zunehmend vertreten und leitete dann die praktischen Laboratoriumsübungen bei Delffs als dessen Assistent von 1853—1888. Zugleich hatte er ein Laboratorium in seinem eigenen Haus, Märzgasse 2, wo er auch wohl las, und erhielt einen Lehrauftrag für pharmazeutische Chemie 1875.

Die Bunsensche Zeit.

IV. Als Nachfolger Gmelins, aber als Professor in der philosophischen Fakultät, wurde, nachdem Liebig abgelehnt hatte, 1852 Robert Wilhelm Bunsen (1811—1899) berufen und ihm dabei das Direktorium des chemischen Laboratoriums im Dominikanerkloster übertragen, das Delffs vorher drei Semester lang interimistisch geleitet hatte. Als Assistenten brachte er Dr. Streng mit und gewann weiter Dr. Carius, von denen noch die Rede sein wird. Alsbald wird mit den Vorbereitungen für den Neubau eines zeitgemäßen Laboratoriums begonnen, der auch die Wohnung des Direktors mit umfaßte; es ist der Stamm des heutigen Universitätslaboratoriums in der Akademiestraße, das nur inzwischen noch Um- und Neubauten erfahren hat. Es wurde Ostern 1855 bezogen, und nun entwickelte Bunsen seine berühmte Tätigkeit als Lehrer und Forscher, die er bis 1889 fortführte. Als speziellen Kollegen gewann er neben sich für die die seinen ergänzenden Vorlesungen 1864:

V. Hermann Kopp, den berühmten Geschichtsschreiber der Chemie, der bis 1890 wirkte und seine Diensträume im Friedrichsbau hatte.

Va. Der eben erwähnte Assistent Bunsens, Streng, habilitierte sich 1853, ging aber nach einem knappen Jahr nach Clausthal.

Vb. Der andere, Georg Ludwig Carius (1829 bis 1875), war der einzige Assistent (seit 1852) von Bunsen, dem dieser trotz der 1855 erfolgten Habilitation erlaubte, noch drei Jahre im Amt zu verbleiben. Vermutlich hat er während dieser Zeit im Institut lesen können. 1858 richtete er sich dann, jedenfalls in seiner Wohnung, Plöckstraße 56, ein bescheidenes Laboratorium ein. Seinen knappen Mitteln stand eine große Tatkraft gegenüber; sein Name ist der Nachwelt insbesondere durch Ausarbeitung der nach ihm benannten Methode zur Bestimmung von Halogenen, Schwefel, Phosphor in organischen Substanzen und durch die Darstellung von Äthylenchlorhydrin aus Äthylen und unterchloriger Säure (1862) überliefert. 1865 wurde er nach Marburg berufen.

VI. Als Friedrich August Kekulé (1829 bis 1896), dem später sein weiterer Familienname „von Stradonitz" wieder verliehen wurde, sich im

[1]) Als Quelle hierfür diente mir die Festschrift von Curtius und Rissom aus dem Jahre 1908: „Geschichte des chemischen Universitätslaboratoriums der Universität Heidelberg."

März 1856 in Heidelberg habilitierte, nahm er Wohnung in der Hauptstraße 4 bei Mehlhändler Goos und richtete dort ein Laboratorium ein. Es war nach Ad. v. Baeyer äußerst primitiv und bestand aus einem Zimmer mit einem einzigen Fenster und zwei Arbeitstischen, „ohne jeglichen Abzug; als Stinkzimmer diente eine anstoßende Küche, deren Kamin häufig sehr mangelhaft zog". Aber aus den bescheidenen Räumen strahlte helles Licht; stellte doch Kekulé hier den bisherigen drei Typen der Typentheorie als vierten das Methan an die Seite und veröffentlichte im Frühjahr 1858 die erste seiner beiden bahnbrechenden Arbeiten: „Über die Konstitution und Metamorphose der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs". Sein erster Praktikant war Ad. Baeyer, der über Metallarsenverbindungen arbeitete. Wie Kekulé erzählt hat, reichten seine Mittel für fünf Semester Dozententums, aber pünktlich wurde er im Herbst 1858 nach Gent berufen. Hier sammelte sich während der folgenden Jahre ein ausgewählter Kreis deutscher Chemiker um ihn. 1865 stellte er seine berühmte Benzoltheorie auf; bald darauf ging er nach Bonn und übte dort eine glänzende Lehrtätigkeit aus.

VII. Inzwischen hatte sich 1857 weiter Emil Erlenmeyer (1825—1909) habilitiert. Sein Laboratorium richtete er ein in einem früheren Schuppen der Karpfengasse Nr. 6; es bildete nach Kekulés Weggang den Mittelpunkt der organischen Chemie in Heidelberg. Erlenmeyer hatte als Schwiegersohn eines begüterten Apothekers größere Bewegungsfreiheit als seine Vorgänger. Bekannt sind der von ihm stammende Verbrennungsofen, die nach ihm benannten Kolben; 1866 veröffentlichte er seine „Studien über die sogenannten aromatischen Säuren" und entwickelte die auch heute noch gültige Theorie des Naphthalins. 1867 lieferte er den Nachweis, daß Gärungsbutyl- wie -amylalkohol eine verzweigte Kohlenstoffatomkette haben. Er wurde 1868 nach München berufen.

VIII. Zweiundeinhalb Jahre vorher, 1866, war ihm Wilhelm Lossen (1838—1906) als Dozent zur Seite getreten. Er hatte sein Laboratorium in der Hauptgasse 19 bei Seiler Werner im 2. Stock von Vorder- und Hinterhaus (wo wir fälschlich Kekulé als seinerzeit domizilierend wähnten). Er kam von Gießen und dann Halle, wo er bei Heintz als Vorgänger von Engler tätig gewesen war. Später erwarb er sich ein eigenes Haus in der Gaisbergstraße 4, erbaute dort ein auf der einen Seite gegen das Erdreich stoßendes Gartenhaus und richtete hier in zwei Stockwerken Laboratorium wie Auditorium ein. Zur Bestreitung von deren Kosten erhielt er eine Subvention von 1800 M. jährlich von der badischen Regierung. Lossen, der schon in Halle das Hydroxylamin entdeckt hatte, entfaltete in Heidelberg eine rührige Tätigkeit und begann z. B. hier seine Hydroxamsäurearbeiten. 1877 wurde er nach Königsberg berufen und kehrte nach seiner Abdankung 1903 nach Heidelberg zurück. Als Kuriosum sei erwähnt, daß er im Besitz der ersten angefertigten Aluminiumschreibfeder war, die St. Claire-Deville an Wöhler geschenkt und dieser Hermann Kopp vermacht hatte. Sie kam später in den Besitz von Ad. Meyer, dann von Engler und wird jetzt im Deutschen Museum in München aufbewahrt.

IX. Bald nach ihm, Herbst 1867, hatte sich auch August Horstmann habilitiert, und zwar für theoretische und physikalische Chemie. Der noch unter uns weilende verehrte Nestor der physikalischen Chemie, 1842 geboren in Mannheim, hatte in Heidelberg studiert und bei Erlenmeyer gearbeitet und war dann zu Clausius nach Zürich und nach Bonn gepilgert. Er bezog zunächst die von Kekulé innegehabten Räume in der Hauptstraße 4 (hier führte er seine gegen St. Claire-Deville gerichtete Arbeit über die Dampfdichte von Gemischen von Schwefelwasserstoff und Ammoniak aus), dann solche in der Hauptstraße 100 (Seifensieder Werner, Hinterhaus), wo er lebhafte farbige Spuren der Tätigkeit von Heinrich Caro (1834—1910) vorfand, der interimistisch dort nach seiner Rückkehr von England und vor seinem Eintritt in die Badische Anilin- & Soda-Fabrik 1867 experimentiert hatte. (Ein Stock höher wohnte damals Lossen.) Nochmals siedelte er über zur Bienenstraße, unteres Ende rechts, dann zur Gaisbergstraße 4, in das Untergeschoß von Lossens inzwischen erworbenem (Haupt-)Haus. Er ist zwar seit langen Jahren durch schwere Kurzsichtigkeit am Experimentieren verhindert, erfreut sich aber trotz seines hohen Alters einer beneidenswerten Frische, wie auch sein Schulkamerad:

X. Adolf Ed. Mayer (geb. 1843), Enkel von Gmelin und Vetter von Lossen. Mayer, ein Schüler von Bunsen, Kirchhoff und Kekulé (Gent), war als Nachfolger Englers zu Heintz nach Halle gegangen und dort durch Kühn speziell für landwirtschaftliche Chemie interessiert worden, der er dann auch in Karlsruhe an der landwirtschaftlichen Versuchsstation nähertrat. In Heidelberg 1868 habilitiert, arbeitete er erst im Lossenschen Laboratorium (Hauptstraße 19), dann ab 1872 in einem jetzt nicht mehr existierenden physiologischen Laboratorium des botanischen Gartens (jetzt befindet sich dort der Stadtgarten), dann 1874—76 im landwirtschaftlichen Laboratorium im Riesen (Hauptstraße 52, s. o.). 1876 wurde er nach Wageningen berufen und trat relativ früh in den Ruhestand, den er in Heidelberg verbringt. Er ist bekannt durch Arbeiten auf dem Gebiet der Pflanzenphysiologie, und zumal durch sein Lehrbuch der Agrikulturchemie.

XI. Das gleiche Jahr 1868 (in dem Erlenmeyer nach München ging) brachte die Habilitation von Albert Ladenburg (1842—1911), gleichfalls einem Mannheimer Kind, Schüler von Bunsen, Erlenmeyer und zumal Carius; er war 1865 bei Kekulé in Gent und dann bei Berthelot in Paris gewesen. Ladenburg übernahm zunächst das Laboratorium von Erlenmeyer in der Karpfengasse, richtete bald nachher (1869) ein solches in der Bergheimer Straße 61 ein, um dann 1870 in ein relativ vornehmes Viertel und eigenes Haus, Leopoldstraße 19, überzusiedeln. Dort hatte er ein Arbeitszimmer für sechs Praktikanten und ein Auditorium für 24 Personen. Aber es kam zu Differenzen mit der Nachbarschaft wegen der sich verbreitenden chemischen Düfte, so daß wir im Adreßbuch für 1872/73 nochmals die Adresse Hauptstr. 19 finden, die wir von Lossen her kennen. 1873 wurde er nach Kiel berufen. Er hat dann dort und später in Breslau eine umfangreiche Tätigkeit entfaltet. Erwähnt sei hier sein treffliches geschichtliches Lehrbuch: „Vorträge über die Geschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren", auch seine „Prismenformel" des Benzols.

XII. Von Lossens Weggang, Herbst 1877, bis Frühjahr 1879 war die organische Chemie in Heidelberg unvertreten. Für den Vorlesungsunterricht war hier ein

merkwürdiger Boden: während man sonst im allgemeinen überall schon Jahrzehntelang die sogenannten neuen, atomistischen Formeln (H_2O, H_3PO_4) benutzte bzw. in der Vorlesung voraussetzen durfte, las Bunsen seine anorganische Chemie nach wie vor mit den alten Äquivalentformeln (HO; PO_5, 3HO)[2]) und lehnte die Atomtheorie ab. Die Vorlesung über organische Chemie mußte somit die Studierenden zunächst in die Atomtheorie und in den Gebrauch der sogenannten neuen Formeln einführen.

In diese Lücke sprang im Frühjahr 1879 der Verfasser dieser Zeilen, August Bernthsen, geboren 1855, ein Schüler, dann 3½ Jahre Assistent von Kekulé und auch Schüler (Sommer 1874) von Bunsen. Er übernahm das alte Laboratoriumsinventar von Lossen, übertrug es aber an einen neuen Ort, in den dritten Stock des Nebengebäudes Brunnengasse 14, also in die unmittelbare Nachbarschaft von Friedrichsbau und Bunsens Laboratorium. Hier befand sich ein langer siebenfenstriger Saal, der vorher zu Versammlungen einer religiösen Sekte gedient hatte. Er ließ sich durch Errichtung einer hölzernen Scheidewand leicht in Auditorium und Laboratorium umgestalten; auch waren Nebenräume für Waage- und Vorratszimmer vorhanden. Für das Auditorium wurden von der Universität aus deren Speichern uralte, eingeschnitzte Liebchennamen und Herzen aufweisende Vorlesungsbänke leihweise zur Verfügung gestellt. Es war auf etwa 40 Personen berechnet; da aber die erste fünfstündige Vorlesung gleich von 53 eingeschriebenen Studierenden besucht war, wurde die hölzerne Scheidewand eine Zeitlang wieder entfernt, so daß die Zuhörer auch mit im Laboratorium Platz finden konnten. Das Laboratorium erhielt vom Badischen Staat einen Semesterzuschuß von 500, später 900 Mark, der aber in jedem Semester, unter Vorlage der Zuhörer- usw. -listen neu beantragt werden mußte. Der Zudrang zum organischen Praktikum hielt sich in kümmerlichen Grenzen, da im Examen weder eine Dissertation noch irgendwie nennenswerte Kenntnisse in der organischen Chemie verlangt wurden (so hat z. B. Victor Meyer seiner Zeit nach 4½ Semestern Studiums ohne Doktorarbeit promoviert). Aber es war ein ziemlich großer Zuspruch von zumal medizinischen Studierenden, so daß im Jahr 1886 noch der zweite ebenso große Stock hinzugezogen wurde. Die wissenschaftlichen Arbeiten des Dozenten, über die er selbst anläßlich der Vollendung seines 70. Lebensjahres berichtet hat[3]), mußten fast ausschließlich von ihm selbst und seinen Assistenten ausgeführt werden. Auch eine anorganische Arbeit stammt aus der damaligen Zeit: die Feststellung der richtigen Formel des Natriumhydrosulfits, das später in fester Form durch Bazlen eine so große technische Bedeutung gewinnen sollte. Auch dieser anorganischen Arbeit brachte Bunsen, beiläufig bemerkt, kein Interesse entgegen. Ob wegen der benutzten atomistischen Formeln? Jedenfalls war der Dozent ganz auf sich selbst gestellt; aber das ganze Gebiet der organischen Chemie war für ihn frei. — 1887 gab Bernthsen seine Tätigkeit auf, um sich einem aussichtsvollen wissenschaftlich-technischen Wirkungskreis in Ludwigshafen a. Rh. zuzuwenden. 1919 kehrte er an die Universität Heidelberg zurück und hat als Prof. o. h. bis vor wenigen Jahren seine Kräfte in Vorlesungen den Studierenden zur Verfügung gestellt.

[2]) Mit gestricheltem H und P.

[3]) Fünfzig Jahre Tätigkeit in chemischer Wissenschaft und Industrie, Heidelberg, Verlagsanstalt, 1925.

XIII. Kurz nach Bernthsen habilitierte sich 1879 noch Wilhelm Zorn für organische Chemie. Seine Unterrichtsräume legte er in das alte Lossensche Laboratorium in der Gaisbergstraße, das er neu einrichtete. Dessen Lage erwies sich aber nun, da das andere Laboratorium so dicht bei den Universitätsinstituten war, als ungünstig; auch wurde Zorn bald kränklich und starb schon 1888. Er hat den Äthylester der untersalpetrigen Säure dargestellt.

XIV. Das Institut in der Brunnengasse wurde 1887 von Jul. Brühl (1850—1911) übernommen, der auf dem Gebiet der physikalischen Chemie sich bekanntlich große Verdienste erworben hat. Er bezog anfangs von der Badischen Regierung gleichfalls einen Zuschuß zu den Kosten des Laboratoriums, wohl von gleicher Höhe wie sein Vorgänger. Er las wie dieser wesentlich organische Chemie. Nach Bunsens Rücktritt erhielt er von der Regierung den Auftrag, im Sommer 1889 dessen Vorlesung über anorganische Chemie zu halten. Hierfür wurden ihm auch gewisse Mittel und Räume zur Verfügung gestellt. Als dann aber Victor Meyer berufen war und auf dessen Begutachtung hin die Regierung ihren Zuschuß zu Brühls Laboratorium zurückzog, was Brühl als unnötige Härte empfand, verzichtete er auf eine weitere Aufrechterhaltung des Instituts und richtete sich nur mehr ein kleines Laboratorium für seine eigenen Arbeiten in einem Haus neben dem seinen (Nr. 48) in der Rohrbacher Straße ein.

XV. Sehr bald nach Brühl habilitierte sich (1888) noch Friedrich Krafft, ein geborener Bonner, der vorher schon längere Jahre in Basel tätig gewesen war. Er fand die Räume des alten Bornträgerschen Laboratoriums (s. o.) als für seine Zwecke geeignet und hat dort noch zahlreiche Schüler ausgebildet, da inzwischen für die Promotion die Fertigung einer Doktorarbeit vorgeschrieben war. Seit 1901 erhielt er nunmehr einen jährlichen Zuschuß.

Nachbunsensche Zeit.

XVI. Die Verhältnisse im chemischen Heidelberg änderten sich mit einem Schlag, als Victor Meyer (1848—1897) als Nachfolger Bunsens berufen wurde (1889). Es wurde nunmehr alsbald im Anschluß an das alte Institut ein organisches Laboratorium erbaut, und, wie erwähnt, die Fertigung einer Doktorarbeit vorgeschrieben. Auch öffnete V. Meyer nunmehr die Tore des Instituts weit für die jüngeren Dozenten, die er in größerer Zahl (Gattermann, Auwers, Knövenagel, Jacobson, Jannasch) von Göttingen zu sich zog und die nun auch im Institut Doktorarbeiten ausführen lassen konnten. Die Zahl der jährlichen Doktorarbeiten stieg von 3 im Jahr 1890 auf 50 in 1897. Heinrich Goldschmied, dann Georg Bredig, später Max Trautz entfalteten ihre verdienstliche Tätigkeit. Aber eine Besprechung dieser späteren Zeit mit der Berufung von Theodor Curtius, dann Carl Freudenberg fällt außerhalb des Rahmens dieser Skizze. Nur beiläufig mag noch erwähnt werden, daß das Institut in der Brunnengasse von Brühl auf Prof. Dittrich, dann auf Dir. Dr. Max Buchner (jetzt Hannover), dann auf Regierungsrat Hecht, schließlich auf die von Portheimsche Stiftung übergegangen, und daß darin zur Zeit die pharmazeutisch-chemische Abteilung der Heidelberger Universität untergebracht ist. Andererseits wurde das Bornträger-Krafftsche Laboratorium später u. a. noch von Barth, dann von Prof. K. F. Schmidt benutzt. [A. 31.]

Nachtrag zu H. Fehn, G. Jander und O. Pfundt*).

Die beschriebene Bestimmung läßt sich nach inzwischen angestellten Versuchen auch mit einer in der letzten Zeit ausgearbeiteten, wesentlich einfacheren Apparatur ausführen, die mit einer anderen Gleichrichtung und einem Zeigergalvanometer arbeitet. Die neue Ausführungsform läßt sich auch an Gleichstromnetze anschließen. Es ist beabsichtigt, beide Apparaturen demnächst in der Zeitschrift „Die Chemische Fabrik" zu beschreiben.

*) Ztschr. angew. Chem. 42, 158 [1929].

Berichtigung.

Liedel: „Galvanische Elemente."

Auf Seite 307 muß es in der Anmerkung 3 heißen: „Batteriefabrikation" statt „Bakterienfabrikation".

Bemerkungen zu dem Aufsatz von H. Wislicenus über Probleme der stofflichen Holzforschung II*).

Von Prof. Dr. Carl G. Schwalbe, Eberswalde.

In diesem Aufsatz beschäftigt sich Wislicenus u. a. mit Verfahren bzw. Problemen, die auch von mir bearbeitet sind. Seine abfälligen Werturteile sind zum Teil auf Mißverständnisse oder unzureichende Kenntnis der Unterlagen zurückzuführen. Ich sehe mich deshalb zu nachstehenden Richtigstellungen und Erörterungen gezwungen.

Holzkonservierung: Im Abschnitt A, l. c., seiner Abhandlung erwähnt Wislicenus auf Seite 1346, rechte Spalte oben, ein angeblich von mir angegebenes Verfahren zur Holzimprägnierung[1]). Holzstempel, welche an einem Ende ausgehöhlt sind, werden von dieser Höhlung aus mit Imprägnierflüssigkeit durchtränkt. Ich muß darauf hinweisen, daß ich diese Arbeitsweise gar nicht für technische Zwecke angegeben habe, sondern nur als eine Methode für wissenschaftliche Untersuchungen beschrieb, da sie den Vorteil sehr großer Billigkeit und Einfachheit der Apparatur besitzt. Ich überlasse daher gern den Herren Wislicenus und Richter die Priorität und den Ruhm für diese Erfindung und Patentanmeldung.

Mein „Schnellverfahren für Druckimprägnierung von Stangenhölzern" ist in dieser Zeitschrift in der Abhandlung „Die Verarbeitung des Holzes auf chemischem Wege: Holzabfallverwertung und Holzkonservierung"[2]) beschrieben. Auch ist sie im Forstarchiv besprochen worden, dürfte also Wislicenus bekannt sein. Sie ist sogar in dem in der Überschrift genannten Aufsatz von Wislicenus zitiert. Das eben erwähnte Schnellverfahren baut sich auf dem alten Boucherie-Verfahren auf, bei welchem durch einen sehr primitiven Holzverschluß der Hirnfläche des frisch geschlagenen Stammes Kupfervitriollösung unter dem Druck von 1 Atm. zugeführt wurde. Durch leicht dichtende Verschlußkappen für die Hirnfläche der Stämme ist es mir gelungen, den anwendbaren Druck auf einige Atmosphären zu steigern und dadurch den Zeitbedarf des Boucherie-Verfahrens von 3 Wochen auf 8 Stunden, ja in besonders günstigen Fällen auf 4 Stunden herunterzudrücken. Wenn Wislicenus also einen sachlichen Vergleich zwischen dem von ihm empfohlenen Verfahren der Imprägnierung des stehenden, lebenden Baumes[3]) und der Imprägnierung der gefällten Stämme ziehen wollte, so müßte er dieses Schnellverfahren nennen, nicht aber eine von mir nur für wissenschaftliche Zwecke angegebene Arbeitsmethode.

Naßverkohlung und Verkohlung mit überhitztem Wasserdampf: In dem Abschnitt B. 3 seiner Abhandlung erwähnt Wislicenus auf Seite 1349, linke Spalte, oben, ein von mir angegebenes Naßverkohlungsverfahren. Holzabfälle werden nach diesem Verfahren mit konzentrierter Chlormagnesiumlösung allein oder konzentrierter Kochsalzlösung bzw. Chlorcalciumlösung unter Zusatz von etwas Schwefelsäure auf 180° erhitzt, wodurch eine Verkohlung binnen acht Stunden eintritt. Wislicenus ist der Meinung, daß von diesem Verfahren technisch wohl kein Erfolg zu erwarten ist, „da die Holzkohle durch die Magnesialauge unerfreulich verschlackt wird". Bei einem solchen abfälligen Werturteil darf wohl erwartet werden, daß Wislicenus die in der Literatur veröffentlichten Unterlagen über das Verfahren berücksichtigt. Ich habe schon im Jahre 1924 in einem Vortrage Angaben über die Eigenschaften der bei der Naßverkohlung entstehenden Holzkohle gemacht[4]). Wislicenus hätte sich also überzeugen können, daß von einer Verschlackung der Kohle nicht die Rede sein kann, da sie nach Auslaugung der Chlormagnesiumlauge mit nur 2—3% Asche aus dem Prozeß hervorgeht. In der amerikanischen Holzverkohlungsindustrie teilt man jedenfalls nicht das abfällige Urteil von Wislicenus, wie die Tatsache beweist, daß für die Vereinigten Staaten und Kanada das Verfahren von einem amerikanischen Konzern ausgebeutet werden wird. Wenn eine solche Ausbeutung in Deutschland bis jetzt hat auf sich warten lassen, so genügt wohl für den Kenner der Verhältnisse der Hinweis darauf, daß die deutsche Holzverkohlungsindustrie durch die synthetische Herstellung von Essigsäure und Holzgeist stark entmutigt worden ist.

Nach dem abfälligen Urteil über die Naßverkohlung stellt Wislicenus seinem Verfahren der Verkohlung mit überhitztem Wasserdampf eine sehr günstige Prognose (B. 1 und 2, Seite 1348). Das Verfahren ist von Wislicenus und Büttner im Jahre 1909 veröffentlicht worden[5]). Die Versuche wurden damals mit einer verhältnismäßig großen Versuchsretorte durchgeführt. Wislicenus hat dann im Vorjahre[6]) in dieser Zeitschrift eine kleinere Retorte beschrieben, die vor der größeren Vorzüge haben soll. In den Veröffentlichungen und Erwähnungen der Verkohlung mit überhitztem Wasserdampf habe ich stets das nach meiner Ansicht wichtigste Moment zur Beurteilung des Verfahrens vermißt, nämlich irgendeine halbwegs bestimmte Angabe über die Menge des Wasserdampfes, welche notwendig ist, um die Verkohlung durchzuführen. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens und damit die technische Durchführbarkeit hängt von dieser Angabe ab. Es steht zu hoffen, daß nach einer nunmehr achtzehnjährigen Bearbeitung des Problems sich bald einmal übersehen läßt, mit welchem Aufwand von überhitztem Wasserdampf und damit Wärme bei diesem Verfahren der Dampfverkohlung gerechnet werden darf.

Chloraufschluß des Holzes: Im Abschnitt B. 4. c auf Seite 1349, vorletzte Spalte, unten, seiner Abhandlung schlägt Wislicenus gewisse Modifikationen des Chloraufschlusses vor. Er will das mit Rauchgasen verdünnte Chlorgas in Gegenwart von Wasserdampf zur Anwendung bringen. Er behauptet, daß unter diesen Umständen eine Bildung von Oxycellulose oder eine schädliche Wirkung der Säure nicht zu befürchten sei. Auf Grund meiner Erfahrungen während des Weltkrieges möchte ich die Richtigkeit dieser Anschauung bezweifeln. Ich habe etwa 500 kg grobe Sägespäne mit Chlorgas in Wasserdampfatmosphäre behandelt. Es hat sich dabei herausgestellt, daß das Chlor (0,5% vom Holzgewicht) in Berührung mit dem Sägemehl und in Wasserdampfatmosphäre bei der Temperatur von 105—110° fast quantitativ in Chlorwasserstoffsäure übergeht. Diese Chlorwasserstoffsäure bewirkt eine fast augenblickliche Zermürbung des Holzes, das heißt einen Angriff der faserigen Cellulose. Möglicherweise verlaufen ganz kleine Laboratoriumsversuche anders als die eben erwähnten Fabrikationsversuche, die in einer großen Holztrommel durchgeführt worden sind.

*) Ztschr. angew. Chem. 41, 1345 [1928].

[1]) Ebenda 40, 105 [1927].

[2]) Ebenda 40, 1175 [1927].

[3]) Dieses Verfahren hat in dieser Zeitschrift (39, 428 [1926]) Nowotny unter dem Namen Cobraverfahren beschrieben.

[4]) Papierfabrikant 1924, 169—174.

[5]) Journ. prakt. Chem. 79, 177—234 [1909].

[6]) Ztschr. angew. Chem. 40, 1500 [1927].

Erwiderung.

Von Prof. Dr. H. Wislicenus, Tharandt.

Die Fassung von Schwalbes „Bemerkungen" nötigt mich, nicht nur irrigen sachlichen Einwänden, sondern auch teilweise unsachlichen Bemerkungen entgegenzutreten.

1. Unsere Versuche zum Chloraufschluß der Hölzer mißbilligt Schwalbe auf Grund einer Ausführungsweise, die er selbst im Weltkrieg, offenbar in Verbindung mit seinen ganz anders gerichteten Versuchen der Salzsäureauf-

schließung von Sägemehl zur Tierfütterung, also für wenigstens partielle Kohlehydrathydrolyse, dagegen für die Zellstoffgewinnung noch unzweckmäßiger ausführte, als wir sie teilweise vergeblich versuchten; nämlich durch Dämpfen (von Sägemehl) mit Wasserdampf von 100° und Chlorgas. Die Holzkiste haben wir auch als einfachsten zweckmäßigen Versuchsapparat benutzt. Aber ein Steinzeug-Filtrierstutzen, gefüllt mit Hackspänen und selbst mit Platten von 2 bis 3 cm Stärke, ist für die Ermittelung der aufgenommenen Chlorgasmengen selbstverständlich zweckmäßiger. Bei dem Dämpfen mit gewöhnlichem 100°-Wasserdampf trocknet das Holzmaterial bei Gegenwart von Chlor stark aus und humifiziert das Lignin, während die Salzsäure in der Tat die Faser zermürbt.

Das Wesentliche unserer neuen Versuchsweise ist aber gerade die Verhütung der Salzsäurewirkung und Oxycellulosebildung, die wir auf zweierlei Weise erreichten: a) am einfachsten durch Chlorgas, das mit kaltem Wasserdampf (von Zimmertemperatur) in einer Intensivwaschflasche oder einem Benetzungs-Gerät stark übersättigt ist und dadurch bei niederer Temperatur selbst ganz trockene Holzscheiben durch und durch stark naß macht und damit die Salzsäurewirkung ausschaltet, während gleichzeitig das Lignin Chlor aufnimmt; oder b) durch Chlor mit ganz langsam strömendem, ungespanntem, überhitztem Wasserdampf von etwa 105° (über 100° bis höchstens 110°), wobei die entstehende Salzsäure vom Holz sofort weggeführt wird und trotz trockenen Zustandes daher unwirksam ist. Bei beiden Versuchen, die vorläufig einen Weg zur Vereinfachung des Chloraufschlußverfahrens eröffnen, erhielten wir zunächst wenigstens als Halbzellstoff brauchbar erscheinendes, nicht brüchiges Fasermaterial. Die nähere Untersuchung ist im Gang. Wenn Schwalbe im Krieg (also vor mehr als einem Jahrzehnt) gerade mit dem Arbeitsziel der Zermürbung die Einwirkung von Chlor, Sauerstoff und Salzsäure aus Chlor und Wasserdampf zur Futtermittelbereitung probiert hat, so ist damit eine so leichthin abweisende Kritik unserer Versuche und sein Anspruch auf dieses Verfahren nicht zu rechtfertigen.

2. Der Holzdestillation mit überhitztem Wasserdampf glaubte ich nach den früheren Arbeiten mit Büttner[1]) und mit Otto[2]), bei welchen wir weit über 8% Essigsäure, mit Sauerstoffzufuhr oder Nachoxydation aus den „reduzierenden" Destillaten (Aldehyd) sogar weit über das Doppelte[3]) an Säure, berechnet als Essigsäure, gewonnen hatten, damals keine weiteren neuen Seiten abgewinnen zu können, wie es mir jetzt doch gelungen ist. Sind also diese Arbeiten auch über 18 bzw. 17 Jahre alt, so kann man nur gewaltsam daraus eine „über 18jährige Bearbeitung des Problems" konstruieren, so daß man hoffen könne, „daß sich bald einmal übersehen lasse, mit welchem Aufwand von überhitztem Dampf und damit Wärme bei diesem Verfahren der „Dampfverkohlung" gerechnet werden darf". Es handelt sich dabei nicht um eine gewöhnliche Verkohlung. Vielmehr um eine ganz neuartige Holzdestillation. In meiner übersichtlichen Zusammenfassung der „Probleme" konnte natürlich nur mit wenigen Zeilen das Wesentliche berührt werden, was der Kritiker Schwalbe auffallenderweise ganz beiseite schiebt. Eine neuartige Trockendestillation (mit Partialdruckdestillation hochmolekularer Stoffe) ist wohl von besonderem Interesse. Wenn auch nach 18 Jahren, so haben wir doch mit der Verbesserung des Verfahrens und der Apparate zum erstenmal eine thermische Zerlegung von Holz (Trockendestillation) ohne jegliche Teerbildung, dafür aber mit reichlichem Übergang wasserlöslicher, farbloser Destillate, deren nichtsauere und offenbar höher molekulare Natur noch nicht ganz festgestellt wurde, erreicht. Näheres muß natürlich einer ausführlichen Mitteilung[4]) vorbehalten bleiben, sobald die Versuchsergebnisse weiterbearbeitet sind. Mit der Forderung Schwalbes, die nötige Wasserdampfmenge zu erfahren, muß ich ihn auch noch auf die ausführlichen Mitteilungen vertrösten, weil man mit sehr verschiedenen Dampfmengen, und dabei mit einem sehr geringen Minimum arbeiten kann, verschieden je nach Ausführungsweise, Apparatur, Holzdichte und Stückgröße, Ziel der Destillation, ohne oder mit geringer Spannung usw. Der sehr langsame Dampfstrom hat nur die Destillate eben abzuführen und kann gerade nur zur Vermeidung der Druckdestillation mit Teerbildung nicht völlig stillgestellt werden.

3. Bezüglich Schwalbes „Naßverkohlung" von Holz mit Magnesiumchloridlauge, die in Amerika in großtechnischem Maßstabe Erfolg gehabt haben soll — was wegen der guten chemischen Grundidee und Erfolge für die Holzabfallverwertung von Bedeutung sein würde, bin ich durch private nicht günstige Nachrichten aus einer großen sächsischen Industrieanstalt, wo dieses Verfahren auch durchprobiert wurde, vielleicht zu einem unrichtigen Urteil gelangt. Das Verfahren eignet sich höchstens für stark zerkleinerte Holzabfälle, nicht aber für das in der eigentlichen Holzdestillationsindustrie gebräuchliche Derbholz oder Scheitholz. Aber die Vorteile erscheinen gewiß in zu günstigem Licht, wenn mit einer Essigsäureausbeute von 12% ein zahlenmäßiger Vorteil der Schwalbeschen Naßverkohlung gegenüber einer Ausbeute des gewöhnlichen Holzdestillationsverfahrens von „3,5% Essigsäure aus Holz" bei dem Vortrag Schwalbes im Zellstoffchemiker-Verein, Berlin, Dezember 1928, behauptet wurde. Bekanntlich unterscheidet sich Buchenholz, das mit anderen Laubhölzern das eigentliche Destillierholzmaterial der Trockendestillation ist, mit seiner bisher stets bekannten Ausbeute über 7 und 8% durchaus von den Nadelhölzern, von welchen z. B. Fichtenholz wirklich nur etwa 3.5% Essigsäure ergibt.

4. Zum Schluß die Holzimprägnierungsprobleme, die in Schwalbes Bemerkungen für uns am gnädigsten mit Überlassung des Erfinderruhms und der Patentanmeldung behandelt werden. Das Verfahren des Durchlaufenlassens von Imprägnierflüssigkeit durch frisch geschnittene, noch berindete Holzrollen ist nach unserer Ansicht und Versuchen mit Stangenhölzern keineswegs nur für wissenschaftliche Versuche, wie Schwalbe meint, geeignet, sondern z. B. für Grubenhölzer und nach neueren Versuchen von Forstassessor Ludwig im Tharandter Pflanzenchem. Institut und im Tharandter Lehrforstrevier wahrscheinlich auch für Leitungsstangen durchaus praktisch anwendbar, aber wie ich ausdrücklich erwähnte[5]), nicht patentfähig, wie auch die Lebendimprägnierung und die im großen, aber bisher ohne Echtheitserfolg ausgeführte Lebendfärbung, weil diese Technik bereits von dem Botaniker Straßburger auch an Bäumen versucht worden war. Wenn die Hölzer etwa im ursprünglichen Naßzustand erhalten bleiben — nötigenfalls durch Einlegen in Wasser bis zur Tränkung mit Imprägnierlösung —, so ist eine Imprägnierung des Splintholzes ohne technische Großapparatur praktisch gut ausführbar. Desgleichen mit einer neuen Technik der „Lebendimprägnierung" noch im Boden stockender Hölzer. Der Grund meiner Erwähnung hiesiger ehemaliger Versuche und der Richterschen Patentanmeldung ist nicht das von Schwalbe uns „gern überlassene" Zielstreben, sondern der Wunsch, die fast fertige Untersuchung des Assessors Ludwig durchführen zu können, ohne Schwalbe auch noch auf diesem bei uns schon seit langer Zeit aufgenommenen Untersuchungsgebiet in die Quere zu kommen. Schwalbe beansprucht dagegen ein „Schnellverfahren für Druckimprägnierung von Stangenhölzern". Aber der Ruhm dieses technologischen Gedankens ist leider auch schon vorweg genommen, durch die bereits bekannten älteren Modifikationen des Boucherie-Verfahrens (Pfister, Schultze u. a.).

Meine Bezeichnung „Probleme der stofflichen Holzforschung" dürfte es ohne weiteres erkennbar gemacht haben, daß — namentlich in einer solchen Übersicht über die aus eigenen Versuchen erkennbaren neuen Wege — zunächst nähere Einzelheiten und Zahlenreihen nicht angegeben werden konnten. Dies muß Einzelmitteilungen vorbehalten bleiben.

So bleibt denn nicht viel anderes von der Zerpflückung meiner holztechnischen Probleme II übrig, als der unerfreuliche Eindruck einer vermeidbaren Polemik, die zur Klarstellung der Sache mehr Zeit und Raum erforderte, als erwünscht ist.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. 1909, N. F. 79, 217.

[2]) Dissertation aus dem Pflanzenchem. Institut Tharandt, Dresden 1911.

[3]) Journ. prakt. Chem. 1909, 217.

[4]) Nach Ablauf des Stipendiums der Liebigstipendiengesellschaft für meinen Mitarbeiter, Dr. Lommatzsch, dem ich hierbei, wie auch der Liebigstipendiengesellschaft, zu danken Gelegenheit nehme, konnte die Arbeit nur langsam gefördert werden. Die weitere Bearbeitung und Mitteilung behalte ich mir vor bis zum Abschluß der Arbeit und Patentprüfung.

[5]) Ztschr. angew. Chem. 41, 1346 [1928].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

21. ordentliche Generalversammlung des Vereins Deutscher Kartoffeltrockner.

Berlin, 29. Januar 1929.

Vorsitzender: Rittergutsbesitzer v. Naehrich, Puschkowa.

Prof. Dr. Parow: *Bericht über die wissenschaftlich-technischen Arbeiten des Vereins im vergangenen Jahre.*

Bei der Trockenkartoffel lohnt der dafür erzielte Preis die Erzeugung nicht. Davon sind auch seinerzeit die Befürworter des Preisausschreibens für Trockenkartoffeln ausgegangen. Sie wollten die Trockenkartoffel zu einem Massenfuttermittel machen, das für alle Tiergattungen geeignet ist. Durch technische Verbesserung der vorhandenen Verfahren und durch ganz neue Verfahren ist versucht worden, die Bedingungen des Preisausschreibens zu erfüllen, und wenn auch ein Preis leider nicht verteilt werden konnte, so ist doch zu hoffen, daß von den geprüften und auch von den zur Hauptprüfung zugelassenen, aber meist aus wirtschaftlichen Gründen nicht zur Prüfung gelangten Verfahren wenigstens einige fertig entwickelt werden, da ihr Grundgedanke erfolgversprechend zu sein scheint. Bei dem Flockenverfahren von Datz, Frankfurt a. M., das auch für Schnitzelverfahren anwendbar ist, kam zum ersten Male für Kartoffeltrocknung ein sogenannter Kompressionsverdampfer zur Anwendung. Bei dem Schnitzelverfahren von Prof. Dr.-Ing. Rosin, Dresden, handelt es sich um eine sogenannte Mahltrocknung, wie sie bei der von der Rheinischen Maschinenfabrik Neuß ausgebildeten gleichzeitigen Zerkleinerung und Trocknung von Kohle durchgeführt ist. In technischer Hinsicht hat das Verfahren annähernd die Bedingungen erfüllt. Infolge der vielleicht angewandten zu hohen Temperaturen, die 800 und 900° betrugen, und anderer Umstände hat das für die Fütterungsversuche verwendete Trockenprodukt leider einen Vergleich mit Kartoffelflocken nicht ausgehalten, so daß auch diesem Verfahren ein Preis nicht erteilt werden konnte. Es ist aber zu hoffen, daß das Rosinsche Verfahren weiter entwickelt und verbessert wird. Wenn es gelingt, bei den festgestellten Trocknungskosten von 42 Pf. je Zentner Frischkartoffeln ein der Kartoffelflocke ebenbürtiges Futtermittel herzustellen, dann wird dieses Verfahren eine sehr wertvolle Bereicherung der Trocknung überhaupt bilden, da es gestattet, vielerlei landwirtschaftliche Erzeugnisse in großen Mengen auf kleinem Raum in kurzer Zeit zu trocknen.

Die Analysentätigkeit des Laboratoriums erstreckte sich wie alljährlich wieder auf die Untersuchung der eingesandten Proben von Kartoffeln, Trockenkartoffeln usw. Der Stärkegehalt der Kartoffeln ist im allgemeinen als gut zu bezeichnen. Der Prozentgehalt der untersuchten Kartoffeln lag meist über 20% Stärke. Auch die sonstige Beschaffenheit der Proben war im allgemeinen gut, so daß auf eine gute Verarbeitung der Kartoffeln in den Trocknereien geschlossen werden kann. Hartmann, Koburg, und Boltze, Dickern, haben beide mit Kalkdüngung gute Erfolge erzielt. Wenn wir immer wieder hören und lesen, daß der Mais, als ein ausländisches Futtermittel und fast zwei Mark je Zentner teurer als Flocken, immer noch und besonders für die Schweinemast der Kartoffelflocke vorgezogen wird, so muß man angesichts der Erfahrungen, die mit der Verfütterung von Flocken und Mais gemacht sind, den Kopf schütteln, einerseits über das Gegenteil einer unter den heutigen Verhältnissen besonders notwendigen nationalen Handlungsweise und andererseits über die Verwendung eines direkt unwirtschaftlichen Futters. Der Mais ist weniger wert als die Kartoffelflocke. Das Maisfett verringert bekanntlich geradezu die Qualität der Schlachtprodukte, und nach den Forschungsergebnissen von Ragnar Berg ist das Maisprotein nicht einmal ausreichend, um das Körpergewicht des erwachsenen Schweines aufrechtzuerhalten. Dagegen ermöglicht das Kartoffelprotein sowohl Erhaltung des Körpergewichts als auch normales Wachstum. Flocken sind also für die Fütterung viel besser als Mais. Aber nicht nur als Futtermittel, auch für technische Zwecke, Spiritus- und Hefeerzeugung usw. sollte die Trockenkartoffel viel mehr Verwendung finden, und zwar als Ersatz für Mais. Die Forschungsarbeiten bezüglich der Eignung der mechanischen Wasserentfernung für die Kartoffeltrocknung wurden fortgesetzt. Zusammenfassend erkennt man aus diesen Versuchen, daß erstens für die meiste Wasserabgabe ein Druck von 100 kg je Quadratzentimeter genügt, zweitens, daß bei den großen Verlusten an Eiweiß und Nährsalz, die bei dem Preßverfahren entstehen, diese Art der mechanischen Wasserentziehung bei Kartoffeln für die Praxis nicht geeignet ist. Auch das gewonnene Trockenprodukt würde nach den Handelsgebräuchen nicht als Trockenkartoffel angesprochen werden können, da ihm wertvolle Nährstoffe durch das Preßverfahren entzogen sind. Anders wäre es, wenn die mit dem Preßsaft abgehenden Nährstoffmengen auf irgendeine Weise wiedergewonnen und dem Preßrückstand zugemischt würden. Ob dadurch aber die Erzeugerkosten nicht zu hoch werden, muß sorgfältig geprüft werden. Die Versuche über den Einfluß des Dämpfens auf den Wassergehalt der gedämpften Kartoffeln im Vergleich zu dem der Frischkartoffeln haben sehr beachtenswerte Ergebnisse gehabt. Es wurden verschieden stärkehaltige Kartoffeln, und zwar 15-, 17-, 19- und 22%ige Kartoffeln, geprüft und dabei gefunden, daß bei stärkearmen Kartoffeln durch das Dämpfen Wasser aus den Kartoffeln verdrängt und bei mehr stärkehaltigen und stärkereicheren Kartoffeln durch das Dämpfen den Kartoffeln noch Wasser zugeführt wird. So z. B. war bei 15%igen Kartoffeln eine Gewichtsabnahme von 1,2% festzustellen, während bei 17-, 19- und 22%igen Kartoffeln eine Gewichtszunahme, und zwar von 0,7, 1,1 und 2,7%, durch das Dämpfen festgestellt wurde. Das ist so zu erklären, daß bei der durch die Dämpfung bewirkten Verkleisterung der Stärke bei stärkearmen Kartoffeln genügend bzw. mehr als zur Verkleisterung der Stärke genügendes Fruchtwasser in der Kartoffel vorhanden ist, und daß ein eventueller Überschuß an Fruchtwasser dann durch das Dämpfen verdrängt wird, während bei stärkereichen Kartoffeln zur Stärkeverkleisterung das vorhandene Fruchtwasser nicht genügt, sondern noch in Form von Dampf zugeführtes Wasser dazu notwendig ist. In dem einen Falle wird also Fruchtwasser noch abgegeben, im anderen Falle Wasser noch aufgenommen. Diese Versuche werden fortgesetzt, und zwar nicht nur durch Laboratoriumsversuche, sondern auch durch praktische Versuche. Sie sind wichtig für die Frage, ob bei der Kartoffeltrocknung die Bewertung der Kartoffeln nach dem Stärkegehalt oder nach dem Trockensubstanzgehalt geschehen soll, und welcher Stärkegehalt für die Rentabilität der Trockenanlage und unter welchen Bedingungen am vorteilhaftesten ist. Bei den Arbeiten über den Einfluß der Trocknungstemperaturen auf die für die Ernährung am wichtigsten Stickstoffverbindungen in der Kartoffel, nämlich auf die Peptone und Aminosäuren, wurde gefunden, daß durch die Trocknung eine Anreicherung von Pepton und Aminosäure in der Trockenkartoffel erfolgt, indem weniger wichtige Stickstoffverbindungen in diese umgewandelt werden. Bestätigt sich diese Vermutung, daß durch die Trocknung der Kartoffel deren Gehalt an Pepton und Aminosäure wesentlich gesteigert wird, dann gewinnt nicht nur die Bedeutung der Kartoffeltrocknung, sondern auch die Bedeutung der Trocknung aller anderen landwirtschaftlichen Erzeugnisse, wie z. B. Gras, Getreide und Leguminosen, wird eine Zunahme erfahren, die heute noch gar nicht zu überschauen ist.

In der Besprechung wurde von Schröder, Stranz, auf sein Verfahren zur Herstellung von Eßpräserven (Pomshipps usw.) hingewiesen. Das Verfahren gestattet, sehr schmackhafte Trockenerzeugnisse herzustellen, die nicht nur für heimischen Verzehr, sondern besonders auch für den Export geeignet sind und eine gute Verwertung der Kartoffeln gewährleisten sollen.

Es folgte Aussprache über die wirtschaftliche Lage des Kartoffeltrocknungsgewerbes.

Akademie der Wissenschaften in Wien.

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 8. Februar 1929.

Das wirkliche Mitglied R. Wegscheider überreicht zwei Abhandlungen, und zwar

1. Rudolf Wegscheider: *„Über Licht- und Dunkelreaktionen mit Gegen- und Folgewirkung“*, aus dem 1. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Bei geeigneten Werten der Geschwindigkeitskonstanten zeigen Reaktionen mit Gegen- und Folgewirkung, daß das im Falle eines Gleichgewichtes konstante Verhältnis der Konzentrationen des Ausgangs- und des Zwischenstoffes auch innerhalb eines sehr weiten Reaktionsbereiches konstant sein kann,

schließung von Sägemehl zur Tierfütterung, also für wenigstens partielle Kohlehydrathydrolyse, dagegen für die Zellstoffgewinnung noch unzweckmäßiger ausführte, als wir sie teilweise vergeblich versuchten; nämlich durch Dämpfen (von Sägemehl) mit Wasserdampf von 100° und Chlorgas. Die Holzkiste haben wir auch als einfachsten zweckmäßigen Versuchsapparat benutzt. Aber ein Steinzeug-Filtrierstutzen, gefüllt mit Hackspänen und selbst mit Platten von 2 bis 3 cm Stärke, ist für die Ermittelung der aufgenommenen Chlorgasmengen selbstverständlich zweckmäßiger. Bei dem Dämpfen mit gewöhnlichem 100°-Wasserdampf trocknet das Holzmaterial bei Gegenwart von Chlor stark aus und humifiziert das Lignin, während die Salzsäure in der Tat die Faser zermürbt.

Das Wesentliche unserer neuen Versuchsweise ist aber gerade die Verhütung der Salzsäurewirkung und Oxycellulosebildung, die wir auf zweierlei Weise erreichten: a) am einfachsten durch Chlorgas, das mit kaltem Wasserdampf (von Zimmertemperatur) in einer Intensivwaschflasche oder einem Benetzungs-Gerät stark übersättigt ist und dadurch bei niederer Temperatur selbst ganz trockene Holzscheiben durch und durch stark naß macht und damit die Salzsäurewirkung ausschaltet, während gleichzeitig das Lignin Chlor aufnimmt; oder b) durch Chlor mit ganz langsam strömendem, ungespanntem, überhitztem Wasserdampf von etwa 105° (über 100° bis höchstens 110°), wobei die entstehende Salzsäure vom Holz sofort weggeführt wird und trotz trockenen Zustandes daher unwirksam ist. Bei beiden Versuchen, die vorläufig einen Weg zur Vereinfachung des Chloraufschlußverfahrens eröffnen, erhielten wir zunächst wenigstens als Halbzellstoff brauchbar erscheinendes, nicht brüchiges Fasermaterial. Die nähere Untersuchung ist im Gang. Wenn Schwalbe im Krieg (also vor mehr als einem Jahrzehnt) gerade mit dem Arbeitsziel der Zermürbung die Einwirkung von Chlor, Sauerstoff und Salzsäure aus Chlor und Wasserdampf zur Futtermittelbereitung probiert hat, so ist damit eine so leichthin abweisende Kritik unserer Versuche und sein Anspruch auf dieses Verfahren nicht zu rechtfertigen.

2. Der Holzdestillation mit überhitztem Wasserdampf glaubte ich nach den früheren Arbeiten mit Büttner[1]) und mit Otto[2]), bei welchen wir weit über 8% Essigsäure, mit Sauerstoffzufuhr oder Nachoxydation aus den „reduzierenden" Destillaten (Aldehyd) sogar weit über das Doppelte[3]) an Säure, berechnet als Essigsäure, gewonnen hatten, damals keine weiteren neuen Seiten abgewinnen zu können, wie es mir jetzt doch gelungen ist. Sind also diese Arbeiten auch über 18 bzw. 17 Jahre alt, so kann man nur gewaltsam daraus eine „über 18jährige Bearbeitung des Problems" konstruieren, so daß man hoffen könne, „daß sich bald einmal übersehen lasse, mit welchem Aufwand von überhitztem Dampf und damit Wärme bei diesem Verfahren der „Dampfverkohlung" gerechnet werden darf". Es handelt sich dabei nicht um eine gewöhnliche Verkohlung. Vielmehr um eine ganz neuartige Holzdestillation. In meiner übersichtlichen Zusammenfassung der „Probleme" konnte natürlich nur mit wenigen Zeilen das Wesentliche berührt werden, was der Kritiker Schwalbe auffallenderweise ganz beiseite schiebt. Eine neuartige Trockendestillation (mit Partialdruckdestillation hochmolekularer Stoffe) ist wohl von besonderem Interesse. Wenn auch nach 18 Jahren, so haben wir doch mit der Verbesserung des Verfahrens und der Apparate zum erstenmal eine thermische Zerlegung von Holz (Trockendestillation) ohne jegliche Teerbildung, dafür aber mit reichlichem Übergang wasserlöslicher, farbloser Destillate, deren nichtsauere und offenbar höher molekulare Natur noch nicht ganz festgestellt wurde, erreicht. Näheres muß natürlich einer ausführlichen Mitteilung[4]) vorbehalten bleiben, sobald die Versuchsergebnisse weiterbearbeitet sind. Mit der Forderung Schwalbes, die nötige Wasserdampfmenge zu erfahren, muß ich ihn auch noch auf die ausführlichen Mitteilungen vertrösten, weil man mit sehr verschiedenen Dampfmengen, und dabei mit einem sehr geringen Minimum arbeiten kann, verschieden je nach Ausführungsweise, Apparatur, Holzdichte und Stückgröße, Ziel der Destillation, ohne oder mit geringer Spannung usw. Der sehr langsame Dampfstrom hat nur die Destillate eben abzuführen und kann gerade nur zur Vermeidung der Druckdestillation mit Teerbildung nicht völlig stillgestellt werden.

3. Bezüglich Schwalbes „Naßverkohlung" von Holz mit Magnesiumchloridlauge, die in Amerika in großtechnischem Maßstabe Erfolg gehabt haben soll — was wegen der guten chemischen Grundidee und Erfolge für die Holzabfallverwertung von Bedeutung sein würde, bin ich durch private nicht günstige Nachrichten aus einer großen sächsischen Industrieanstalt, wo dieses Verfahren auch durchprobiert wurde, vielleicht zu einem unrichtigen Urteil gelangt. Das Verfahren eignet sich höchstens für stark zerkleinerte Holzabfälle, nicht aber für das in der eigentlichen Holzdestillationsindustrie gebräuchliche Derbholz oder Scheitholz. Aber die Vorteile erscheinen gewiß in zu günstigem Licht, wenn mit einer Essigsäureausbeute von 12% ein zahlenmäßiger Vorteil der Schwalbeschen Naßverkohlung gegenüber einer Ausbeute des gewöhnlichen Holzdestillationsverfahrens von „3,5% Essigsäure aus Holz" bei dem Vortrag Schwalbes im Zellstoffchemiker-Verein, Berlin, Dezember 1928, behauptet wurde. Bekanntlich unterscheidet sich Buchenholz, das mit anderen Laubhölzern das eigentliche Destillierholzmaterial der Trockendestillation ist, mit seiner bisher stets bekannten Ausbeute über 7 und 8% durchaus von den Nadelhölzern, von welchen z. B. Fichtenholz wirklich nur etwa 3.5% Essigsäure ergibt.

4. Zum Schluß die Holzimprägnierungsprobleme, die in Schwalbes Bemerkungen für uns am gnädigsten mit Überlassung des Erfinderruhms und der Patentanmeldung behandelt werden. Das Verfahren des Durchlaufenlassens von Imprägnierflüssigkeit durch frisch geschnittene, noch berindete Holzrollen ist nach unserer Ansicht und Versuchen mit Stangenhölzern keineswegs nur für wissenschaftliche Versuche, wie Schwalbe meint, geeignet, sondern z. B. für Grubenhölzer und nach neueren Versuchen von Forstassessor Ludwig im Tharandter Pflanzenchem. Institut und im Tharandter Lehrforstrevier wahrscheinlich auch für Leitungsstangen durchaus praktisch anwendbar, aber wie ich ausdrücklich erwähnte[5]), nicht patentfähig, wie auch die Lebendimprägnierung und die im großen, aber bisher ohne Echtheitserfolg ausgeführte Lebendfärbung, weil diese Technik bereits von dem Botaniker Straßburger auch an Bäumen versucht worden war. Wenn die Hölzer etwa im ursprünglichen Naßzustand erhalten bleiben — nötigenfalls durch Einlegen in Wasser bis zur Tränkung mit Imprägnierlösung —, so ist eine Imprägnierung des Splintholzes ohne technische Großapparatur praktisch gut ausführbar. Desgleichen mit einer neuen Technik der „Lebendimprägnierung" noch im Boden stockender Hölzer. Der Grund meiner Erwähnung hiesiger ehemaliger Versuche und der Richterschen Patentanmeldung ist nicht das von Schwalbe uns „gern überlassene" Zielstreben, sondern der Wunsch, die fast fertige Untersuchung des Assessors Ludwig durchführen zu können, ohne Schwalbe auch noch auf diesem bei uns schon seit langer Zeit aufgenommenen Untersuchungsgebiet in die Quere zu kommen. Schwalbe beansprucht dagegen ein „Schnellverfahren für Druckimprägnierung von Stangenhölzern". Aber der Ruhm dieses technologischen Gedankens ist leider auch schon vorweg genommen, durch die bereits bekannten älteren Modifikationen des Boucherie-Verfahrens (Pfister, Schultze u. a.).

Meine Bezeichnung „Probleme der stofflichen Holzforschung" dürfte es ohne weiteres erkennbar gemacht haben, daß — namentlich in einer solchen Übersicht über die aus eigenen Versuchen erkennbaren neuen Wege — zunächst nähere Einzelheiten und Zahlenreihen nicht angegeben werden konnten. Dies muß Einzelmitteilungen vorbehalten bleiben.

So bleibt denn nicht viel anderes von der Zerpflückung meiner holztechnischen Probleme II übrig, als der unerfreuliche Eindruck einer vermeidbaren Polemik, die zur Klarstellung der Sache mehr Zeit und Raum erforderte, als erwünscht ist.

[1]) Journ. prakt. Chem. 1909, N. F. 79, 217.

[2]) Dissertation aus dem Pflanzenchem. Institut Tharandt, Dresden 1911. [3]) Journ. prakt. Chem. 1909, 217.

[4]) Nach Ablauf des Stipendiums der Liebigstipendiengesellschaft für meinen Mitarbeiter, Dr. Lommatzsch, dem ich hierbei, wie auch der Liebigstipendiengesellschaft, zu danken Gelegenheit nehme, konnte die Arbeit nur langsam gefördert werden. Die weitere Bearbeitung und Mitteilung behalte ich mir vor bis zum Abschluß der Arbeit und Patentprüfung.

[5]) Ztschr. angew. Chem. 41, 1346 [1928].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

21. ordentliche Generalversammlung des Vereins Deutscher Kartoffeltrockner.

Berlin, 29. Januar 1929.

Vorsitzender: Rittergutsbesitzer v. Naehrich, Puschkowa.

Prof. Dr. Parow: *Bericht über die wissenschaftlich-technischen Arbeiten des Vereins im vergangenen Jahre.*

Bei der Trockenkartoffel lohnt der dafür erzielte Preis die Erzeugung nicht. Davon sind auch seinerzeit die Befürworter des Preisausschreibens für Trockenkartoffeln ausgegangen. Sie wollten die Trockenkartoffel zu einem Massenfuttermittel machen, das für alle Tiergattungen geeignet ist. Durch technische Verbesserung der vorhandenen Verfahren und durch ganz neue Verfahren ist versucht worden, die Bedingungen des Preisausschreibens zu erfüllen, und wenn auch ein Preis leider nicht verteilt werden konnte, so ist doch zu hoffen, daß von den geprüften und auch von den zur Hauptprüfung zugelassenen, aber meist aus wirtschaftlichen Gründen nicht zur Prüfung gelangten Verfahren wenigstens einige fertig entwickelt werden, da ihr Grundgedanke erfolgversprechend zu sein scheint. Bei dem Flockenverfahren von Datz, Frankfurt a. M., das auch für Schnitzelverfahren anwendbar ist, kam zum ersten Male für Kartoffeltrocknung ein sogenannter Kompressionsverdampfer zur Anwendung. Bei dem Schnitzelverfahren von Prof. Dr.-Ing. Rosin, Dresden, handelt es sich um eine sogenannte Mahltrocknung, wie sie bei der von der Rheinischen Maschinenfabrik Neuß ausgebildeten gleichzeitigen Zerkleinerung und Trocknung von Kohle durchgeführt ist. In technischer Hinsicht hat das Verfahren annähernd die Bedingungen erfüllt. Infolge der vielleicht angewandten zu hohen Temperaturen, die 800 und 900° betrugen, und anderer Umstände hat das für die Fütterungsversuche verwendete Trockenprodukt leider einen Vergleich mit Kartoffelflocken nicht ausgehalten, so daß auch diesem Verfahren ein Preis nicht erteilt werden konnte. Es ist aber zu hoffen, daß das Rosinsche Verfahren weiter entwickelt und verbessert wird. Wenn es gelingt, bei den festgestellten Trocknungskosten von 42 Pf. je Zentner Frischkartoffeln ein der Kartoffelflocke ebenbürtiges Futtermittel herzustellen, dann wird dieses Verfahren eine sehr wertvolle Bereicherung der Trocknung überhaupt bilden, da es gestattet, vielerlei landwirtschaftliche Erzeugnisse in großen Mengen auf kleinem Raum in kurzer Zeit zu trocknen.

Die Analysentätigkeit des Laboratoriums erstreckte sich wie alljährlich wieder auf die Untersuchung der eingesandten Proben von Kartoffeln, Trockenkartoffeln usw. Der Stärkegehalt der Kartoffeln ist im allgemeinen als gut zu bezeichnen. Der Prozentgehalt der untersuchten Kartoffeln lag meist über 20% Stärke. Auch die sonstige Beschaffenheit der Proben war im allgemeinen gut, so daß auf eine gute Verarbeitung der Kartoffeln in den Trocknereien geschlossen werden kann. Hartmann, Koburg, und Boltze, Dickern, haben beide mit Kalkdüngung gute Erfolge erzielt. Wenn wir immer wieder hören und lesen, daß der Mais, als ein ausländisches Futtermittel und fast zwei Mark je Zentner teurer als Flocken, immer noch und besonders für die Schweinemast der Kartoffelflocke vorgezogen wird, so muß man angesichts der Erfahrungen, die mit der Verfütterung von Flocken und Mais gemacht sind, den Kopf schütteln, einerseits über das Gegenteil einer unter den heutigen Verhältnissen besonders notwendigen nationalen Handlungsweise und andererseits über die Verwendung eines direkt unwirtschaftlichen Futters. Der Mais ist weniger wert als die Kartoffelflocke. Das Maisfett verringert bekanntlich geradezu die Qualität der Schlachtprodukte, und nach den Forschungsergebnissen von Ragnar Berg ist das Maisprotein nicht einmal ausreichend, um das Körpergewicht des erwachsenen Schweines aufrechtzuerhalten. Dagegen ermöglicht das Kartoffelprotein sowohl Erhaltung des Körpergewichts als auch normales Wachstum. Flocken sind also für die Fütterung viel besser als Mais. Aber nicht nur als Futtermittel, auch für technische Zwecke, Spiritus- und Hefeerzeugung usw. sollte die Trockenkartoffel viel mehr Verwendung finden, und zwar als Ersatz für Mais. Die Forschungsarbeiten bezüglich der Eignung der mechanischen Wasserentfernung für die Kartoffeltrocknung wurden fortgesetzt. Zusammenfassend erkennt man aus diesen Versuchen, daß erstens für die meiste Wasserabgabe ein Druck von 100 kg je Quadratzentimeter genügt, zweitens, daß bei den großen Verlusten an Eiweiß und Nährsalz, die bei dem Preßverfahren entstehen, diese Art der mechanischen Wasserentziehung bei Kartoffeln für die Praxis nicht geeignet ist. Auch das gewonnene Trockenprodukt würde nach den Handelsgebräuchen nicht als Trockenkartoffel angesprochen werden können, da ihm wertvolle Nährstoffe durch das Preßverfahren entzogen sind. Anders wäre es, wenn die mit dem Preßsaft abgehenden Nährstoffmengen auf irgendeine Weise wiedergewonnen und dem Preßrückstand zugemischt würden. Ob dadurch aber die Erzeugerkosten nicht zu hoch werden, muß sorgfältig geprüft werden. Die Versuche über den Einfluß des Dämpfens auf den Wassergehalt der gedämpften Kartoffeln im Vergleich zu dem der Frischkartoffeln haben sehr beachtenswerte Ergebnisse gehabt. Es wurden verschieden stärkehaltige Kartoffeln, und zwar 15-, 17-, 19- und 22%ige Kartoffeln, geprüft und dabei gefunden, daß bei stärkearmen Kartoffeln durch das Dämpfen Wasser aus den Kartoffeln verdrängt und bei mehr stärkehaltigen und stärkereicheren Kartoffeln durch das Dämpfen den Kartoffeln noch Wasser zugeführt wird. So z. B. war bei 15%igen Kartoffeln eine Gewichtsabnahme von 1,2% festzustellen, während bei 17-, 19- und 22%igen Kartoffeln eine Gewichtszunahme, und zwar von 0,7, 1,1 und 2,7%, durch das Dämpfen festgestellt wurde. Das ist so zu erklären, daß bei der durch die Dämpfung bewirkten Verkleisterung der Stärke bei stärkearmen Kartoffeln genügend bzw. mehr als zur Verkleisterung der Stärke genügendes Fruchtwasser in der Kartoffel vorhanden ist, und daß ein eventueller Überschuß an Fruchtwasser dann durch das Dämpfen verdrängt wird, während bei stärkereichen Kartoffeln zur Stärkeverkleisterung das vorhandene Fruchtwasser nicht genügt, sondern noch in Form von Dampf zugeführtes Wasser dazu notwendig ist. In dem einen Falle wird also Fruchtwasser noch abgegeben, im anderen Falle Wasser noch aufgenommen. Diese Versuche werden fortgesetzt, und zwar nicht nur durch Laboratoriumsversuche, sondern auch durch praktische Versuche. Sie sind wichtig für die Frage, ob bei der Kartoffeltrocknung die Bewertung der Kartoffeln nach dem Stärkegehalt oder nach dem Trockensubstanzgehalt geschehen soll, und welcher Stärkegehalt für die Rentabilität der Trockenanlage und unter welchen Bedingungen am vorteilhaftesten ist. Bei den Arbeiten über den Einfluß der Trocknungstemperaturen auf die für die Ernährung am wichtigsten Stickstoffverbindungen in der Kartoffel, nämlich auf die Peptone und Aminosäuren, wurde gefunden, daß durch die Trocknung eine Anreicherung von Pepton und Aminosäure in der Trockenkartoffel erfolgt, indem weniger wichtige Stickstoffverbindungen in diese umgewandelt werden. Bestätigt sich diese Vermutung, daß durch die Trocknung der Kartoffel deren Gehalt an Pepton und Aminosäure wesentlich gesteigert wird, dann gewinnt nicht nur die Bedeutung der Kartoffeltrocknung, sondern auch die Bedeutung der Trocknung aller anderen landwirtschaftlichen Erzeugnisse, wie z. B. Gras, Getreide und Leguminosen, wird eine Zunahme erfahren, die heute noch gar nicht zu überschauen ist.

In der Besprechung wurde von Schröder, Stranz, auf sein Verfahren zur Herstellung von Eßpräserven (Pomshipps usw.) hingewiesen. Das Verfahren gestattet, sehr schmackhafte Trockenerzeugnisse herzustellen, die nicht nur für heimischen Verzehr, sondern besonders auch für den Export geeignet sind und eine gute Verwertung der Kartoffeln gewährleisten sollen.

Es folgte Aussprache über die wirtschaftliche Lage des Kartoffeltrocknungsgewerbes.

Akademie der Wissenschaften in Wien.

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 8. Februar 1929.

Das wirkliche Mitglied R. Wegscheider überreicht zwei Abhandlungen, und zwar

1. Rudolf Wegscheider: *„Über Licht- und Dunkelreaktionen mit Gegen- und Folgewirkung“*, aus dem 1. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Bei geeigneten Werten der Geschwindigkeitskonstanten zeigen Reaktionen mit Gegen- und Folgewirkung, daß das im Falle eines Gleichgewichtes konstante Verhältnis der Konzentrationen des Ausgangs- und des Zwischenstoffes auch innerhalb eines sehr weiten Reaktionsbereiches konstant sein kann,

wenn die einleitende und die Gegenreaktion gegenüber der Folgereaktion nicht rasch verlaufen. Dieses konstante Verhältnis ist für gewöhnlich verschieden vom Gleichgewichtsverhältnisse. Daher lassen sich jene Geschwindigkeitsgleichungen ableiten, welche Proportionalität der Bildungsgeschwindigkeit des Endproduktes mit der Quadratwurzel aus Lichtintensität ergeben. Unzulässig ist es aber — und das geschah bisher —, die Konzentration eines in kleinen Mengen auftretenden Zwischenproduktes (annäherungsweise) konstant zu setzen und dann damit die Gleichungen abzuleiten. — Überdies lehrt die klassische chemische Kinetik, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Endproduktes langsamer zunimmt als die Lichtintensität, und daß sie einem Grenzwert zustrebt, der von der Lichtintensität unabhängig ist; ferner ergibt sich aus der Kinetik, daß für große Lichtintensität die photochemische Wirkung bei gleichem Produkte aus dieser Intensität und der Zeit (von der Lichtintensität) abhängt, schließlich, daß die während des Reaktionsablaufes auf ein Molekel des Endproduktes entfallende Quantenzahl ebenfalls von der Lichtintensität abhängig ist. —

2. Ludwig Moser und Alfred Brukl: *„Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen."* XV. Mitteilung: *„Die quantitative Analyse des Galliums"*, 2. Teil. Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Nachdem im 1. Teile gezeigt wurde, daß die Fällung des Gallium(III)ions mit Ammoniak bzw. die Fällung als basisches Gallium(II)acetat unvollständig erfolgt, wohingegen sich für die Bestimmung kleiner Galliummengen ihre Fällbarkeit als schwerlösliche Gallium-Tanninadsorptionsverbindung sehr gut eignet — die auch für die Trennung vom Zink, Mangan, Nickel und Kobalt verwendbar ist —, wird im 2. Teil der Untersuchung zunächst darauf verwiesen, daß die bisher bekannten Vorschläge für die Trennung des Galliums vom Eisen(III)- und vom Aluminiumion unbefriedigend sind. Das Gallium(III)-ion ist etwas sauerer als das Al-Ion und etwas weniger sauer als das Ti(IV)ion; eine genaue Bestimmung des pH, bei welchem sich $Ga(OH)_3$ abscheidet, ist noch nicht erfolgt. Die Autoren fanden im Kupferron ein Mittel für die Trennung des Ga vom Al bei Zimmertemperatur; hervorzuheben ist, daß die Methode für alle möglichen Gehaltsverhältnisse beider Metalle anwendbar ist und stets vollkommene Trennung gestattet. Da diese Methode sich auch zur Trennung von Indium eignet, das sich neben Ga in sulfidischen Erzen findet, ist sie den neuen amerikanischen Trennungsverfahren, die hier nur ungenaue Resultate geben und umständlich sind, vorzuziehen. Schließlich kann man mit Hilfe von Kupferron auch Chrom, Cer und Uran glatt vom Gallium trennen. Für die Trennung vom Eisen ist Kupferron aber unbrauchbar; Lecoq de Boisbaudran trennt durch zumindest viermaliges Fällen mit Kalilauge, Keil reduziert zunächst zu Fe(II)ion und fällt das Gallium nachher mit Bariumcarbonat, doch sind beide Vorschriften unbefriedigend, zumal meist viel Eisen neben wenig Gallium abzuscheiden ist. Die Autoren verwenden zur Trennung Natriumthiosulfat, durch welches das Eisen(III)ion zu Eisen(II)ion reduziert wird und in Lösung bleibt, während die Hauptmenge des Galliums ausfällt; das restliche Ga wird aus der essigsauren Lösung — nach Pufferung mit Ammoniumacetat — durch Tannin oder Anilin abgeschieden. Dabei ist, je nach den Mengenverhältnissen der beiden Metalle, eine der drei von den Autoren ausgearbeiteten Analysenvorschriften einzuhalten. —

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 14. Februar 1929.

Der Vorsitzende teilt das am 11. Februar erfolgte Ableben des inländischen Ehrenmitgliedes der Akademie, Johann II., regierenden Fürsten von und zu Liechtenstein mit, worauf das wirkliche Mitglied R. Wegscheider eine Arbeit aus dem 1. Chemischen Laboratorium der Universität Wien überreicht, betitelt *„Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisensäure"* von Anton Kailan und Gertrud Brunner.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten von Isopropylalkohol, tertiärem Butylalkohol, Äthylenglykolmonoformin und symmetrischem Glycerindiformin in Ameisensäure von ursprünglich 0,1 und 1,2 Molen Wasser (w) je Liter bei 25° bzw. 15° C ermittelt (durch Messung der Zunahme der Gefrierpunktserniedrigungen), sodann die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen mit Gegenreaktion erhaltenen Koeffizienten $k_1 + k_2 \cdot w$ als Funktion des Wassergehaltes der Ameisensäure durch Formeln dargestellt, u. a.:

$$\frac{1}{k_1 + k_2 \cdot w} = A + B \cdot w \quad \text{und} \quad \frac{1}{k_1} = a + b \cdot w.$$

Es ergeben sich für Stunden, Briggsche Logarithmen und 25° C folgende Zahlen:

	A	B	a	b	gültig für w
Isopropylalkohol . .	0,2639	0,4656	0,2914	0,03307	0,2—1,5
Tert. Butylalkohol .	0,3311	0,3447	0,4725	0,4151	0,2—1,4
Glykolmonoformin .	0,4303	0,1944	0,5450	0,2032	0,4—1,9
Glycerindiformin . .	2,512	0,4290	3,548	0,4819	0,5—2,0

Unter den Versuchsbedingungen werden verestert:

Tertiärer Butylalkohol zu 70—80%
Glykolmonoformin zu 80—90%
Isopropylalkohol zu 92—100%

Das Wasser übt bei diesen Alkoholen verschiedene Verzögerung aus: durch Erhöhung des Wassergehaltes der Ameisensäure von 0,3 auf 1,37 Mole je Liter wird $k_1 + k_2 \cdot w$ gedrückt bei

tertiärem Butylalkohol um 46%
sekundären Alkoholen um 15%
primärem Alkohol um 30%

Isopropylalkohol wird am raschesten verestert, Glykolmonoformin verestert nur halb so schnell. Anderseits werden durch Zusatz von 0,0085 Molen HCl je Liter die Koeffizienten des Glycerindiformins vervierfacht, die der übrigen untersuchten Alkohole verdoppelt. Daher tritt anscheinend die sterische Wirkung bei katalysierten Veresterungen der Alkohole in Ameisensäure weniger hervor als bei Selbstveresterung.

S.

Berliner Medizinische Gesellschaft.

Berlin, 13. Februar 1929.

Prof. L. Lewin und Prof. P. Schuster, Berlin: *„Ergebnisse von Banisterin-Versuchen an Kranken."*

Prof. Lewin ist bei seiner 50jährigen Arbeit über Rauschgifte zu der Überzeugung gekommen, daß kein Erdstrich sich von dieser Seuche freigehalten hat. Bei der Einzeichnung seiner Ergebnisse in Weltkarten ergab sich jedoch noch eine unausgefüllte Stelle in Ecuador. Er forschte nach, ob nicht in den Berichten von Reisenden irgendwelche Rauschmittel, die dort gebraucht würden, angegeben seien und konnte feststellen, daß Koch, Grünberg, in Ecuador bei den Eingeborenen Trinkgelage beobachtet hatte, bei denen die Teilnehmer in eine ganz eigenartige motorische Erregung verfielen, nachdem sie die Abkochung eines Holzes getrunken. Es gelang Lewin, in den Besitz eines Stück derartigen Holzes zu gelangen. Die Bestimmung der Stammpflanze war, da weder Blüte noch Samen beschaffbar waren, sehr schwierig, doch gelang es festzustellen, daß sie zu der Gruppe der bisher für harmlos gehaltenen Malpigiaceaen gehört. Das nun vorgenommene Tierexperiment bestätigte die Wahrnehmung der Reisenden, insbesondere zeigen sich am Affen die motorischen Erregungen, die jedoch das Bewußtsein völlig frei ließen. Es wurde aus dem Holz ein Alkaloid gewonnen, das der Vortr. nach dem ersten Entdecker der Pflanze Banisterin nannte. Nachdem in Tierversuchen das Alkaloid entsprechend durchgeprüft war, wurde zunächst ein Versuch an einer Patientin gemacht, die bereits wochenlang vollständig motorisch gelähmt im Krankenhaus lag. Es wurden 0,04 g injiziert und die Patientin begann ganz kurze Zeit nach der Injektion ihre Finger zu bewegen. Irgendwelche Nebenwirkungen traten nicht auf. Nachdem eine Unterhaltung mit Prof. Willmann, Heidelberg, ergeben hatte, daß ein derartiges Mittel besonders für die Parkinsonsche Krankheit geeignet sein dürfte, wurden weitere Versuche angestellt. Insgesamt sind leider nur auf der ganzen Welt 1,2 g der Substanz bisher vorhanden, doch ist zu hoffen, daß durch das Eingreifen der Behörden, und zwar besonders der Minister Becker und Hirtsiefer, eine Expedition ausgerüstet wird, die größere Mengen des Holzes herüberschafft, um dann auch größere Mengen des Alkaloids zu gewinnen. Aus 50 kg Holz sind 200 g Alkaloid gewinnbar. Prof. Schuster führte dann Filmaufnahmen der behandelten

Patientin vor. Insgesamt ist das Mittel bei 18 Personen angewandt worden, einmal im Selbstversuch, 17mal an Kranken. Die Mehrzahl waren Parkinson-Kranke, in anderen Fällen handelte es sich um Paralysis agitans und schwere Kohlenoxydvergiftungen. Etwa eine Viertelstunde nach der Einspritzung konnten sich die Patienten wesentlich besser bewegen als vorher, auch war eine objektive Besserung ohne weiteres festzustellen. Die Besserung hielt in der Regel nach einer Spritze zwei bis drei Stunden an, in zwei Fällen bewirkte eine Spritze, daß die Besserung dauernd blieb. In keinem der beobachteten Fälle konnte irgendeine Schädigung festgestellt werden. Der Versuch, ein Decoct des Holzes 8 : 200 zu geben, erwies sich als vollkommen wirkungslos. Der vorgeführte Film bestätigte deutlich die vorher gemachten Angaben. In seinem Schlußwort wies Prof. Lewin darauf hin, daß die Alten derartige Wirkungen für gotthaft hielten, und es sei ja bekannt, daß die Ägypter in Pelusium einer Pflanze, nämlich Bulbus scillae, einen Tempel errichtet hatten. Wir müssen uns mehr als bisher wieder der Pflanzenwelt zuwenden.

Deutscher Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums.

Berlin, 14. Februar 1929.

Vorsitzender: Patentanwalt Dr. Mintz.

Justizrat Dr. Hillig, Leipzig: *„Ausnutzung fremder Arbeitsleistung.“*

An gleicher Stelle hat Prof. Isay über die Erfindung der Grundlage des § 1 des unlauteren Wettbewerbsgesetzes gesprochen, auch haben sich zahlreiche Aufsätze mit den hiermit zusammenhängenden Streitfragen befaßt, ohne daß eine Lösung erreicht wurde. Auch das Reichsgericht ist noch nicht zu einer Statistik gekommen. Man hat sich dem Vortr. gegenüber dahin geäußert, daß die Reichsgerichtsentscheidung zwar richtig wäre, aber falsch begründet sei. Bei den vielen Berührungspunkten mit dem schon vorher erwähnten Vortrage von Isay will sich der Vortr. auf die Ausnutzung oder richtiger gesagt, Benutzung fremder Arbeitsleistung beschränken. Es sind bei ihm Gedanken und Bedenken über die Entwicklung entstanden, die den Grundsatz aufstellt, daß eigene Arbeit gegen fremde Benutzung zu schützen sei, denn dies führt zu einem unheilvollen Gegensatz zwischen den Interessen des einzelnen und denen der Allgemeinheit, denn der einzelne wünscht begreiflicherweise durch seine Arbeit einen Vorsprung zu erhalten und je intensiver der Lebenskampf wird, um so größer ist für den einzelnen die Gefahr, diesen Vorsprung zu verlieren. Das Altertum kannte keinen Erfindungsschutz, und die ersten Schutzmaßnahmen, die hier überhaupt getroffen wurden, dienten dem Interesse der Allgemeinheit. Es sollte für die erfinderische Tätigkeit ein Anreiz geschaffen werden dadurch, daß Privilegien auf Zeit erteilt wurden, während die Erfindung, sobald der Schutz abgelaufen war, der Allgemeinheit zugute kam. Auf dieser Grundlage entstanden alle Gesetze, die das Produkt der Arbeitsleistung schützten, ihnen allen lag der Gedanke zugrunde, einen Ausgleich zwischen den Interessen des einzelnen und der Allgemeinheit zu schaffen. Aus demselben Grunde muß ja auch der Erfinder staatliche Ausnahmen gegen sich dulden. Er muß unter Umständen gegen seinen Willen mit oder ohne Entgelt das Produkt seiner Arbeitsleistung benutzen lassen, so Zwangslizenz und Ausführungszwang, die Einschränkung des musikalischen Urheberrechts bei mechanischer Vervielfältigung oder die Zitiervorschriften des Urheberrechts, der § 14 des Urheberrechts gestattet Schule und Kirche ohne Vergütung die Benutzung urheberrechtlich geschützter Werke. Die moderne Rechtsentwicklung hat sich aber von diesem Ausgleichsgedanken entfernt, und es ist nicht zu verstehen, wie sich der Individualismus, der hier zum Ausdruck kommt, mit dem Sozialismus unserer Zeit verträgt, denn heute wird Schutz verlangt für jede Arbeitsleistung schlechthin. Gewiß kann man ein frei gewordenes Werk abdrucken, aber der Verleger kann fordern, daß man seinen Druck, seinen Satz nicht durch anastatischen Druck benutzen dürfe. Man fordert eine Verlängerung der Schutzfrist auf 50 Jahre, und die dabei gegebene Begründung führt eigentlich zum ewigen Schutz, macht das Werk zum Eigentum, und für das gibt es keine Beschränkung. Sachlich stützt man sich hierbei immer auf den § 1 des Gesetzes gegen den unlauteren Wettbewerb und § 826 BGB., also den Verstoß gegen die gute Sitte. Isay hat die Frage aufgeworfen, wozu wir denn noch Sondergesetze brauchen, wenn aus dem § 1 des Wettbewerbsgesetzes mehr erreicht werden kann, wenn man so jede Arbeitsleistung auf ewige Zeiten schützen kann und in jeder Benutzung fremder Arbeitsleistung einen Verstoß gegen die gute Sitte erblickt. Aber man muß die Frage aufwerfen, ob denn die Rechtsprechung immer in der Benutzung fremder Arbeitsleistung einen solchen Verstoß erblickt. Auch dann, wenn kein formaler Schutz vorhanden ist, spricht man von der Ausnutzung fremder Arbeitsleistung, und hierin liegt ein Beigeschmack, denn die Ausnutzung widerspricht dem Gefühl des Gerechtdenkenden. Ausnutzung ist nicht gleich Benutzung. Der Wettbewerb an und für sich ist erlaubt, und er ist ein bedeutendes Mittel zur Förderung des Fortschrittes. Man hat dann damit operiert, daß durch die Umgestaltung eine „eigentümliche Schöpfung“ entsteht. So hat das Reichsgericht in einer Entscheidung vom 12. Dezember 1928 gerade auf diese Umgestaltung besonderen Wert gelegt und festgestellt, ob sich die Benutzung der Ausdrücke eines urheberrechtlich geschützten Werkes in den Grenzen der freien Benutzung hielte, und sie nur dann verworfen, wenn die Merkmale des Verstoßes gegen die guten Sitten vorliegen, aber das führt unbedingt zu einer Kollision, ebenso wie die Frage, ob ein beträchtlicher eigener Aufwand erfolgt sei oder nicht. Man muß im Fall der Aufhebung des formalen Schutzes die Mitwirkung des Schutzberechtigten verlangen. Er muß schon vorher seinem Erzeugnis eine Gestalt geben, die unterscheidungskräftig ist. Es ist nicht auszudenken, welche Folgen es gehabt haben könnte, wenn Adam in der Lage gewesen wäre, die Handgriffe, die er bei der Bearbeitung des Bodens anwandte, dem Kain oder Abel zu verbieten. Als seinerzeit die Meininger auftraten, wurden sie vielfach nachgeahmt und niemand hat dagegen Widerspruch erhoben; freilich gab es damals ein unlauteres Wettbewerbsgesetz nicht. Es fehlt hier bei der Nachahmung eine bestimmte Sittenwidrigkeit, und so entsteht die Schwierigkeit, aus welchem Tatbestand denn eigentlich der unlautere Wettbewerb hergeleitet werden soll. Wenn das Reichsgericht in seiner Entscheidung sagt, daß jede Nachahmung eines Werkes, das Mühen und Kosten erforderte, unlauter sei, so wird dieser Satz durch den Zusatz große Mühe und Kosten zu einem unbrauchbaren Rechtsatz, und es kann unter Umständen vielmehr Gedankenarbeit und Mühe und Kostenaufwand erfordern, eine Massenware herzustellen. Kallmann tritt in einem Aufsatz für die grundsätzliche Zulässigkeit der Benutzung ein. Er verwirft sie nur da, wenn eine unberechtigte Bereicherung vorliegt. Isay dagegen hat Bedenken, daß man die Benutzung grundsätzlich gestattet. Auch will er neben die Irreführung noch die Verletzung eines Vertrauensverhältnisses setzen. Es erscheint dem Vortr. jedoch nicht richtig, auch eine solche Katalognummer aufzustellen. In der Regel urteilen auch die unteren Instanzen hier richtig, weil sie eben die Tatbestandsmomente berücksichtigen, und so kommt Vortr. zu dem Schluß, daß die Benutzung fremder Arbeitsleistung an und für sich erlaubt sei. Unerlaubt ist sie nur dann, wenn entweder Sondergesetze sie ausschließen oder der Einzelfall den Tatbestand des unlauteren Wettbewerbs in sich birgt, wobei der zweite Fall auch auf den Fall der Sondergesetze Anwendung findet. —

Gemeinsame Sitzung der Deutschen Gesellschaft für technische Physik und der Physikalischen Gesellschaft.

Berlin, 15. Februar 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. Pringsheim.

Dr. E. Rupp: *„Neuere Versuche zur Elektronenbeugung.“*

Wenn man die Wellennatur der Elektronen nachweisen will, muß man nach Interferenzerscheinungen suchen, diese drücken sich in der Wellenlänge aus. Bei den Elektronen haben wir einen Anhalt für die Wellenlänge durch die de Brogliesche Beziehung. Untersucht man Einkristalle nach dem Verfahren von Laue und Bragg oder Vielkristalle nach den Verfahren von Bragg, Debye und Scherrer, so stimmt in allen Fällen, wo man es mit schnellen Elektronen zu tun hat, die de Brogliesche Beziehung sehr gut, aber wenn man zu langsamen Elektronen übergeht, treten systematische Abweichungen von der de Broglieschen Beziehung auf. Diese systematische Abweichung kann man charakterisieren ent-

weder durch die Einführung eines Berechnungsindex für die Elektronenwelle oder durch die Einführung eines inneren Gitterpotentials. Es ist gelungen, an mechanischen Gittern Beugungen zu erhalten. Man muß einen Elektronenstrahl an einem Gitter eintreten lassen, ähnlich wie es Compton tat. Der Elektronenstrahl wird in dem Gitter reflektiert und gebeugt. Den Abstand des Beugungsbildes und des reflektierenden Bildes von dem Gitter kann man bestimmen aus dem Winkel der Reflexion und der Beugung. Man kann dann nach einer einfachen Formel die Wellenlänge des Elektrons bestimmen rein aus Längenmessungen. Vortr. beschreibt die Versuchsanordnung der photographischen Methode zur Bestimmung der Beugung, die jedoch nichts über die rein elektrischen Verhältnisse aussagt. Hierzu muß man sich einer elektrischen Methode bedienen, und Vortr. bespricht nun diese Methoden zur Elektronenbeugung an dünnen Folien. Man kann zwei Methoden hier anwenden, die Methode der beweglichen Auffänger und die Methode der Ringauffänger. Durch diese Untersuchungen kann man zwischen gebeugten und gestreuten Elektronen unterscheiden. Gebeugte Elektronen erleiden beim Durchgang durch die Folien nur Winkelablenkungen, aber keine Geschwindigkeitsänderungen, gestreute Elektronen dagegen erleiden auch Geschwindigkeitsverluste. Mit Hilfe der Methode der beweglichen Auffänger wurde nun die Bestimmung der Brechungsindex an gebeugten Elektronen durchgeführt. Die Elektronenbeugung kann in der Technik zur Oberflächenuntersuchung Anwendung finden, so kann man Absorptionen auf diese Weise untersuchen, auch Katalysatoren kann man durch die Elektronenbeugung qualitativ und quantitativ unterscheiden. Auch kann man lichtelektrisch oder glühelektrisch wirksame Oberflächen untersuchen. Zum Schluß verweist Vortr. auf eine Beziehung zwischen den durch die Elektronenbeugung bestimmten Gitterpotentialen und der Austrittsarbeit nach der Sommerfeldschen Theorie. Man kann aus den Gitterpotentialen Aussagen über die glühelektrische Austrittsarbeit machen, die nach ganz anderer Methode ermittelt wird, und kommt zu guten Übereinstimmungen. —

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Fachausschuß für Anstrichtechnik im Verein Deutscher Ingenieure.

Sprechabend des Fachausschusses für Anstrichtechnik im Verein Deutscher Ingenieure gemeinsam mit dem Lausitzer Bezirksverein Deutscher Ingenieure im großen Saale der Ressource, Görlitz, Friedrich-Wilhelm-Straße, am Sonnabend, den 27. April 1929, nachmittags 16.30 (4.30) Uhr. Oberbaurat König, Magdeburg: *„Neuere Beobachtungen bei der Bearbeitung von Personenwagen mit Anstrichen.“* — Vorführung eines Filmes über neuzeitliches mechanisches Anstreichen in den Werkstätten der Deutschen Reichsbahn.

Die Teilnahme ist kostenlos.

Sondervorträge des Hauses der Technik in Essen.

Das soeben erschienene Programm des Sommersemesters 1929 des Hauses der Technik in Essen sieht wieder eine Reihe von Vortragsreihen für den Kreis der Chemiker und auf chemisch-technologischem Gebiete tätigen Berufszweige vor, so z. B.: Prof. Dr. Dr. med. h. c. Fritz Hofmann, Direktor des Schlesischen Kohlenforschungs-Institutes der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, Breslau (am 22. April 1929 von 7—8 Uhr abends in der Börse): *„Fremde und eigene Arbeit an der Ölsynthese.“* — Prof. Dr.-Ing. M. Jakob, Oberregierungsrat bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin (am 7. Mai 1929 von 7—9 Uhr abends in der Börse): *„Aus dem Grenzgebiete von Physik und Technik.“* — Prof. Dr. E. A. Hauser, Frankfurt a. M. (am 10. Mai 1929 von 7—9 Uhr abends in der Börse): *„Kautschukpflanzung, -gewinnung und -verarbeitung.“* — Obering. Wilhelm Wunder, Berlin-Karlshorst (am 10. und 11. Juni 1929 von 7—9 Uhr abends in der Börse): *„Die heutige Erkenntnis der Eigenschaften und der Verwendungsgebiete der Nichteisenmetalle und ihrer Legierungen.“* — Direktor Dr.-Ing. Siemens, Essen (am 17. und 18. Juni 1929 von 7—9 Uhr abends in der Börse): *„Die heutigen Anschauungen über das Wesen der elektrischen Erscheinungen.“* — Auch ein *„Betriebswissenschaftlicher Kursus“* soll vom 3. bis 8. Juni 1929 in Essen abgehalten werden, der die verschiedensten Fragen der heutigen Betriebswirtschaft vom technischen wie vom wirtschaftlichen Standpunkt aus behandelt.

Hörerkarten sind in den Verkaufsstellen, die im Programm und auf den Plakaten verzeichnet sind, aber auch noch an der Abendkasse zu haben.

Vorträge über die Kohle, ihre Entstehung, Veredlung, Verwertung an der deutschen technischen Hochschule in Prag.

Vom 18. bis 20. Mai 1929.

Am 18. Mai: Prof. Dr. W. Petraschek, Leoben: *„Über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Kohlen und ihrer geologischen Geschichte.“* — Direktor Dr. H. Apfelbeck, Falkenau: *„Über die Darstellung der Inkohlung im Dreistoffdiagramm und die daraus abzuleitende Nutzanwendung für die Kohleveredlung.“* — Generaldirektor Dr. h. c. Ing. A. Czermak: *„Über die Aufbereitung und Veredlung der Kohle.“*

Am 19. Mai: Geh. Regierungsrat und Direktor des Kohlenforschungsinstitutes in Mülheim (Ruhr) Prof. Dr. F. Fischer: *„Über neuere Synthesen, ausgehend von den mit Hilfe der Kohle gewinnbaren Gasen.“* — Dr. F. Bergius, Heidelberg: *„Über die Grundlagen des Kohleverflüssigungsverfahrens.“*

Am 20. Mai: Prof. Dr. E. Kothny, Prag: *„Über die Kohle als Wirtschaftsfaktor.“* — Dr. H. Löffler, Wien: *„Über die Verbrennung fester Brennstoffe.“* — Dir. Ing. A. Rozinek, Budapest: *„Über die Szikla- und Rozinek-Staubfeuerung.“* — Prof. Dr. J. C. Breinl, Prag: *„Über mechanische Feuerregelung.“*

Die Vorträge sind unentgeltlich. Anmeldungen an Prof. K. A. Rodlich, Prag I, Huwra 5, Deutsche Technik.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Donnerstags, für „Chem. Fabrik“ Montags.)

O. Lenz, Leiter eines der Verkaufsbüros der Byk-Guldenwerke, Chemische Fabrik A.-G., Berlin, feierte am 1. April sein 40jähriges Dienstjubiläum.

Dr. A. Salomonsohn, Geschäftsinhaber der Disconto-Gesellschaft, Präsidialmitglied der Gelsenkirchener Bergwerks-Gesellschaft, Vorsitzender des Aufsichtsrats der Kaliwerke Aschersleben-Salzdetfurth, feierte am 3. April seinen 70. Geburtstag.

Ernannt wurde: Prof. Dr. C. Neuberg, Berlin-Dahlem, Vorsteher des biochemischen Laboratoriums am Kaiser Wilhelm-Institut für experimentelle Therapie, zum Mitglied der Königlich dänischen Gesellschaft der Wissenschaft, Kopenhagen.

Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. P. Duden, Vorsitzender des Vereins deutscher Chemiker, Vorsitzender des Direktoriums der I. G. Farbenindustrie A.-G., Höchst a. M., wurde an Stelle von Geh. Rat Oppenheim in der Sitzung des Genossenschaftsvorstandes der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie zum ersten Vorsitzenden gewählt.

Dr. E. Stach, Geologe an der Preußischen Geologischen Landesanstalt Berlin, erhielt in der philosophischen Fakultät der Universität Berlin die venia legendi für allgemeine Geologie (Kohlengeologie).

Gestorben sind: H. Heilbronner, Vorstandsmitglied der Metallfirma N. Levy-Stern A.-G., Berlin, am 3. April im Alter von 54 Jahren. — Dr. P. Vollrath, Priv.-Doz. für Geologie an der Technischen Hochschule Stuttgart und Assistent am mineralogischen Institut, im Alter von 33 Jahren in Fellbach.

Ausland. Ernannt: Prof. Dr. L. Michaelis, an der Johns Hopkins Universität, Baltimore, zum lebenslänglichen Mitglied des Rockefeller-Instituts, New York.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Akademischer Austausch in Europa. Veröffentlicht vom Völkerbundinstitut für geistige Zusammenarbeit. Paris 1928. RM. 2,50.

Aladin, Dr., Technisch verwendbare Emulsionen. Allg. Industrie-Verlag, Berlin. RM. 20,—.

Andreasen, A. H. M., Zur Kenntnis des Mahlgutes. Sonderdruck aus „Kolloidchemische Beihefte", Bd. XXVII, Heft 6/12, 1928. Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig.

Bauer, Prof. Dr. K. H., Die trocknenden Öle. Monographien aus dem Gebiete der Fett-Chemie. Mit 20 Abbildungen. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., 1928. RM. 27,—.

Berg, R., Die Nahrungs- und Genußmittel. Verlag E. Pahl, Dresden 1929. Kart. RM. 4,—.

Blüh, O., und **Stark,** N., Die Adsorption, Sammlung Vieweg, Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik. Heft 93. F. Vieweg & Sohn A.-G., Braunschweig 1929. Geh. RM. 7,75.

Brieger, Dr. R., Pharmazeutische Synonyma. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geb. RM. 16,—.

Crabtree, J. I., und **Matthews,** G. E., Herstellung photographischer Lösungen. Enzyklopädie der Photographie und Kinematographie. Heft 110. Verlag W. Knapp, Halle 1929. RM. 4,50, geb. RM. 5,80.

Curtis, Dr. C. A., Künstliche organische Pigmentfarben und ihre Anwendungsgebiete. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geh. RM. 22,50; geb. RM. 24,—.

Debye, P., Probleme der modernen Physik. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1929. RM. 18,—; geb. RM. 19,50.

Die Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München. (Errichtet durch Stiftungsurkunde vom 3. April 1918.) III. Bericht über die Tätigkeit der Anstalt für die Zeit vom 1. Januar 1922 bis 31. Dezember 1928, vorbereitet von dem verstorbenen Direktor der Anstalt, Geh. Regierungsrat Dr. phil., Dr. med., Dr.-Ing. E. h. Theodor Paul, erstattet von Prof. Dr. med. et phil. F. Fischler, Priv.-Doz. Dr. phil. K. Täufel und Priv.-Doz. Dr. phil. R. Dietzel.

Doelter, C., und **Leitmeier,** H., Handbuch der Mineralchemie. Band IV, 14. (Bog. 71/80). Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1928. Geh. RM. 8,—.

Eckardt, Dr. F., Leitertafeln für die Bier- und Malzanalyse und Berechnung der Ausbeute. Allg. Brauer- und Hopfen-Zeitung, Nürnberg. RM. 6,—.

Eder, Hofrat Dr. J. M., und **Trumm,** Dr. A., Die Lichtpausverfahren, die Platinotypie und verschiedene Kopierverfahren ohne Silbersalze. Ausführliches Handbuch der Photographie. Band IV, 4. Teil. 3., gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage. Verlag W. Knapp, Halle 1929. Geh. RM. 15,50; geb. RM. 17,50.

Esch, Dr. W., Taschenbuch für Gummitechniker. Verlag Dr. W. Esch, Hamburg.

Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des Vereins deutscher Chemiker, Von den Kohlen und den Mineralölen. I. Band. Verlag Chemie, Berlin. RM. 15,—; geb. RM. 17,—.

Falkenhagen, Dr. H., Quantentheorie und Chemie. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1928. Kart. RM. 10,—.

Fröhner, E., Lehrbuch der Arzneimittellehre für Tierärzte. 13., völlig umgearbeitete Auflage. Verlag F. Enke, Stuttgart 1929. Geh. RM. 26,—; geb. RM. 29,—.

Gardner, H. A., Untersuchungsmethoden der Lack- und Farben-Industrie. 4. Aufl. Übersetzt und ergänzt von B. Scheifele. Mit 240 Abbildungen. Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin. Geb. RM. 45,—.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage, System Nr. 21, Natrium. RM. 150,—; RM. 118,—. System Nr. 31, Radium und Isotope. RM. 15,—; RM. 12,—. Verlag Chemie, Berlin 1929.

Grün, Dr. R., Chemische Widerstandsfähigkeit von Beton. 2. Auflage. Verlag Zement und Beton G. m. b. H., Berlin 1928. RM. 2,—.

Harms, Dr. H., Die Reagenzien und Reaktionen des Deutschen Arzneibuches, 6. Ausgabe. Kommentar und Kritik, zugleich Quellenstudien zu ihrer Geschichte. Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin 1928. Geb. RM. 15,—.

Haselhoff, Prof. Dr. E., Lehrbuch der Agrikulturchemie, herausgegeben von Prof. Dr. E. Haselhoff und Prof. Dr. E. Blanck. IV. Teil, Schluß, Futtermittellehre. Verlag Gebr. Bornträger, Berlin 1929. RM. 12,60.

Herrnkind, O. P., Die Schmalfilm-Kinematographie. Ein Leitfaden für Fachleute und Amateure. A. Hartlebens Verlag, Wien und Leipzig 1929. RM. 6,50; geb. RM. 7,50.

Herzner, Dipl.-Ing., Die Wasserversorgung aus der Muldentalsperre. Sonderabdruck aus der Wochenschrift „Das Gas- und Wasserfach", 1928, Heft 48, 49 und 50. Verlag R. Oldenbourg, München und Berlin.

Jahrbuch der deutschen Braunkohlen-, Steinkohlen-, Kali- und Erzindustrie der Salinen, des Erdöl- und Asphaltbergbaus 1929. Herausgegeben vom Deutschen Braunkohlen-Industrie-Verein E. V., Halle. XX. Jahrgang. Verlag W. Knapp, Halle 1929. Geb. RM. 16,—.

Jahrbuch des Deutschen Drogisten-Verbandes E. V. 1929. Zugleich Deutscher Drogisten-Kalender. Begründet von Prof. Dr. Freise, Braunschweig, 45. Jahrgang. Verlagsgesellschaft R. Müller m. b. H., Eberswalde. Geb. RM. 5,50.

Jander, Prof. Dr. G., u. **Pfundt,** Dr. O., Die visuelle Leitfähigkeitstitration und ihre praktischen Anwendungen. Die chemische Analyse, herausgegeben von Dr. B. M. Margosches. XXVI. Band. Mit 36 Abbildungen. Verlag F. Enke, Stuttgart 1929. Geh. RM. 6,80; geb. RM. 8,60.

Kali und Landwirtschaft. Vorträge auf dem VII. Kalitag zu Berlin am 30. Januar 1928. 181 Seiten. Hergestellt bei Willy Simon. Druckerei und Verlagsgesellschaft m. b. H., Berlin N 54. RM. 12,—.

Kippenberger, Dr. A., Die Kunst der Ofenplatten, dargestellt an der Sammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf. Herausgegeben vom Verein deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf. Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf 1928. Geb. RM. 22,50.

Kirchberger, P., Die Entwicklung der Atomtheorie. Verlag C. F. Müller, Karlsruhe 1929. Geh. RM. 5,50 und geb. RM. 6,50.

Klarmann, Dr. E., Die Rolle der cyclischen Aminosäureanhydride in der neueren Strukturchemie der Proteine. Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung. Herausgegeben von Prof. Dr. phil. E. Abderhalden, Halle a. d. S. Neue Folge, Heft 7. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1929. RM, 9,—.

Krauß, Dr. F., Synthetische Edelsteine. Verlag G. Stilke, Berlin 1929. Geh. RM. 5,50; geb. RM. 6,50.

Krische, Dr. P., Die Untersuchung und Begutachtung von Düngemitteln, Futtermitteln, Saatwaren und Bodenproben nach den offiziellen Methoden des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche. Zugleich eine Einführung in das agrikulturchemische Kontrollwesen. Unter Mitarbeit von A. Kabitzsch. Zweite, vollständig neubearbeitete und ergänzte Auflage. Verlag P. Parey, Berlin 1929. Geb. RM. 24,—.

Mailhe, Prof. A., Combustibles liquides artificiels. Verlag Gauthier-Villars & Cie., Paris 1929.

Mayer, A. W., Chemisches Fachwörterbuch für Wissenschaft, Technik, Industrie und Handel. 1. Band. Deutsch, Englisch, Französisch. Verlag O. Spamer, Leipzig 1929. Geh. RM. 70,—; geb. RM. 75,—.

Meisner, M., Die Versorgung der Weltwirtschaft mit Bergwerkserzeugnissen, I., 1860/1926. 2. Teil. Erze und Nichterze. Mit 192 Zahlentafeln und 107 Abbildungen. Weltmontanstatistik. Herausgegeben von der Preußischen Geologischen Landesanstalt. Verlag F. Enke, Stuttgart 1929. RM. 32,—; geb. RM. 35,—.

Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten. Sonderheft V, Arbeiten aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung zu Berlin-Dahlem. Verlag J. Springer, Berlin 1929. RM. 26,—.

Möller-Arnold, Dr. E., und **Feichtinger,** Ing. Dr. E., Der Feldversuch in der Praxis. Verlag J. Springer, Wien 1929. Brosch. RM. 12,60.

Negresco, T., D'Analyse spectrale quantitative. Universitätsdruckerei Paris.

Noddack, Reg.-Rat Dr. W., und **Lehmann**, Prof. Dr. E., Photochemie und photographische Chemie. Handbuch der Photographie. Begr. von H. W. Vogel. Band I, Teil 1. Verlag Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung. Geb. RM. 15,—.

Oseen, Prof. C. W., Die anisotropen Flüssigkeiten. Tatsachen und Theorien. Band 20, Heft 2, Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, A. Eucken. Verlag Gebr. Bornträger, Berlin 1929. RM. 6,80.

Ostwald, Prof. Dr. W., Gallerten und Gele in allgemein kolloidchemischer, biologischer und technischer Hinsicht. Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift, Band XLVI, Heft 4. Hauptvorträge, gehalten auf der Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Hamburg vom 20. bis 22. September 1928. Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1928. Geh. RM. 8,—.

Otto, Dr. P., Technischer Literaturkalender. Dritte Ausgabe 1929. Unter Befürwortung durch den Deutschen Verband technisch-wissenschaftlicher Vereine. Verlag Oldenbourg, München und Berlin. Geb. RM. 24,—.

Pauling, Dipl.-Ing., Dr.-Ing. E. h. H., Elektrische Luftverbrennung. Monographien über angewandte Elektrochemie. XLIX. Band. 78 Abbildungen und 9 Tabellen. Verlag W. Knapp, Halle a. d. S. 1929. Geh. RM. 15,80; geb. RM. 17,50.

Petterson, Dr. H., Künstliche Verwandlung der Elemente. Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin 1929. Geh. RM. 8,—; geb. RM. 9,—.

Reinicke, Dr.-Ing., Dr. phil. R., Über den gemeinsamen Ursprung aller Atome. II. Die Koordinationszahlen als leitendes Prinzip für den Zusammenbau der Atome zu Molekülen. Selbstverlag, München 1928.

Schleede, Dr. A., und **Schneider**, Dr. E., Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse. II. Band. Mit 553 Figuren und 40 Tabellen. Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin-Leipzig 1929. Geh. RM. 18,50; geb. RM. 20,—.

Schultz, G., Farbstofftabellen. 7. Auflage, neubearbeitet und erweitert von Dr. L. Lehmann. 1. Band. Künstliche organische Farbstoffe bekannter Konstitution oder Herstellungsweise natürlicher Farbstoffe und Farblacke, anorganische Farbstoffe (Erd- und Mineralfarben). 1. Lieferung: Tabellarische Übersicht, Seite 1—48. 2. Lieferung: Einleitung, Seite IX—LVI. Weidmannsche Buchhandlung, Berlin 1929. Je RM. 8,—.

Schulz, Dr.-Ing. E. H., und **Kanz**, Dr. phil. A., Beiträge zur Kenntnis feuerfester Sondersteine (Chromitsteine, Bauxit- und Korundsteine, Zirkonsteine, Carborundumsteine). Mitteilung aus dem Forschungs-Institut der Vereinigte Stahlwerke A.-G., Dortmund. Stahldruck, Dortmund 1928. RM. 3,70.

Slater, E., Pitmans Technical Dictionary Vol. I, A—D, E, C. Pitman J. & Sons Ltd., 1928.

Spennrath, J., Materiallehre für die Textilindustrie. Rohstoffe, Herstellung und Untersuchung der Gespinste. Zum Gebrauch an Textilfachschulen (Web- und Wirkschulen). 133 Abbildungen im Text. 4., verbesserte Auflage von Dr. E. Ristenpart. Verlag M. Krayn, Berlin 1928. Geb. RM. 14,—; geb. RM. 16,—.

Steinach, H., und **Buchner**, G., Die galvanischen Metallniederschläge und deren Ausführung. (Galvanostegie und Galvanoplastik.) Vierte, neubearbeitete, ergänzte und verbesserte Auflage von Dr. A. Wogrinz und G. Buchner. Mit Nachtrag: Neuere Fortschritte der Galvanotechnik von Dr. A. Wogrinz. Mit 140 Abbildungen. Verlag M. Krayn, Berlin 1929. RM. 10,—; geb. RM. 12,—.

Sucharda, E., und **Bobranski**, B., Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen und ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung. Sammlung Vieweg. Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik, Heft 94. Verlag F. Vieweg & Sohn A.-G., Braunschweig 1929. Geh. RM. 2,75.

Tausz, Dr. J., Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. In fünf Bänden. 2. Aufl., 3. Band, 2. Teil. Mit 179 Abbildungen und 13 Tafeln. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1929. Geh. RM. 26,—; geb. RM. 28,—.

Verein deutscher Eisenhüttenleute. Bericht: „Über die Tätigkeit des Vereins deutscher Eisenhüttenleute im Jahre 1928." Düsseldorf.

Wagner, Dr. B., Tabellen zum Eintauchrefraktometer. Selbstverlag des Verfassers, Sondershausen 1928. Geb. RM. 40,50.

Wien, W., und **Harms**, F., unter Mitarbeit von **Lenz**, H., Handbuch der Experimentalphysik. Band 7, Teil 2. Strukturbestimmung mit Röntgeninterferenzen. Dr. H. Ott. Mit 187 Abbildungen und 7 Tafeln. Gittertheorie der festen Körper. Dr. K. F. Herzfeld. Mit 9 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. RM. 37,—; geb. RM. 39,—.

Wolff, Dr. H., **Schlick**, Direktor Dr. W., und **Wagner**, Dr. H., Taschenbuch für die Farben- und Lackindustrie sowie für den einschlägigen Handel. 5. Auflage. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1929. Geb. RM. 11,—.

Radioaktivität. Handbuch der Experimentalphysik. Von K. W. F. Kohlrausch. Herausgegeben von W. Wien† und F. Harms. Bd. 15. Mit 285 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Geb. RM. 81,—.

Das vorliegende Werk ist im Rahmen des Handbuches der Experimentalphysik von W. Wien und F. Harms erschienen. Wir besitzen nicht viele moderne ausführliche Darstellungen auf diesem Gebiet, und unter diesen nimmt das Kohlrauschsche Buch schon durch die Art der stofflichen Anordnung und die Hervorhebung mancher Probleme, die gerade in andern Werken weniger Beachtung fanden, eine besondere Stellung ein.

Nach einer kurzen einleitenden Übersicht über das Wesen der Radioaktivität, die Natur der α-, β- und γ-Strahlen und den genetischen Zusammenhang der radioaktiven Substanzen geht der Verfasser zu der Besprechung der einzelnen Strahlenarten über.

Entgegen der sonst üblichen Voranstellung der α-Strahlen, beginnt der Verfasser seine Darlegungen mit einem ausführlichen Kapitel über die γ-Strahlen. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß die Tatsachen der durch Photoeffekte der γ-Strahlen erregten sekundären β-Strahlspektra schon als bekannt vorausgesetzt werden können, wenn in den späteren Kapiteln die den Kernzerfall bedingenden primären β- und α-Strahlen besprochen werden. Andererseits mag es vielleicht manchem Forscher auf dem Gebiet der Radioaktivität etwas gegen das Gefühl gehen, die Sekundärerscheinungen des radioaktiven Zerfalls vor den primären Prozessen behandelt zu sehen.

Sicher aber besitzen wir in keinem einschlägigen Handbuch eine ähnlich eingehende Darstellung aller mit den γ-Strahlen verknüpften Erscheinungen, wie sie hier in geradezu mustergültiger Weise von Kohlrausch gegeben wird. Besonders betont seien die Abschnitte über die Absorption und Streuung der γ-Strahlen, in denen die zahlreichen und oft nicht ganz durchsichtigen Experimente sehr übersichtlich dargelegt und mit außerordentlich wertvollen Hinweisen für möglichst fehlerfreie Anordnung und einwandfreie Deutung versehen sind.

Der zweite Hauptabschnitt über β-Strahlen bringt in großer Vollständigkeit die Methoden und Ergebnisse der Messungen der sekundären β-Strahlenspektra, die Zählung der β-Teilchen und ihre Untersuchung nach der Wilsonschen Nebelmethode, sowie ihr Verhalten beim Durchgang durch Materie. Im Anschluß daran werden die Theorie des Geschwindigkeitsverlustes schneller geladener Teilchen beim Durchqueren durch Materie und die Messungsergebnisse für die Reichweiten bei verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten, ferner die Theorie der Einzel- und Mehrfachstreuung und vieles mehr besprochen. Immer wieder kann der an dem Gebiet Interessierte nur mit Dankbarkeit die Fülle selbständiger Überlegungen und kritischer Sichtungen bewundern, die der Verfasser hier wie etwas Selbstverständliches darbringt.

Diese beiden Abschnitte über γ- und β-Strahlen nehmen fast die Hälfte des ganzen Buches ein. Es folgt ein Kapitel über die α-Strahlen, die Bestimmung ihrer Ladung, Masse, Zahl und Reichweiten nach den verschiedensten Methoden, die Messung der Einzelstreuung, der Ionisierungsfähigkeit usw. Daran schließen sich die Kapitel, in denen die Erscheinungen, die im engeren Sinn als radioaktive bezeichnet zu werden pflegen, ihre Darstellung finden: nämlich die Zerfallsgesetze, die Eigenschaften und Darstellungsmethoden der radioaktiven Substanzen, die einschlägigen Meßmethoden, die Frage der Radioaktivität aller Elemente usw.

Das letzte Kapitel, „Der Atomkern", bringt neben den statistischen Schwankungserscheinungen vor allem die Besprechung der Atomzertrümmerung und im Anschluß daran die verschiedenen Hypothesen über Kernstruktur.

Die Ausstattung des Kohlrauschschen Werkes ist hervorragend.

Sehr zahlreiche schöne Abbildungen, Kurven und Tabellen, ein ausführliches Sach- und Namenregister unterstützen aufs wirkungsvollste die schönen klaren Darlegungen. Einige kleine Druckfehler könnten in einer neuen Auflage leicht verbessert werden.

Es ist selbstverständlich, daß die Darstellung eines so weitumspannenden Gebietes wie das in diesem Buch umfaßte, das sich nahezu mit allen Grundfragen der allgemeinen Physik und teilweise auch Chemie berührt, die persönliche Einstellung des Verfassers widerspiegeln muß. Nur dadurch wird ein solches Werk zu einer schöpferischen Leistung und bleibt nicht tote Kompilationsarbeit. Dieses lebendige Mitwirken der persönlichen Gedankenwelt des Verfassers ist überall zu spüren, und bedingt naturgemäß eine Bevorzugung der ihm am nächsten stehenden Gebiete über γ- und β-Strahlung. Was der Verfasser in den betreffenden Abschnitten an eigenen Überlegungen, neu berechneten Tabellen und Kurven beigesteuert hat, läßt sich im einzelnen gar nicht aufzählen, gibt ihnen aber einen besonderen Wert.

Wenn daneben das Gebiet der engeren Radioaktivität etwas kürzer behandelt wird, so scheint das ganz unbedenklich im Hinblick darauf, daß wir im „Meyer und Schweidler" ein ausgezeichnetes modernes Handbuch besitzen, in dem gerade dieser Teil der Radioaktivität in großer Ausführlichkeit dargelegt ist. So ergänzen sich diese beiden Handbücher in bester Weise.

Das Kohlrauschsche Buch wird sicher von allen an den behandelten Gebieten Interessierten mit Dankbarkeit und Freude aufgenommen werden. *L. Meitner.* [BB. 301.]

Über die Anlaßvorgänge in abgeschreckten Chrom- und Manganstählen. Von Dr.-Ing. Hans Goerisch. Berichte aus dem Institut für Mechanische Technologie und Materialkunde der Technischen Hochschule zu Berlin. Herausgegeben von Prof. Dr.-Ing. P. Riebensahm. 2. Heft. 36 Seiten mit 27 Abbildungen. Verlag Julius Springer, Berlin 1928. RM. 3,60.

Der Inhalt der kleinen Schrift ist eine besonders auf dilatometrische und Härte-Messungen aufgebaute Untersuchung der Frage, wie, verglichen mit reinen Kohlenstoffstählen, ein Chrom- und Mangangehalt auf die Anlaßvorgänge, also Zersetzung des Martensits und Austenits und Ausscheidung des Cementits, wirkt. Wenn man auch anerkennen kann, daß die Arbeit gut durchgeführt, interessant und für den Spezialfachmann wichtig ist, so möchte doch gesagt werden, daß sie sich mehr für eine Zeitschriftenpublikation als für eine selbständige Monographie, für die eine größere Abgeschlossenheit gefordert werden sollte, eignet. *W. Fraenkel.* [BB. 340.]

Theoretische Grundlagen der Galvanotechnik in elementarer Darstellung mit Aufgabensammlung. Von Dr. H. Wagner, Fachschuloberlehrer, Iserlohn. 56 Seiten. Verlag Eugen G. Leuze, Leipzig. Preis RM. 4,—.

Ein brauchbares Buch, das nur Volksschulbildung voraussetzt und daher Laboranten, Meistern u. a., die sich ein gründlicheres Wissen in den Dingen, mit denen sie sich täglich beschäftigen, erwerben wollen, warm empfohlen werden kann. *Riesenfeld.* [BB. 45.]

Angewandte Differential- und Integralrechnung. Von Alfred Harnack. 265 S. Verlag Otto Salle, Berlin 1928. Geb. RM. 10,—.

Um es vorwegzunehmen: wir haben hier ein Lehr- und Übungsbuch, wie es sein soll. Die ganze Art der Behandlung läßt den geübten Techniker erkennen, der auf kürzestem Wege zum Ziel kommt und dabei auch vor scheinbar schwierigeren Dingen nicht zurückschreckt. Die Darstellung der Elemente ist sehr gewandt und zweckmäßig, dabei nirgends im Widerspruch mit der modernen Auffassung. Sehr hübsch z. B. die Gegenüberstellung des Integrals als Kurve im Richtungsfeld und als Fläche. Die Beispiele sind zwar meistens der Physik entnommen, aber doch so vielseitig, daß sie auch Studierende anderer Disziplinen mit Vorteil lesen werden. Die Materie wird bis zu den gewöhnlichen Differentialgleichungen zweiter Ordnung behandelt, auch das elliptische Integral wird gestreift. — Es ist anzunehmen, daß diese Art der Darstellung viele Freunde finden wird, da sie das Extremum der Einfachheit und Schlichtheit bietet, ohne wesentlichen Verzicht auf Strenge. *Bennewitz.* [BB. 304.]

Lehrbuch der Physik in elementarer Darstellung. Von A. Berliner. 4. Aufl. 652 Seiten, 802 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1928. Geb. RM. 19,80.

Erst vor drei Jahren ist an dieser Stelle von Bodenstein die dritte Auflage anerkennend besprochen worden. In der vorliegenden, wesentlich umgearbeiteten Neuauflage ist die Darstellung dem neuesten Stand der Wissenschaft angeglichen, einige frühere Lücken sind gefüllt und Unstimmigkeiten beseitigt worden. Dabei ist in begrüßenswerter Weise die heute nicht mehr zu entbehrende Mithilfe und Beratung von Fachgenossen für Einzelgebiete in Anspruch genommen worden. Die Art des Buches ist unverändert. Höhere Mathematik ist nicht benutzt; besonders wertvoll erscheinen die vielen praktischen Hinweise und Beispiele. Es ist erstaunlich, wie viel in dem Buch trotz seines knappen Umfanges enthalten ist. Als Lehrbuch für den werdenden Chemiker und fast noch mehr als Nachschlagebuch für den fertigen Chemiker, in dem er sich über beliebige physikalische Fragen eine knappe und vor allem leicht verständliche Unterrichtung holen kann, ist dieser „Berliner" auf das wärmste zu empfehlen. *Gudden.* [BB. 319.]

Die zivilrechtliche Stellung der Verkaufsstellen bei Kartellen. Von Steffani. Verlag der Verkehrswissenschaftlichen Lehrmittel G. m. b. H. bei der deutschen Reichsbahn. Berlin 1927. RM. 2,50.

Die Arbeit, die offensichtlich aus einer Doktordissertation entstanden ist, gibt eine Zusammenstellung der vornehmlich von Flechtheim, Geiler und Hachenburg in ihren bekannten grundlegenden Werken vertretenen Meinungen. Was Verf. an Eigenem hinzutut, ist ziemlich dürftig. Auch daß Verf. die ganze Frage an den längst nicht mehr geltenden Kartellverträgen erläutert, die er der Kartellenquête von 1903 entnommen hat, und daß er den Inhalt dieser Verträge ziemlich ausführlich wiedergibt, erhöht nicht gerade den Wert der Arbeit. *R. Isay.* [BB. 206.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

70. Geburtstag Kommerzienrat Dr. Max Fremery.

Am 22. März feierte der preußische Kommerzienrat Dr. Max Fremery in Baden-Baden den 70. Geburtstag. Herr Dr. Fremery war mit Herrn Urban zusammen der Besitzer der Fabrik in Oberbruch, Reg.-Bez. Aachen, die mit der Fabrik von Prof. Bronnert bei Mülhausen zu den Vereinigten Glanzstoffabriken, Elberfeld, zusammengeschlossen wurde. Herr Dr. Fremery hat seinerzeit das Kupferseideverfahren ausgebaut und durch seine Tätigkeit und seine Fabrik einen der beiden Grundsteine der Vereinigten Glanzstoffabriken gelegt und als technischer Leiter die Hauptfabrik zu großer Entwicklung gebracht.

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Rheinland-Westfalen. Sitzung am 29. November 1928 in der Bergschule zu Bochum. Etwa 75 Mitglieder und Gäste.

Dr. Hoffmann, der in Vertretung des verreisten 1. Vorsitzenden, Geh. Rat Dr. Fischer, die Versammlung leitete, dankte Prof. Heise für die in der Bergschule gewährte Gastfreundschaft.

In der Sitzung wurde der Plan der Stadt Dortmund, ein Heim der Technik zu schaffen, erläutert. Dadurch wird bald wie in Essen so auch in Dortmund wesentliche Erleichterung bei Beschaffen der Vortragsräume für die wissenschaftlichen Vorträge eintreten.

Vortrag Dr. Stampe, Lübeck, Drägerwerk: *„Gasschutzgeräte."*

Ein ausreichender Gasschutz ist meist durch einen Schutz der Atmungsorgane und der Augen erreicht. Die übrige Körperfläche erfordert nur selten (z. B. bei Nitrobenzol) Schutzmaßnahmen. Gasschutz wird also zu Atemschutz. Kon-

struktion, Auswahl und Erkenntnis der Grenzen der Leistungsfähigkeit eines Gerätes setzt Kenntnis der grundlegenden Erscheinungen der Atemphysiologie voraus.

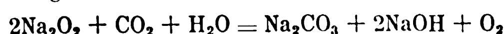
Die zu bewältigenden Luftmengen sind beträchtlich; sie steigen von etwa 5 l/min. in der Ruhe bis auf den fünfzehnfachen Wert bei schwerer Arbeit. Der Sauerstoffverbrauch bewegt sich dabei zwischen 0,3 und 3 l/min. Etwa drei Viertel des aufgenommenen Sauerstoffes werden in Form von Kohlensäure wieder abgegeben. Ein- und Ausatmung erfolgen nicht gleichartig; die Zeit der Einatmung ist kürzer, bei der Ausatmung treten die größeren Luftgeschwindigkeiten in den Atemwegen auf. Der Apparat muß diesem Maximalbedarf angewachsen sein. Die Atemarbeit für die Erhaltung des Luftwechsels ist recht groß („außer Atem sein"); sie darf durch das Schutzgerät nicht erheblich gesteigert werden. 20 mm WS-Widerstand eines Atemfilters z. B. bei 30 l/min. konstantem Luftdurchgang sind bei schwerer Arbeit kaum noch erträglich. Und doch stellt jedes Gasschutzgerät eine Verlängerung der Atemwege dar.

Die Verbindung zwischen Mensch und Apparat ist auf verschiedenen Wegen zu erreichen. Am einfachsten ist das Mundstück, bei seiner Verwendung wird die Nase durch eine Klammer verschlossen; die Augen müssen eventuell durch eine gasdichte Brille geschützt werden. Dies ist auch nötig bei den Nasenmasken; sie reinigen nur die durch die Nase eingeatmete Luft, während der Mund durch Selbstdisziplin geschlossen gehalten werden muß. Man darf Nasenmasken also nur z. B. bei relativ harmlosen Stauben benutzen. Die Halbmasken umschließen Mund und Nase; im Bedarfsfall sind die Augen besonders zu schützen; manchmal ist die Brille auch mit der Halbmaske zusammengefaßt. Einen vollständigen Schutz des ganzen Gesichtes bietet die Vollmaske mit einer Dichtungslinie über Stirn, Wangen und Kinn. Alle diese „Anschlußstücke" sind prinzipiell mit allen eigentlichen „Atemapparaten" zusammen zu verwenden. Einige Kombinationen haben sich besonders eingebürgert, z. B. Maske + Atemfilter, Mundstück + geschlossenes Atemgerät.

Die Atemgeräte selbst sind entweder 1. von der Außenluft vollständig unabhängig, sie vernichten also die ausgeatmete Kohlensäure und ersetzen den verbrauchten Sauerstoff: geschlossene Apparate, Kreislaufgeräte, oder 2. sie entziehen der einzuatmenden Luft die in ihr enthaltenen, die Atmung hindernden und schädigenden Gase: Gasfiltergeräte.

Der erste Gedanke der Möglichkeit, Atemnahrung mitzuführen, der auch ausgeführt wurde, stammt von A. von Humboldt (1799); das erste Kreislaufgerät schuf Schwann (1853). Es enthielt die auch heute noch unentbehrlichen Teile, Sauerstoffflasche, CO_2-Absorptions- (Kali-) Patrone, Atemsack. Da die Kreislaufgeräte die Atmung des Geräteträgers nur so lange erhalten können, wie ihr Sauerstoffvorrat (und die Leistungsfähigkeit der CO_2-Bindung) reicht, ist ihre Gebrauchszeit eng begrenzt. Man baut Geräte für zwei und eine Stunde schwerer Arbeit. Die bekanntesten Typen der ersten Art sind das Audos-MR2-Gerät und das Dräger Bergbaugerät 24, in Amerika der McCaa-Apparat. Eine Stunde Arbeitsmöglichkeit bietet das Dräger Klein-Gasschutzgerät und das Audos-MR1-Gerät. Die Sauerstoffzufuhr wird entweder konstant auf etwa 2 l/min. eingestellt, oder man läßt sie automatisch durch den Luftverbrauch des Geräteträgers regeln. Es gibt auch Geräte, die beide Möglichkeiten vereinen.

Rein chemisch hat man mit Hilfe von Alkalisuperoxyden (besonders Na_2O_2) versucht, Sauerstofflieferung und Kohlensäureaufnahme in einer Patrone zu ermöglichen. Der Gedanke stammt von Kassner (1898) und wurde als Atemapparat zuerst von Bamberger und Böck (1904) verwirklicht. Seither sind eine ganze Reihe von Neukonstruktionen entstanden, die aber alle einige Hauptmängel des Verfahrens (lange Anlaufzeit der Reaktion, keine Möglichkeit der Steuerung der Sauerstoffzufuhr usw.) nicht voll zu beseitigen vermochten. Übrigens ist die der Arbeitsweise dieser Geräte zugrunde liegende Reaktionsformel



$$2Na_2O_2 + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + 2NaOH + O_2$$

durchaus nicht untersucht und noch sehr problematisch. Vielleicht würde eine reaktionskinetische Studie hier weiterführen.

Mit mehr Erfolg hat die Chemie dagegen die offenen Gasfiltergeräte, zunächst als ein Erfordernis des Weltkrieges geschaffen, nachdem schon Tyndall 1870 zuerst vorgeschlagen hatte, einen Blechkasten mit Kalk und Holzkohle als Atemfilter zu benutzen. Die heutigen Atemfilter arbeiten ebenso, nämlich entweder mit Hilfe einer chemischen Absorption (Entfernung von HCl durch K_2CO_3, von NH_3 durch $CuSO_4$) oder mittels physikalischer Adsorption durch aktive Kohle oder aktivierte Gele; meist sind beide Arten in einem Filter vereinigt. Zur CO-Vernichtung benutzt man modernerweise seine katalytische Verbrennung zu dem relativ unschädlichen Kohlendioxyd. Größere Schwierigkeiten als die Entfernung der eigentlichen Gase aus der Atemluft bietet die Zurückhaltung von giftigen Aerosolen, also Nebeln und Rauchen, die viel häufiger sind, als man gemeinhin annimmt. Sie gelingt durch mechanische Filter aus Watte, Zellstoff, Filz oder dgl. Bei allen Filtergeräten hängt die Gebrauchszeit naturgemäß hauptsächlich von der Menge der zu entfernenden Verunreinigungen ab. Durch Kombination aller dieser Mittel läßt sich eine Art Universalfilter schaffen. Ein solches schließt aber ein Gefahrmoment in sich: wie jedes Filter, das ja nur die schädlichen Bestandteile aus der Atmosphäre fortnimmt, ist auch so ein Universalfilter an die Grundbedingung geknüpft, daß die geatmete Atmosphäre noch ausreichend Sauerstoff (15%) enthält. Man darf sich also nicht zu dem Glauben verleiten lassen, man hätte mit dem Universal**filter** einen Universal**schutz**. Diesen kann seiner Natur nach nur ein geschlossenes Gerät gewähren. Für den individuellen Zweck läßt sich aber jedesmal ein geeignetes Gasschutzgerät finden. —

J. Brandl, München: „*Feuerselbstschutzgeräte.*"

Das moderne Feuerlöschwesen gliedert sich in vorbeugende Maßnahmen, das Feuermeldewesen und die Brandbekämpfung.

Bis zum Eingreifen der Wehr verstreicht kostbare Zeit. Während derselben kann das Personal dem Feuer mit Selbstschutzgeräten entgegentreten. Am einfachsten sind die objektzerstörenden Reißhaken sowie feuerfeste Decken. Die übrigen Löschgeräte sind nach Löschstoff sowie dessen Förderung einzuteilen.

Reines Wasser verwenden wir in den Regenvorrichtungen und Sprinkleranlagen. Erstere können einen Raum oder eine Geländewand berieseln. Letztere greifen selbst an und erweitern das Angriffsfeld mit der Feuerausdehnung. Die Wasserlöschpfosten oder Wandhydranten werden vielfach zu groß gewählt. Die Wirkung des Angriffswassers der Löscheimer kann durch Zusätze von gelöschtem Kalk oder Alaun verstärkt werden. Wässerige Lösungen von Pottasche und Glycerin sind bekanntlich praktisch frostsicher. Das einzige Kleinlöschgerät, welches ununterbrochen angreifen läßt, ist die Kübelspritze. Die Handgasdruckspritzen fördern mittels Kohlensäuregas, welches durch Neutralisieren von Säuren in Alkalien im Bedarfsfalle erzeugt wird. Es werden ein- und zweizellige sowie offene und geschlossene Reaktionspatronen angewandt. Bringen wir auf brennende Schweröle Natronlauge, so tritt die Löschwirkung durch Verseifen ein.

Der Feuerlöschschaum wird mit Reaktionskohlensäuregas aus oberflächenentspanntem Wasser aufgebläht. Dieses Verfahren läßt geringen Wasservorrat strecken oder Wasserschaden vermeiden. Ferner können spezifisch leichte flüssige Brennstoffe angegriffen werden. Die Handschaumlöscher und fahrbaren Geräte sind mit wässerigen Chemikalienlösungen gefüllt. Dagegen lädt man die Stanköapparate, Schaummörser und Generatoren mit Pulvern. Letztere lösen sich im Bedarfsfalle im zugeführten Druckwasser.

Wasserdampf wird zum Füllen brennender Kohlenbunker oder Brennstofftanks angewandt. Tetrachlorkohlenstoff und Methylbromid sind praktisch dielektrisch. Bei Verwendung des Tetras können sich unter Umständen giftige Phosgengase entwickeln. Das Fördern beider Flüssigkeiten erfolgt durch verdichtetes Kohlendioxyd oder verdichteten Stickstoff. Gasförmige Löschstoffe sind vor allem für die Bekämpfung von Entstehungsbränden geeignet. Sie vermeiden ferner jeglichen Wasserschaden. Darunter scheidet Stickstoff wegen geringer Transportfähigkeit aus.

Kohlendioxydgas wird zum Überfluten von Lagerräumen, elektrischen Generatoren oder Tankzellen angewandt. Bei Schiffen kann mit einem Gasfächer an den Luken die Sauerstoffzufuhr abgeschnitten werden. — Das Verschneien der Kohlen-

säure wird im Schneelöscher praktisch verwertet. Diese Geräte werden ortsfest sowie trag- und fahrbar ausgeführt.

Das Claytonverfahren saugt aus den gefährdeten, abgeschlossenen Räumen Luft und reichert dieselbe mit Schwefeldioxyd an. Hierauf wird das Löschgasgemisch wieder nach dem Brandherd gedrückt. Das Verfahren kann gleichzeitig zur Desinfektion benutzt werden.

Als feste Löschstoffe kommen Sand und Natriumbicarbonatpulver in Frage. Letzteres wird durch verdichtetes Kohlendioxyd aus den Geräten geblasen.

Gase und feste Löschmittel sind allgemein dielektrisch. Zum Schutze von Großtankanlagen werden mehrere Löschverfahren vereinigt eingesetzt. —

Nachsitzung im Handelshof; über 30 Teilnehmer.

Rheinischer Bezirksverein. Mitgliederversammlung am 23. Februar 1929. Etwa 25 Teilnehmer. Geschäftliche Sitzung. Neuwahl. Vortrag Priv.-Doz. Dr.-Ing. A. Sulfrian, Aachen: *„Die Bedeutung der Wirtschaftschemie in sozialer und volkswirtschaftlicher Beziehung.“*

„Wirtschaftschemie ordnet sich ein als Grenzgebietswissenschaft zwischen Chemie und Privat- und Volkswirtschaftslehre und umfaßt im Rahmen ihrer Spezialaufgaben Wirtschaftsgeographie und Betriebswirtschaftslehre“, gab Vortr. einleitend an und führte eine Reihe inhaltlich gleicher Begriffe auf, wie Wirkungsgradschule, chemisch-technische Wirtschaftslehre, allgemeine chemische Technologie u. a., für die er Literaturstellen aus Veröffentlichungen der „Wegbereiter der Wirtschaftschemie“ mitteilte. Vortr. hob hervor, daß J. Jastrow in dem Verhältnis der Chemie zur Nationalökonomie nach der Gewinnung der Themata vier Stufen unterscheide: 1. reine Chemie, 2. angewandte oder praktische Chemie, 3. chemische Technologie und 4. Wirtschaftschemie. Zu 2. führt Jastrow an, daß die angewandte oder praktische Chemie zwar auch ihre Themata in sich habe, aber sie beschäftige sich mit der Frage, was aus der wissenschaftlich gewonnenen Erkenntnis sich praktisch machen ließe. Vortr. charakterisierte diese Stellung der Themata als das Kennzeichen der vorkriegszeitlichen Ausbildung der Chemiker. Eine solche Themawahl kann zu einem technologischen Fortschritt führen. Da die Orientierung aber nur von seiten der wissenschaftlichen Erkenntnis und nicht gemäß den Forderungen der Wirtschaft erfolgt, muß dem Ergebnis vielfach der technische Fortschritt und damit auch der wirtschaftliche Erfolg, die materielle Realisierung der aufgewandten Geistesenergie, der Ausgaben an Zeit und Geld, der Erkämpfung des Patentschutzes u. a. m. versagt bleiben. Zu 4. sagt Jastrow: Die Wirtschaftschemie will aus der Nationalökonomie die Themata heraussuchen, die eine wissenschaftliche Bearbeitung durch den Chemiker erfordern. Sie nimmt also die Wahl der Themata gerade entgegengesetzt vor als die angewandte Chemie. Sie orientiert sich zunächst an den Belangen der Wirtschaft und führt die so gewonnenen Aufgaben der Bearbeitung durch den Chemiker zu. Wirtschaftschemie findet daher ihr Arbeitsfeld dem Kaufmann zugeordnet, hauptsächlich in der Verwaltung der Unternehmungen.

Obschon Wirtschaftschemie ihrem Inhalte nach schon vor dem Kriege geübt wurde, ist sie erst nach dem Kriege, durch die Not bedingt, bewußt in den Vordergrund gezogen und entwickelt worden. Zunächst forderte Binz sie für den Nationalökonomen, dann erschienen kurze, aber richtunggebende Abhandlungen in den Fachzeitschriften von Bernthsen, Berl, Großmann, Koetschau, Kretzschmar, dem Vortr. und vielen anderen. Der Verein deutscher Chemiker benannte 1924 eine Fachgruppe für Unterrichtsfragen und Wirtschaftschemie. Oktober 1927 erschien wohl als erstes Buch auf diesem Gebiete das Lehrbuch des Vortr. über chemisch-technische Wirtschaftslehre. März 1928 erhielt H. Großmann einen Lehrauftrag für Wirtschaftschemie an der Universität Berlin, außerdem wird Wirtschaftschemie, soweit Vortr. bekannt, in Hamburg und Aachen vorgetragen. In Kürze erscheint von R. Koetschau ein Buch über Theoretische Wirtschaftschemie, und H. Großmann bearbeitet mit anderen Autoren zur Zeit ebenfalls ein Buch über Wirtschaftschemie. Wohl Anzeichen genug für die erkannte Notwendigkeit wie auch erstarkende Entwicklung der Wirtschaftschemie.

Über die Schaffung seines Lehrbuches gab Vortr. an, daß ihn nicht ausschließlich Rationalisierungsbestrebungen auf chemisch-technischem Gebiete zur Abfassung veranlaßt hätten, sondern auch die Erkenntnis der Notwendigkeit, der schweren sozialen Lage der Chemiker zu steuern. Durch den Aufruf von Karl Goldschmidt: „Zur Not der jungen Chemiker“ wurde hierauf eindringlich hingewiesen und zur Hilfe dagegen aufgerufen. Aus den im Anschluß an diesen Aufruf erfolgten Zuschriften schälte sich heraus, daß das Arbeitsfeld des Chemikers in der Industrie wesentlich erweitert werden müsse und auch erweitert werden könne, daß aber gleichzeitig eine darauf vorbereitende, zweckdienliche Ausbildung der Chemiker einsetzen müsse. Während zur Aufklärung und entsprechenden Bearbeitung der Industrie seitens der chemischen Wirtschaftsverbände die „Karl Goldschmidt-Stelle“ gegründet wurde, stehen der einschlägigen Ausbildung der Chemiker noch Widerstände entgegen, die Vortr. kurz skizzierte.

Auf Grund seiner Ausführungen schälte Vortr. zwei volkswirtschaftlich hochwertige Aufgaben im Rahmen des Aufgabenkreises der Wirtschaftschemie heraus: 1. die Aufklärung der gesamten Industrie über den Wert des Chemikers in der Leitung, in der Verwaltung der Unternehmungen; 2. die planmäßige Heranbildung eines dazu befähigten Nachwuchses. Er schließt seine Ausführungen dahin, daß die erste Aufgabe der Karl Goldschmidt-Stelle zufalle, die zweite Aufgabe hingegen der Wirtschaftschemie zukomme. Dabei sei es aber nicht angängig, daß die Bearbeitung nur durch die Karl Goldschmidt-Stelle und die an Universität und Hochschule Lehrenden erfolge, sondern daß alle, die dazu in der Lage sind, mithelfen müssen. Dann erziehen wir uns junge Kräfte, die mit Mut und Energie Pionierdienste leisten; dann wird, wenn vorerst auch langsam, die derzeitige soziale Not der Chemiker behoben, und es wird Tatsache, daß wir nicht genug Chemiker haben.

Bezirksverein Dresden, gemeinsam mit der Dresdner Chemischen Gesellschaft. Sitzung am 1. März 1929.

Priv.-Doz. Dr.-Ing. Heinrich Menzel: *„Untersuchungen über Magnesiumcarbonate“*, nach Versuchen von Dr.-Ing. Arndt Brückner.

In der Literatur der basischen Magnesiumcarbonate bestehen beträchtliche Widersprüche und Unklarheiten. Unter den vielen schon früher beschriebenen Zusammensetzungen sind in neuerer Zeit in der Hauptsache die beiden Verbindungen $5MgO . 4CO_2 . aq$ oder $4MgO . 3CO_2 . aq$ hervorgehoben worden; von anderer Seite wiederum wurden die basischen Carbonatfällungen lediglich als Gemische von Mg-Carbonat und -hydroxyd angesprochen.

Eine Aufklärung dieser Angelegenheit wurde von der präparativen Seite her versucht durch systematische Untersuchung der Fällungen, die aus Mg-Salzlösungen (Chlorid, auch Sulfat) unter folgenden vielseitig wechselnden Bedingungen erhalten werden: Zusammensetzung des Fällungsmittels aus $KHCO_3$, K_2CO_3, KOH; Molverhältnis Mg-Salz: Fällungsmittel, Verdünnungsstufen, Fällungstemperatur, Abfiltrieren sofort nach Fällung oder nach längerem Rühren usw. Die Niederschläge wurden analysiert, mikroskopisch verfolgt und Gitteraufnahmen nach Debye-Scherrer unterworfen.

Aus mit Bicarbonatlösung versetzten Mg-Salzlösungen kristallisiert in der Kälte langsam beim Stehen, rascher unter Rühren, d. h. durch Austreiben hydrolytisch freigesetzter Kohlensäure, je nach der Arbeitstemperatur $MgCO_3 . 3H_2O$ oder $MgCO_3 . 5H_2O$ aus, sobald durch genügenden Überschuß des angewandten Magnesiumsalzes die Bildung des bekannten Doppelsalzes $MgCO_3 . KHCO_3 . 4H_2O$ vermieden wird.

Fällungen durch Bicarbonat-Carbonatgemische erweisen sich, wenn länger gerührt, sämtlich als normales Mg-Carbonat. Ebenso sind die Niederschläge mit Pottaschelösung bei Zimmertemperatur unter wechselnden Molverhältnissen und Konzentrationsstufen stets reines Carbonat-Trihydrat. Sofort abfiltrierte Pottaschefällungen sind aber, je verdünnter die umgesetzten Systeme sind, um so hydroxydreicher, nähern sich einer Zusammensetzung $MgO : CO_2 = 1 : 0,8$ Mol. bzw. $5 : 4$ Mol. und lassen im Debye-Scherrer-Diagramm bereits außer oder statt der Linien des Normalcarbonat-Trihydrates einen neuen Gittertyp, ein entstandenes basisches Carbonat, wenn auch undeutlich, erkennen. Der Hydroxydanteil der primären Niederschläge rührt von der Hydrolyse des fällenden Alkalicarbonates zu Hydroxyl- und Bicarbonation her; mit der Zeit, unterstützt

durch Rührung, setzen sich die feinflockigen basischeren Primärfällungen mit dem Bicarbonatanteil der Lösung zu wohlkristallinem Normalcarbonat um.

Bei höheren Temperaturen, etwa von 40° ab, besonders aber bei 80° und 100° entsteht mit Alkalicarbonat kein $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ mehr, sondern ein Bodenkörper von der immer wiederkehrenden Zusammensetzung 1MgO : 0,8 CO_2 bzw. 5MgO : $4CO_2$. Sein Gitterbild zeigt deutlich den schon erwähnten neuen Strukturtyp, der absolut verschieden von dem des Normalcarbonats und dem des Magnesiumhydroxydes ist; außerdem unterscheidet sich der mikroskopische Habitus der Präparate (traubenartig aneinandergelagerte größere oder kleinere Knollen) von den Formen des Carbonates und Hydroxydes, so daß das gewonnene basische Carbonat nicht als mechanisches Gemenge oder als Mischkristall zwischen $MgCO_3$ und $Mg(OH)_2$ zu betrachten ist.

Pottasche-Ätzkali-Lösungen fällen in der Kälte, im Überschuß angewandt, sehr hydroxydreiche Bodenkörper aus. Der $Mg(OH)_2$-Gehalt entspricht jeweils nahezu dem angewandten Alkalihydroxyd. Unter äquivalentem Verhältnis von Fällungsmittel zu Mg-Salzlösung stimmt das Carbonat-Hydroxydverhältnis in den sofort abfiltrierten Niederschlägen mit dem Mischverhältnis des Fällungsmittels überein. Bei längerem Rühren oder Schütteln steigt der Carbonatgehalt in den Bodenkörpern etwas an; immerhin nähert sich in weiterem Variationsbereich der fällenden Lösungen die Zusammensetzung der Niederschläge dem Molverhältnis 5MgO : $4CO_2$ an; ihre Gitterbilder decken sich mit denen des genannten basischen Carbonates.

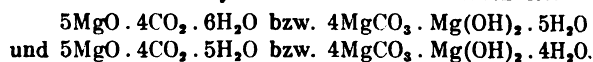
Beim Kochen in Wasser verwandelt sich normales Magnesiumcarbonat ziemlich rasch in das basische Salz 5MgO : $4CO_2$ von erwähntem Gittertyp und mikroskopischem Aussehen; diese Reaktionsprodukte behalten genau wie Pottaschefällungen bei Kochhitze unter Weiterbehandlung mit siedendem Wasser ihre Zusammensetzung sehr stabil bei; nur hydroxydreichere, in der Kälte erzeugte und weniger kristallin ausgebildete Niederschläge mit weniger als 0,8 Mol. CO_2 auf 1 MgO werden von kochendem Wasser hydrolytisch in Richtung auf $Mg(OH)_2$ abgebaut und zeigen, mehr oder weniger von Linien des basischen Salzes überlagert, dessen Röntgendiagramm. Während langtägigen Schüttelns in kaltem Wasser bleibt das basische Carbonat 5MgO : $4CO_2$ unverändert; ja, $Mg(OH)_2$-reicheren Gebilden, etwa Kältefällungen durch K_2CO_3-KOH-Gemische, wird in der Kälte Hydroxyd entzogen, sie streben einem basischen Carbonat 5MgO, $4CO_2$ zu.

Aus diesen wiederkehrenden, an umfangreichem Versuchsmaterial gewonnenen Befunden, die durch mikroskopische Beobachtungen und Röntgengitterbilder gestützt sind, darf einmal auf die Existenz eines, aber nur eines basischen Magnesiumcarbonates als Bodenkörper wässeriger Systeme und weiterhin auf dessen Zusammensetzung 5MgO : $4CO_2$ geschlossen werden. Für die Entstehung anderer basischer Salze, etwa 4MgO : $3CO_2$ oder 3MgO : $2CO_2$ aus wässerigen Lösungen, ergaben sich unter den vielen gewählten Versuchsbedingungen keinerlei Andeutungen.

Schwankend, unreproduzierbar und unganzzahlig sind jedoch die Wassergehalte dieser an der Luft oder über Ätznatron getrockneten basischen Carbonatfällungen. In den sehr unvollkommen kristallinen, sofort abfiltrierten Niederschlägen bei Zimmertemperatur sind auf 5 Mol. MgO oft mehr als 10 Mol. H_2O, in den Reaktionsprodukten bei höherer Temperatur immer noch mehr als 6,5 Mol. H_2O enthalten. Offenbar bergen all diese feinpulverigen Fällungen, zumal sie bei ihrer Entstehung einen flockigen, gelartigen Zustand durchlaufen, zufolge der geringen Dimensionen ihrer Kristallite und daher ihrer hohen Oberflächenentfaltung neben stöchiometrischem Hydratwasser noch wechselnde gelartig adsorbierte oder imbibierte Wasserbeträge.

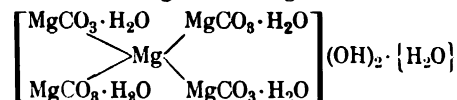
Beide Arten gebundenen Wassers lassen sich durch isotherme Trocknung der Salze über den üblichen Trockenmitteln nicht streng unterscheiden. Adsorptionswasser kann bekanntlich unter Umständen Dampfdruckdepressionen erfahren, die in der Größenordnung derjenigen von echtem Hydratwasser liegen. Daher weisen die Entwässerungs-Zeit-Isothermen auch nur undeutliche Knicke in Gegend von 6 Mol. H_2O gegenüber 5MgO auf; sie nähern sich in langen Zeiträumen asymptotisch einer 5-Hydratstufe an.

Hingegen gelang es, nach der von R. Schwarz und von R. Willstätter in anderen Fällen benutzten Extraktionsmethode durch Aceton und anschließendes Auswaschen des Acetons mit Äther — und weiterhin nach dem W. Biltzschen Extraktionsverfahren mit flüssigem Ammoniak das adsorptive Wasser zu entfernen. Die extrahierten Präparate enthalten nunmehr genau $6H_2O$ auf 5MgO und $4CO_2$; dieses 6-Hydrat geht bei langdauerndem Verweilen über stärksten Trockenmitteln in der Kälte ganz allmählich einem 5-Hydrat entgegen, so daß das aus wässerigen Systemen sichergestellte basische Magnesiumcarbonat in zwei Hydratstufen zu formulieren ist:



$$5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 6H_2O \text{ bzw. } 4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$$
$$\text{und } 5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 5H_2O \text{ bzw. } 4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O.$$

Als zweckmäßigste Strukturformel läßt sich vorläufig, solange keine vollständige röntgenographische Strukturanalyse dieses basischen Carbonats vorliegt, in Anlehnung an Wernersche Vorstellungen die folgende entwerfen:



Bezirksverein Hannover. Sitzung vom 5. März im großen Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie, Hannover, Callinstr. 46.

H. Braune (nach Versuchen von F. Straßmann): „*Die Löslichkeit von Jod in Kohlendioxydgas.*"

Die Konzentration des gesättigten Joddampfes bei Gegenwart von CO_2-Gas wurde mit Hilfe von Überführungsversuchen bei Drucken von 1 bis 50 Atmosphären CO_2 und bei Temperaturen von 32 bis 98° gemessen. Daraus wurden die Werte des Quotienten $C/C_0 = k$ (C = Konzentration des gesättigten Joddampfes bei Gegenwart von CO_2, C_0 = Konzentration des Joddampfes bei gleichem Gesamtdruck ohne lösendes Gas) berechnet. Aus dem Anfangsverlauf der k—C_{CO_2}-Kurven läßt sich die van der Waalssche Anziehungskonstante zwischen Jod und CO_2 entnehmen, die sich als umgekehrt proportional der Temperatur ergibt. Die log k—C_{CO_2}-Kurven lassen sich zwanglos bis zu den aus den Versuchen von Quinn über die Löslichkeit von Jod in flüssiger CO_2 folgenden k-Werten extrapolieren, so daß für diesen Fall die Löslichkeit sich verfolgen läßt von der Mischung gemäß dem Daltonschen Partialdruckgesetz bis zur Löslichkeit in der Flüssigkeit. —

A. Skita (gemeinsam mit Fritz Keil): „*Über eine neue Synthese des Ephedrins und verwandter Aminoalkohole.*" (Ausführliche Veröffentlichung erfolgt demnächst in dieser Zeitschrift.)

W. Klemm (nach Versuchen von Erika Wellhausen): Vortr. gibt eine durch Versuche erläuterte Übersicht über die bisher bekannten Verbindungen des zweiwertigen Silbers. In Anbetracht der Wichtigkeit der Frage für die Systematik wurde magnetochemisch der Nachweis des zweiwertigen Silbers versucht. Es zeigte sich, daß sowohl die von Barbieri dargestellte Verbindung $[Ag(Pyridin)_4]S_2O_8$ wie die von W. Hieber dargestellte und dem Verfasser freundlich überlassene Verbindung $[Ag(Phenathrolin)_2]S_2O_8$ denselben relativ starken Paramagnetismus besitzen wie die entsprechenden Verbindungen des zweiwertigen Kupfers. Dagegen ist sowohl Ag_2O wie Ag_2O_2 diamagnetisch (im Gegensatz zu den entsprechenden Kupferoxyden), so daß Wahrscheinlichkeit besteht, daß es sich um ein Superoxyd mit einwertigem Silber handelt. Die zunächst bei der anodischen Oxydation erhaltenen Produkte, die noch silbernitrathaltig sind und einen höheren Oxydationswert haben, sind dagegen schwach paramagnetisch; offenbar wird hier ein höheres Oxyd durch irgendeine Komplexbildung mit dem $AgNO_3$ stabilisiert.

Bezirksverein Oberhessen. Jahreshauptversammlung am 5. März im Hotel Hindenburg zu Gießen. Anwesend 15 stimmberechtigte Mitglieder. Geschäftliche Sitzung. Jahresbericht, Rechnunglegung usw.

Prof. Dr. Brand werden vom Vorstand die herzlichsten Glückwünsche zu seiner 25jährigen Dozententätigkeit und zu seiner Berufung auf den Lehrstuhl für pharmazeutische Chemie der Universität Marburg ausgesprochen. Weiterhin wird ihm die Ernennung zum Ehrenmitglied des Bezirksvereins Oberhessen mitgeteilt.

Nachsitzung im Hotel Hindenburg.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR. FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ 38.—	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ 28.—	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ 36.—	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ 66.—	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ 84.—	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
*Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 16 20. APRIL 1929 * SEITE 397—420 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 397—420 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 20. April 1929, Nr. 16

Neuere Milchuntersuchungsmethoden und ihre Bedeutungen für die Milchwirtschaft.

Von Dr. L. Eberlein, Leipzig.

(Eingeg. 5. März 1929.)

Die Untersuchung der Milch kann man von zwei Gesichtspunkten betrachten. — In dem einen Fall wird es sich darum handeln, absichtliche, in betrügerischer Absicht vorgenommene Verfälschungen aufzudecken; hier kommen wesentlich Wässerung, Entrahmung und Zusatz von Konservierungsmitteln in Betracht. Die hierbei benutzten Methoden chemischer und physikalischer Art haben mancherlei Ergänzungen und Verfeinerungen in den letzten Jahren erfahren, vielfach sind sie auch vereinfacht worden, um auch dem Nicht-Chemiker bestimmte Prüfungen möglich zu machen. — Andrerseits wird jetzt in immer gesteigertem Maße Sorgfalt darauf verwandt, Milch, die durch unsachgemäße Gewinnung minderwertig geworden oder verdorben ist, als solche zu erkennen. Im Interesse der gesamten Milchwirtschaft, aber auch im allgemeinen volkswirtschaftlichen Interesse ist dies von größter Bedeutung. Ganz abgesehen von den Gefahren, die uns durch schlechte Trinkmilch entstehen, kann uns auf diese Weise der Weg geebnet werden, um die nicht seltenen Klagen über minderwertige inländische Milchprodukte verstummen zu lassen, da man nur aus einwandfreier Milch tadellose Molkereierzeugnisse herstellen kann. Nur so wird es gelingen, die gewaltige Einfuhr ausländischer Milcherzeugnisse (Butter, Weichkäse, Sahne) einzudämmen. Hier kommen meist biologische Methoden (neben einigen chemisch-physikalischen) in Betracht: Feststellung des Schmutzgehaltes, Zählung oder Schätzung der Keime, Erkennung pathogener Organismen (jetzt besonders auch der virulenten Streptokokken!), Feststellung der vom Reichsviehseuchengesetz vorgeschriebenen Erhitzung von Seuchenmilch.

1. Chemisch-physikalische Methoden zum Nachweis von Fälschungen.

Die einfachste und häufigst angewandte Methode, um die Wässerung der Milch nachzuweisen, ist die Spindelung mit dem Lactodensimeter (Milchwaage), die auch gelegentlich zur Feststellung der Entrahmung gute Dienste leisten kann. So einfach dem Chemiker die Spindelung einer Flüssigkeit zwecks Feststellung des spezifischen Gewichts mit einem Aräometer erscheint, so gehen doch die Anschauungen namhafter Milchwirtschaftler, wie das Lactodensimeter abzulesen sei, auseinander. Während bekannte Milchwirtschaftler, wie Barthel, Fleischhauer u. a. den Schnittpunkt des Flüssigkeitsspiegels mit dem Spindelschaft als Ablesungspunkt bezeichnen, weist Kooper, Leipzig[1]), darauf hin, daß bei der Spindelung an dem oberen Wulst abzulesen sei, der sich infolge der Viscosität durch Oberflächenspannung der Milch bildet, da dieser Punkt der hydrostatischen Waage entspricht. — Die Grenzen, innerhalb welcher die Milch als unverwässert bzw. nicht entrahmt angesehen wird, sind von den Untersuchungsämtern der verschiedenen Städte zuweilen verschieden angegeben; während in Leipzig beispielsweise als unterste Grenze für unverfälschte Milch 1,028, als obere 1,034 gilt, soll in Dresden als unterstes spez. Gewicht 1,029 gelten, während nach oben keine Grenze festgelegt ist, die Feststellung einer Entrahmung mit Hilfe des Lactodensimeters also abgelehnt wird. — Von den verschiedenen angebotenen Milchspindeln erscheinen mir die mit überstehendem (also während der Spindelung nicht in der Milch befindlichen) Thermometer am brauchbarsten, wie sie beispielsweise von den bekannten Firmen Dr. N. Gerber's Co. m. b. H., Leipzig, und Paul Funke & Co., Berlin, (neben anderen Spindeln) geliefert werden. Man benutze möglichst die sog. großen Modelle, die eine bequeme Schätzung der vierten Dezimale gestatten. Die Korrektur auf Normaltemperatur, falls nicht bei 15° abgelesen wurde, erfolgt mit Hilfe einer dem Lactodensimeter beigegebenen Tabelle.

Als eines der wichtigsten Kennzeichen für die Wässerung gilt noch immer die Bestimmung der fettfreien Trockenmasse. Abgesehen von einigen besonders krassen Fällen, kann eine Milch mit weniger als 8,0% fettfreier Trockenmasse fast sicher als gewässert angesehen werden. Nach Teichert[2]) betrug bei 7294 Stallprobenmilchen, die sich auf einen Zeitraum von 28 Jahren erstrecken, der Mindestwert für die fettfreie Trockenmasse 7,85%, der Meistwert 10,15%, der Mittelwert schwankte in 30 Jahren zwischen 8,83 und 9,12%. In zweifelhaften Fällen wird stets die Stallprobe herangezogen werden müssen; die Berechnung ergibt sich dann aus der bekannten Formel von Herz.

Prozente der zuges. Wässerung:

$$= 100 \times \frac{\text{fettfr. Trockenmasse d. Stallprobe} - \text{fettfr. Trockenmasse d. Verdachtsprobe}}{\text{fettfreie Trockenmasse der Stallprobe}}$$

Soll die Trockenmasse direkt bestimmt werden, so werden 2 bis 3 g Milch in flacher, mit einem Deckel geschlossener Schale im Soxhletschen Trockenofen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Fleischmann[3]) geschieht die Bestimmung der Trockensubstanz besser indirekt durch Berechnung aus dem spez. Gewicht und dem Fettgehalt der Milch nach der von ihm aufgestellten Formel, da bei der Trocknung trotz aller Sorgfalt leicht durch die Eiweißkörper Wasserteilchen zurückgehalten werden, anderteils der Milchzucker das in ihm enthaltene Kristallwasser teilweise oder ganz verliert. — Auch vom Nichtchemiker kann die Ermittelung der fettfreien Trockenmasse als verschärfte Methode zur Erkennung einer Wässerung benützt werden, wenn er in der Lage ist, spez. Gewicht und Fettgehalt der Milch zu bestimmen. Beim Bezug eines Lactodensimeters wird meist eine Tabelle beigegeben, aus der man aus dem spez. Gewicht und den Fettprozenten ohne weiteres den Gehalt an Trockenmasse ablesen kann; durch Abzug der Fettprozente erhält man dann die fettfreie Trockenmasse.

Von den rein physikalischen Methoden zur Erkennung der Wässerung scheint neuerdings der Be-

[1]) Milchwirtschaftl. Ztrbl. 1926, Heft 11.

[2]) Methoden z. Unters. v. Milch u. Molkereierzeugnissen. 2. Auflage. S. 212. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart 1927.

[3]) Lehrbuch d. Milchwirtschaft. 6. Aufl. Verlag Paul Parey, Berlin 1920.

stimmung des Gefrierpunktes der Milch wieder der Vorzug gegeben zu werden. Schon Beckmann hatte 1894[4]) darauf hingewiesen, daß der Gefrierpunkt der Milch konstant ist; J. Winter hat ihn genau bei —0,555, mit sehr geringen Schwankungen, festgestellt. Nach dem von J. Winter und Parmentier ausgearbeiteten Verfahren kann man schon einen Wasserzusatz von etwa 4% erkennen[5]).

Demnach bringt man die verschiedenen Milchproben in verkorkten Glaszylindern in Eiswasser auf nahezu 0° und stellt dann einzelne, die untersucht werden sollen, in eine Kältemischung von 1 Teil Kochsalz und 4 Teilen zerstoßenem Eis. In die in ein Stativ eingeklemmte Probe wird ein Beckmannsches Thermometer (Gradteilung 0,01) gebracht und mittels des ringförmigen Rührers gerührt. Zunächst sinkt die Temperatur 1 bis 2° unter den Gefrierpunkt, steigt aber wieder mit der Eisabscheidung und bleibt beim Gefrierpunkt lange unverändert. Bei Milch, wie bei Lösungen überhaupt, ist hier aber eine Korrektur erforderlich. Man nimmt den Milchzylinder in die linke Hand, während man mit der rechten den Rührer bewegt; hierbei schmilzt der größere Teil des entstandenen Eises. Ist die Temperatur um 5 bis 6 Hundertteile eines Grades gestiegen, so bringt man den Zylinder wieder in die Kältemischung. Man beobachtet nun, unter zweimaligem Heben und Senken des Rührers in der Sekunde, wann die Quecksilbersäule feststeht, und liest ab. Nach zwei Minuten wiederholt man die Ablesung zur Erhaltung eines einwandfreien Resultates.

Hier wie sonst bei genauen kryoskopischen Bestimmungen empfiehlt sich von Zeit zu Zeit eine Nachprüfung des Thermometers, indem man den Gefrierpunkt des destillierten Wassers bestimmt.

Winter berechnet eine Wässerung von Milch aus folgender Formel

$$E = V\frac{a-\Delta}{a}$$

wobei E das zugesetzte Volumen Wasser, V Gesamtvolumen von Wasser und Milch, a die normale Herabsetzung des Gefrierpunktes (0,55°), Δ die beobachtete Herabsetzung des Gefrierpunktes ist. In einer von Winter aufgestellten Tabelle[6]) kann man aus der ermittelten Ablesung den Prozentgehalt des zugesetzten Wassers ohne weiteres feststellen. Nach Bonnema macht sich eine Korrektur der Winterschen Formel aus folgenden Gesichtspunkten erforderlich. Wenn eine natürliche Milch 1 W% Wasser enthält, dann sind die Kristalloide, welche die Erniedrigung des Gefrierpunktes in 100 g Milch verursachen, in W.g Wasser gelöst. Werden jetzt w.g Wasser zu 100 g Milch zugesetzt, so sind die Kristalloide in (W + w) g Wasser gelöst. Wurde D als Gefrierpunkt der gewässerten Milch beobachtet, so ist die Wässerung

$$w = \frac{0{,}555 \cdot W}{D} - w;$$

wobei W noch aus der Trockensubstanz (ermittelt aus spez. Gewicht und Fettgehalt) zu bestimmen ist.

Indessen scheint man sich in den meisten Fällen mit der Winterschen Formel zu begnügen. Nach Barthel hat sich die Zuverlässigkeit der Methode ausgezeichnet bewährt, nach seinen Feststellungen hat reine unverfälschte Kuhmilch niemals einen höheren Gefrierpunkt als 0,54, und zwar unabhängig von Rasse, Individualität, Fütterung, Lactationsperiode, Fettgehalt[7]). Allerdings ist zu berücksichtigen, daß Säuerung der Milch sowie Zusatz von Konservierungsmitteln den Gefrierpunkt beeinflussen werden. Da der Zusatz der letzteren verboten ist (es kommt in der Hauptsache jetzt kaum etwas anderes als Natriumcarbonat bzw. Bicarbonat in Betracht), wäre bei Nachweis derselben die Milch im vornherein zu beanstanden. — Wird eine Milch mit Säuregraden zwischen 7 bis 10 nach Soxhlet verkauft (eine Milch mit höheren Säuregraden kommt für den Handel überhaupt nicht in Frage), so ist für jeden Säuregrad über 7 eine Korrektur von 0,008° anzubringen[8]).

Von anderen physikalischen Methoden, um Wässerung in schwierigen Fällen nachzuweisen, sei die Bestimmung der Brechungszahl des Milchserums erwähnt, darauf beruhend, daß der Brechungsindex normaler Milch zwischen 1,3430 und 1,3445 bei 15° liegt. Nach Henseval und Mullie[9]) ist Milch als gewässert zu betrachten, die einen niedrigeren Brechungsindex als 1,3425 aufweist; Milch zwischen 1,3425 und 1,3429 ist der Wässerung verdächtig. — Zur Herstellung des Serums werden je 30 ccm Milch mit 0,25 ccm Chlorcalciumlösung vom spezifischen Gewicht 1,1375 in ein Glasröhrchen gebracht, die mit Rückflußrohr versehenen Röhren im stark siedenden Wasserbad 15 Minuten gehalten und das Serum abgekühlt und unfiltriert im Eintauchrefraktometer von Zeiß bei 17,5° untersucht. Aus einer Tabelle kann aus der Refraktometerzahl die zugesetzte Wassermenge abgelesen werden. Näheres siehe Barthel, „Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten", 1925, S. 29; Mai und Rothenfußer, Le Lait 5, 1925, S. 777; Röttger, „Nahrungmsittelchemie", 6. Aufl., 1926, S. 341. Über Messung der elektrischen Leitfähigkeit vgl.: „Erfahrungen mit physikalischen Methoden bei der Untersuchung von Milch" von J. Krenn[10]).

Gewissermaßen als Vorprobe wäre die schon längere Zeit angewandte Nitratprobe zu erwähnen, die auf dem Grundsatz basiert, daß unverfälschte Milch keine Salpetersäure enthält. Sie gibt natürlich nur dann ein Resultat, wenn das zugesetzte Wasser Nitrate enthielt (Wässerung der Milch auf dem Land!); der Nachweis derselben erfolgt durch Zusatz von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure. Vgl. hierüber — neben den bereits genannten Lehrbüchern — „Praktische Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten", bearbeitet von Dr. W. Riedel, Oldenburg, herausgegeben von Dr. W. Gerbers Co., Leipzig; S. 86.

Als beste praktische Methode der Fettbestimmung in der Milch gilt noch immer das Gerbersche Schwefelsäureverfahren, daß sich in entsprechenden Modifikationen für alle Milchprodukte (Butter, Käse, Buttermilch, Magermilch, Rahm usw.) anwenden läßt und das darauf beruht, die Eiweißstoffe usw. durch konzentrierte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,825 zu verbrennen und die Fettsäuren als solche in dem gleichen Gefäß („Butyrometer") abzuscheiden, wobei ein Zusatz von Amylalkohol (spez.

[4]) Milchztg. 1894, S. 703.

[5]) Vgl. Methoden z. Unters. v. Milch u. Molkereiprodukten. Von Ch. Barthel. 4. Aufl. S. 24. Verlag Paul Parey, Berlin 1928.

[6]) Vgl. Dr. Barthel, Methoden z. Unters. v. Milch u. Molkereiprodukten.

[7]) Vgl. hier indessen auch: Teichert, Methoden z. Unters. v. Milch u. Milcherzeugnissen. S. 43. 2. Aufl. Verlag F. Enke, Stuttgart 1927.

[8]) Röttger, Nahrungsmittelchemie. S. 347. 5. Aufl. 1926.

[9]) Revue Générale du Lait 4, 529 [1905].

[10]) Ztschr. angew. Chem. 1929, Nr. 8.

Gew. 0,815 bei 15°, Sdp. 128—130°) die Klärung des abgeschiedenen Fettes bzw. der Fettsäuren bewirkt. Die Butyrometer gestatten dann eine direkte Ablesung der Fettprozente. Die Ausführung ist bekannt: 10 ccm Schwefelsäure werden im Flachbutyrometer mit 11 ccm gut gemischter Milch überschichtet, 1 ccm Amylalkohol zugegeben, das mit Gummistopfen geschlossene Butyrometer geschüttelt, in der Gerberschen Zentrifuge bei 1000 Touren Undrehungszahl/Minute drei Minuten zentrifugiert, die Stöpsel hochgedreht und die Butyrometer in ein Wasserbad von 65—70° während vier Minuten gebracht, alsdann die abgeschiedene Fettsäule sofort abgelesen. — Bei dem Neusalverfahren wird anstatt der Schwefelsäure „Neusal" (eine Lösung salicylsaurer und citronensaurer Salze) benutzt; zur Klärung des Fettes dient Butylalkohol, der der Neusallösung gleich beigefügt ist. Zur Ausführung der Bestimmung werden besondere, sogenannte „Neusalbutyrometer" verwandt[11]).

Im allgemeinen liegt für den Chemiker kein Grund vor, seinerseits von der bewährten Gerberschen Methode, die sehr genaue Resultate gibt, abzugehen. Indessen kommt er, besonders in seiner Eigenschaft als Nahrungsmittelchemiker, häufig in die Lage, Polizeiorgane, Milchhändler und andere für die Milchversorgung Interessierte in einer einfachen Milch-Fett-Bestimmung zu unterweisen, wobei mit weniger kostspieligen Apparaten gearbeitet und auch die Anwendung der gefährdenden Schwefelsäure vermieden werden soll. Hierbei hat sich die Einführung der Morsin-Methode[12]) bewährt (Methode von Morres und Schützler), die von der Firma Paul Funke & Co., G. m. b. H., Berlin, eingeführt ist. Das zur Lösung der Eiweißstoffe und zur Ausscheidung des Fettes dienende Morsin besteht nach Mitteilung der genannten Firma aus einer alkalischen Lösung von salicylsaurem und citronensaurem Natron in verdünntem Methylalkohol unter Zusatz von Isobutylalkohol.

Am besten wird die Methode nach den letzten Vorschriften mit „Morsin 28" (1928) ausgeführt; sie gibt für Vollmilch und, in entsprechender Modifikation, auch für Rahm gute Resultate, die dem Gerberschen Schwefelsäureverfahren ziemlich nahe kommen. Hiernach werden 6 ccm Morsin mit 9,7 ccm der zu untersuchenden Milch im „Morsinbutyrometer" gemischt, letzteres geschlossen und sehr gut geschüttelt. Alsdann wird in ein Wasserbad von 50—60° (am besten genau 55°) gesetzt (Stöpsel nach unten), 5 Minuten dort belassen und dann von neuem geschüttelt. Hierauf folgt weiteres Einstellen in das Wasserbad von 55° während der Dauer von 5 Minuten. Alsdann werden die Butyrometer herausgenommen, vier- bis fünfmal zum völligen Auslaufen umgedreht und nun in dem Wasserbad nach Eindrehen der Stöpsel diesmal 15 Minuten belassen, worauf Ablesung der Butyrometer erfolgt.

Die Methode hat, bei allerdings größerem Zeitaufwand, den Vorteil der billigen Anschaffungskosten der Apparate, da hierzu nur einige Morsinbutyrometer, zwei Pipetten und die Morsinlösung erforderlich sind.

Refraktometrisch läßt sich der Fettgehalt der Milch mit dem Wollnyschen Milchfett-Refraktometer gut bestimmen. Es basiert auf der Tatsache, daß das Milchfett einen nahezu beständigen Brechungsexponenten besitzt. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die Methode bei Kolostrum (Biestmilch) nicht gut anzuwenden geht (infolge der Zusammenballung der Fetteilchen in diesem Fall); auch bei Milch von besonders hohem Fettgehalt scheinen kleine Fehler sich einzustellen. Über die Ausführung sei hier auf das einschlägige Schrifttum verwiesen[13]).

Von nachzuweisenden Konservierungsmitteln kommen Wasserstoffsuperoxyd und Formalin neben Soda und Bicarbonat in Betracht. Zum Nachweis von H_2O_2 wird im Reagensglas Milch mit zwei Tropfen 40%igem Formalin und mit reiner konzentrierter HCl (spezifisches Gewicht 1,19) versetzt. Beim Mischen tritt bei Anwesenheit von H_2O_2 blauviolette Färbung ein. — Formalin wird mit der Fritzmannschen Reaktion nachgewiesen: Man gibt im Reagensglas zu der zu prüfenden Milch Wasserstoffsuperoxyd und unterschichtet sie mit reiner konzentrierter Schwefelsäure. Ein blauvioletter Ring an der Berührungsstelle zwischen Milch und Schwefelsäure zeigt die Anwesenheit von Formalin an.

Der Nachweis von Soda geschieht mit den üblichen Mitteln. Als sehr geeigneten Nachweis neutralisierter Milch empfiehlt Prof. Morres, Friedland in Böhmen, die Alizarolprobe in Verbindung mit der Reduktaseprobe[14]) (s. unten); diese Methode ist indessen nur bei unerhitzter Milch zur Anwendung zu bringen. Läßt demnach die Alizarolprobe auf einen geringen Säuregrad schließen, während die Reduktaseprobe auf hohe Bakterienzahl hinweist, so kann die Milch als neutralisiert gelten. — Die Anschauung von Morres, daß gegen richtig neutralisierte und dann erhitzte Milch vom chemischen und hygienischen Standpunkt nicht viel einzuwenden sei, wird von deutschen Milchwirtschaftlern allerdings keineswegs allgemein geteilt werden.

2. Biologische Methoden.

Im nachfolgenden sollen, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, einige der wichtigsten neueren Methoden angeführt werden, die zur Erkennung dienen, ob Milch in einwandfreier Weise aus gesundem Viehstand genommen wurde, soweit dieselben auch vom bakteriologisch geschulten Chemiker ausgeführt werden können.

Schmutzprobe. Nur unverschmutzte Milch sollte überhaupt zum Handel zugelassen werden. Am häufigsten und fraglos am gefährlichsten ist die Verschmutzung durch Kuhkot. Leider versagen, in bezug auf Angabe von richtigen Methoden, hier in mancher Hinsicht die Milchregulative unserer Städte, die teilweise aus einer Zeit stammen, in der man die Bedeutung der Milchverschmutzung noch nicht in vollem Maße erkannt hatte. Wenn demnach z. B. nur solche Milch als verschmutzt gelten soll, die nach ½stündigem Stehen in einem durchsichtigen Gefäße (Glasflasche!) einen deutlichen Bodensatz zeigt, so muß diese Verordnung als unzureichend bezeichnet werden, denn feinverteilter Schmutz sedimentiert keineswegs immer in kurzer Zeit; außerdem hat diese, meist von Wohlfahrtsbeamten und Milchhändlern ausgeführte Bestimmung gegenüber dem Produzenten (dem Milchlieferanten, Landwirt) keine Beweiskraft, da die Milch doch meist nach dem Anstellen der Probe fortgegossen wird, der Produzent also nicht der unsauberen Milchgewinnung überführt wer-

[11]) Ausführung vgl. u. a.: Prakt. Methoden z. Unters. v. Milch usw. Von Dr. W. Riedel, Oldenburg, S. 72.

[12]) Vgl. Die Fettbestimmung in der Milch ohne Zentrifuge, Milchwirtschaftl. Ztrbl. 1926, 2. Heft.

[13]) Vgl. hier besonders: Teichert, Methoden z. Unters. v. Milch u. Milcherzeugnissen. 2. Aufl. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart 1927.

[14]) Molkerei-Ztg. 1928, Nr. 137.

den kann. Dagegen gestatten die auf dem Filtrierprinzip beruhenden Milchschmutzprober (von den Firmen Dr. N. Gerbers Co., Leipzig, Paul Funke & Co., Berlin N 4 u. a.) noch nach Monaten oder Jahren den Nachweis einer zu einer bestimmten Zeit erfolgten unsauberen Milchbelieferung. Sie bestehen aus einem Glasgefäß in Form einer gewöhnlichen Milchflasche, die indessen keinen Boden hat; der untere, verjüngte Teil wird beim Gebrauch mittels Bajonettverschlusses durch eine Siebplatte abgeschlossen, auf die ein kleines Watte- oder besser Leinenfilter zu liegen kommt; beim Gebrauch des Schmutzprobers wird durch die Bodenöffnung ½ Liter Milch eingegossen; beim Durchfließen der Milch werden sämtliche Schmutzteilchen auf den Filtern zurückgehalten, die, auf Papierbogen gelegt und mit Datum und Namen des Lieferanten versehen, ein beweiskräftiges Material für die Sauberkeit der Milchlieferung ergeben. — Ich habe in den von mir in Rheinland-Westfalen und in Sachsen veranstalteten Fachkursen für Milchhändler mich überzeugen können, wie erzieherisch die Einführung dieser Schmutzprober auf die Milchlieferanten sich auswirkt.

Die neueren biologischen Methoden beginnen sich jetzt auch in den chemischen Untersuchungsämtern einzubürgern, nachdem dieselben bis vor kurzer Zeit nur von milchwirtschaftlichen Kontrollstationen oder bakteriologischen Instituten in der Hauptsache ausgeübt wurden. Sie bezwecken hauptsächlich die Feststellung des Frischezustandes der Milch (wobei als Vorprobe die Alizarol- oder Titrierprobe dienen kann), ferner die Ermittelung kranker Sekrete, und somit kranker Tiere.

In erster Linie dient zur Erkennung des Frischezustandes die Reduktaseprobe. Von der früher ebenfalls häufig benutzten Katalaseprobe sagt Prof. Behre, Altona, mit Recht, daß diese keine besondere Bedeutung neben der Reduktaseprobe mehr besitzt, da sie uns ebenfalls nur einen Aufschluß über die Höhe der Keimzahl gibt. Die Lab- und Gärproben werden meist nur Bedeutung für die Käserei besitzen; in besonderen Fällen kann die Gärprobe allerdings ein Kriterium für die Sauberkeit des Stalles abgeben.

Die Reduktaseprobe besteht bekanntlich darin, daß man die Milch mit einem Farbstoff (früher ausschließlich Methylenblau, jetzt besser Janusgrün) versetzt und aus der Entfärbungszeit Schlüsse auf den Frischezustand und damit den Bakteriengehalt der Milch ziehen kann. Die praktische Bedeutung liegt auf der Hand. Man kann, ohne bakteriologische Keimzählungsmethode, beispielsweise dem Viehbesitzer auf Grund zu raschen Entfärbens mitteilen, daß seine Milch nicht genügend gekühlt war[15]). Über Ausführung der Reduktaseprobe mit Methylenblau und Janusgrün (Safraninazodimethylanilin) vgl. u. a. Praktische Methoden zur Prüfung von Milch und Molkereiprodukten. Von Dr. W. Riedel, Oldenburg, Seite 103.

Der Vorzug des Janusgrüns gegenüber dem Methylenblau besteht darin, daß dessen erste Reduktionsstufe (rot) im Gegensatz zu Methylenblau luftbeständig ist[16]). Zu 10 ccm Milch wird 1 ccm Janusgrünlösung, $^1/_{100}$% Janusgrün enthaltend, zugegeben. Die grüne oder blaugrüne Lösung wird zunächst (im ersten Reduktionsstadium) leuchtend rot, weiter reduziert entfärbt es sich. Während aber die Methylenblaulösung sich beim Umschütteln wieder färbt, die weiß gewordene Milch wieder blau wird, läßt sich beim Janusgrün die erste Reduktionsstufe nicht wieder in die Ausgangsfarbe zurückverwandeln. Die zweite Reduktionsstufe des Janusgrün ist dagegen nicht luftbeständig, sie „reoxydiert" wieder in die erste.

Handelt es sich darum, Bakterien als solche zu erkennen und zu zählen, so ist das dem biologisch geschulten Chemiker bekannte Plattenverfahren unvermeidlich, wobei als Nährboden Milchzuckeragar benutzt wird. Vielfach wird indessen, zwecks rascher Ausführung — das Plattenverfahren nimmt mindestens 48—72 Stunden in Anspruch — jetzt die direkte Keimzählung in milchwirtschaftlichen Laboratorien in Anwendung gebracht. Hier verdient in erster Linie die von Breed angegebene, später von Newman wesentlich vereinfachte Schnelluntersuchungsmethode[17]) Erwähnung, wobei nach Breed das Entfetten, Fixieren und Färben der Präparate in einem einzigen Arbeitsgang vorgenommen werden kann. Demnach werden 0,01 ccm Milch mit einer Capillarpipette auf einen Objektträger gebracht, dort mit einer umgebogenen Nadel genau auf die Fläche von 1 qcm ausgebreitet, in einem kleinen Trockenapparat getrocknet und mit der Breed-Newmanschen Lösung behandelt; alsdann nochmals getrocknet, die Farbstoffe mit Wasser abgewaschen und letzteres durch Abtupfen mit Filtrierpapier entfernt, wonach durch Auszählen bei bekannter Vergrößerung festgestellt wird, wieviel Keime pro Gesichtsfeld vorliegen. Eine einfache Umrechnung ergibt die Feststellung des Keimgehaltes pro Kubikzentimeter. Zur Ersparung der Umrechnung kann eine im Verlage der Molkerei-Zeitung, Hildesheim, erschienene, von G. Roeder entworfene Tabelle dienen, die für die gangbaren Vergrößerungen und die im Gesichtsfeld beobachteten Keimzahlen die Ablesung der Keimzahlen im Kubikzentimeter gestattet.

Schon seit längerer Zeit, neuerdings aber in sehr verstärktem Maße, wendet man große Sorgfalt der Erkennung euterkranker Milch zu, sowohl im Interesse der Volksgesundheit, als auch deshalb, um den Landwirt durch rechtzeitiges Erkennen einer im Entstehen begriffenen Eutererkrankung vor Verlusten zu schützen. Bekannt ist die Trommsdorffsche Leucocytenprobe, wobei durch Ausschleudern von verdächtiger Milch in 10 ccm fassenden Zentrifugengläschen mit langem, graduiertem Stiel (einer fein eingeteilten Capillare) die in euterkranker Milch stets in reichem Maße vorhandenen Leucocyten, neben Bakterien und Eiweißteilchen ausgeschleudert werden; aus Menge und mikroskopischer Beschaffenheit des Sediments kann man auf eine vorhandene, mehr oder weniger fortgeschrittene Eutererkrankung schließen. Olav Skar, Oslo, empfiehlt Leucocytengläschen mit verkürztem Stiel, aus dem der ausgeschleuderte Bodensatz besser entfernt werden kann, und welche den Vorteil der leichteren Reinigung besitzen. Als die bakteriellen Indikatoren der Eutererkrankungen gelten die Mastitis-Streptokokken, die sich morphologisch von den harmlosen Milchsäure-Streptokokken unterscheiden. Zur Erkennung derselben hat sich ausgezeichnet die von Jensen und Skar[18]) mitgeteilte Methode erwiesen, die eine Modifikation der Gramschen Färbung darstellt

[15]) Christiansen, Vgl. Milchwirtschaftl. Ztrbl. 55, Heft 10 [1926].

[16]) Milchwirtschaftl. Ztg. 1926, Nr. 42.

[17]) G. Röder, Zur praktischen Ausführung der Keimzahlbestimmung in Milch, Molkerei-Ztg. 1928, Nr. 128.

[18]) O. Skar, Nachweis und Bekämpfung der Euterentzündung beim Rinde, Ztschr. f. Infektionskrankheiten, parasitäre Krankheiten u. Hygiene d. Haustiere 1928, Bd. 34, Heft 1.

und die, nach den persönlichen Erfahrungen des Verfassers, sich auch sonst gut bei der mikroskopischen Erfassung von Mikroorganismen in der Milch bewährt hat. Sie sei daher im folgenden kurz mitgeteilt.

1. Das lufttrockne Präparat wird etwa ¼ Minute mit 0,15—0,18%iger, wässeriger Lösung von Methylviolett 6 B gefärbt.

2. Abspülen mit Jod-Jodkalium-Lösung (1—2—97). Nach erneutem Auftropfen bleibt das Präparat ¼ Minute stehen.

3. Abspülen mit 96%igem Alkohol; weiteres Betropfen und Schütteln bis zur Entfärbung des Präparates.

4. Abspülen mit Wasser.

5. Färben mit 1‰iger wässeriger Lösung von Neutralrot (destilliertes Wasser 500, Neutralrot 0,5, 1‰ige Essigsäurelösung) in etwa 3—5 Sekunden.

6. Abstreichen zwischen Filtrierpapier in mehreren Lagen. Trocknen an der Luft.

Mikroskopieren, wobei das Immersionsöl direkt (ohne Deckgläschen) auf das Präparat zu geben ist. — Man erhält bei diesem Färbeverfahren selten Überfärbung der Streptokokken mit Deckung ihres Querstreifens wie bei der gewöhnlichen Gram-Färbung. Die Präparate werden auch brauchbar, wenn man bei Massenuntersuchungen die Färbezeit nicht genau einhalten kann. Die charakteristischen Involutionsformen der pathogenen Streptokokken sind deutlich zu erkennen. Degenerierte oder tote Ketten oder Teile davon sind nur schwach Gram-gefärbt oder gelegentlich Gram-negativ, was die Unterscheidung von den nicht pathogenen, mehr Gram-festen Streptokokken erleichtert.

Die Entfärbung der Präparate gelingt nach der Methode sehr leicht; die Lösungen sind haltbar.

Bei der großen Bedeutung der Eutererkrankungen ist es begreiflich, daß man deren Feststellung jetzt auch auf Grund bestimmter Schnellmethoden, ohne mikroskopische Kontrolle, versucht hat. Auch wenn man diesen Verfahren nur den Wert von Vorprüfungen zubilligen wollte, so können einige von ihnen doch mit großem Vorteil bei sinngemäßer, verständiger Anwendung zur Erkennung von Mastitis herangezogen werden. Die „Chlorofunkmethode" der Firma Paul Funke & Co. m. b. H., Berlin N 4, basiert auf der Tatsache, daß chronische Mastitis immer mit einer Vermehrung des Chlorgehaltes verbunden ist, die mit Hilfe eines bestimmten Titrierverfahrens nachgewiesen wird; sie ist schon anderen Orts in dieser Zeitschrift beschrieben[19]). Neuerdings wird die Messung der Wasserstoffionenkonzentration von Milchproben zwecks Bekämpfung von Sekretionsstörungen häufig mit gutem Erfolg durch die „Thybromolprobe" der Firma Dr. N. Gerbers Co., Leipzig, vorgenommen. Der Schöpfer dieser Methode, Dr. Georg Roeder, Chefchemiker des Laboratoriums von Dr. N. Gerbers Co., Leipzig, hat festgestellt, daß die Wasserstoffionenkonzentration zu Beginn der Störungen bis zu einem gewissen Grade erniedrigt, bei weiterem Fortschritt der Erkrankung plötzlich stark erhöht wird, so daß bei akuten Entzündungen häufig eine stark saure Reaktion beobachtet werden kann[20]). Bei veralteten, chronischen oder latenten Störungen pflegt indessen die Wasserstoffionenkonzentration gegenüber dem Normalfall regelmäßig erniedrigt zu sein. — Da — nach Roeder — auch bei den geringen Schwankungen in der Wasserstoffionenkonzentration normaler Milch immerhin auch hier schon Änderungen in der Farbenreaktion bei Anwendung einer Titriermethode festzustellen sind, so soll bei der Thybromolprobe weniger Wert auf den absoluten Farbton gelegt werden, vielmehr soll hier eine Vergleichsprobe für die Gemelke der einzelnen Euterviertel in Anwendung kommen. Praktisch kommt es nämlich nur ganz ausnahmsweise vor, daß alle vier Euterviertel einer Kuh gleichzeitig und gleich stark erkranken; es läßt sich daher aus der Verschiedenheit gleichzeitig aus dem Euter entnommener Proben viel sicherer und zuverlässiger auf eine vorliegende Störung schließen als aus absoluten Zahlenwerten, die stets natürlichen Schwankungsmöglichkeiten unterworfen sind.

Die Ausführung der „Thybromolprobe" — Thybromol = Dibromthymol-sulfophthalein — geschieht in der Weise, daß man zu Beginn des Melkens 5 ccm Milch in ein Gläschen bringt, mit je 1 ccm der Thybromollösung versetzt und nach dem Durchschütteln beobachtet, ob die Farben der vier Proben gleich oder verschieden sind. — Bei normaler Milch zeigen alle vier Proben eine gleichmäßige (höchstens etwas hellere oder dunklere) hellgelblich-grüne Färbung. Leichte Störungen verschieben die Tönung je nach der Intensität nach blaugrün; eine ebensolche Verfärbung bewirken in der Regel auch chronische Erkrankungen. Bei sehr starken, akuten Fällen tritt eine rein gelbe, mit der Färbung normaler Proben keineswegs zu verwechselnde Farbe auf. — Bei der Lieferung der handlichen Apparatur ist eine Farbentafel beigegeben, die an einigen charakteristischen Beispielen die Beurteilung der Proben veranschaulicht.

Diese Schnellmethode gibt — nach Befund eines großen Analysenmaterials — in 80—90% der untersuchten Fälle die richtigen Ergebnisse, was für die Praxis, in Anbetracht ihrer einfachen Ausführung, entschieden von großem Wert ist. In Zweifelsfällen müßte natürlich der mikroskopische Befund nach dem Ausschleudern herangezogen werden.

Bei der großen Bedeutung, der zurzeit der Erhitzung der Milch zukommt, ist der Nachweis der Erhitzung von Wichtigkeit. Bekanntlich bedient man sich dazu meist der Peroxydasereaktion nach Rothenfußer, darauf beruhend, daß man der zu prüfenden Milch ein Peroxyd in fester Form („Pergenol") sowie eine geringe Menge Paraphenyldiamin zusetzt; bei Rohmilch entsteht nach kurzer Zeit intensive Blauviolettfärbung, die bei gekochter Milch ausbleibt. — Bei der Wichtigkeit der richtigen Durchführung der einschlägigen Bestimmungen des Reichsviehseuchengesetzes einerseits und der Durchführung der Dauerpasteurisierung andererseits erscheint es indessen auch von Bedeutung, durch einfache Reaktion den Grad der Erhitzung zu erkennen. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeiten von Dr. P. Weinstein hingewiesen: „Nachweis des Erhitzungsgrades der Milch"[21]).

[19]) E. Fischer, Chem.-technische Neuerungen auf der Ausstellung „Die Ernährung" in Berlin, Ztschr. angew. Chem. 41, Nr. 29, 784 [1928]. Vgl. auch betr. Bekämpfung der Euterkrankheiten, M. Seelemann, Fortschritte auf dem Gebiete der Milchhygiene, ebenda S. 796.

[20]) S. auch: G. Roeder, Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Thybromolprobe im Vergleich mit anderen Methoden zum Nachweis krankhafter Veränderung der Milch, Milchwirtschaftl. Forsch. Bd. 7, Heft 3 u. 4. Jul. Springer, Berlin 1929.

[21]) Ztschr. Unters. Lebensmittel 56, Heft 5/6, 457 [1928].

Weinstein fand, daß Milch, behandelt nach den Bestimmungen des Reichsviehseuchengesetzes:

a) auf 85° eine Minute erhitzt negative Rothenfußer sche Reaktion ergibt;

b) 30 Minuten auf 70° erhitzt die Rothenfußer sche Reaktion zeigt, jedoch ist hier die Schardinger sche Reaktion auf Aldehydreduktase negativ, d. h. innerhalb 22 Minuten tritt keine Entfärbung ein (s. unten).

Zum Nachweis dauererhitzter Milch:

a) ordnungsgemäß dauererhitzte Milch (63°, eine halbe Stunde) gibt positive Rothenfußer sche Reaktion, entfärbt Schardingers Reagens innerhalb 10—11 Minuten und zeigt einen niederen Katalasewert (ausgeführt mit dem Fukomakatalaser der Firma Paul Funke & Co., Berlin N 4) von nicht mehr als 8—10 ccm O_2 für 100 ccm Milch (meist nach Weinstein hier nur 2—6 ccm O_2 für 100 ccm Milch). Ferner besitzt richtig dauererhitzte Milch Aufrahmfähigkeit;

b) ungenügend dauererhitzte Milch zeigt einen Katalasewert über 10.

Die Schardinger sche Reaktion (Aldehydkatalase oder Aldehydreduktase nach Schardinger wird folgendermaßen vorgenommen: 10 ccm Milch werden mit 1 ccm Formalin-Methylenblaulösung (hergestellt aus 5 ccm gesättigter alkoholischer Lösung von salzsaurem Methylenblau, 5 ccm einer 40%igen Formaldehydlösung und 190 ccm Wasser) versetzt, durch Umrühren mit einem dicken Glasstab in einem möglichst engen Reagensröhrchen rasch durchgemischt, in ein Wasserbad von 45—50° gestellt und die Zeit der Entfärbung beobachtet. — Rohmilch pflegt sich innerhalb 5, sicher aber innerhalb 10 Minuten zu entfärben, und zwar unbedingt, wenn es sich um Mischmilch mehrerer Kühe handelt (wie es in der Praxis immer der Fall sein wird. [A. 36.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Beiträge zur Kenntnis der Kakaobutter. I.: Quantitative Bestimmung der ungesättigten Fettsäuren der Kakao-Preßbutter.

(Studien auf dem Fettgebiet, 14. Mitteilung.)

Von Prof. Dr. H. P. Kaufmann.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 4. März 1929.)

Beurteilen wir analytisch-chemische Maßnahmen nicht nach dem Grad des wissenschaftlichen Interesses, das die zu analysierenden Stoffe bieten, sondern von praktischen Gesichtspunkten aus, so darf die Analyse der Fette Anspruch auf ganz besondere Beachtung erheben. Dies zeigt mit aller Klarheit die imponierende Zahl, die den Wert der deutschen Einfuhr an Fetten und Fettrohstoffen wiedergibt: Für über eine Milliarde Mark dieser Naturstoffe führen wir im Jahre — zur Verwendung als Nahrungsmittel und zu technischen Zwecken — ein. Dazu kommt die Erzeugung an pflanzlichen und tierischen Fetten im eigenen Lande. So muß der Nahrungsmittelchemiker der Fettanalyse die gleiche Beachtung schenken wie der industrielle Chemiker, dem die Verarbeitung der Fette obliegt, oder der Apotheker, der sie bei der Bereitung der Heilmittel braucht. Unter den übrigen wissenschaftlichen Interessenten steht der Biologe obenan, denn die Fette sind die mächtigsten Energiespender im Organismus von Pflanze und Tier.

Die Fettanalyse ist dementsprechend ein in Wissenschaft und Praxis viel bearbeitetes Gebiet. Aber leider gibt es noch Aufgaben, die sie nicht oder nur unvollkommen zu lösen vermag. Neben mangelnder Methodik ist daran insbesondere die nicht ausreichende Kenntnis der Bestandteile natürlicher Fette schuld, deren Erforschung durch die Unmöglichkeit der Anwendung der üblichen Methoden (z. B. Kristallisation und Destillation) ebenso häufig erschwert wird, wie durch leichte Veränderlichkeit infolge Oxydation, Polymerisation oder sterischer Umlagerung. So bieten z. B. die mehrfach ungesättigten Säuren und ihre Isomerieverhältnisse, gemischte Glyceride derselben, die Vorgänge des Trocknens der Öle, das Ranzigwerden, die Hydrierung, ganz zu schweigen von noch im Stadium der Hypothese befindlichen Fragen des Fettstoffwechsels, eine Fülle schwieriger Probleme. Hat man doch die altbekannte Ölsäure erst in den letzten Jahren in tatsächlich reinem Zustande gewinnen können[1])!

Die Fettanalyse bedient sich in ausgesprochener Weise des Systems der Kennzahlen. Diese gründen sich meist nicht auf einen Bestandteil (Ausnahme: die auf α-Linolensäure fußende Hexabromidzahl), sondern auf Eigenschaften einer Summe von Bestandteilen. Bewährte Methoden, teils konventioneller Ausführungsform — hier leistet die Wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und Fettforschung, die „Wizoeff", wertvolle Arbeit — ziehen altbekannte Eigenschaften der Fettsäureglyceride und ihrer Bestandteile heran. Es sind dies neben physikalischen Eigenschaften (vor allem Spez. Gewicht, Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Viscosität, Refraktion) hauptsächlich der Gehalt und die Art freier und gebundener Säure (Säurezahl, Verseifungszahl, Esterzahl, Reichert-Meisl- und Polenske-Zahl, Acetyl- bzw. Hydroxylzahl) und ihr Sättigungsgrad (Jodzahl, Hydrierzahl). Diese Kennzahlen genügen meist zur Identifizierung und Reinheitsprüfung in der technischen Analyse. Es mehren sich aber die Fälle, in denen sie zum Nachweis raffinierterer Fälschungen nicht mehr ausreichen. Insbesondere unterliegen wertvolle Fette in wachsendem Maß der Gefahr der Verfälschung, zumal seit die Fetthärtung Produkte bestimmter Konstanten (z. B. in bezug auf Schmp., Refraktion, Jodzahl) zur Verfügung stellen kann.

Einen deutlichen Ausdruck finden diese Verhältnisse in den von interessierten Kreisen der Produzenten und der verarbeitenden Industrie in jüngster Zeit ausgeschriebenen Wettbewerben zur Auffindung von Methoden der Reinheitsprüfung von Fetten. Die Asociacion Nacional de Olivareros in Madrid veranstaltete einen mit 25 000 Peseten ausgestatteten

[1]) Holde u. Gorgas, Ztschr. angew. Chem. **39**, 1443 [1926]. Bertram, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 397 [1927].

internationalen Wettbewerb, welcher der Prüfung des Olivenöles galt, und der Verband deutscher Schokolade-Fabrikanten sucht in einem Preisausschreiben[2]) nach Verfahren, die Verfälschung von Kakaobutter aufzudecken. Derartige Ausschreiben, die Aufmerksamkeit auf aktuelle Probleme richtend, die sonst nur einem kleinen Kreis bekannt sind, müssen lebhaft begrüßt werden. Sie können über den Spezialzweck hinaus zur wissenschaftlichen Förderung beitragen.

Von meinen Mitarbeitern Dr. Keller, Dr. Lutenberg und Dr. Roßbach in vortrefflichster Weise unterstützt, bin ich den auf dem Gebiet der Kakaofett-Untersuchung gestellten Aufgaben nachgegangen[3]). Es war zunächst der Nachweis von Verfälschungen verlangt, bestehend entweder in einem Zusatz von natürlichen Fremdfetten oder von gehärteten Fetten. Weiterhin sollte nach Methoden gesucht werden, gepreßte Kakaobutter von extrahierter Kakaobutter (welch letztere die reelle Fabrikation zur Herstellung von Kakaoerzeugnissen nicht verwendet) zu unterscheiden und Verschnitte beider Sorten zu erkennen. Über die Mengen der als Verfälschung zugesetzten Fremdfette waren Angaben nicht gemacht. Da aber bei einem solch wertvollen Fett wie Kakaobutter (Kilopreis zur Zeit etwa 3,50 M.) der Zusatz von geringen Mengen billiger Fette, z. B. von wenigen Prozenten Cocosfett, noch lohnend ist[4]), wurden die Anforderungen in dieser Beziehung möglichst streng gestellt.

Wenn man auf die zahlreich möglichen Verfälschungsmittel, also nicht nur auf die häufig benützten, wie Cocosfett und gehärtete Fette, Rücksicht nehmen wollte, so mußte man — um bei dem Kennzahl-System zu bleiben — nach charakteristischeren Kennzahlen Ausschau halten. Diese konnten entweder nur für die Kakaofettprüfung geeignet, gegebenenfalls also rein konventionell sein, oder aber sich in allgemeinerer Auswertung für die Fettanalyse überhaupt auswerten lassen. Weiter aber war daran zu denken, über das Kennzahl-System hinaus unter Berücksichtigung der Einzelbestandteile eine systematische Analyse durchzuführen. Das Ideal der Fettanalyse wäre ja die Angabe der Fettsäuren und der Glyceride, in denen sie sich finden, nach Art und Menge. Wir sind aber von ihm, sogar in der rein wissenschaftlichen Durchforschung der Fette, noch weit entfernt. Um schrittweise diesem Ziel mit Hilfe von Methoden näherzukommen, deren sich auch die technische Analyse bedienen kann, haben wir uns seit mehreren Jahren die analytische Bestimmung der ungesättigten Säuren zur Aufgabe gemacht. Deren Wichtigkeit für die Chemie und Technologie der Fette ist leicht zu erkennen. Da sie bei Zimmertemperatur mit wenigen Ausnahmen flüssig sind, bedingt ihre Menge in den Naturfetten zunächst die — prinzipiell nicht gerechtfertigte — Einteilung in „Fette" und „Öle". Weitere Unterschiede schafft die Art der ungesättigten Säuren: „trocknende", „halbtrocknende" und „nicht trocknende" Öle. Hier erkennt man die erhöhte Aktivität, insbesondere der mehrfach ungesättigten Säuren, im Verhalten gegenüber Sauerstoff und in der Neigung zur Polymerisation sich äußernd, die aber auch in anderen wichtigen Prozessen zum Ausdruck kommt: bei der Hydrierung (Fetthärtung), im Verhalten gegenüber Schwefel (Faktis) oder, um ein biologisches Beispiel zu nennen, in dem Reifungsprozeß der Samen, der in den ungesättigten Säuren die größte Energiereserve schafft.

Aber auch für den analytischen Nachweis bieten die ungesättigten Säuren eine leichtere Handhabe als die gesättigten. Qualitativ benützen wir die bei der Oxydation entstehenden Oxysäuren zu ihrer Identifizierung. Zu quantitativen Rückschlüssen kann die Oxydation indirekt dienen, indem wir mit Bertram die nicht angegriffenen, gesättigten Säuren in geeigneter Weise erfassen. Auch die Menge des bei der Hydrierung gebundenen Wasserstoffs erlaubt quantitative Rückschlüsse (Hydrierzahl), doch tritt dieser Nachweis weit zurück gegenüber der Auswertung der Halogen-Addition an ungesättigte Bestandteile der Fette. Zunächst gestatten präparativ isolierte Di-, Tetra-, Hexa-, Octo- und Dekabromide eine qualitative Identifizierung, doch ist diese Arbeitsweise auch für die annähernd quantitative Erfassung einiger Fettsäuren von Wichtigkeit (Hexabromidzahl, Tetrahexabromidzahl). Übertroffen werden diese Methoden aber in bezug auf Bequemlichkeit der Durchführung und Genauigkeit des Ergebnisses durch die titrimetrische Messung des Halogenverbrauchs, bei der auf Grund vorheriger qualitativer Analyse auf eine Identifizierung der Fettsäuren durch präparative Aufarbeitung des Reaktionsproduktes verzichtet wird. Selbst aber ohne diese qualitative Grundlage gibt der Halogenverbrauch zur Identifizierung und Reinheitsprüfung der Fette als solcher eine unentbehrliche Kennzahl, die Jodzahl. Bei der Mehrzahl der Fette hat man die Jodzahl benützt, ehe man die ungesättigten Fettsäuren im einzelnen kannte, und noch heute ist dies häufig der Fall. Wie charakteristisch diese Konstante — unter Jodzahl verstehen wir bekanntlich die Prozente Halogen, ausgedrückt als Jod, die ein Fett anlagern kann — ist, zeigt am besten ihr großes Intervall. Von einigen Einheiten — kürzlich wurde die kleinste Jodzahl mit 2 gefunden[5]) — steigt sie bei den verschiedenen Naturfetten bis zu über 200 an (z. B. Perillaöl). Wird nun ein Fett durch die in der Jodzahl sich ausdrückende Gesamtmenge der ungesättigten Säuren gekennzeichnet, so muß dies erst recht der Fall sein durch das Verhältnis der einzelnen ungesättigten Säuren zueinander und zum Gesamtfett. Wie man auf Grund partieller Absättigung der mehrfach ungesättigten Säuren mit Halogen, vor allem aber mit Rhodan, in zahlreichen Fällen diesen Einblick in die quantitative Zusammensetzung der ungesättigten Bestandteile von Fetten in titrimetrisch einfach durchführbarer Weise erhält, habe ich in früheren Mitteilungen dargetan. Jodzahl und Rhodanzahl heben sich hier in ihrer gemeinsamen Auswertung über die „Kennzahl" heraus, und in einfachster Weise ist der erste Schritt zur systematischen Fettanalyse, in einer auch für den täglichen Gebrauch des Praktikers geeigneten Form, getan.

[2]) Ztschr. angew. Chem. 40, 183 [1927].

[3]) Die Veröffentlichung der im Dezember 1927 abgeschlossenen Arbeit, die in einer Reihe von Abhandlungen in dieser Zeitschrift erscheinen wird, ist auf Wunsch des obengenannten Verbandes verschoben worden. Nach 1927 bekanntgewordene Untersuchungen über den gleichen Gegenstand werden daher nicht berücksichtigt. Vergleiche dazu meine Mitteilung in der Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 34 [1929].

[4]) F. Härtel u. A. Maranis, Ztschr. Unters. Lebensmittel 47, 205 [1923].

[5]) Yabunikusamenöl, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 39 [1929].

Die ungesättigten Bestandteile der Kakaobutter.

Im Sinne dieser Überlegungen müssen wir zur Kennzeichnung der Kakaobutter fragen: Welche ungesättigten Säuren sind vorhanden, und innerhalb welcher Grenzen dürfen ihre Prozentgehalte schwanken?

Eine vor wenigen Jahren erschienene Arbeit von Amberger und Bauch[6]) nennt als einzigen ungesättigten Bestandteil des Kakaofettes die Ölsäure. Wenn dies richtig ist, müssen Jodzahl und Rhodanzahl übereinstimmen. Dies schien nach einer Untersuchung von E. Schnelle[7]) in der Tat der Fall zu sein. Die genauere Prüfung aber an umfangreichem Material zeigte, daß die beiden Kennzahlen zu verschiedenen Ergebnissen führen, also ein zweiter ungesättigter Bestandteil vorhanden ist. Da es sich bei den erwähnten gegenteiligen Befunden um von der Norm abweichende Produkte handeln konnte — H. Fincke[8]) beschrieb vor kurzem bei der Kakaobutter einen derartigen Fall abnormer Jodzahl —, mußten unsere Versuche auf breiter Basis aufgebaut werden, wie dies ja in Anbetracht der wechselnden Zusammensetzung von Naturfetten überhaupt nötig ist, wenn man verallgemeinernde Rückschlüsse ziehen will. Dies gilt bei der Kakaobutter nicht nur in bezug auf die Herkunft des Rohstoffes, sondern auch auf die Gewinnung im Fabrikbetrieb. Kakaobohnen gleicher Qualität könnten durch verschiedene Art der Aufbereitung (Röstprozeß, Pressung) Preßbutter wechselnder Qualität liefern. Um hierauf Rücksicht zu nehmen, mußten nicht nur Proben verschiedener Herkunft des Rohkakaos, sondern auch aus möglichst vielen Fabriken untersucht werden. Im Sinne des Ausschreibens kamen nur deutsche Erzeugnisse in Frage. Die in vorstehender Tabelle verzeichneten Firmen haben uns bereitwilligst Proben überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank sagen. Soweit die Anfrage nach dem Ursprungsland der Kakaobohnen beantwortet wurde, findet sich ein Vermerk in der Klammer neben dem Firmennamen. In allen Fällen handelt es sich um garantiert reine Preßbutter, hergestellt aus enthülsten, gerösteten Bohnen. Besonderen Dank schulden wir den Schokoladenfabriken Robert Berger G. m. b. H., Pößneck i. Thür., die uns nicht nur einen genauen Einblick in die Fabrikation gestatteten, sondern auch für unsere Zwecke benötigte Schokoladen unter Zusatz von Verfälschungsmitteln und Extraktionsbutter nach unseren Angaben bereitwilligst herstellten.

Kakaopreßbutter und ihre ungesättigten Säuren.

Herkunft	Schmp. Grad	n_D^{40}	J. Z.	Rh. Z.	% Glyceride	
					Öl-säure	Linol-säure
Verband	34,1	1,4570	36,8	34,3	36,9	2,9
Berger	33,6	1,4572	36,2	34,1	37,1	2,4
Burkbraun (Accra, Java, Thomé, Arriba)	35,8	1,4570	35,6	32,7	34,6	3,3
Hartwig u. Vogel (westafrikan. u. südamerikan. Kakaos) .	33,5	1,4573	36,9	34,4	37,1	2,8
Hauswaldt (Thomé, Bahia, Accra) . .	34,5	1,4572	35,5	32,8	35,0	3,1
Hildebrand (Accra, Arriba, Trinidad).	33,5	1,4570	35,9	32,9	34,8	3,4
Mauxion (Accra)	34,2	1,4573	36,2	33,7	36,3	2,8
Most 1049 (Accra, Trinidad) .	33,0	1,4570	37,4	33,7	34,7	4,3
Most 1050 (Accra, Trinidad, Arriba) .	33,8	1,4573	36,7	33,2	34,5	4,0
Neugebaur u. Lohmann (Accra, Thomé) . .	34,8	1,4570	34.9	32,5	35,0	2,7
Reichardt	34,8	1,4570	36.3	33,6	3[illegible],8	3,1
Riquet	33,7	1,4574	36,3	33,3	35,3	3,4
Rüger . . .	34,4	1,4570	36,8	34,3	36,9	2,9
Sarotti (Arriba, Bahia, Accra) .	34,2	1,4573	36,2	32,3	34,2	3,9
Riedel u. Engelmann (Accra) I	34,0	1,4575	37,6	34,9	37,3	3,2
(Thomé) II	34,0	1,4573	36,1	33,7	36,4	2,8
Sprengel	35,0	1,4570	36,5	33,5	35,4	3,4
Stollwerk, alkalisierter Kakao I .	33,4	1,4572	35,8	33,4	36,1	2,7
nicht alkalisierter Kakao II	34,0	1,4573	36,0	33,9	36,9	2,4

Für den Kakaofachmann sind Geruch und Geschmack der Kakaobutter von größter Bedeutung. Auf Grund langer Übung werden so wertvolle Hinweise auf die Reinheit gegeben. Für vorliegende Untersuchung wurde auf diese Sinnenprüfung verzichtet. Zur Erläuterung der in vorstehender Tabelle angegebenen Konstanten müssen einige kurze Hinweise gegeben werden.

Schmelzpunkt. Die Schwierigkeiten der Schmelzpunktsbestimmung von Fetten sind zur Genüge bekannt. In der Literatur sind auch für den Fall der Kakaobutter über die Wahl der Methode und die Art der Vorbereitung des Fettes Hinweise zu finden[9]).

Wir verglichen drei Arten der Schmelzpunktsbestimmung miteinander: a) Verwendung einer beiderseits offenen Capillare von 1,5 mm Durchmesser, die durch Einstechen in das Fett mit einem Fettpfropfen von 1 cm Höhe beschickt wurde. Die an einem Thermometer mit $^1/_{10}$°-Teilung in Höhe der Quecksilberkuppe angebrachte Capillare kam in ein als Luftbad dienendes langes Reagensrohr, das wiederum in einem mit Wasser beschickten Rundkolben sich befand. Beim Erwärmen betrug der Temperaturanstieg 1° pro Minute (Stoppuhr). b) Methode des D.A.B. VI, bei der das in einem beiderseits offenen Glasröhrchen von 1 mm lichter Weite 1 cm hoch am unteren Ende befindliche Fettsäulchen mit dem Thermometer verbunden und in einem 30 mm weiten Reagensglas direkt in Wasser erhitzt wird. Als Schmelzpunkt gilt die Temperatur, bei der das Fettsäulchen durchsichtig wird und in die Höhe schnellt. c) Methode von Filsinger[10]), die besonders für Kakaobutter ausgearbeitet ist. Zur Aufnahme des Fettes dient eine einseitig offene Capillare von 4 mm Länge. Um beim Anfassen einen Einfluß der Handwärme unmöglich zu machen, benutzte man entweder eine Pinzette oder schmale Papierstreifen als Halter. Mit Hilfe eines sehr fein ausgezogenen Glasstabes wird das Fett nach dem geschlossenen Ende der Capillare befördert. Man befestigt sie nun an dem Thermometer und taucht dieses in Wasser, in einem weiten Reagensrohr befindlich. Dieses wiederum wird in einen Rundkolben als Luftbad eingesetzt. Die Erwärmung geschieht nach Filsinger in der Weise, daß man den Kolben in ein Becherglas mit Wasser von 80° einsetzt. Da der Temperaturanstieg dabei aber nicht, wie verlangt, 1° pro Minute entsprach, wählten wir Wasser von 50°. So wurde ein sehr gleichmäßiges Erwärmen erzielt. Als „Schmelzpunkt" ist in obiger Tabelle die Temperatur des völligen Klarwerdens angegeben, im Sinne von H. Fincke[11]) also der „Klar-Schmelzpunkt". Die Werte stimmten bei a) und c) befriedigend überein, bei b) lagen sie 1—2° tiefer. Das Emporschnellen des Fettsäulchens fand statt, ehe es gleichmäßig durchsichtig war. Die Methode gibt also mehr das beginnende Schmelzen, den „Fließ-Punkt" Finckes an. Die in der Tabelle angegebenen Werte liegen zwischen 33 und 35°, nur ein Wert bei 35,8°. Das D.A.B.VI gibt 30—35° an, Grün[12]) 28—38° und 33—42° nach

[6]) Ztschr. Unters. Lebensmittel 48, 371 [1924].
[7]) Ebenda **51**, 22 [1926].
[8]) Ebenda **56**, 326 [1928].

[9]) Siehe z. B. Pharmaz. Ztg. 35, 958 [1900]; Ztschr. angew. Chem. 38, 572, 1013 [1925].
[10]) Ztschr. öffentl. Chem. **2**, 226 [1900].
[11]) Ztschr. Unters. Lebensmittel **56**, 312 [1928].
[12]) Analyse der Fette und Wachse, Bd. I, S. 363, Verlag J. Springer, Berlin 1925.

dem Codex alimentarius Austriacus und dem Schweizer Lebensmittelbuch (3. Aufl.). — beide Angaben dürften zu weit gefaßt sein —, Welmans[13]) 33—36°. Mit letzterem stimmen wir überein, unter Zugrundelegung eines Klar-Schmelzpunktes.

Refraktion. Für die Refraktion der Kakaobutter gibt die Literatur sehr verschiedene Werte an. Dafür nur einige Beispiele: für n_D^{40} findet Utz 1,4537, Strahl 1,4565—78, Lewkowitsch bei 40 Handelsproben 1,4561—78, und Löwe gibt in seinem Buch „Optische Messungen des Chemikers und Mediziners" (Leipzig 1925) das große Intervall 1,4537—1,4578 an. Da wir bei den untersuchten zahlreichen Proben reiner Kakaopreßbutter für n_D^{40} im Abbeschen Refraktometer 1,4570—1,4575 finden, erscheinen die sehr niedrig liegenden Werte, z. B. die unter 1,4560, für einwandfreie Kakaopreßbutter kaum richtig.

Jodzahl. Benützt wurde zur Bestimmung die an anderer Stelle ausführlich beschriebene Methode, bei der Brom gelöst, in mit Natriumbromid gesättigtem Methylalkohol zur Anwendung kommt[14]). Vergleichsversuche mit der Hanuslösung ergaben auch hier völlige Übereinstimmung. Die in obiger Tabelle angeführten Werte — stets Mittel mehrerer Versuche — liegen meist zwischen 35 und 36. Eine Probe geht mit 34,9 unter diese Werte, der Höchstwert wird mit 37,6 erreicht. Die Vorschrift des D. A. B. VI, das 34—38 vorsieht, wird also bestätigt. Bohrisch[15]) fand 34,8—36,9, Welmans[16]) 34—36. Abweichende Werte, z. B. 33—42 des Schweizer Lebensmittelbuches (3. Aufl.) oder 27,9—37,5 von Dieterich (in Helfenbergs Annalen 1897), weisen darauf hin, daß nicht einwandfreie Kakaopreßbutter, möglicherweise Extraktionsbutter, untersucht wurde.

Rhodanzahl. Da sich Kakaobutter in Eisessig schlecht löst, wurde die Rhodanlösung mit einem Gemisch von 80% Eisessig und 20% Tetrachlorkohlenstoff, beide über Phosphorpentoxyd destilliert, bereitet. Um die Auflösung der Kakaobutter in der Titerflüssigkeit zu beschleunigen, ist es ratsam, das Analysenmaterial vor dem Abwiegen zu zerkleinern oder zu raspeln. Löst man erst in reinem Tetrachlorkohlenstoff und gibt dann Rhodanlösung in Eisessig hinzu, so treten geringfügige Titerverluste auf, die aber in Anbetracht der geringen Abweichung zwischen Jodzahl und Rhodanzahl und der Notwendigkeit genauester Durchführung der Versuche (Büretten mit $^1/_{20}$-ccm-Teilung!) vermieden werden müssen.

Bei den in vorstehender Tabelle angegebenen Rhodanzahlen fällt, wie bei den Jodzahlen, eine weitgehende Übereinstimmung der aus verschiedenstem Rohmaterial und in verschiedenen Betrieben gewonnenen Proben auf. Die meisten Werte liegen bei 33 und 34, der höchste („Riedel und Engelmann"; hier ist auch die höchste Jodzahl zu verzeichnen) bei 34,9. Auf Grund des bisher vorliegenden Materials wird man also die Rhodanzahl der Kakaobutter auf 32—35 festsetzen können. Durchweg ist eine Diskrepanz zwischen Jodzahl und Rhodanzahl zu beobachten, zwischen zwei und vier Einheiten schwankend. Die Kakaobutter muß daher mehrfach ungesättigte Fettsäuren enthalten, voraussichtlich Linolsäure. Bei der Wichtigkeit, die Zusammensetzung der Kakaobutter qualitativ und quantitativ zu erkennen, wurde versucht, das titrimetrisch erzielte Ergebnis auf präparativem Weg zu erhärten. Zunächst sollten aber Fraktionen der freien Säuren abgetrennt werden, deren Jodzahl über 89 liegt, die also einwandfrei höher ungesättigte Säuren enthalten müssen.

a) 10 g Kakaobutter (Burkbraun) wurden durch Verseifen gespalten, und zwar, um jeder Veränderung der Fettsäuren vorzubeugen, nach Henriques auf kaltem Wege. Daraufhin zerlegte man die freien Säuren, nach Beseitigung des Unverseifbaren, nach der Bleisalz-Alkohol-Methode in der Ausführungsform von Twitchell in den festen und flüssigen Teil. Letzterer zeigte im Mittel zweier Versuche die Jodzahl 94,1.

0,2024 g Fettsäuren verbrauchten 14,98 ccm $n/_{10}$ Bromlösung in Natriumbromid-Methylalkohol, einer Jodzahl von 93,94 entsprechend.

0,2054 g benötigten 15,26 ccm $n/_{10}$ Bromlösung, einer Jodzahl von 94,29 entsprechend.

b) In gleicher Weise wurde die vom „Verband" zur Verfügung gestellte Probe untersucht:

0,1821 g flüssige Säuren der Kakaobutter verbrauchten 13,51 ccm $n/_{10}$ Br, also Jodzahl 94,16; 0,2195 g verbrauchten 16,24 ccm $n/_{10}$ Br, also Jodzahl 93,91.

c) Bei dem in einer späteren Mitteilung geschilderten „Anreicherungsverfahren" werden die Glyceride der Kakaobutter in einen acetonschwerlöslichen und einen acetonlöslichen Teil zerlegt. Letzterer, aus „Verbandsbutter" erhalten, wurde, wie oben beschrieben, zerlegt. Die flüssigen Säuren zeigten die Jodzahl 103,1.

0,2163 g der flüssigen Säuren benötigten 17,57 ccm $n/_{10}$ ccm Brom.

Bewiesen so drei Versuche die Gegenwart einer höher ungesättigten Säure, so erhärtete die Hazura-Oxydation diesen Befund:

90 g der flüssigen Säuren einer Kakaobutter (Burkbraun) wurden in üblicher Weise[17]) mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die erhaltenen Oxysäuren versuchte man zunächst durch Extraktion mit Äther im Soxhlet-Apparat zu zerlegen[18]). Die Kontrolle der Schmelzpunkte zeigte aber, daß eine Fraktionierung nicht eintrat, der Unterschied in der Ätherlöslichkeit der Säuren also nicht groß genug ist. Man kristallisierte daher die Oxysäuren aus 30%igem Alkohol um. Schon nach einmaliger Kristallisation stieg der Schmelzpunkt des löslichen Anteiles auf 154°, der Rückstand zeigte 132°. Letzterer stellte die aus der Ölsäure entstehende 9,10-Dioxystearinsäure vor. Der lösliche Anteil wurde viermal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, doch gelang nur eine geringe Steigerung des Schmelzpunktes von 154° auf 156°.

Die erhaltene Oxysäure vom Schmp. 156° erwies sich auf Grund der Elementaranalyse und Säurezahl als eine feste Tetraoxystearinsäure. Nun ergibt Linolsäure gewöhnlich bei der Oxydation die Sativinsäure vom Schmp. 174°, doch sind stereomere Formen bekannt: eine α-Sativinsäure vom Schmp. 163°, weiterhin Tetraoxysäuren vom Schmp. 177° (aus Telfairiasäure[19])) und aus dem Öl der Luzernensamen[20]), vom Schmp. 152° (aus Baumwollsamenöl- und Schweineschmalzlinolsäure[21])) und vom Schmp. 156—157° (aus Chrysalisöl, Sojabohnenöl[22]) und Mowzahbutter[23])). Mit

[13]) Pharmaz. Zentralhalle 35, 958 [1900].

[14]) H. P. Kaufmann und E. Hansen-Schmidt, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 263, 32 [1925]; Ztschr. Unters. Lebensmittel 51, 17 [1926].

[15]) Pharmaz. Zentralhalle 55, 198 [1911].

[16]) Pharmaz. Ztg. 45, 959 [1900].

[17]) Grün, Analyse der Fette und Wachse, S. 237. Verlag Springer 1925.

[18]) Matthes und Ratt, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 22, 15 [1915].

[19]) Thoms, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 238, 40 [1900].

[20]) Jacobson und Holmes, Journ. Amer. chem. Soc. 37, 480 [1915].

[21]) Fahrion, Chem. Umschau Fette, Öle, Harze, Wachse 28, 6 [1921].

[22]) M. Tsujimoto, ebenda 18, 112 [1911].

[23]) R. G. Pelly, ebenda 19, 80 [1912].

letzterer kann das von uns gewonnene Produkt identisch sein. Wir beziehen somit die Abweichung zwischen Jodzahl und Rhodanzahl auf Linolsäure und erhalten unter Anwendung der früher geschilderten Rechnungsweise die in der Tabelle angeführten Werte für die Prozentgehalte an Ölsäure und Linolsäure bzw. deren Glyceriden.

Ein Hinweis darauf, daß in Kakaobutter Linolsäure vorkommt, findet sich in der älteren Literatur schon bei Benedikt und Hazura[24]). Nach Abschluß dieser Arbeit fanden wir, daß Hilditch und Lea[25]) jüngst in der Kakaobutter 2% Linolsäure nachwiesen.

In einfachster Weise gibt hier die gleichzeitige Bestimmung der Jodzahl und Rhodanzahl die Prozentgehalte an Ölsäure und Linolsäure an. Da das Unverseifbare nicht über 0,5% betrug, können die ursprünglichen Fette direkt benützt werden; der hierdurch bedingte Fehler liegt innerhalb der Fehlergrenzen der verwandten Methoden. In der Forderung, daß die Diskrepanz zwischen Jodzahl und Rhodanzahl zwei bis vier Einheiten, der Prozentgehalt an Ölsäure 34—38, an Linolsäure 2—5 (beides als Glycerid berechnet) betragen soll, liegt eine beträchtliche Verschärfung der Reinheitsprüfung der Kakaobutter. Die natürlichen Schwankungen in der Zusammensetzung der Kakaobutter bedeuten aber eine Erschwerung der analytischen Prüfung für den Fall des Zusatzes kleiner Mengen von Fremdfetten. Nehmen wir z. B. ein Präparat, das mit der Jodzahl 38 und der Rhodanzahl 34 an der oberen Grenze des Erlaubten liegt, so lassen sich etwa 8% eines Cocosöles (der J.-Z. 9 und der Rh.-Z. 8) zusetzen, ohne daß die unteren Grenzen unterschritten werden; unter Berücksichtigung der Jodzahlen allein könnte rund die doppelte Menge Cocosfett als Verfälschung genommen werden. Um bei dem Zusatz kleiner Mengen von Fremdfett zum Ziel zu kommen, muß eine Anreicherung der ungesättigten Bestandteile erfolgen, und zwar zweckmäßig unter Verwendung einer bei den Glyceriden der Fette unterschiedlichen physikalischen Eigenschaft, der Löslichkeit. Über eine derartige Methode wird in einer der nächsten Mitteilungen berichtet werden. [A. 35.]

[24]) Monatsh. Chem. **10**, 353 [1889].

[25]) Chem. Ztrbl. **1928**, II, 1339. Vgl. auch Armstrong und Allen, Journ. Soc. chem. Ind. **43**, 216.

Schnelle Wasserbestimmung in Trockenbraunkohle für Brikettfabriken.

(Ergebnisse eines Preisausschreibens.)

Von Dr. phil. Alfred Faber, Leipzig.

(Eingeg. 18. März 1929.)

Der Wassergehalt der Trockenbraunkohle ist für die Brikettbeschaffenheit von außerordentlicher Bedeutung. Um durch laufende genaue Überwachung der Trocknung unerwünschte Unregelmäßigkeiten bei der Brikettfabrikation zu vermeiden und gegebenenfalls schnell in den Trocknungsvorgang eingreifen zu können, ist eine rasche, aber genaue Feuchtigkeitsbestimmung in der zur Brikettierung kommenden Trockenbraunkohle erwünscht. Die bisherigen Verfahren zur Feuchtigkeitsbestimmung in Brennstoffen beanspruchen zu lange Zeit. Für obige Betriebsuntersuchungen ist zuerst erforderlich, daß eine einfache, leicht handhabbare Wasserbestimmung auch in kürzester Zeit brauchbare Ergebnisse erzielt. Billige Apparatur und Dauerhaftigkeit sind notwendig, da die Bestimmungen von nicht besonders vorgeschulten Kräften ausgeführt werden.

Im Frühjahr 1928 veranlaßte der Deutsche Braunkohlen-Industrie-Verein gemeinsam mit den Braunkohlen-Syndikaten ein Preisausschreiben über einen Apparat zur Schnellbestimmung des Wassergehaltes von Braunkohle für den genannten Zweck[1]). Das Verfahren sollte auf Trockenbraunkohle von 5—25% Feuchtigkeitsgehalt anwendbar sein bei einem Probegewicht von 20 g zur Vermeidung von Fehlern bei Probenahme und Einwaage; die Versuchsdauer sollte 5 Minuten und die Ergebnisse durften ± 0,5% der Kontrollanalyse mit Xylol nicht überschreiten. Insgesamt standen für die Lösungen 6000 RM. zur Verfügung; bis zum 1. 10. 1928 waren 57 Bewerbungen eingegangen, wovon 9 in die engere Wahl genommen und im Dezember v. J. im Physikalischen Institut der Bergakademie Clausthal praktisch vorgeführt wurden.

Den ersten Preis erhielt das Frankfurter Forschungsinstitut für Getreidechemie G. m. b. H. Das Verfahren beruht auf der Messung der Dielektrizitätskonstanten (DK). Die elektrostatische Wechselwirkung zweier elektrisch geladener Körper, z. B. Metallplatten, hängt von der Natur des zwischen ihnen befindlichen Mediums ab.

Die Dielektrizitätskonstante des Vakuums bezeichnet man mit 1. Die DK von trockener Luft und trockenen Gasen weicht nur sehr unbedeutend von diesem Werte ab, und kann ebenfalls gleich 1 gesetzt werden. Die DK der meisten festen und flüssigen Stoffe liegen zwischen etwa 1—10, und nur wenige Körper, darunter Wasser, besitzen eine wesentlich höhere DK. Bei der Braunkohle wie bei zahlreichen anderen Körpern liegt der Fall nun so günstig, daß alle ihre Einzelbestandteile mit Ausnahme des Wassers relativ niedrige, nur wenig voneinander abweichende DK haben, so daß das Wasser mit seiner ungewöhnlich hohen DK von 81 je nach seiner Menge den dielektrischen Wert des Mischkörpers sehr stark und eindeutig beeinflußt. Wird z. B. Braunkohle mit wechselndem Wassergehalt untersucht, so werden sich die dielektrischen Meßwerte der verschieden feuchten Proben fast ausschließlich in Abhängigkeit von ihrem Wassergehalt verändern[2]). Die elektrostatische Kapazität des Kondensators wird am einfachsten mit der Wheatstoneschen Brücke ermittelt. Der eigentliche Meßapparat besteht aus einem Kasten, dessen Vorderwand als Schalttafel ausgebildet ist, mit einem empfindlichen Zeigerinstrument, einem Skalendrehknopf, einer Kontrollampe und einer Stromschaltvorrichtung. Die Bestimmung dauert etwa eine Minute; eine selbsttätige Aufzeichnung und Fernübertragung der gefundenen Wassergehalte ist möglich. Die Übereinstimmung mit der Xylol-Destillation war befriedigend.

Mit dem zweiten Preis wurde die Lösung von Bergwerksdirektor Trauthwein ausgezeichnet. Sein Verfahren beruht auf der Messung der in der untersuchten

[1]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 32 [1929] u. 41 [1928], H. 21, S. 10 des Anzeigenteils. Hirz, Braunkohle 28 [1929], H. 6.

[2]) Dr. Bielenberg u. D. Zdralek: „Studien über das dielektrische Verhalten von Braunkohle und seine Beziehung zum Wassergehalt der Kohle", Braunkohle **1929**, 41.

Kohlenprobe enthaltenen, in einem elektrisch beheizten Gefäß verdampften Wassermenge. Der Apparat (Näheres siehe bei Hirz l. c.) besteht aus einem geschlossenen, innen mit elektrischen Heizkörpern versehenen Metallzylinder, in dessen Hohlraum ein in sich geschlossener, drehbarer Kupferzylinder lagert. Die zu untersuchende Kohle wird in dem inneren Zylinder erhitzt, der sich dabei entwickelnde Wrasen in einem Kühler niedergeschlagen und das Verdichtete im Meßgläschen gemessen. Die ganze Vorrichtung ist auf einem Rädergestell befestigt, unempfindlich, leicht und gefahrlos zu bedienen. Die Zeitdauer der Wasserbestimmung beträgt etwa 5—5½ Minuten mit einer Einwaage von 20 g.

Die dritte Lösung von Dr. Kubierschky, Eisenach, stützt sich auf die Wasserbestimmung durch Xylol-Destillation, verwendet aber statt Xylol Amylalkohol oder Mischungen von Amylalkohol mit Paraffinöl, wodurch Siedeverzüge, Zeitverlust und Ungenauigkeit vermieden werden. Aus der Menge des überdestillierten Wassers kann die Kohlefeuchtigkeit leicht berechnet werden. Der Apparat besteht aus einem flachbodigen Kolben mit angeschliffenem Kühler, einer zweckentsprechend geteilten Vorlage und einer elektrischen Heizplatte. Für Abwägen, Abtreiben und Ablesen waren 9—10 Minuten erforderlich; die Genauigkeit und Zuverlässigkeit erreicht die Xylolmethode. Der allgemeinen Verwendung der Arbeitsweise im Betrieb steht der Umstand entgegen, daß Amylalkohol auf die Atmungsorgane einwirkt.

Den vierten Preis erhielt Dr. Müller, Böhlen, dessen Verfahren auf Behandlung der Kohlenprobe mit Essigsäure und Bestimmung des Wassergehaltes durch Titration mit Natronlauge beruht. 10 g Kohle werden mit 40 ccm Essigsäure versetzt, genau zwei Minuten lang geschüttelt und das Gemisch Kohle-Essigsäure sodann filtriert, vom Filtrat 5 ccm abgemessen, und die Essigsäure mit Phenolphthalein bis zum Farbumschlag zurücktitriert. Die Durchführung einer Bestimmung beansprucht 9 Minuten. Das Verfahren erscheint für rohen Fabrikbetrieb zu fein, und die Meßgeräte sind sehr zerbrechlich.

Der fünfte Preis wurde der Arbeitsweise der Privatdozenten Dr. Fischbeck und Dr. Einecke, Tübingen, zugesprochen. Die zerkleinerte Probe wird mit kaltem Eisessig geschüttelt, und in einer kleinen Probe abgesaugter Flüssigkeit das Verhältnis Wasser zu Essigsäure durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt. In Einzelausführung zerfällt die Bestimmung in das Abwägen der Probe, Zufließenlassen von 20 ccm Eisessig, zwei Minuten schütteln, Absaugen durch Glasfiltertiegel, Überdestillieren in ein Leitfähigkeitsgefäß und Messung der Leitfähigkeit. Bei der praktischen Ausprobung wurden 8½ Minuten benötigt; das Verfahren dürfte in erster Linie für das Laboratorium in Betracht kommen.

Außerhalb des Preisausschreibens führten Dr. Rössiger und Dr. Becker eine durch große Einfachheit, kurze Bestimmungsdauer und gute Übereinstimmung ausgezeichnete Arbeitsweise vor. Sie benutzen die Wärmetönung, die beim Schütteln einer abgewogenen Braunkohlenmenge mit konzentrierter Schwefelsäure eintritt. In ein einfaches Rundkölbchen von 100 ccm Inhalt werden 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingefüllt, dazu 5 g zerriebene Braunkohle gegeben, der mit einem Thermometer versehene Gummistopfen eingesetzt und unter ständigem leichten Schütteln des Kölbchens der Temperaturanstieg auf $^{1}/_{10}{}^{0}$ genau verfolgt. Aus dem Temperaturanstieg und einer vorher aufgestellten Eichkurve ergibt sich der gesuchte Wassergehalt der Probe.

Die geschilderten Arbeitsweisen erfüllen den mit dem Preisausschreiben verfolgten Zweck, ein Schnellbestimmungsverfahren des Wassergehaltes von Trockenbraunkohle zu finden, vollkommen. Die gestellten Bedingungen an Schnelligkeit der Bestimmung, Einfachheit der Apparatur und Genauigkeit der gefundenen Wassergehalte von ±0,5% der Xyloldestillation für den gewollten Zweck sind erreicht. Welche der angeführten Bestimmungsarten sich in der Praxis der Brikettfabriken dauernd einführen wird, bleibt abzuwarten. [A. 47.]

Das Chemie-Studium im Sommersemester 1928 nach der amtlichen Statistik

Von Prof. Dr. Heinrich Biltz, Breslau.

Dr. Scharf[1]) hat den zu Anfang November v. J. erschienenen Band der Deutschen Hochschulstatistik über das Sommersemester 1928 auf die die Chemie betreffenden Angaben hin bearbeitet. Diese Statistik besitzt nicht entfernt die ausreichende Zuverlässigkeit. Zweck dieser Zeilen ist eine Warnung vor allen die Chemie betreffenden Sonderangaben der Statistik und vor der Anwendung, die Dr. Scharf macht.

Vor mehreren Jahren hat der Verein deutscher Chemiker es für nötig gehalten, vor dem Chemiestudium zu warnen. Diese Warnung hat einen unerwartet großen Erfolg gehabt[2]). Der Nachwuchs ist in einem Maße zurückgegangen, daß es zur Zeit Schwierigkeiten bereitet, den Anfragen nach Assistenten und Chemikern für die Industrie zu entsprechen; und mit Sicherheit wird in etwa drei Semestern eine große Not um Chemiker bestehen. Mit diesen meinen Erfahrungen decken sich die Erfahrungen anderer Institutsleiter.

Dem widerspricht die Tabelle 3 der Scharfschen Arbeit. Nach ihr stehen über 40% aller Studierenden der Chemie in den ersten sechs Semestern und über ein Viertel in den ersten drei Semestern.

Der Fehler liegt darin, daß die Zahl der Chemiker in der Hochschulstatistik gar keine reelle Bedeutung besitzt. Als Chemiker sind zahlreiche Studierende mitgezählt, die etwas Chemie studieren, aber nicht Chemie als Fach bis zum Abschlusse betreiben wollen. Das gilt zumal für Naturwissenschaftler, die Oberlehrer werden wollen, und die auf die Anfrage der Zählkarte nach ihrem Hauptfache willkürlich eines der Fächer, in denen sie als „Hauptfach" geprüft werden wollen, nennen. Von den Naturwissenschaftlern, die Chemie für ihre Prüfung als eines der Hauptfächer benutzen, wird somit ein gewisser, aber zufälliger Bruchteil den Chemikern zugezählt. Die so zustande gekommene Summe stellt somit weder die Zahl der studierenden Fachchemiker dar noch entspricht sie der Summe von ihnen und den Naturwissenschaftlern, die Chemie als eines ihrer „Hauptfächer" studieren.

Dr. Scharf ist das nicht entgangen. Aus seiner Tabelle 7 ergibt sich, daß kaum zwei Drittel seiner Studierenden der Chemie als Chemiker in die Industrie gehen wollen. Von rund 450 ist angegeben, daß sie in den Lehrberuf treten wollen. Außerdem sind genannt: Ärzte, Beamte, Apotheker, Landwirte usw. Trotzdem legt Dr. Scharf die Bruttozahlen seinen Schlüssen zugrunde.

Eine bessere Quelle für die Wahl des Chemiestudiums liefert Heft 24 der Berichte des Verbandes der Laboratoriums-Vorstände in einer Zusammenstellung der Zahlen ausgestellter

[1]) Ztschr. angew. Chem. 42, 127 [1929].

[2]) Vgl. dazu die Ausführungen von Prof. Eucken, Ztschr. angew. Chem. 41, 540 [1928].

Verbandszeugnisse[3]); die Zahl für 1927/28 ist auf Grund authentischer Auskunft beigefügt:

1921/22	1922/23	1923/24	1924/25	1925/26	1926/27	1927/28
1238	991	690	596	542	489	385

Diese höchst lehrreiche Zusammenstellung ist Dr. Scharf wohl nicht bekanntgeworden. Er hätte ihr entnehmen können, daß weitere Warnungen vor dem Chemiestudium eine Versündigung am Fache darstellen. Statt dessen kommt er auf Grund der wertlosen Bruttozahlen der Hochschulstatistik zu dem Schlusse, daß zur Zeit der Zugang zum Chemiestudium mehr als ausreichend ist, um den erforderlichen Nachwuchs an Chemikern sicherzustellen. Das ist nicht der Fall; auch nicht, wenn man eine im Sommersemester 1928 sich zeigende mäßige Erhöhung des Zuganges berücksichtigt. Es wäre an der Zeit, daß mit den Beunruhigungen des Chemiestudiums auf Grund von falschen Statistiken oder unrichtiger Auswertung richtiger statistischer Angaben Schluß gemacht würde. Interessierten und Begabten ist zur Zeit die Wahl des Chemiestudiums anzuraten.

Erwiderung.

Von Dr. F. Scharf.

Die Statistik der Chemiestudierenden, die seit 1907 vom Verein deutscher Chemiker (auf Vorstandsbeschluß) regelmäßig durchgeführt wird, dient dazu, die Zahl der jungen Berufsanwärter festzustellen und einen Überblick über den Arbeitsmarkt zu gewinnen. Sie wurde in der Vorkriegszeit begründet, um die schon damals lautgewordenen Klagen betreffend Überfüllung des Chemikerberufes auf ihre Berechtigung nachzuprüfen. Eine solche lag bis zur ersten Nachkriegszeit nicht vor; sie trat aber ein, als sich herausstellte, daß der unmittelbar nach Kriegsschluß ganz natürliche übernormale Neuzugang von Chemiestudierenden auch nach dem Kriege noch jahrelang anhielt, so daß schließlich die 2½fache Zahl von Studierenden gegen früher vorhanden war. Mit Recht machten dann beim Nachlassen des Neuzuganges die Hochschullehrer darauf aufmerksam, daß es zur genauen Erkennung der eintretenden Besserung nicht genüge, die Gesamtzahl der Chemiestudierenden und der die Hochschulen verlassenden fertigen Chemiker zu ermitteln, sondern daß hierzu vor allem Feststellung der im ersten Laboratoriumssemester stehenden Anfänger nötig sei. Dankenswerterweise unterzog sich der Verband der Laboratoriumsvorstände selbst der Aufgabe, diese wertvolle Ergänzung unserer Statistik zu liefern. Hierauf allein kann sich die Bemerkung von Prof. Biltz betreffend „falscher Statistiken" beziehen. Die Ergebnisse dieser Anfängerstatistik des Verbandes sind folgende:

W.S. 24/25 485 } 919
S.S. 25 434

Studienjahr 25/26 (von mir geschätzt) 420[1])

W.S. 26/27 203 } 481
S.S. 27 278

W.S. 27/28 205 } 548
S.S. 28 343

Ob der tiefste Punkt der Kurve bereits im Studienjahr 25/26, wofür leider keine Verbandszahlen zur Verfügung stehen, oder im Studienjahr 26/27 erreicht wurde, bleibe dahingestellt. Jedenfalls darf er als überwunden gelten, da bereits im folgenden Studienjahr wieder eine Steigerung um 14% eingetreten ist. Die Statistik für W.S. 28/29 ist noch nicht abgeschlossen; die bisher dem Schriftführer des Verbandes, Prof. Simonis, vorliegenden Ergebnisse lassen aber erkennen, daß neuerdings nicht etwa wieder eine Abnahme eingetreten ist.

Wenn nun Prof. Biltz die Zahlen ausgestellter Verbandszeugnisse anführt, so laufen die Kurven der Anfänger- und Verbandszeugnisstatistik, ebenso wie die der fertig ausgebildeten Chemiker — mehr oder weniger parallel — hintereinander mit rund zweijährigem Abstand her. Der Vorteil gerade dieser Ziffern für die Biltzsche Beweisführung liegt nur darin, daß die letzte, übrigens, da noch unvollständig, um mindestens 20 zu erhöhende Ziffer gerade den tiefsten Punkt der Kurve erreicht hat, der bei der Anfängerstatistik schon vor zwei Jahren bestand und heute wieder überholt ist. Nebenbei ist die Beweiskraft, worauf Prof. Biltz ja selbst in Fußnote 3 hinweist, stark beeinträchtigt. Ich möchte hinzufügen, daß die Zahlen sogar ganz erheblich zu niedrig erscheinen, da die Technischen Hochschulen seit 1923 teilweise überhaupt keine oder nur in den seltenen Fällen Verbandszeugnisse ausstellen, wenn die Betreffenden an einer Universität weiterstudieren und dort promovieren wollen. Außerdem ist die Senkung des letzten Jahres teilweise darauf zurückzuführen, daß eine Verlängerung des Studiums durch Einführung neuer Pflichtfächer (Physik und Physikalische Chemie) eingetreten ist. Ich möchte die Angaben aber noch ergänzen durch Hinzufügung der Vorkriegsziffern. Nach den Berichten des Verbandes der Laboratoriumsvorstände wurden Verbandszeugnisse ausgestellt im Studienjahr:

10/11 453, 11/12 496, 12/13 470, 13/14 500,

oder im Durchschnitt dieser vier letzten Vorkriegsjahre 480. Diese Verbandszeugnisstatistik ergibt aber auch einwandfrei, daß in den darauffolgenden zwölf Jahren rund 1400 Chemiker zuviel, d. h. über diese Vorkriegsnorm hinaus, ausgebildet worden sind. Vergleicht man diese Ziffern mit denjenigen der Biltzschen Zusammenstellung unter Berücksichtigung aller hier gemachten Ausführungen, so will es mir scheinen, daß zahlenmäßiger Mangel an Chemikernachwuchs nicht zu befürchten ist, sondern daß wir uns hinsichtlich der Anfängerziffern endlich wieder der Vorkriegsnorm nähern. In dem ehrlichen Bestreben, auf diese Norm und damit auf die Gesundung der durch Krieg und Nachkriegszeit in Unordnung geratenen Verhältnisse hinzuwirken, vermag ich eine „Versündigung am Fache" nicht zu erblicken. Die noch abnorm ungleichmäßige Verteilung der an sich genügenden Zahl der Anfänger zu beseitigen, sind natürlich andere berufen.

Im übrigen möchte ich wegen Raummangels nur auf folgendes hinweisen:

Die richtige Auswertung meiner Tabelle 7, deren Nichtberücksichtigung bei Feststellung der Gesamtzahl der wirklichen Chemiestudierenden mir zum Vorwurf gemacht wird, ist eine mißliche Sache. Welcher Chemiestudierende weiß bis zum Verbandsexamen mit einiger Sicherheit anzugeben, welches Berufsziel — ob Hochschullehrer, freier Chemiker, Patentanwalt, Industriechemiker o. dgl. — ihm vor Augen schwebt? Ich errechne aus der Tabelle 7, daß nur rund ein Achtel der Gesamtzahl (Universität und technische Hochschule zusammen) nicht als wirkliche Chemiestudierende anzusprechen sind.

Ich wies bereits in meiner Arbeit auf die Mängel der amtlichen Statistik hin und forderte zwecks größerer Klarheit Unterteilung der Berufsziele nach dem Studienalter. Dann könnte man erkennen, wie die Nichtchemiker, vor allem also die Lehramtsbeflissenen, sich auf die einzelnen Studiensemester verteilen. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Verbandsstatistik lehrt, daß die Nichtchemiker in den Anfangssemestern stärker vertreten sind als in den späteren, was in der Tat ein stärkeres Anwachsen des Neuzugangs zum eigentlichen Chemiestudium vortäuscht, als es in Wirklichkeit der Fall ist. Setzt man das dritte und vierte Semester der Tabelle 3 gleich 100, so beträgt die Steigerung des ersten und zweiten Semesters 124, während sie nach der Verbandsstatistik 114 lautet. Am Kernpunkt der ganzen Frage wird aber hierdurch nichts geändert. Soweit man also den Vergleichswert der Tabelle 7 anerkennen will, bestätigt sich übrigens auch die oben ausgesprochene Vermutung, daß der Tiefpunkt der Anfängerkurve bereits im Studienjahr 1925/26 vorlag. Die Anfänger dieses Studienjahres sind in Tabelle 3 meiner Arbeit im fünften und sechsten Semester. Setzt man ihre Zahl gleich 100, so ergibt sich für das dritte und vierte Semester die Ziffer 143. Danach scheint allerdings vom Studienjahr 1924/25 auf das folgende ein ganz steiler Abfall der Kurve eingetreten zu sein, von da ab aber wieder ein stetiger Anstieg, worauf ich oben schon hinwies.

[3]) Zu diesen Zahlen ist zu bemerken, daß seit 1923 an den Technischen Hochschulen nur für einen Teil der Chemiker das Verbandsprüfungs-Zeugnis ausgestellt wird. Einen Absolutwert haben diese Zahlen somit nicht, wohl aber einen Vergleichswert.

[1]) Siehe die Ausführungen am Schluß.

Daß ich mich über die Berufsaussichten der besonders Begabten mit Prof. Biltz in vollem Einklang befinde, geht daraus zur Genüge hervor, daß der Bezirksverein Hannover mich geradezu als Kronzeuge zitiert. (Vgl. S. 324.)

Entgegnung.

Von G. Biltz.

Es ist mir nicht gelungen, Dr. Scharf davon zu überzeugen, daß die Zahlen der amtlichen Statistik für seine Ableitungen unbrauchbar sind. Ich sehe von weiteren Versuchen ab.

Die von Dr. Scharf beanstandete Zahl von 385 Verbandsexamen-Zeugnissen im Jahre 1927/28 verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Prof. Simonis; sie ist also wirklich authentisch.

Schlußwort.

Von F. Scharf.

Wer meine Erwiderung aufmerksam liest, muß feststellen, daß ich auf die Einwendungen von Prof. Biltz ernsthaft und sachlich eingegangen bin.

Die Authentizität der Verbandsexamina-Statistik hatte ich in keiner Weise angezweifelt. Prof. Simonis hat, wie er mir mitteilt, Prof. Biltz ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Ziffer des letzten Jahres noch nicht vollständig war. Im übrigen muß ich nochmals unterstreichen, daß diese Statistik keine Beweiskraft hat (s. o.). Prof. Simonis wird deshalb auch in seinem demnächst herauskommenden Bericht sich auf die Zusammenstellung der Universitätsverbandszeugnisse beschränken, die für sich allein wenigstens einen Vergleichswert besitzen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft.

Berlin, 15. Februar 1929.

Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. Thoms.

Direktor Dr. I. Herzog, Berlin: *„Unser neues Arzneibuch."*

Es wäre diesmal das dreizehnte Mal, daß Vortr. wie üblich den Bericht über die neueren Arzneimittel des vergangenen Jahres erstatten würde, aber das Material reichte diesmal für einen derartigen Bericht nicht aus. Nicht etwa, daß die Zahl der neuen Arzneimittel zu klein wäre, wohl aber die Zahl derjenigen, die Anspruch darauf hätten, hier gewürdigt zu werden, denn in der Mehrzahl aller Fälle handelt es sich um Kombinationspräparate, von denen sich zwar einige einen Platz in der Therapie erworben haben, aber es kann nicht Aufgabe sein, an dieser Stelle etwa über gute Rezepte statt über neue synthetische Arzneimittel zu sprechen. Ja, es hat den Anschein, daß, je länger dieser Zustand andauert, er desto mehr mißbraucht werde, daß alle diejenigen, denen eine Synthese nicht gelingt, nun Kombinationspräparate erfinden. Aus diesen Gründen hat Vortr. statt seines sonst üblichen Themas es vorgezogen, über das neue deutsche Arzneibuch zu sprechen, das von der Kritik bestimmt nicht mit allzu großer Begeisterung aufgenommen worden sei. Wenn auch die Kritik gewiß wohl berechtigt sei, so sei doch manches davon nicht angebracht gewesen, insbesondere hätte man vielleicht mehr Rücksicht auf die Wirkung im Ausland nehmen können, und es ist zu hoffen, daß in späteren Zeiten auch die großen Vorzüge des neuen Arzneibuches anerkannt werden. Von diesen Vorzügen will aber Vortr. heute nicht sprechen, sondern nur einige Fehler beleuchten. Die Tatsache, daß an Stelle des bisher üblichen spezifischen Gewichts das DAB 6 die Dichte setzt, hat vielfach Widerspruch hervorgerufen. Es ist richtig, daß fast nur beim Bromoform die Bestimmung mit dem Pyknometer notwendig ist, während sonst die übliche mit der Westphal-Waage vollkommen ausreicht. Während man nun mit der Westphalschen Waage die Bestimmung des spezifischen Gewichts von 15 Flüssigkeiten in etwa ¾ Stunden durchführen kann, würde das gleiche mit dem Pyknometer etwa zwei Tage erfordern. Um statt des spezifischen Gewichts mit der Westphalschen Waage die Dichte zu ermitteln, ist es nur erforderlich, an Stelle der bisherigen Reiter solche zu verwenden, die um $^1/_{1000}$ schwerer sind, oder Senkkörper, die um $^1/_{1000}$ kleiner sind. Des weiteren ist dann das so gewonnene spezifische Gewicht entsprechend umzurechnen, auch sind von dem Physiker Dr. Gans, Königsberg, entsprechende Tabellen ausgearbeitet worden. Irgendein wesentlicher Nachteil ist also durch die Festsetzung der Dichte an Stelle des spezifischen Gewichts nicht entstanden, trotzdem möchte aber Vortr. von seinem wesentlichen Standpunkt aus die Zweckmäßigkeit dieser Maßnahmen verneinen.

Die Jodtinktur des DAB 5 wurde hergestellt durch Auflösen von 10 Teilen Jod in 90 Teilen Weingeist. Hierbei traten Zersetzungserscheinungen sehr schnell auf. Dies hat zu der neuen Vorschrift geführt, bei welcher 3 Teile Jodkali, 7 Teile Jod in 90 Teilen Weingeist aufgelöst werden. Die derartig hergestellte Tinktur ist mindestens 6 Monate haltbar. Das freie Jod wird mit Thiosulfat bestimmt. Zur Ermittlung des an Kali gebundenen Jods werden nun neue 2 g Jodtinktur mit Schwefelsäure versetzt und mit Permanganat titriert. Von der so gefundenen Jodmenge ist die bei der ersten Operation ermittelte abzuziehen. Diese Methode wurde scharf angegriffen, weil sie zwei analytische Wägungen und eine recht umständliche Rechnung erfordert. Dazu kommt noch, daß die Methode auch oft Überwerte bis zu 100% ergibt. Vortr. führt nun eine in seinem eigenen Laboratorium ausgearbeitete Methode vor. Es werden 2 g Jodtinktur abgewogen und zunächst das freie Jod in der üblichen Weise allerdings unter Weglassung der Stärke als Indikator titriert. Dann wird in einen Scheidetrichter gefüllt und der entstandene Jodwasserstoff mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, mit Chloroform geschüttelt und nun wieder mit Thiosulfat titriert. Durch Abziehen des erst gewonnenen Resultats erhält man die Menge des Jodkalis.

Bei den Prüfungen von Nitroglycerin wären für ein Mol. Nitroglycerin theoretisch 3 Mol. KOH erforderlich. Da die Verseifung jedoch nicht glatt vor sich geht, werden 5 benötigt. Die Methode stellt kein quantitatives Verfahren dar. Das Arzneibuch nennt die Methode auch merkwürdigerweise nicht Gehaltsprüfung, sondern Wertbestimmung, wie dies bei Pepsin der Fall ist. Während jedoch diese Bezeichnung bei Pepsin durchaus berechtigt erscheint, ist nicht einzusehen, was eine Wertbestimmung bei Nitroglycerin soll.

Ein besonderes Schmerzenskind ist die Phosphorlösung, die jetzt mit Paraffinum liquidum dargestellt wird. Bei der Gehaltsbestimmung wird durch Zufügung von Jodphosphor Trijodid gebildet und mit Natriumthiosulfat titriert. Beim Arbeiten nach dieser Methode erhielt Vortr. keine Übereinstimmung der Werte. Das Nachforschen nach der Ursache führte zu der Feststellung, daß der verwandte Äther peroxydhaltig war. Es ist also notwendig, vor Verwendung des Äthers für die Analyse auf Peroxyd zu prüfen. Bei der Phosphorlösung handelt es sich um eine kolloidale Lösung, und es sind Klagen laut geworden, daß die Lösung trübe wird und der Gehalt an elementarem Phosphor zurückgeht. Es stellte sich heraus, daß ursprünglich zur Herstellung der Phosphorlösung ein ganz besonders dünnes Paraffin verwendet wurde, und man dabei gute haltbare Präparate erhielt. Vortr. hat mit solchem dünnen Paraffin Anfang November 1928 Phosphorlösungen hergestellt und diese Lösungen jeden Monat auf ihren Gehalt geprüft, der sich für die Praxis als völlig konstant erwies. Als Erklärung muß angenommen werden, daß beim Filtrieren das dicke Paraffin langsam Tropfen für Tropfen fällt und dabei Wasser anzieht, was zur Oxydation führt, während das dünne Paraffin schnell durch das Filter hindurchläuft.

Sehr angegriffen wurde die Bestimmung der wasserlöslichen Alkaloide in Secale cornutum. Vortr. hat festgestellt, daß im Fluidextrakt innerhalb eines Jahres ein Minus von 75% an Alkaloidgehalt zu beobachten war. Trendelenburg hat schon darauf verwiesen, daß die Droge gar nicht so sehr in ihrem Gehalt schwanke, dagegen ungemein schwankend der Alkaloidgehalt der Präparate sei. Wir haben aber eine chemische Gehaltsbestimmung in der Droge und keine in den Präparaten, dazu kommt noch, daß man für diese Bestimmung etwa 100 g Secale und 300 g Äther verbraucht.

Neu eingeführt in das Arzneibuch ist bekanntlich ein Calcium carbonatum für den äußeren Gebrauch, das besonders voluminös ist. Es geschah dies besonders auf Wunsch der

Zahnärzte. Diese Neueinführung des voluminösen Calcium carbonatum dürfte sich, wie aus der Nachfrage zu schließen ist, wohl bewähren.

Bei Peru-Balsam ist die verlangte Storch-Morawskische Reaktion auf Harze jedenfalls nicht eindeutig, denn der Mitarbeiter von Dr. Herzog, Dr. Will, hat aus der berühmten Marcusschen Sammlung aus dem botanischen Institut in Erlangen einen Peru-Balsam, der etwa 80 Jahre alt war, untersucht und erhielt mit dieser Reaktion eine fahle Rotfärbung, während der Kaufbalsam ein Blauviolett zeigt. Man kann eben aus Farbreaktionen keine Schlüsse ziehen, und es wäre zweckmäßig, durch internationale Vereinbarungen unbedingt unverfälschte Balsame zu beschaffen und diese dann als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen zu nehmen. Schließlich geht Vortr. noch auf die vorgeschriebene Hefeprüfung ein, wobei er feststellt, daß die vorgeschriebene Hefemenge, ebenso die Gärzeit, zu gering ist. Eine von Sabalitschka empfohlene Modifikation, die durch Zusatz von Natrium-Bicarbonat den Gärungsvorgang beschleunigt und die zehnfache Hefemenge verwendet, erscheint deshalb beachtenswert.

Man muß die Frage, ob man nicht die einzelnen Prüfungsverfahren vereinfachen sollte, bejahen. Das Arzneibuch schenkt der Schmelzpunktbestimmung nicht genügend Aufmerksamkeit. So hat Mannich im Jahre 1906 eine Substanz untersucht, die in einem Krankenhaus als Phenacetin gebraucht worden war und nach deren Gebrauch Vergiftungen eintraten. Diese Substanz entsprach allen vorgeschriebenen Reaktionen des damaligen Arzneibuches, nur der Schmelzpunkt war abweichend, und sie erwies sich dadurch als p-Chloracetanilid. Das Beispiel zeigt, daß der Schmelzpunkt häufig die vornehmste und einfachste Reinheitsprüfung darstellt. Bei der Prüfung von Ölen und Fetten ist beispielsweise noch die Feststellung des Unverseifbaren hinzugekommen, wobei doch anzunehmen ist, daß jemand, der Öle fälschen will, dies nur dann tut, wenn die Fälschung auch halbwegs lohnend erscheint, also durch Zusatz größerer Mengen, und dies wird sich meist schon äußerlich durch die Trübung feststellen lassen. Die analytische Wissenschaft schreitet ständig vorwärts und ihre Methodik muß berücksichtigt werden, aber im Arzneibuch sollen nur solche Verfahren Anwendung finden, die auch im Apothekerlaboratorium durchführbar sind. Vielleicht wird diese Frage an anderer Stelle gelöst werden, nämlich dadurch, daß, wie es ja jetzt durch die Pharmazeutische Gesellschaft geplant ist, der ganze Staat gleichsam im Plenum am Aufbau des Arzneibuches mitarbeitet, und vielleicht wird es so erreicht werden, daß das Deutsche Arzneibuch den Ausdruck des Gesamtkönnens des Apothekerstandes darstellt.

In der Aussprache wurde besonders die Frage der Herstellung von Extrakten in Apotheken behandelt. Geheimrat Thoms nahm auch die Gelegenheit wahr, verschiedentlich aufgetauchte Mißverständnisse über die Bildung der Arzneibuch-Kommission der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft zu beseitigen. Nach Pressestimmen hätte man es als Nachteil empfunden, daß die Obmänner der einzelnen Abteilungen der Kommission nicht Praktiker wären. Der Plan des Aufbaus ist jedoch so, daß mit dem Verband der Vertreter der wissenschaftlichen Pharmazie vereinbart sei, daß diese gleichsam nur die Aufgabe hätten, um sich einen Stamm aus Mitgliedern des Apothekerstandes zu einer Arbeitsgemeinschaft zu vereinen.

Physikalische Gesellschaft zu Berlin.

Berlin, 22. Februar 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. Pringsheim, Berlin.

Prof. Dr. P. Debye, Leipzig: *„Versuche über die Zerstreuung von Röntgenstrahlen an einzelnen Molekülen.“*

Vortr. berichtet über Versuche, um mit Hilfe von Röntgenstrahlen in die Moleküle hineinzusehen und über die Abstände der Atome und den Bau der Moleküle einiges zu erfahren, und zwar soll es sich hierbei um die freien Moleküle handeln. Zunächst glaubte Vortr. durch Bestrahlung von Flüssigkeiten etwas von den Interferenzen des Moleküls im Innern erfahren zu können, diese Annahme war aber nicht richtig, denn die Interferenzen werden stark überdeckt von den Interferenzen der Strahlung, die von den einzelnen Molekülen als solche kommt. Die Flüssigkeiten wirken wie ein starkes Gitter. Das Vorhandensein zwischenmolekularer Interferenzen ist auch durch ihr Auftreten bei einatomigen Gasen bewiesen. Daß ein Zusammenhang zwischen den Interferenzen und dem Bau der Moleküle vorhanden sein muß, war durch eine Reihe von Versuchen angedeutet. So wurde von früheren Forschern z. B. festgestellt, daß bei Alkoholen die Maxima und Sekundärmaxima mit der Länge der Kette zu kleineren Winkeln rücken. Einen bestimmten Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Moleküls und den Interferenzen hatte man aber dadurch noch nicht. Man muß suchen, diese Sache experimentell zu fassen, die Moleküle so weit auseinander zu rücken, daß keine zwischenmolekulare Interferenzen mehr auftreten können. Die von den Zwischeninterferenzen herrührenden Intensitäten sind der Größe der Moleküle entsprechend. Vortr. hat nun mit einer besonderen Versuchsanordnung versucht, die Zerstreuung von Röntgenstrahlen an einzelnen Molekülen zu ermitteln. Gleichzeitig sind im Comptonschen Laboratorium in Chicago ähnliche Versuche durchgeführt worden, und zwar an Wasserstoff, Helium, Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Kohlensäure. Bei keinem dieser Gase war etwas von einer Interferenz zu sehen, was bei den Gasen Wasserstoff, Helium und Argon bei den für die Untersuchung verwandten Strahlen nicht verwunderlich ist. Vortr. hat nun untersucht, ob bei der Durchstrahlung von Tetrachlorkohlenstoff Maxima und Minima auftreten. Er fand eine Streuung, die bei gewöhnlicher Temperatur und bei 120° die gleiche war. Man erhielt immer den Interferenzring, und in der Tat rührten die Streuungen und die Interferenzen von den Molekülen selbst her. Man kann aus diesen Untersuchungen den Abstand der Chloratome im Molekül berechnen und kam dabei auf 3,3 Å ± 10%. Aus Berechnungen von Kristalluntersuchungen kam man für das Chlorion auf 1,72 Å, das gibt für das Chloratom 3,34 Å, also eine gute Übereinstimmung mit den jetzigen Beobachtungen. Es wurden dann auch Messungen über die Streuung an flüssigem Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Hierbei trat der Ring nicht mehr bei 34, sondern bei 18° auf. Doch war außerdem noch ein Ring bei 31° vorhanden, die nach Ansicht des Vortr. wahrscheinlich die gleiche Interferenz ist, die im gasförmigen Zustand bei 34° auftritt. Die weiteren Untersuchungen wurden mit CCl_3H und CH_2Cl_2 durchgeführt, d. h. es wurde ein Chlor ersetzt durch einen Wasserstoff, der nicht strahlt. Diese Untersuchungen zeigen, daß auch 3 Atome zur Interferenz gebracht werden können, der Ring wird aber verwaschen. Die Interferenzen werden, wie die Untersuchungen zeigten, um so verwaschener, je weniger Atome man nimmt, um zu interferieren. Daher ist es schwierig, Interferenzen an Stickstoff oder Sauerstoff festzustellen. Nach den Beobachtungen sieht es aus, als ob die Atome bei CH_2Cl_2 weiter auseinander liegen als bei $CHCl_3$ und CCl_4. Da die Änderungen der Abstände aber nur klein sind, so erhält man fast immer die gleichen Interferenzen. Wenn die Atome aneinanderstoßen, ist die Interferenz fast nicht mehr zu sehen. Man muß also dafür sorgen, daß die Atome nicht zu eng nebeneinander liegen.

Deutscher Ausschuß für das Schiedsgerichtswesen beim Deutschen Verband Technisch-Wissenschaftlicher Vereine E. V.

Berlin, 20. Februar 1929.

Rechtsanwalt und Notar Ed. Meyerstein, Syndikus der Industrie- und Handelskammer zu Berlin: *„Erfahrungen aus der schiedsrichterlichen Praxis.“*

Ausgehend von dem geistigen Zusammenhang zwischen dem völkerrechtlichen und internationalen Schiedsgericht auf der einen Seite und den Schiedsgerichten des täglichen Lebens auf der anderen Seite kennzeichnete Vortr. die im In- und Ausland herrschenden Ansichten über das private Schiedsgerichtswesen. Für Deutschland knüpfte er insbesondere an die Beschlüsse des Juristentages aus dem Jahre 1926 an.

Die wesentlichsten Vorzüge des Schiedsgerichtswesens liegen nach Auffassung des Vortr. in der Möglichkeit, Rechtsstreitigkeiten schnell und mit geringem Arbeits- und Kostenaufwand zu entscheiden, in der Möglichkeit, die für den Einzelfall geeignetsten Richter zuzuziehen, und in der größeren Wahrscheinlichkeit, den Rechtsstreit durch Vergleich zu erledigen.

Bei aller Freiheit des Schiedsgerichtsverfahrens ist auch der Schiedsrichter an das geltende Recht gebunden, doch ist er in der Lage, die gesetzlichen Bestimmungen unter Berücksichtigung von Treu und Glauben freier auszulegen, was beispielsweise auf dem Gebiete des Gesellschaftsrechts, namentlich bei Auseinandersetzungen und dergl., von besonderer Bedeutung ist. Nicht jeder Rechtsstreit eignet sich zur Entscheidung durch ein Schiedsgericht. Die Parteien müssen darum mit dem Abschluß von Schiedsgerichtsverträgen maßhalten. Die Industrie- und Handelskammer zu Berlin hat in diesem Zusammenhang in die Geschäftsweise aufgenommen, daß die Bildung eines Schiedsgerichts abgelehnt wird, wenn die Herbeiführung einer Entscheidung durch die ordentlichen Gerichte geboten erscheint. Zur Frage der Zusammensetzung der Schiedsgerichte ist davon auszugehen, daß die Parität auf alle Fälle gewahrt sein muß. In ein Schiedsgericht eines Abnehmer- und Lieferantenverbandes entsendet tunlichst jeder Verband die gleiche Zahl Beisitzer. In einem Schiedsgericht eines Verbandes kann die Parität durch freies Wahlrecht beider Parteien gesichert werden. Die Aufzwingung eines nicht paritätisch zusammengesetzten Verbandsschiedsgerichtes kann u. U. als Mißbrauch wirtschaftlicher Machtstellung im Sinne des Kartellgesetzes gelten.

Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Berlin, 1. März 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. Scheel.

Prof. R. Swinne: *„Die Atombindung bei ferromagnetischen Stoffen."*

Die Untersuchungen der Frage nach dem Träger der ferromagnetischen Eigenschaften gehen von atomchemischen Überlegungen aus und knüpfen an den Begriff des kreisenden Elektrons an. Bevor Vortr. die Überlegungen anstellt, warum Eisen, Nickel, Kobalt und die in diese Gruppe gehörigen Metallegierungen ferromagnetische Eigenschaften zeigen, verweist er auf die atomchemischen Untersuchungen von Cossel, Langmuir und auf die in neuerer Zeit auf diesem Gebiet durchgeführten Arbeiten von Grimm, der gezeigt hat, daß man zwischen den verschiedenen Atombindungen unterscheiden muß. Vortr. verweist auch auf die Arbeiten von Hund und erklärt, welche Bindungsarten vorkommen, wenn man zu den Verbindungen übergeht, die Atome enthalten, welche in metallischem Zustand ferromagnetisch sind. Die Sauerstoffverbindungen von Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Mangan sind salzartig. Bei den Sulfiden, Teluriden, Antimoniden treten andere Gittertypen auf, die sonst nicht vorkommen, sondern nur bei diesen Übergangselementen. Nach den Erfahrungen der Kristallchemie fragt man, wieviel Nachbarn die in Betracht kommenden Gitterbausteine haben. Vortr. zeigt dies an Modellen einerseits des α,β,δ-Eisens und anderseits an der γ-Modifikation des Eisens. In dem einen Fall hat das Eisen 8, im andern Fall 12 Nachbarn. Ähnliche Betrachtungen kann man auch bei den Verbindungen aufstellen. Nun hat nur ein Teil der großen Anzahl der Verbindungen ferromagnetische Eigenschaften. Die Verbindungen mit Ionengitter sind nicht ferromagnetisch. Für das Auftreten des Ferromagnetismus muß eine besondere Gittertype vorhanden sein, aber diese Bedingung allein reicht noch nicht aus, um den Ferromagnetismus zu erklären, denn wir kennen auch nicht ferromagnetische Verbindungen mit diesem Übergangstyp im Gitter. Diese Gittertypen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Atome der Übergangsreihe, wie z. B. Eisen, eine Wechselwirkung zwischen den gleichen Atomen, aber nicht mit Fremdatomen zeigen. Bei den ferromagnetischen Verbindungen haben wir es mit einer typisch unpolaren Bindung zu tun. Vortr. verweist nun auf die Arbeiten von London und Heitler auf Grund der Überlegungen von Heisenberg zur Deutung des unpolaren Gitters auf die elektrische Ladungsverteilung bei homöopolarer Abstoßung sowie bei homöopolarer Bindung. Diese Überlegungen können auch zur Erklärung der ferromagnetischen Kräfte herangezogen werden. Damit Ferromagnetismus auftritt, muß die Anzahl der Nachbarn 7 sein, d. h. es müssen mindestens Gitter von 8 auftreten und mindestens die Quantenzahl 3 vorhanden sein. Sehen wir uns daraufhin das periodische System der Elemente an, so tritt dies zum erstenmal auf bei den Elementen der Gruppe Eisen-Kobalt-Nickel. Heisenberg selbst bezeichnet es aber noch als Rätsel, warum Eisen, Kobalt, Nickel als Metall ferromagnetisch sind. Vortr. legt nun die Ansichten dar, die den Eigenimpuls der Elektronen berücksichtigen und das magnetische Elektron als Träger des Ferromagnetismus ansehen. Er verweist auf die Magneton-Theorie von Parsson und Lewis und gibt einen Überblick über eine Reihe von Untersuchungen, die insbesondere von den beiden Compton durchgeführt wurden. In einer Tabelle zeigt Vortr. dann die Elektronenbesetzungszahlen der Elemente und die Zahl der äußeren Elektronen. Bis zum Mangan steigt die Anzahl der Valenzelektronen genau an wie die Zahl der äußeren Elektronen. Vom Eisen ab tritt aber eine Differenz auf, die Zahl der Außenelektronen, vermindert um die Valenzelektronen, ist größer als Null. Bei den Metallen ist man geneigt anzunehmen, daß die Zahl der Leitungselektronen, die je Atom ausgesandt werden können, bis Mangan gleich der Zahl der Außenelektronen ist, von da an bleiben am Atom Elektronen, die nicht mehr als Valenzelektronen abgetrennt werden können. Vortr. bezeichnet diese Elektronen, die nicht abgeschlossenen Schalen angehören, als gebundene Elektronen und führt auf diese die ferromagnetischen Eigenschaften zurück. Durch diese Annahme glaubt er auch den Ferromagnetismus der Heuslerschen Legierung erklären zu können. Außer den gebundenen äußeren Elektronen, die für den Ferromagnetismus maßgebend sind, kommt es auch auf die Eigen-Impulse der Elektronen an. Vortr. verweist hier auf die Erfahrungen der anormalen Multiplets, die die Abschwächung der ferromagnetischen Eigenschaften im Bereich der Übergangsreihe erklären können. Heute liegen noch nicht genügende Erfahrungen vor, aber es ist zu erwarten, daß man durch systematische Forschungen auch die schwach ferromagnetischen Verbindungen wird deuten können.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

11. Glastechnische Tagung in Wien

vom 14. bis 16. Mai 1929.

Hauptversammlung. Vorträge mit Lichtbildervorführungen. Prof. W. v. Eiff, Stuttgart: *„Glasveredelung in alter und neuer Zeit."* — Baurat Dr.-Ing. W. Friedmann, Friedberg i. H.: *„Mechanisierung der Feuerführung in Glasöfen."* — Dr. H. Kalsing, Weißwasser (O.-L.): *„Läuterung von Glas."* — Dr.-Ing. Viktor Großmann, Prag: *„Entglasungserscheinungen."* — Univ.-Doz. Dr. Robert Ettenreich, Wien: *„Projektion von Polarisationserscheinungen in Gläsern."* — Prof. Dr. Adolf Smekal, Halle a. d. S.: *„Elektrisches Leitvermögen und Konstitution der Gläser."* — Prof. Dr. Kaspar Killer, Haida: *„Einiges über Glasmalerfarben."* — Dr. Norbert Kreidl, Wien: *„Basische Oxyde und Glaseigenschaften."* —

Anmeldungen an Deutsche Glastechnische Gesellschaft, Frankfurt a. M., Gutleutstraße 91. Schluß der Anmeldungen am 29. April 1929.

Erste Milchwirtschaftliche Woche der Preuß. Versuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft

vom 24. bis 28. April 1929 in Kiel.

Auf Veranlassung und mit Unterstützung des preußischen Landwirtschaftsministeriums ladet die Preußische Versuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Kiel zur Teilnahme an der ersten milchwirtschaftlichen Woche in Kiel ein.

Teilnehmern, die über Zeit verfügen, bietet sich Gelegenheit, am 5. und 6. Tage Exkursionen in die Milchwirtschaft Schleswig-Holsteins zu unternehmen. (Molkereien, Milchviehzuchten und die Fabrikanlagen des Bergedorfer Eisenwerkes in Bergedorf bei Hamburg.)

Die Teilnehmergebühr beträgt für den ganzen Kursus 25,— RM., für einzelne Tage 10,— RM. Mitglieder des Vereins der Freunde und Förderer der Preußischen Versuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Kiel zahlen die halben Gebührensätze.

Anmeldungen sind möglichst bis zum 15. April an die Hauptverwaltung, Kiel, Kronshagener Weg 5, zu richten (Fernruf 258—260).

Der Verwaltungsdirektor.
gez.: Prof. Dr. Lichtenberger.

Programm.

1. Tag. 9 Uhr: Richter, Kiel: *„Die Fütterung der Kühe in ihrem Einfluß auf bakteriologische Milchfehler."* — 10 Uhr: Burri, Bern: *„Zur Förderung der Beherrschung des mikrobiologischen Faktors im Milchwirtschafts-Betriebe."* — 3 Uhr: Bünger, Kiel: *„Wichtige Tagesfragen der Fütterung des Milchviehs und deren Einfluß auf die Beschaffenheit der Milch und ihre Produkte."* — 4 Uhr: Mohr, Kiel: *„Ultraviolette Bestrahlung."* — 8 Uhr: Diskussionsabend (städtische Milchversorgung).

2. Tag. 9 Uhr: Mohr, Kiel: *„Neueste Forschungen auf dem Gebiete der Metalle, der Desinfektions- und der Reinigungsmittel."* — 10 Uhr: Lichtenberger, Kiel: *„Richtlinien für den Um- und Neubau städtischer Molkereien in bau-, maschinentechnischer und sonderlich auch energiewirtschaftlicher Hinsicht."* — 3 Uhr: Seelemann, Kiel: *„Über Mastitisforschungen."* — Anschließend Diskussion und Besichtigung der Lehranstalt und Versuchsmolkerei. — 8 Uhr: Begrüßung durch den Verein der Freunde und Förderer der Anstalt und geselliges Beisammensein.

3. Tag. 9 Uhr: Grimmer, Königsberg: *„Käsereifragen."* — 10 Uhr: Ritter, Berlin: *„Die Entwicklung der Milchwirtschaft im Auslande."* — 3 Uhr: Westphal, Kiel: *„Absatz milchwirtschaftlicher Produkte im In- und Auslande."* — 8 Uhr: Diskussionsabend (Milchverarbeitung).

4. Tag. 9 Uhr: Burr, Kiel: *„Untersuchungen über Zusammensetzung der Kesselmilch und der daraus hergestellten Käse und Molken."* — 10 Uhr: Henneberg, Kiel: *„Neuere Forschungen auf dem Gebiete der Butterschädlinge."* — 3 Uhr: Kuhlig, Kiel: *„Der neuzeitliche ländliche Verarbeitungsbetrieb (ausgenommen Spezialkäserei) in Bau und Einrichtung."* — 5 Uhr: Besichtigung des Kieler Milchhofes. — 8 Uhr: Geselliges Beisammensein.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe. Von R. Kremann. Band V des Handbuches der Allgemeinen Chemie von Paul Walden und Carl Drucker. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928.

Wenn der Referent sich anschickt, das Erscheinen dieses Werkes und des im nachfolgenden Referate genannten Sammelwerkes vergleichbaren Charakters anzuzeigen, so ist es die ehrliche Bewunderung für die Leistung der Verfasser, denen billigerweise ein allgemeinerer Satz gelten muß:

Von der Entstehungsgeschichte der ersten Auflage seines Lehrbuches der allgemeinen Chemie erzählt Wilhelm Ostwald, er sei bei der Arbeit in beständiger glücklicher Erregung gewesen, und dieses persönliche Glücksgefühl habe sich auf den Leser übertragen. Von der Notwendigkeit der Bearbeitung einer zweiten Auflage heißt es in seinen Lebenslinien: „Das war mir sehr recht." „So machte ich mich frisch ans Werk." Aber dieses Werk blieb unvollendet; das Material war nicht erschöpft, „wohl aber meine Fähigkeit, es zu bewältigen". Von einer dritten Auflage „konnte natürlich keine Rede sein". So ist nun, wie aus anderen ursprünglich persönlichen Werken eigenster Prägung der Verfasser, eine Organisation geworden, der eine Vielheit von Mitarbeitern ihre Kräfte widmet. Sie können nicht „aus der Empfängnis heiterem Göttertag" die Kräfte des Vollbringens ableiten. Der Rausch und die Zuversicht des Beginnens wichen schon dem alternden Schöpfer; was bleibt dem nachgeborenen Werkwalt, „wenn das mißrät und jenes nicht gedeiht und sich der Fleiß ins Kleinste muß verkriechen?" Weiterer Ruhm ist nicht zu erhoffen, wenn es sich in der Weiterarbeit nach den Ostwaldschen Worten im wesentlichen darum handelt, aus der Sturmflut neuen Materials die Schubfächer auszufüllen, die der erste Verfasser geordnet und aufgetan hat; und wir sind gewiß daran gewöhnt, keinen Anspruch darauf zu erheben, daß der bare Entgelt einer literarisch-wissenschaftlichen Produktion der Größenordnung der aufgewendeten Arbeit vergleichbar sei. So bleibt außer der Anregung zu eigenem Weiterforschen, die jede Ordnungsarbeit mit sich bringt, nur eine Art von Mannentreue, eine Hingabe dem Dienste am Werk, sei es in Treue zum Schöpfer, in Treue zum Organisator oder in Treue zum Gedanken der Aufgabe.

Die Neuorganisation des nunmehr zum Handbuche gewordenen Lehrbuches der allgemeinen Chemie leiten seit längerem die Herren Walden und Drucker. Der Inhalt des vorliegenden Bandes von R. Kremann gliedert sich wie folgt: I. Volumenverhältnisse in Flüssigkeiten. Die Einleitung betrifft die Zustandsgleichung. Der erste Abschnitt die Kompressibilität, der zweite die Wärmeausdehnung, der dritte die Beziehungen zwischen Volumen und Konstitution und der letzte die Volumerscheinungen bei binären Gemischen. Wahrscheinlich allen Chemikern liegt der dritte der genannten Abschnitte am nächsten, wo die Volumenchemie von Kopp und Schröder bis zu Lorenz und Herz geschildert wird. Eine Geschmacksfrage war es, ob man noch darüber hinaus auf die neueste Entwicklung der Raumchemie und damit auf die Raumbeanspruchung amorpher Stoffe näher hätte eingehen sollen, oder ob dies zu den „festen" Stoffen gerechnet werden soll. Es ist nicht geschehen, und es ist wohl ganz gut so, weil in der Tat diese neuesten Erkenntnisse über die Nullpunktsvolumina schwerlich ganz von der Kristallchemie getrennt werden können. — Kapitel II betrifft die Viscosität von Flüssigkeiten. Hier tritt nach einem einleitenden allgemeinen Abschnitte in höherem Grade als im ersten Kapitel das Experimentelle und Apparative in den Vordergrund; einen kleineren Raum nimmt der Zusammenhang mit der Konstitution ein; aber sehr viel Material liegt vor über die innere Reibung von Mischungen und Lösungen, den echten wie den kolloidalen, in theoretischer wie auch in technischer Hinsicht. — In Kapitel III (Oberflächenspannung) nehmen die sehr vielseitigen Messungsmethoden einen breiten Raum ein. Es folgen u. a. die wieder dem Chemiker sehr geläufigen Beziehungen zwischen Temperatur- und Oberflächenspannung, andere Zuordnungen physikalischer Größen und schließlich, auch hier wieder unter Berücksichtigung des Technischen und Kolloidchemischen, die Abschnitte über die Oberflächenspannungen von Gemischen und Lösungen. Die Abgrenzung war auch hier gewiß nicht leicht; als offenbar allzu spezifisch kolloidchemisch hat man auf die Abhandlung der Zsigmondyschen Capillaritätstheorie der Hydrogele an dieser Stelle verzichtet.

Die Schwierigkeiten, eine „Mechanik der Flüssigkeiten für Chemiker" zu schreiben, sind nicht gering. Handelt es sich doch um ein Thema, das ebenso in die Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften gehört wie in die Schmierölpraxis des Maschinenbetriebes. Der Verfasser hat in seinem Buche einen guten Mittelweg gefunden. Der Ostwaldsche Stil der historisch-kritischen Darstellung ist beibehalten; freilich äußert sich die Kritik nur mit großer Zurückhaltung. Das ist wohl angesichts des Überreichtums an Problematischem hier sehr berechtigt; man muß sich vielfach mit dem Aufzeichnen der Erfahrungstatsachen begnügen. Übrigens scheint das kein Zufall; denn gegenüber den einfacheren Verhältnissen bei Gasen und Kristallen bieten die Flüssigkeiten und besonders die Lösungen allzuviel zur Deutung noch nicht Zureichendes. Auch muß betont werden, was dem Chemiker beim Assimilieren physikalischer Versuchsergebnisse immer Schwierigkeiten macht: Die Stoffauswahl hat oftmals nach dem sich zufällig passend bietenden Material stattgefunden und nicht nach chemischen Gesichtspunkten, und die Definiertheit der Stoffe ist sehr verschieden und oft ohne besondere Gewähr. Natürlich gibt es von beidem Ausnahmen; die Prüfung der Koppschen Regel z. B. erfolgte innerhalb der Kohlenstoffverbindungen gewiß streng chemisch-systematisch, und bei den Oberflächenspannungen findet die Abhängigkeit der Erscheinung von der Reinheit der Substanz sehr weitgehende Berücksichtigung. Etwas bitter wirkt die Begründung der Bevorzugung älteren Versuchsmaterials: „Dies schien mir infolge der durch das Zeitmilieu mitbedingten erheblich größeren Exaktheit, Systematik und Objektivität der früheren Forscher begründet." Es bleibt noch übrig, zu sagen, daß die Schilderung und Drucklegung dem Leser in sehr erfreulicher Weise die Arbeit erleichtern, und zu verschweigen, was ein Pedant gelegentlich etwa vermissen könnte; denn es ist wohl kein anständiges Kunststück, die Anerkennung des Ganzen ein-

schränken zu wollen, wenn unter der Unsumme von Literatur aus aller Welt und allen Zeiten ein Zitat fehlt, das der Eigenliebe eines Spezialisten gerade wertvoll erscheint.
W. Biltz. [BB. 82.]

Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. Von Heinrich Biltz. 11. u. 12. Auflage. Verlag Walter De Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1928. Preis geb. RM. 3,50.

Dieses mit Recht beliebte Buch kommt den Bedürfnissen des praktischen Unterrichts im analytischen Hochschullaboratorium sehr entgegen. Alle experimentellen Hinweise sind zuverlässig erprobt. Auch unabhängig von der empfehlenswerten „Experimentellen Einführung in die unorganische Chemie" des gleichen Verfassers wird der Studierende bei der Ausführung der Übungsanalysen vorteilhaften Gebrauch von dem Buche besonders auch in komplizierten Fällen machen können.
E. Tiede. [BB. 358.]

Glycerol and the Glycols. Von James W. Lawrie, Ph. D. American Chem. Soc. Monograph Series. Chemical Catalog Company, Inc., New York 1928. 447 Seiten. $ 9,50.

Als Zweck des Buches wird genannt eine mehr oder weniger vollständige, ins einzelne gehende Darstellung der physikalischen und chemischen Daten über Herstellung sowie qualitative und quantitative Prüfung des Glycerins und der Glykole, ferner die Sammlung anderer wichtiger Angaben auf diesem Gebiet. Diesen Stoff hat der Verfasser in fünfzehn Kapiteln in eine übersichtliche Form gebracht und in klarer und anregender Art dargestellt.

Nach einer kurzen historischen Einleitung werden zunächst die neuzeitlichen Methoden und Apparate der Glyceringewinnung beschrieben, wobei erklärlicherweise amerikanische und englische Verhältnisse in den Vordergrund gestellt sind. Es folgt dann eine ausführliche Beschreibung der Gärverfahren nach der bisherigen Literatur. In einem weiteren umfangreichen Kapitel finden sich die physikalischen Daten über das Glycerin gesammelt. Hier hätten wohl zweckmäßig auch die kleineren Abschnitte über Glycerin als Lösungsmittel, über Kristallisation und Hygroskopizität Platz gefunden, die sich in das Kapitel: „Nachweis von Glycerin" (Seite 232) verirrt haben. Ähnliches ist im Kapitel über die Glykole passiert; die Arbeit von Gomberg, S. 365, handelt von der Darstellung des Chlorhydrins, nicht des Glykols. Das nächste Kapitel: „Chemie und Reaktionen des Glycerins und seiner Verbindungen", umfaßt nur 17 Seiten und gibt daher nur eine kurze und unvollständige Behandlung des Themas. Ausführlich werden dann der qualitative Nachweis, die quantitative Bestimmung und die internationalen Prüfarten besprochen. Viel eingehender wünschte man sich das wichtige Kapitel über die technische Verwendung von Glycerin (9 Seiten!). Für eine neue Auflage könnte der Verfasser z. B. manches aus der Ende vorigen Jahres erschienenen Arbeit von Darke und Lewis, „Glycerin and its Substitutes in Industry" (Journ. Soc. chem. Ind. 42, 1073—1092 [1928]), entnehmen. Das nächste Kapitel bringt eine Reihe interessanter statistischer Angaben über die bisherige Produktion und Preise des Glycerins. Das folgende berichtet über das Nitroglycerin, seine Darstellung, Eigenschaften und Analyse. Kapitel 14 gibt einen Überblick über das neue Gebiet der Glykole, bei dem allerdings die Ungleichheit der Darstellung besonders hervortritt. Das Buch wird beschlossen durch einen kurzen Ausblick in die Zukunft des Glycerins.

Der Referent ist der Meinung, daß es zweckmäßig gewesen wäre, den Rahmen des Buches enger zu ziehen, indem das Kapitel über das Nitroglycerin, das eine ausführliche, selbständige Behandlung verdient, und vielleicht auch das über die Glykole fortblieb und dafür das Glycerin selber eine noch eingehendere Darstellung erfuhr. Von einem Werke wie dem vorliegenden wünscht man ein Höchstmaß an Gründlichkeit und erkennt Einschränkung als notwendig an. Die Mitbehandlung von Nachbargebieten führt leicht zur Unzulänglichkeit an anderer Stelle, wie z. B. die obendrein schiefe Darstellung über die Fette als Rohstoffe für das Glycerin auf Seite 24 und 28 zeigt. Die Tabelle zählt nur die einheitlichen Triglyceride auf, während in der Natur bekanntlich fast nur mehrsäurige Triglyceride vorkommen.

In vieler Hinsicht führt das Buch über die bisherige Literatur hinaus. Das offenbar mit großem Eifer zusammengetragene Zahlenmaterial über physikalische Daten, vielfach ergänzt durch graphische Darstellung sowie beim Glycerin durch eine Anzahl klarer Zeichnungen und Bilder von Apparaten und Anlagen, machen es zweifellos zu einem nützlichen Hilfsmittel. Andererseits sollte bei einer neuen Auflage der kritischen Sichtung und Durchdringung des Dargestellten, der Vervollständigung, insbesondere auch der Literatur, und der Beseitigung einer Reihe von Schönheitsfehlern mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden. *H. Schrader.* [BB. 252.]

Die deutsche Gesellschaft für rationale Malverfahren München, ihre Geschichte, Einrichtungen, Ziele und Erfolge. Von Heinrich Trillich. (9. Stück der Monographien zur Maltechnik.) Verlag B. Heller. München. 1928.

Die Gesellschaft für rationelle Malverfahren hat ihrem Gründer, A. W. von Keim, ein bleibendes Denkmal gesetzt. Dieser Idealist, der, um Anerkennung unbekümmert, sein hohes Ziel verfocht und an ihm scheiterte, hat die Gesellschaft im Jahr 1886 gegründet. Das Büchlein gibt eine anschauliche Schilderung von den Kämpfen dieses Mannes wie auch von denen der Gesellschaft, die sie als sein Erbe übernommen hat. Es ist natürlich schwer, aus dieser Schilderung ein völlig neutrales Bild über die Vorgänge zu erhalten, die sich teils öffentlich, teils geheim, in den 40 Jahren der Gesellschaft abgespielt haben, auch wenn offen zugegeben werden muß, daß Verf. nach objektiver Darstellung strebt. Mögen aber auch die eingeschlagenen Wege und die Formen, in denen sich die Kämpfe abspielten, nicht immer die richtigen gewesen sein, man kann sich des Eindrucks nicht erwehren, daß vor allem der Verf. das Erbe Keims im idealen Sinne übernommen hat und daß es ihm wirklich ernst ist mit der Verwirklichung der hohen Ideen der Gesellschaft. Man kennt die Kämpfe um das Farbenbuch und man ist erstaunt, wie Trillich, ganz wie Keim, unentwegt und unbekümmert um Anfeindung, die begonnene Straße weitergeht. Man ist erstaunt, wieviel Zeit und Mühe er opfert, um das ihm liebe Gebiet in den zwölf Bänden seines Farbenbuchs zur Einheit zu gestalten. Eine Leistung, die fast über die Kraft eines einzelnen geht. Im einzelnen wird die Tätigkeit der DG. auf den Gebieten der Wand- und Monumentalmalerei, der Tafel- und Staffeleimalerei, der Kleinmalerei und Bilderpflege geschildert. Die Überzeugung von der Objektivität der DG. würde mancherseits vielleicht noch mehr wachsen, wenn in bezug auf bestimmte Vorkommnisse auch ein Irrtum der DG. zugestanden worden wäre. Ein besonderes Kapitel befaßt sich mit der Münchener Versuchsanstalt, die ja heute unter Eibners Leitung eine hohe Blüte entfaltet hat. Möge das Streben nach Klarheit und Wahrheit, das Keim auszeichnete und das Trillich übernommen hat, auch in Zukunft trotz aller Gegenströmungen Grundsatz der DG. und aller ihrer Mitglieder bleiben!
H. Wagner. [BB. 291.]

Jahrbuch des Deutschen Drogisten-Verbandes, zugleich Deutscher Drogisten-Kalender 1929. Herausgegeben vom Deutschen Drogisten-Verband und der Verlagsges. R. Müller m. b. H. Textteil von Otto Bartel. Verlagsges. R. Müller, Eberswalde. RM. 5,50.

Das Jahrbuch enthält einen Kalender und einen Textteil. In letzterem sind die den Drogeriebetrieb betreffenden Gerichtsurteile des letzten Jahres zusammengestellt, gesetzgeberische Akte in dieser Beziehung fanden im Jahre 1928 nicht statt. Die Rechtsprechung betrifft meist Entscheidungen über die freie Verkäuflichkeit bestimmter Waren und Präparate. Leider ist hierin die Gesetzgebung noch lückenhaft, so daß nicht nur zwischen den verschiedenen Interessentenkreisen meist ganz entgegengesetzte Auffassungen über die freie Verkäuflichkeit eines Mittels außerhalb der Apotheke bestehen, sondern auch die einzelnen Sachverständigen sich meist widersprechen. Eine endliche klare Festlegung der den Apotheken vorbehaltenen und der frei verkäuflichen Mittel würde den beteiligten Kreisen manche Unannehmlichkeit und den Aufsichtsorganen und Gerichten viel wertlosen Arbeitsaufwand ersparen. Bei der jetzigen Unsicherheit der Rechtslage sind die Gerichtsentscheidungen ein wichtiger Notbehelf. Eine besondere alphabetische

Zusammenstellung von Stichworten dient zur Auffindung der in diesem und in den vorhergehenden Jahrbüchern berichteten Gerichtsurteile wie auch zur Beantwortung der in der Drogerie auftretenden betriebstechnischen, kaufmännischen und anderen ähnlichen Fragen. Das Jahrbuch enthält noch Verzeichnisse der gesamten deutschen Drogerien. *Th. Sabalitschka.* [BB. 26.]

Die Untersuchung und Begutachtung von Düngemitteln, Futtermitteln, Saatwaren und Bodenproben nach den offiziellen Methoden des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche. Herausgegeben von Dr. phil. Paul Kirsche unter Mitarbeit von Albert Kabitzsch. 2. Aufl. Verlag Paul Parey, Berlin 1929. Preis RM. 24,—.

Da die Beschlüsse des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche für die Untersuchung der Düngemittel, Futtermittel und Saatwaren in Deutschland wie im Auslande maßgebend sind, so ist es für jeden, der mit dem agrikulturchemischen Kontrollwesen in Verbindung steht, wichtig, mit diesen Beschlüssen vertraut zu sein, um in eigenem praktischen Verhalten sich genau nach ihnen richten zu können. Um diesem Rechnung zu tragen, ist der Verf. bereits in der ersten Auflage bemüht gewesen, dem angehenden Agrikulturchemiker ein zeitraubendes Nachschlagen auf all diesen Gebieten zu ersparen. Das Buch berichtet daher über die Entwicklung der Agrikulturchemie und des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche. Es bringt die Untersuchungsmethoden für alle landwirtschaftlichen Produkte sowie deren Begutachtung. Nur diejenigen Methoden werden berührt, die vom Verbande landwirtschaftlicher Versuchsstationen beraten und in endgültiger Form festgesetzt worden sind. Daß das Buch allen gestellten Anforderungen schon in seiner ersten Auflage gerecht geworden ist, beweist die starke Nachfrage nach demselben im Auslande.

Gegenüber der ersten Auflage ist die vorliegende zweite außerordentlich vermehrt worden. Umfaßte die erste Auflage nur die Beschlüsse der 20 ersten Hauptversammlungen, so mußten für die zweite die Beschlüsse von 28 weiteren Hauptversammlungen nachgetragen werden. In der Hauptsache ist die altbewährte Einteilung beibehalten. In der ersten Abteilung der allgemeinen Beschlüsse wurde eine Änderung dahin vorgenommen, daß hier sämtliche allgemeinen Beschlüsse in bezug auf Proben (Schiedsanalysen usw.) einbezogen wurden. Im zweiten Abschnitt der Untersuchung der Düngemittel sind naturgemäß an Stelle der älteren Vorschriften die gegenwärtig geltenden Probenahmebestimmungen der verschiedenen Düngerkorporationen getreten. Außer den neuen Verfahren bei der Stickstoff- und Phosphorsäurebestimmung und der Erweiterung des Kapitels über Pflanzenschutzmittel, hinsichtlich derer früher nur Beschlüsse in bezug auf den Weinbergschwefel vorlagen, sind weitere eingehende Änderungen durch Erlaß des Futtermittelgesetzes, durch die neuen Wertbestimmungen von Saatwaren und durch die Bestimmungen über Untersuchung auf Bodensäure, Reaktionszustand und auf Düngerbedürftigkeit nach der Neubauer-Methode etc. eingetreten. So bringt die neue Auflage alle neueren Untersuchungsmethoden von Dünge- und Futtermitteln, Bodenproben und Saatwaren sowie deren Beurteilung und Wertschätzung. Ein ausführliches alphabetisches Namensverzeichnis und Sachregister ermöglicht ein schnelles und sicheres Nachschlagen. Das Buch ist ein unentbehrlicher Ratgeber für alle agrikulturchemischen und agrikulturbotanischen Versuchsanstalten, für alle öffentlichen Handelslaboratorien und Nahrungsmitteluntersuchungsämter usw., kurzum für alle, die in der angewandten Chemie tätig sind und hierbei öfter agrikulturchemische Analysen auszuführen haben. Im alphabetischen Namensverzeichnis wäre es zweckmäßig gewesen, jedem Namen auch noch den Anfangsbuchstaben des Vornamens beizufügen, wie dies heute wohl allgemein üblich ist. Verwechslungen würden jedenfalls hierdurch vermieden werden. Die Ausstattung des Buches ist eine sehr gute und der Preis ein relativ niedriger. *Honcamp.* [BB. 81.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Vorstände der Bezirksvereine 1929

(Fortsetzung von Seite 271.)

Bezirksverein Aachen: Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen, Vorsitzender; Prof. Dr. A. Benrath, Aachen, Stellvertreter; Dr. W. Schroeder, Aachen, Schriftführer; Dr. J. Roderstein, Aachen, Stellvertreter; Dr. B. Rößler, Aachen, Kassenwart; Prof. Dr. P. Lipp, Aachen, und F. Projahn, Beisitzer; Prof. Dr. K. Stirm, Aachen, Vertreter im Vorstandsrat; Prof. Dr. A. Schleicher, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Braunschweig: Prof. Dr. W. A. Roth, Braunschweig, Vertreter im Vorstandsrat; Prof. Dr. A. Gehring, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Bremen: Dr. W. Melzer, Bremen, Vorsitzender; Dr. P. Spieß, Bremen, Stellvertreter; Dr. H. Maas, Bremen, Schriftführer; Dr. K. Blendermann, Bremen, Kassenwart; Direktor W. Kirchner, Hemelingen, Prof. Dr. L. Laband, Bremen, Beisitzer; Dr. W. Melzer, Vertreter im Vorstandsrat; Dr. P. Spieß, Bremen, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Hessen: Stadtrat Dr. W. Paulmann, Kassel, Vorsitzender; Dr. A. Held, Kassel, Stellvertreter; Dr. J. Jaisle, Kassel, Schriftführer; Dr. W. von Bruchhausen, Kassel, Kassenwart; Dr. H. Bundesmann, Kassel, Stellvertreter; Dr. W. Paulmann, Vertreter im Vorstandsrat; Fr. A. Schlegel, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein für Mittel- und Niederschlesien: Prof. Dr. J. Meyer, Breslau, Vorsitzender; Direktor Dr. P. Schlösser, Breslau, Stellvertreter; Dr. P. Nachtwey, Breslau, Schriftführer; cand. chem. A. Braida, Breslau, Stellvertreter; Dr. F. A. Basse, Breslau, Kassenwart; Prof. Dr. B. Neumann, Breslau, Prof. Dr. F. Straus, Breslau, Direktor Dr. Thielepape, Maltsch, Chefchemiker W. Lindemann, Hermsdorf, Beisitzer; Dr. K. Bloch, Breslau, und Dr. G. Schuftan, Breslau, Kassenprüfer; Prof. Dr. J. Meyer, Vertreter im Vorstandsrat; Direktor Dr. P. Schlösser, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Niederrhein: Dir. Dr. W. Keiper, Krefeld, Vorsitzender; Dr. R. W. Carl, Düsseldorf, Stellvertreter; Dr. O. Loehr, Uerdingen, Schriftführer; Dr. L. Köhler, Düsseldorf, Stellvertreter; Dr. H. Finkelstein, Uerdingen, Kassenwart; Dr. E. Gersten, Düsseldorf, Dr. P. Henseler, Neuß, Beisitzer; Dir. Dr. W. Keiper, Vertreter im Vorstandsrat; Dr. H. Finkelstein und Dr. H. Stockmann, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Bezirksverein Oberschlesien: Dr. H. Mohr, Beuthen O/S., Vorsitzender; Apothekenbesitzer Dr. P. Skrzipietz, Hindenburg O/S., Stellvertreter; Schriftführer für Deutsch-Oberschlesien: Dr.-Ing. L. von Lyncker, Hindenburg O/S.; Schriftführer für Polnisch-Oberschlesien: Dr. E. Bierling, Wielkie Hajduki; K. Taussig, Gleiwitz, Kassenwart; Dr. H. Mohr, Vertreter im Vorstandsrat; Dr. P. Skrzipietz, Stellvertreter im Vorstandsrat.

Gewerbesteuer und die freien Berufe.

Der Preußische Landtag hatte am 22. 3. 1929 ein von einzelnen Abgeordneten der Zentrumsfraktion in völlig überraschender Weise eingebrachtes Gesetz beschlossen, nach dem die freien Berufe, also auch die selbständigen öffentlichen und die beratenden tätigen Chemiker, künftig der Gewerbesteuer unterliegen sollten. Gegen dieses Gesetz hatte der Preußische Staatsrat Einspruch erhoben. Infolgedessen gelangte das Gesetz an den Landtag zur nochmaligen Abstimmung zurück, für die nunmehr Zweidrittelmehrheit zur Annahme des Gesetzes notwendig war. Am 16. 4. ist diese erneute Abstimmung vor sich gegangen und hat nicht die erforderliche Mehrheit, mithin die **Ablehnung des Gesetzes** ergeben!

Der Verein deutscher Chemiker hatte sich im Interesse der von der Steuer bedrohten Chemikerkreise den Protestmaßnahmen angeschlossen, die seitens der zu einer Arbeitsgemeinschaft der freien geistigen Berufe zusammengeschlossenen Organisationen der Ärzte, Rechtsanwälte, Architekten, Schriftsteller und schaffenden Künstler bei der Kürze der Zeit noch unternommen werden konnten: Beeinflussung der öffentlichen

Meinung durch eine stark besuchte öffentliche Kundgebung (am 8. 4. im Kaisersaal des „Rheingold") und Bearbeitung der einzelnen Landtagsabgeordneten. Der **„Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands"** hatte an die Preußischen Landtagsfraktionen der wichtigsten bürgerlichen Parteien das nachfolgende Schreiben gerichtet. Ähnlich hatte sich auch die „Vereinigung der an der Untersuchung der Futter- und Düngemittel beteiligten öffentlichen Chemiker" betätigt.

„Betreff: Gewerbesteuer der freien Berufe.

Der ergebenst Unterzeichnete richtet namens unseres Verbandes an die Fraktion die ergebene Bitte, bei den demnächstigen Verhandlungen über den Zentrumsantrag zur Einbeziehung der freien Berufe in die Gewerbesteuerpflicht tatkräftigst gegen diesen Antrag einzutreten.

Die im freien Berufsleben tätigen Chemiker sind entweder rein wissenschaftlich tätig, oder sie arbeiten forschend und suchend auf Erfindungen hin, oder aber sie sind, wie die meisten etwa 200 Mitglieder unseres Verbandes, als Handelschemiker durch die Industrie- und Handelskammern öffentlich angestellt und vereidigt.

Die Tätigkeit beruht auf Grund langjähriger wissenschaftlicher Ausbildung und auf persönlichem Wissen und Können.

Zur Ausübung seines Berufs bedarf der selbständige Chemiker eines Laboratoriums, in dem er entweder allein arbeitet oder aber mit von ihm bezahlten Hilfskräften (Assistenten), deren Arbeiten er beaufsichtigt, für die er einzutreten hat und die er für seine Gutachten verwertet.

Die Stellung des selbständigen Chemikers im freien Berufsleben ist demnach die gleiche wie bei Ärzten, Zahnärzten, Rechtsanwälten, Zivilingenieuren, Architekten, Landmessern und Künstlern, und es gelten für diese Chemiker die gleichen Bindungen in bezug auf Propaganda, sowie sonstiges Verhalten innerhalb und außerhalb des Berufslebens und endlich auch in bezug auf die Übertragbarkeit im Falle des Todes oder der Arbeitsunfähigkeit.

Gleich wie bei anderen freien Berufen erreichen nur wenige von uns ein Einkommen, das sich wesentlich über den Durchschnitt von 6000—10 000 RM. p. a. erhebt, wobei besonders zu berücksichtigen ist, daß die Unkosten des Laboratoriums in der Regel einen großen Teil der Bruttoeinnahmen für Leistungen verschlingen.

Unsere Mitglieder sind an das Allgemeine Deutsche Gebührenverzeichnis für Chemiker, welches von einer Kommission des Vereins Deutscher Chemiker, an der Vertreter von Regierung, Industrie, Handel und Landwirtschaft teilgenommen haben, aufgestellt wurde, gebunden.

Eine neue steuerliche Belastung würde einen Aufschlag auf diese Gebührensätze mit sich ziehen, da sie jetzt schon kaum mit dem Geldwert im Einklang stehen, und trotzdem von den Interessenten über die Höhe geklagt wird, genau so wie dies bei den Honoraren der Ärzte, Rechtsanwälte, Ingenieure usw. der Fall ist.

Der Gewinn, welcher den Regierungen aus der neuen steuerlichen Belastung der freien Berufe, namentlich der freien Chemiker zufließen würde, steht in keinem Verhältnis zu der Schädigung, welche diese Belastung für die Angehörigen unseres Berufes und damit auch für die Kreise, für welche wir tätig sind, mit sich bringen würde.

Wir bitten demnach, für die Abwendung der ungerechtfertigten neuen Belastung eintreten zu wollen.

Ehrerbietigst
Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands E. V.
Prof. Dr. Popp, Vorsitzender."

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Österreich. Mitgliederversammlung am 3. März im Chemischen Institut der Universität Wien. Vorsitz: Prof. W. J. Müller. Etwa 300 Mitglieder und Gäste. Geschäftliche Sitzung. Prof. Dr. A. Windaus, Göttingen: „*Über die biologische Bedeutung der Sterine.*" (Auf ausdrücklichen Wunsch von Herrn Prof. Windaus kein Referat.)

Anschließend Festtafel und Nachsitzung im Hotel Regina mit 34 Teilnehmern.

Sitzung am 14. Februar in der Technischen Hochschule. Anwesend der Vorstand und etwa 20 Teilnehmer. Geschäftliche Sitzung. Vortrag Dir. Dr. Hugo Koller: „*Über die hydraulische und calorische Energieerzeugung für die elektrochemische Industrie.*"

Vortr. hebt zunächst den Einfluß der Elektrochemie auf die Elektrotechnik hervor, beginnend mit der Galvanoplastik und Galvanostegie, die noch vor der Verwendung elektrischer Energie für technische und Beleuchtungszwecke die Elektrotechnik vor neue Probleme stellte. Den zweiten großen Impuls erhielt die Elektrotechnik durch die Entwicklung elektrothermischer Prozesse, insbesondere der Carbidfabrikation. Die Einfachheit der chemischen Reaktion, die leicht zugänglichen wenigen Rohmaterialien ermöglichten die Verwendung abgelegener Wasserkräfte, für die sich beim damaligen Stande der Elektrotechnik keine anderweitige Verwendung ergab. Verlockend wirkte auch der billige Ausbau der Hochdruckwasserkräfte in den Alpen. Der dadurch um das Jahr 1900 einsetzende Aufschwung nahm ein böses Ende, die meisten Carbidfabriken in den Alpenländern verloren über die Hälfte des Kapitals. Anfänglich war man geneigt, den Zusammenbruch lediglich der Marktlage zuzuschreiben, aber bald entstanden elektrochemische Fabriken in Kohlengebieten, die sich wesentlich besser hielten. Das Verhältnis zwischen hydraulischer und calorischer Energieerzeugung verschob sich immer mehr zugunsten der letzteren, so daß der ungeheuer angestiegene Energiebedarf für elektrochemische Zwecke seit Ende des Krieges fast ausschließlich durch calorische Kraftwerke befriedigt wurde.

Es gibt mehrere Gründe für diese Entwicklung. Der Wert der Wasserkräfte wurde weit überschätzt. Wir können heute sagen, daß inkonstante Kraft für moderne elektrothermische Prozesse schwer, zum Teil sogar unverwendbar ist. Solange man mit kleinen Einheiten arbeitete, war eine Anpassung an die Kraftvariation möglich. Die hörte auf, als die Entwicklung der Elektrothermie zwangsläufig auf große Einheiten überging. Es steigen z. B. die Carbidausbeuten in 8000-kW-Öfen gegenüber 2—3000-kW-Öfen um 25—30%, und wie wenige alpenländische Kraftanlagen verfügen über konstante 2—3000 kW. Die Hochdruckanlagen in der Schweiz, in Frankreich, Österreich, auch die in der Vorkriegszeit in Deutschland gebauten Wasserkraftwerke für elektrothermische Zwecke verfügen selten über mehr als 5000 kW Sommerkraft, die im Winter unter 1500 kW sinkt, ganz abgesehen von kleinen Werken, die überhaupt nicht mehr als 1000 kW Sommerkraft, von denen im Winter fast nichts übrigbleibt, haben. Der Wert dieser inkonstanten Energie für den rationellen Großbetrieb wird kaum mit 50% konstanter, in beliebigem Umfange erhältlicher Energie zu veranschlagen sein.

Es kommt hinzu, daß gewisse Vorteile, z. B. die Gasabsaugung bei Carbid- und FeSi-Öfen, und eine Erleichterung der schweren Arbeitsbedingungen sich überhaupt erst bei größten Einheiten realisieren lassen.

Ein zweiter Nachteil der Wasserkräfte ist in ihrer geographischen Lage zu suchen. Naturgemäß liegen die meisten Wasserkräfte im Gebirge, weit entfernt von industriellen Gegenden, der Produktionsstätte der benötigten Rohmaterialien und dem Absatzgebiete der Endprodukte. Vergleichen wir z. B. eine in der Südschweiz gelegene Carbidfabrik bester Installation (wobei meistens schon mehrere Werke durch Kraftübertragung zusammengezogen werden müssen) mit einer im rheinisch-westfälischen Kohlengebiet errichteten Anlage. Pro Kilowattjahr werden erzeugt 2,8 t Carbid; hierzu benötigt man 1,7 t Kohle, 2,5 t Kalk. Das Wasserkraftwerk verauslagt in diesem Falle an Mehrfracht mindestens 20 RM. pro Tonne Kohle und pro Tonne Endprodukt. Dies ergibt 90 RM. pro Kilowattjahr, wenn wir die Ersparnis an Frachten für Kalk und Hilfsmaterial nicht einbeziehen. Ungünstiger liegen die Verhältnisse bei der Chlorelektrolyse. Die Materialbewegung pro Kilowattjahr beträgt 85 t, die allerdings mit einem geringeren Frachtnachteil einzusetzen sind. Weniger ausschlaggebend ist die Frachtlage für hochprozentiges Ferrosilicium.

Die Entfernung der meisten Wasserkraftanlagen von Industriezentren hat weiter den Nachteil, daß die Fabrikation weniger entwicklungs- und anpassungsfähig ist. Wasserstoff z. B. ist in alpenländischen Chlorelektrolysen schwer verwendbar. Er wird verloren gegeben, während er in einem Industriezentrum die Hälfte der Kraftkosten und mehr decken kann. Die Produkte der Elektrochemie treten in steigendem Maße in Veredlungsverkehr, z. B. Carbid — Kalkstickstoff, Ammoniak —

schwefelsaures Ammon oder Carbid — Essigsäure — Essigsäureanhydrid — Kunstseide, Prozesse, die bei beschränkter und isolierter Produktion schwierig durchzuführen sind.

Alle diese Nachteile entfallen bei einer elektrotechnischen Großkraftanlage im Kohlengebiet, es kommt aber noch ein bedeutender Vorteil der calorischen Anlage hinzu. Die meisten elektrochemischen Industrien benötigen neben elektrischer Energie Dampf, z. B. die Kochsalzelektrolyse zum Eindampfen des Ätznatrons; selbst eine mit calorischer Energie betriebene Aluminiumfabrik kann einen guten Teil ihres Abdampfes in einer angeschlossenen Tonerdeerzeugung verwenden. Unentbehrlich wird schließlich Dampf bei allen Veredlungsverfahren, wie für Essigsäure, Ammoniak. Die Kosten des Dampfes sind aber in mit Wasserkraft betriebenen Fabriken infolge der kleineren Anlagen und teueren Kohlen meist drei- bis viermal so hoch als im Kohlengebiet.

Entscheidend für die Wahl hydraulischer oder calorischer Energieerzeugung ist der Selbstkostenpreis der Energie. Ein allgemeiner Vergleich der Selbstkostenpreise würde einen umfangreichen Nachweis erfordern, wir wollen uns daher auf die Verhältnisse in Deutschland beschränken, wo hydraulische und calorische Anlagen am ausgesprochensten konkurrieren. Diesbezüglich liegt eine interessante Studie von Dr. Johannes Heß vor[1]). Wenn auch die Selbstkostenberechnung infolge ungleicher Behandlung der Amortisation von hydraulischen und calorischen Anlagen zuungunsten der letzteren gestellt ist, so zeigt sie doch, daß Dampfwerke billiger arbeiten als neu zu errichtende hydraulische Anlagen, wenn wir den kaum durchführbaren Strombezug aus Norwegen außer acht lassen.

Wie werden sich die Verhältnisse in Zukunft gestalten? Die Erstellung hydraulischer Anlagen in industriellen Gebieten wird zweifellos teurer, da zunächst die billigsten Wasserkräfte ausgebaut wurden. Auch Kohle wird teurer werden, doch ist die Preissteigerung bereits bei Berechnung der Durchschnittskosten der Energie berücksichtigt. Die Möglichkeit, durch technische Fortschritte Verbilligung zu erzielen, kommt nur für calorische Anlagen in Betracht, wo sich durch Erhöhung des Dampfdruckes, vielleicht durch Vergasung der Brennstoffe, vielleicht mit Gewinnung von Nebenprodukten sicher Ersparnisse werden erreichen lassen. Alles deutet also darauf hin, daß sich in Zukunft die Verhältnisse noch weiter zugunsten der calorischen Werke verschieben werden. Den einzigen ernst zu nehmenden Einwurf bildet die Erschöpfung der Kohlenlager, die jedoch in den nächsten fünfzig bis hundert Jahren nicht zu befürchten ist, und auf längere Zeit wage ich nicht vorauszudenken.

Was ergibt sich daraus für die elektrochemische Industrie?

1. In Gebieten ohne Kohle und mit großen Wasserkräften werden hydraulische Kräfte ihren Wert behalten, insbesondere wenn sie am Meere liegen oder leicht an das Meer übertragen werden können.

2. Kleinere Wasserkräfte kommen für elektrochemische Zwecke überhaupt nur ausnahmsweise in Betracht.

3. In Europa, mit Ausnahme von Norwegen und Rußland, wird die Steigerung des Energiekonsums der elektrochemischen Industrie fast ausschließlich durch calorische Anlagen befriedigt werden. Neu entstehende hydraulische Werke finden in Kraftübertragung für andere industrielle Zwecke eine weit lukrativere Verwertung, die die zum Teil auch jetzt noch für elektrochemische Prozesse verwendete Energie absorbieren wird.

4. Die elektrochemische Industrie wird sich immer mehr in Gebieten billiger calorischer Energie konzentrieren. —

Nachsitzung im „Braunen Hirschen". 8 Teilnehmer.

AUS DEN FACHGRUPPEN

Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie.

Antrag zur Hauptversammlung in Breslau.

Zu der Tagung der Fachgruppe gelegentlich der Hauptversammlung in Breslau bringe ich hiermit folgenden Antrag ein:

„Die Fachgruppe möge beschließen, daß eine an das Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Charlottenburg anzugliedernde Sammelstelle geschaffen werde, bei welcher für die Allgemeinheit bedeutungsvolle Forschungsarbeiten in Gestalt von Ausgangsmaterialien, Umwandlungs- und Endprodukten, Präparaten, Zeichnungen usw. zur Aufstellung gelangen und die zugehörigen Literatursonderabdrucke, Patentschriften usw. eingesehen werden können."

gez.: Dr. Walter Friedmann.

[1]) „Energieprobleme und chemische Industrie", Vortrag des Herrn Dir. Dr.-Ing. E. h. Johannes Heß, München, auf der Hauptversammlung des Vereins z. W. am 8. Dezember 1928.

HAUPTVERSAMMLUNG BRESLAU

Gesellschaftsreise durch Sächsische Schweiz, Iser- und Riesengebirge vom 14.—21. Mai 1929.

Für Hauptversammlungsteilnehmer, die die Pfingsttage zu einer Erholungsreise benutzen wollen, beabsichtigt das Mitteleuropäische Reisebüro G. m. b. H., Berlin, eine Gesellschaftsreise zu veranstalten, vorausgesetzt, daß eine genügend große Teilnehmerzahl zustande kommt. Diese Reise beginnt am 14. Mai, mittags, in Dresden, mit einer Dampferfahrt nach Bad Schandau und schließt am 21. Mai mit der Ankunft in Breslau (Freiburger Bahnhof 18,25 Uhr). Die Mindestteilnehmerzahl beträgt 20 Personen; Teilnehmerpreis 144,— M. pro Person. Es sind folgende Leistungen eingeschlossen:

Bahnfahrt 3. Klasse (bzw. Dampferfahrt) von Dresden bis Breslau, Unterkunft und volle Verpflegung in gutbürgerlichen Hotels einschl. Bedienung und Steuern, Verpflegung während der Fahrt, Gepäckbeförderung vom Bahnhof zum Hotel bzw. zurück, freie Besichtigungen und Ausflüge wie im Programm vorgesehen sowie die Kosten für einen Reiseführer. Bei Bahnfahrt durchweg 2. Klasse erhöht sich der Teilnahmepreis auf 155,— M. pro Person.

Bei der in Aussicht genommenen Kammwanderung von Schreiberhau nach Krummhübel kann das Gepäck der Teilnehmer auf eigene Kosten vorausgeschickt werden.

Folgendes Programm ist für die Reise vorgesehen:

14. Mai: Gegen Mittag Versammlung der Teilnehmer in Dresden. Im Anschluß hieran mit Dampfer nach Bad Schandau.

15. Mai: Fahrt mit Straßenbahn nach dem Lichtenhainer Wasserfall. Wanderung zum Kuhstall und zurück nach Schandau.

16. Mai: Morgens Abfahrt von Schandau mit der Bahn über Tetschen—Reichenberg—Friedeberg nach Bad Flinsberg. Ankunft abends.

17. Mai: Zur freien Verfügung. Empfohlen wird eine lohnende Kammwanderung über die Iserkammbaude zur Heufuderbaude und zurück nach Bad Flinsberg.

18. Mai: Morgens ab Bad Flinsberg mit Auto nach Oberschreiberhau. Ankunft mittags.

19. Mai: Durch die Zackelfallklamm nach der Neuen Schlesischen Baude, dem Reifträger und der Schneegrubenbaude.
Nachmittags über das Hohe Rad, den Kleinen Reifträger zur Spindlerbaude, über den Silberkamm und Großen Teich zur Hampelbaude.

20. Mai: Vormittags Besteigung der Schneekoppe und hiernach Abstieg über die Kleine Teichbaude, Schlingelbaude nach Brückenberg. Besichtigung der Kirche Wang und Abstieg nach Krummhübel.

21. Mai: Vormittag zur freien Verfügung der Teilnehmer in Krummhübel. Nachmittags 17.19 Uhr ab Krummhübel mit der Bahn nach Breslau. 18,25 Uhr Ankunft in Breslau.

Anmeldungen sind bis 4. Mai zu richten an die Geschäftsstelle des Vereins deutscher Chemiker E. V., Berlin W 35, Potsdamer Str. 103 a. Hierbei ist anzugeben, ob für die Bahnfahrt 2. oder 3. Klasse gewünscht wird und ob bei Nichtzustandekommen der gewünschten Klasse auch Einverständnis mit der anderen Klasse besteht. Wenn sich von weiter entfernt gelegenen Orten, wie beispielsweise von Berlin oder dem Westen, insgesamt mindestens 20 Personen zusammenfinden, kämen auch gemeinsame Zubringerfahrten nach Dresden in Betracht. Der ermäßigte Fahrpreis 3. Klasse, Schnellzug, Berlin—Dresden beträgt z. B. 7,40 M. (statt 9,70 M.).

42. HAUPTVERSAMMLUNG DES VEREINS DEUTSCHER CHEMIKER E.V. IN BRESLAU UND OBERSCHLESIEN

VOM 21. BIS 26. MAI 1929

FACHGRUPPENSITZUNGEN

(Vorläufige Tagesordnung)

I. FACHGRUPPE FÜR ANALYTISCHE CHEMIE.

1. Prof. Dr. G. Scheibe, Erlangen: „*Die Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen der Emissionsspektralanalyse.*" — 2. Dr. A. Sulfrian, Aachen: „*Die Organisation der Laboratoriumsarbeit.*" — 3. Dr. A. Benedetti-Pichler, Graz: „*Fortschritte in der Mikroanalyse.*" — 4. Prof. Dr. F. L. Hahn, Frankfurt: „*Fortschritte auf dem Gebiete der jodometrischen Analyse.*" — 5. Prof. Dr. G. Jander, Göttingen: „*Leitfähigkeitstitrationen mit visueller Beobachtung.*" — 6. Dr. Fresenius, Wiesbaden: „*Neuere Indikatoren.*" — 7. Dr. F. Ebert, Breslau: „*Neue Anwendungsmöglichkeiten der Röntgenspektroskopie auf chemisch-analytische Fragen.*" — 8. Dr.-Ing. Hartmann, Breslau: „*Die Bestimmung von S_2Cl_2, $SOCl_2$ und SO_2Cl_2 nebeneinander.*" — 9. Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig: „*Über die starre und flüssige Quecksilberkathode.*" (Nach Versuchen von Frl. N. Block, Moskau.) — 10. Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig: „*Über die Prüfung auf Natrium mit Kaliumantimoniat.*" — 11. Dr. K. Kürschner, Brünn: „*Ein neues Verfahren der quantitativen Cellulosebestimmung.*" — 12. Dr. H. Fischer, Siemensstadt: „*Über den Nachweis von Schwermetallen mit Hilfe von ‚Dithizon' (Diphenylthiocarbazon).*" — 13. Dr. F. Heinrich, Dortmund: „*Zur Nickelbestimmung in Stahl durch potentiometrische Maßanalyse.*" — 14. Sch. Zinzadze, Breslau: „*Eine colorimetrische Phosphorsäurebestimmungsmethode*" (mit Vorführungen).

II. FACHGRUPPE FÜR ANORGANISCHE CHEMIE.

Oxydhydrate:

1. Dr. H. Kraut, München: „*Darstellung und Verwendung von Oxydhydraten, insbesondere in der Enzymchemie.*" — 2. Prof. Dr. G. Hüttig, Prag: „*Physikochemische und chemische Charakterisierung von Oxydhydraten und deren Systematik.*" — 3. Dr. J. Böhm, Freiburg i. Br.: „*Röntgenographische und optische Charakterisierung von Hydraten.*" —

Einzelvorträge zum Hauptthema:

4. Prof. Dr. R. Fricke, Münster: „*Einige Gesichtspunkte zu den Wandlungen der Oxydhydrate.*" — 5. Dr. A. Simon, Stuttgart: (Thema vorbehalten). — 6. Dr. L. Havestadt, Münster i. W.: „*Über das dielektrische Verhalten von Hydroxyden.*" — 7. Prof. Dr. E. Wedekind, Hann.-Münden: „*Die magnetische Kennzeichnung von Oxydhydraten der Eisengruppe.*" — 8. Ing. O. Kostelitz, Prag: „*Über ein kristallisiertes Aluminiumoxyd-Dihydrat.*"

Freie Vorträge:

9. Priv.-Doz. Dr. M. Klemm, Hannover: „*Messungen an Galliumhalogeniden.*" (Nach Versuchen von W. Tilk.) — 10. Prof. Dr. E. Jänecke, Heidelberg: „*Über die Lösungen des reziproken Salzpaares $2(NH_4)NO_3 + K_2SO_4 \rightleftarrows 2KNO_3 + (NH_4)_2SO_4$.*" — 11. Dr. H. Gonell, Staatl. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem: „*Das Abbinden und Härten von Zement unter dem Einfluß wasserlöslicher Beimengungen.*" — 12. Dr. W. Schroeder, Aachen: „*Über das reziproke Salzpaar Mg-Na_2-$2(NO_3)$-SO_4.*"

III. FACHGRUPPE FÜR ORGANISCHE CHEMIE.

1. Prof. Dr. F. Ehrlich, Breslau: „*Gegenwärtiger Stand der Pektinforschung.*" — 2. Prof. Dr. J. v. Braun, Frankfurt a. M.: „*Konstitution der Naphthensäuren.*" — 3. Dr. R. Tschesche, Breslau: „*Über Biguanide.*" — 4. Prof. Dr. E. Hesse, Breslau: „*Pharmakologie der Guanyl-thioharnstoffe und Biguanide.*" — 5. Dr. A. Stettbacher, Schwamendingen bei Zürich: „*Penta-erythrit-tetranitrat und sein Nitroglyceringemisch (‚Penthrinit') als Geschoß-Füllmittel.*" — 6. Dr. G. Schiemann, Breslau: „*Die Fluorstoffe des Diphenyls.*" — 7. Dr. K. Rehorst, Breslau: „*Über einige Oxysäuren der Zuckergruppe.*" — 8. Dr. F. Weinmann, Breslau: „*Zur Chemie pflanzlicher Gummiarten.*" — 9. Prof. Dr. P. Pfeiffer, Bonn: „*Beitrag zur Theorie des Anfärbens von Wolle und Seide.*" — 10. Dr. K. Weygand, Leipzig: „*Systematische Untersuchungen zum Polymorphismus.*" — 11. Prof. Dr. H. Scheibler, Berlin-Lichterfelde: „*Über Acetale des Di-kohlenoxyds und ihren Zerfall in Kohlenoxydacetale.*" — 12. Prof. Dr. Ott, Münster i. W.: „*Reaktionsgeschwindigkeit und Additionsvorgänge.*" — 13. Prof. Dr. K. Brass,

Prag: *„Die Synthese von unsymmetrisch substituierten Benzilen und ebensolchen Phenanthrenchinonen."*

IV. FACHGRUPPE FÜR MEDIZINISCH-PHARMAZEUTISCHE CHEMIE.

1. Prof. Dr. Eichholtz, Königsberg: *„Über die pharmakologische Prüfung von chemischen Verbindungen."* — 2. Prof. Dr. Stepp, Breslau: *„Über klinische Prüfung von Arzneimitteln."* — 3. Dr. Kreitmair, Darmstadt: *„Nachweis und Auswertung von Hormonen und Vitaminen im Tierexperiment."* — 4. Dr. Wagner, Höchst: *„Prüfung von Medikamenten gegen Amoebendysenterie."* (Film.) — 5. Dr. K. Scharrer, Weihenstephan: *„Die Art der Bindung des Jods in der Milch."* — 6. Dr. R. Weidenhagen, Berlin: *„Neue Erkenntnis über die Spezifität und den Wirkungsmechanismus der zuckerspaltenden Enzyme."*

V. FACHGRUPPE FÜR GESCHICHTE DER CHEMIE.

1. Prof. Dr. J. Ruska, Berlin: *„Über die Turba Philosophorum."* — 2. Prof. Dr. R. Winderlich, Oldenburg: *„Berzelius und Davy."* — 3. Prof. Dr. F. Henrich, Erlangen: *„Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren."* (Nach den neuaufgefundenen Briefen.) — 4. Dr. K. Würth, Schlebusch: *„Antike Maltechniken."* — 5. Prof. Dr. M. Bloch, Leningrad: *„Einige Gesetzmäßigkeiten im wissenschaftlichen Schaffen hervorragender Chemiker, Parallele, Rückblicke und Ausblicke."*

VI. FACHGRUPPE FÜR BRENNSTOFF- UND MINERALÖLCHEMIE.

1. Chefchemiker J. Bronn, Berlin-Charlottenburg: *„Zerlegung der Koksofengase und Ausnützung deren Einzelbestandteile."* — 2. Dr. P. Schuftan, Höllriegelskreuth: *„Weitere Beiträge zur Natur des Koksofengases."* — 3. Geh. Rat Prof. Dr. F. Fischer oder Dr. Peters, Mülheim: *„Thermische und elektrische Umwandlungen des Kokereigases."* — 4. Dipl.-Ing. G. Lorenzen, Bochum: *„Verfahren zur Entschwefelung von Kokerei- und Leuchtgas und Gewinnung des Schwefels."* — 5. Dr. A. Hagemann, Berlin-Charlottenburg: *„Über das thermische Verhalten der Phenole und Basen des Braunkohlenteers."* — 6. Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Berlin-Charlottenburg: a) *„Die Wirkung von Antiklopfmitteln und ihre Abhängigkeit vom Brennstoff."* b) *„Über die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Erdöldestillaten: I. n-Kohlenwasserstoffe."* — 7. Prof. Dr. Rosin, Dresden: *„Reinigung und Beseitigung von Braunkohlen-Schwelwässern."* — 8. Prof. Dr. A. Eucken, Breslau: *„Ein vereinfachtes Calorimeter zur Heizwertbestimmung."* — 9. Prof. Dr. F. Frank, Berlin: *„Über Braunkohlengas."*

VII. FACHGRUPPE FÜR GÄRUNGSCHEMIE.

Dr. G. Bode, Berlin-Hermsdorf: *„Die physiologische Bedeutung des Rohrzuckers in der Gerste."*

VIII. FACHGRUPPE FÜR FETTCHEMIE.

1. Dr. K. Löffl, Berlin: *„Neue Anwendungsmöglichkeiten des Dispersoid-Druckverfahrens in der Fett- und Ölindustrie."* — 2. Dr. H. Fincke, Köln-Bayenthal: *„Konsistenz von Speisefetten."* — 3. Dr. A. Verhein, Harburg: *„Die Verwendung von Chlornaphthalin bei der Analyse der Ölsaaten."* — 4. Prof. Dr. H. Kaufmann, Jena: *„Beiträge zur Fettanalyse."* — 5. Dr. Lederer, Hamburg: *„Beiträge zur physikalischen Chemie der Fettsäuren."* — 6. Dr. F. Wilborn, Berlin: *„Untersuchungen über Manilakopale."* — 7. *„Aussprache über die Methodik der Rohfettuntersuchung"* (unter besonderer Berücksichtigung der Probenahme, der Bestimmung des Gesamtfettes und des Unverseifbaren und der Begutachtung). Referent: K. Rietz, Oberschönhausen. — 8. Dr. K. Täufel, München: *„Die Kreisreaktion und das Ranzigwerden der Fette."* — 9. Dr. Würth, Schlebusch: *„Wachs für Malerei und Anstrichzwecke."* — 10. Dr. Greitemann, Cleve: *„Über Beobachtungen bei Schmelzpunktsbestimmungen."*

IX. FACHGRUPPE FÜR CHEMIE DER KÖRPERFARBEN UND ANSTRICHSTOFFE.

1. Dr. J. D'Ans, Berlin: *„Oxydation und Verwitterung von Leinölanstrichen II."* — 2. Dr. F. Schmid, Oranienburg b. Berlin: *„Physikalische Messungen an Pigmenten."* — 3. Dr. H. Wolff, Berlin-Waidmannslust: (Thema vorbehalten). — 4. Ing. F. Munk, Aussig: *„Prüfung von Mineralfarben mit besonderer Berücksichtigung von Titanweiß."* — 5. Dr. H. Wagner, Stuttgart: *„Fassadenfarben."* — 6. Dr. B. Scheifele, Heidelberg: (Thema vorbehalten).

X. FACHGRUPPE FÜR CHEMIE DER FARBEN- UND TEXTILINDUSTRIE.

1. Geschäftsbericht. Prof. Dr. Lehne, München: *„Bericht über die Arbeiten der Echtheitskommission im letzten Jahre."* — 2. Prof. Dr. H. Bucherer, München: *„Über die Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser."* — 3. Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Berlin-Charlottenburg: *„Über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Lignin und Cellulose."* — 4. Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Berlin-Charlottenburg: *„Salpetersäure- und Holzaufschluß."* — 5. Dr. Münz, Mainkur: *„Anwendung von Dispergiermitteln bei durch hartes Wasser entstehenden Ausscheidungen."* — 6. Dr. Schütte, Ludwigshafen: *„Systematik der Netzmittel."* — 7. Dr. Stötter, Leverkusen: *„Fortschritte auf dem Gebiete des Mottenschutzes durch Eulan neu."* — 8. Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig: *„Über die Alterung der Alkalicellulose."* — 9. Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden: *„Untersuchungen über Viscose."* — 10. Dr. J. Müller, Ludwigshafen: *„Die Bestimmung des theoretischen Hydrosulfitverbrauchs (Reduktionswertes) von Küpenfarbstoffen, Anthrachinonen und einfachen Anthrachinonderivaten."* — 11. Dr. W. Weltzien, Krefeld: *„Bedingungen für die gleichmäßige Ausfärbung von Kunstseiden."*

XII. FACHGRUPPE FÜR UNTERRICHTSFRAGEN UND WIRTSCHAFTSCHEMIE.

1. Dir. Dr. J. Reydon, Düsseldorf: *„Zur Ausbildung der Chemiker an den Hochschulen."* — 2. Prof. Dir. Dr. W. Schrauth, Berlin-Wilmersdorf: *„Zur Ausbildung der Chemiker an den Hochschulen."* — 3. Prof. Dr.-Ing. E. Terres, Braunschweig: *„Zur Ausbildung der Chemiker an den Hochschulen."* — 4. Prof. Dr. L. Doermer, Hamburg: *„Volkswirtschaftliche Fragen im chemischen Unterricht der höheren Schulen."* — 5. Prof. Dr. H. Großmann, Berlin-Charlottenburg: *„Probleme der wirtschaftschemischen Forschung."* — 6. Dr.-Ing. A. Sulfrian, Aachen: *„Wirtschaftschemische Apparatekunde."* — 7. Dr.-Ing. A. Sulfrian, Aachen: in der gemeinsamen Sitzung mit der Fachgruppe für analytische Chemie über: *„Die Organisation der Laboratoriumsarbeit."*

XIII. FACHGRUPPE FÜR GEWERBLICHEN RECHTSSCHUTZ.

1. Pat.-Anwalt Dr. F. Heinemann, Berlin: *„Warenzeichen und Geschäftsbetrieb."* — 2. Dr. G. Danziger, Berlin: *„Verfahren und Vorrichtung."*

XIV. FACHGRUPPE FÜR WASSERCHEMIE.

1. Dr. W. Wagenknecht, Breslau: *„Die Arbeiten zur Behebung der Breslauer Wasserkalamität (Mangan-Einbruch) vom Jahre 1906 bis zur Jetztzeit."* — 2. Dr. F. Egger, Breslau: *„Arbeitserfahrungen bei dem Nachweis des Zusammenhanges von Wasservorkommen mittels Fluoresceinfärbung."* — 3. Dr. Engler, Stuttgart: *„Erfahrungen beim Betrieb einer Versuchsanlage des Städt. Wasserwerkes Stuttgart zur Aufbereitung von huminhaltigem Oberflächenwasser."* — 4. Prof. Dr. H. Bruns, Gelsenkirchen: *„Was berechtigt uns beim Ausbruch einer Typhusepidemie einen ursprünglichen Zusammenhang zwischen Leitungswasser und Epidemie anzunehmen?"* — 5. Dr. H. Pick, Aussig: *„Entchlorung von Trinkwasser mittels aktiver Kohle."* — 6. Stadtamtsrat W. Olszewski, Dresden: *„Die Desinfektion von Wasser mit Silbersalzen sowie Katadynsilber"* (Krauseverfahren). — 7. Dr. W. Steffens, Bautzen: *„Das Wasser in der Kristalleisfabrikation."* — 8. Dr E. Naumann, Berlin-Dahlem: *„Trübungsmessung, Nephelometrie mit Interferometrie im Dienste der Wasseruntersuchung."* — 9. Prof. Dr. Czensny, Berlin-Friedrichshagen: *„Über ein neues Keilkolorimeter zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration."* — 10. Stadtchemiker Austen, Breslau: *„Die Bestimmung von Permanganatverbrauch und Chlorzahl in stark eisenhaltigen Wässern."* — 11. Dr. A. Splittgerber, Wolfen: *„Über die Bedeutung der Beseitigung gelöster organischer Stoffe aus Kesselspeisewasser."* — 12. Baudirektor Mieder, Leipzig, und Dr. W. Hilland, Bitterfeld: *„Bautechnisches* (Mieder) *und Chemisches* (Hilland) *über neuzeitige Abwässerkläranlagen amerikanischer Großstädte."* — 13. Prof. Dr.-Ing. Heilmann, Halle: *„Der Bau eines Nachfaulraumes und die Möglichkeiten der Beförderung der Schlammfaulung."* — 14. Prof. Dr. Czensny, Berlin-Friedrichshagen: *„Nachweis von Verunreinigungen der Fischgewässer durch teer- und phenolhaltige Abwässer."* — 15. Dr. K. Viehl, Leipzig: *„Erfahrungen über die Abwasserchlorung."* — 16. Dr. v. Luck, Magdeburg: *„Beiträge zur Untersuchung der Zuckerfabrikabwässer."* — 17. Dipl.-Ing. H. Meyer, Magdeburg: *„Der biochemische Sauerstoffbedarf als Hilfsmittel zur Feststellung des Reinheitsgrades von Zuckerfabrikabwässern."* — 18. Dr. H. Pick, Aussig: *„Chlorung von Zuckerfabrikabwässern."*

XV. FACHGRUPPE FÜR LANDWIRTSCHAFTSCHEMIE.

1. Dr. K. Maiwald, Breslau: *„Das Zusammenwirken der Elemente Kalium und Natrium beim Pflanzenwachstum."* — 2. Dr. Alten, Berlin: *„Chemische Betrachtungen zur Bodenbearbeitung und Düngung."* — 3. Dr. W. Wöhlbier, Rostock: *„Über Gesetzmäßigkeiten bei der Eiweißverdauung."* — 4. Priv.-Doz. Dr. Ruschmann, Berlin: *„Chemische und biologische Ziele neuzeitlicher Stalldüngerbehandlung."* — 5. Prof. Dr. H. Kappen, Bonn-Poppelsdorf: *„Über die Bestimmung des Sättigungszustandes der Böden nach neueren Methoden."* — 6. J. Goerbing, Rellingen: *„Die Messung der Bodenreaktion, reaktionsändernde Einflüsse und die biologische Auswertung für den Ackerbau."* — 7. Dr. Wilhelmj, Berlin: *„Neuere Untersuchungen über Thomasmehl u. a. phosphathaltige Düngemittel."* — 8. Dr. R. Grießbach, Wolfen: *„Verteilung und Kreislauf des Jods in ihrer Bedeutung für den Ackerboden."* — 9. Reg.-Rat a. D. Dr. Stroebele, Ludwigshafen: *„Das Jod bei der Pflanzenernährung."* — 10. Dr. Behrens, Königsberg i. Pr.: *„Die Kalkreserven unserer Böden."* — 11. Priv.-Doz. Dr. Trénel, Berlin: *„Elektro-Dialyse in Hinsicht auf das Bodenaciditätsproblem."* — 12. Prof. Dr. H. Franck, Berlin: *„Die Kalk- und Stickstoffwirkung des Kalkstickstoffes."* — 13. Dr. Doerell, Prag: *„Erfahrungen, praktische Betrachtungen und Resultate auf Grund der Phosphorsäureuntersuchungen der Böden."*

XVI. FACHGRUPPE FÜR GERICHTLICHE, SOZIALE UND LEBENSMITTELCHEMIE.

1. Dir. Dr. O. Mezger, Stuttgart: *„Über die Entwicklung der schießtechnischen Untersuchungen, sowie des Schartenspurennachweises bei Baumfrevel usw."* — 2. Dir. Dr. O. Mezger, Stuttgart: *„Über die chemischtechnischen Untersuchungen von Schriftstücken, Tinten und Bleistiftschriften."* — 3. Prof. Dr. Popp, Frankfurt a. M.: a) *„Nachweis der Zeitfolge von Tinten- und Stiftschriften an Kreuzungen"*; b) *„Bestimmung des Alters von Tintenschriften."* — 4. Dr. H. Fincke, Köln-Bayenthal: *„Gewichtsanalytische Fettbestimmung im Betriebslaboratorium."* — 5. Dr. Alpers, Berlin-Tempelhof: *„Die Haltbarkeit von Kakaoerzeugnissen."* — 6. Dr. H. Lengerich, Altona: *„Durch Fermente, Bakterien und chemisch-physikalische Einflüsse bedingte Veränderungen an Fischwaren."* — 7. Dr. Th. Sabalitschka, Berlin-Steglitz: *„Konservierungsvermögen, chemischer Nachweis und Pharmakologie der p-Oxybenzoesäureester."*

DECHEMA,

Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E.V.

HAUPTVERSAMMLUNG BRESLAU UND OBERSCHLESIEN VOM 21. BIS 26. MAI 1929.

1. Dr. W. Groothoff, Bonn a. Rh.: *„Moderne Herstellungsverfahren für feuerfeste Baustoffe."* — 2. Dr.-Ing. Fr. Kranz, Dessau: *„Betriebsüberwachung durch Heizwertkontrolle."* — 3. Dr. G. Zimmermann, Mannheim-Rheinau: *„Der säurefeste Baustoff Prodorit."* — 4. Prof. Dr.-Ing. C. Heinel, Breslau: *„Die Begegnung des Chemikers und des Maschineningenieurs an Hand von Beispielen."* — 5. Dir. O. Neuß, Berlin-Charlottenburg: *„Atemschutz in chemischen Betrieben."* — 6. Dipl.-Ing. G. Quincke, Magdeburg: *„Großbrechanlagen in der chemischen Industrie."* — 7. Hofrat Dr. B. Wagner, Sondershausen: *„Die neuesten Fortschritte in der Verdrängung zeitraubender wissenschaftlicher Arbeitsmethoden durch ein schnell und exakt arbeitendes mechanisches (optisches) Verfahren."* — 8. Dir. A. Traub, Berlin: *„Bisherige Arbeiten seit der Gründung auf dem Gebiet der Normung des chemischen Großapparatewesens."*

VERBAND SELBSTÄNDIGER ÖFFENTLICHER CHEMIKER DEUTSCHLANDS

GESCHÄFTLICHE SITZUNG

Freitag, den 24. Mai, 17 Uhr.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 17 | **27. APRIL 1929 * SEITE 421—436** | **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

DECHEMA,
Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E.V.

HAUPTVERSAMMLUNG BRESLAU UND OBERSCHLESIEN VOM 21. BIS 26. MAI 1929.

1. Dr. W. Groothoff, Bonn a. Rh.: „*Moderne Herstellungsverfahren für feuerfeste Baustoffe.*" — 2. Dr.-Ing. Fr. Kranz, Dessau: „*Betriebsüberwachung durch Heizwertkontrolle.*" — 3. Dr. G. Zimmermann, Mannheim-Rheinau: „*Der säurefeste Baustoff Prodorit.*" — 4. Prof. Dr.-Ing. C. Heinel, Breslau: „*Die Begegnung des Chemikers und des Maschineningenieurs an Hand von Beispielen.*" — 5. Dir. O. Neuß, Berlin-Charlottenburg: „*Atemschutz in chemischen Betrieben.*" — 6. Dipl.-Ing. G. Quincke, Magdeburg: „*Großbrechanlagen in der chemischen Industrie.*" — 7. Hofrat Dr. B. Wagner, Sondershausen: „*Die neuesten Fortschritte in der Verdrängung zeitraubender wissenschaftlicher Arbeitsmethoden durch ein schnell und exakt arbeitendes mechanisches (optisches) Verfahren.*" — 8. Dir. A. Traub, Berlin: „*Bisherige Arbeiten seit der Gründung auf dem Gebiet der Normung des chemischen Großapparatewesens.*"

VERBAND SELBSTÄNDIGER ÖFFENTLICHER CHEMIKER DEUTSCHLANDS

GESCHÄFTLICHE SITZUNG

Freitag, den 24. Mai, 17 Uhr.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—,	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ 38.—,	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ 28.—,	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ 36.—,	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ 66.—,	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ 84.—,	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 17 — **27. APRIL 1929 * SEITE 421—436** — **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 421—436 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 27. April 1929, Nr. 17

Die Chemie der Gallensäuren*).

Von Heinrich Wieland, München.

(Eingeg. 28. März 1929.)

Mit den Inhaltsstoffen der Galle hat sich die wissenschaftliche Chemie schon frühzeitig beschäftigt. L. Gmelin, Thénard und auch Berzelius haben bereits über die in der Galle enthaltenen Säuren gearbeitet, und aus dem Liebigschen Laboratorium in Gießen sind mehrere Abhandlungen über den gleichen Gegenstand hervorgegangen. Aber erst im Jahre 1848 gelang es A. Strecker, die zwei verbreitetsten Säuren aus Rindergalle zu isolieren, die Taurocholsäure und die Glycocholsäure, zwei Paarlinge der Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$, die mit Taurin bzw. Glycocoll an der Carboxylgruppe amidartig kondensiert sind.

1886 fand Mylius als weiteren Bestandteil der hydrolysierten Galle die Desoxycholsäure $C_{24}H_{40}O_4$; in ihrer mit Taurin und Glycocoll gepaarten natürlichen Form wurde diese zweite Säure im Laboratorium von Hammarsten aus nicht verseifter Galle isoliert. Diesem hervorragenden schwedischen Forscher verdankt man auch den biologisch wichtigen Nachweis, daß in den untersuchten Gallen zahlreicher Wirbeltiere vorherrschend die Cholsäure vorkommt, deren allgemeine physiologische Bedeutung dadurch gekennzeichnet ist.

Eine dritte sauerstoffärmere Monocarbonsäure $C_{24}H_{40}O_3$, die Lithocholsäure, wurde 1911 von Hans Fischer in Rindergallensteinen aufgefunden und danach auch als integrierender Bestandteil der Rinder- und der Menschengalle festgestellt.

Ein Jahr vor Mylius, 1885, hatte Latschinoff eine nach ihrer Zusammensetzung der Desoxycholsäure sehr nahestehende Säure isoliert, die er Choleinsäure nannte. Spätere Bearbeiter haben sie für eine mit Desoxycholsäure isomere Säure gehalten, bis im Jahre 1916 gezeigt werden konnte, daß in ihr ein merkwürdiges Additionsprodukt von Desoxycholsäure mit höheren Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure und Oleinsäure) vorliegt. Diese Choleinsäure enthält auf 8 Moleküle Desoxycholsäure 1 Mol Fettsäure gebunden, und zwar so fest, daß weder bei der Salzbildung noch in der Lösung eine Dissoziation in die Bestandteile erfolgt.

Diese Beobachtung bildete den Anlaß, das Additionsvermögen der Desoxycholsäure auch anderen Substanzen gegenüber zu untersuchen, und wenn hier die Verhältnisse in der Reihe der Fettsäuren kurz beleuchtet werden, so ergab sich, daß diese bis herab zur Essigsäure zu solchen Nebenvalenzverbindungen zusammentreten können. Die Ameisensäure vermag keine „Choleinsäure" zu bilden, ein Beweis dafür, daß die chemischen Kräfte, die den Zusammenhalt vermitteln, nicht in den CO_2H-Gruppen, sondern im gesättigten Teil des Fettsäuremoleküls zu suchen sind. H. Rheinboldt hat in neuerer Zeit wahrscheinlich gemacht, daß die Choleinsäuren der vorliegenden Reihe als komplexe Einlagerungsverbindungen von Desoxycholsäure in das Bindungsfeld des Fettsäuremoleküls aufzufassen sind. Das mit der Kohlenstoffatomzahl abnehmende Bindungsvermögen der Fettsäure deutet an, daß von der Einheit je einer Gruppe — $CH_2 . CH_2$ — oder — $CH_2 . CH_3$ je ein Mol Desoxycholsäure festgehalten wird.

Dieses Einlagerungsvermögen der Desoxycholsäure beschränkt sich nicht auf die Fettsäuren. Es äußert sich allen möglichen Stoffen gegenüber. Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Äther, Phenole treten mit Desoxycholsäure zu gut charakterisierten Verbindungen zusammen, an denen in der Regel nur 2 Mol Desoxycholsäure beteiligt sind. Diese Allgemeinheit der Anlagerungsfähigkeit von Desoxycholsäure hat dazu geführt, den Begriff „Choleinsäure" als Kollektivbezeichnung zu gebrauchen.

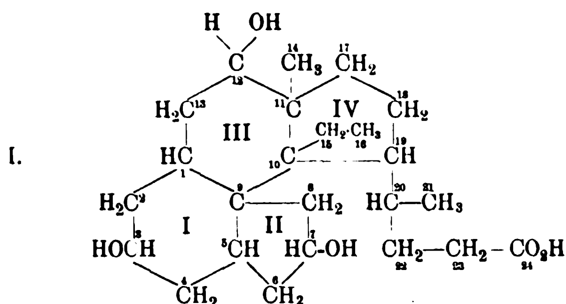
Die Choleinsäuren mit neutraler, in Wasser unlöslicher Komponente werden von Alkalien aufgenommen, ohne daß es zu einer Zerlegung kommt. Umgekehrt vermögen die Alkalisalze der Desoxycholsäure — und auch die der Cholsäure, sowie die der gepaarten Cholsäure — neutrale Stoffe, die in Wasser unlöslich sind, in mehr oder weniger hohem Maß aufzunehmen. Dies gilt z. B. für Fette, Cholesterin, Naphthalin, Campher, Alkaloide wie Strychnin, Chinin usw. Es wurde aus dieser Beobachtung eine Folgerung gezogen, die für die physiologische Funktion der Galle von Bedeutung ist. Man kann annehmen, daß Stoffen, die an sich in Wasser unlöslich sind, durch den Übergang in lösliche Choleinate die Diffusion durch die Zellen der Darmwand ermöglicht wird. Dies würde im Gang des normalen Stoffwechsels vor allem für die Fette und für das Cholesterin gelten, aber auch in anderen Fällen ist dieses „Choleinsäureprinzip" von medizinischer Seite bestätigt worden. Seine therapeutische Anwendung hat zur technischen Darstellung der Camphercholeinsäure, des „Cadechols", geführt, die ich hier deshalb besonders hervorhebe, weil ohne diesen praktischen Wert der erörterten Entdeckung die Versuche zur Konstitutionsermittlung der Gallensäuren in den ersten Anfängen steckengeblieben wären. Denn die dafür erforderlichen Mengen an Ausgangsmaterial hätten sich mit den technischen Hilfsmitteln eines wissenschaftlichen Laboratoriums unmöglich bestreiten lassen.

Wenn ich jetzt dazu übergehe, über die Frage des chemischen Aufbaus der Gallensäuren zu berichten, so möchte ich vorausschicken, daß sich eine exakte Beweisführung der einzelnen Stadien des Abbaus, der in erster Linie als Mittel der Konstitutionsermittlung diente, mit Rücksicht auf die verfügbare Zeit verbietet. Ich werde versuchen, in großen Zügen die chemischen Wege zu zeichnen, deren Begehung uns einen gewissen Einblick in die Bindungsverhältnisse des großen und in manchem Sinne eintönigen Moleküls verschafft hat. Das Problem erscheint in experimenteller Hinsicht wenig reizvoll. Kein Stickstoff, der der Bearbeitung der Alkaloide Anregung und Mannigfaltigkeit verleiht. Nur Kohlenstoff, Wasserstoff und wenig Sauerstoff, alles in der traditionellen Bindung, die keine überraschenden Bilder erwarten läßt. Als ein langer, unsäglich ermüdender Marsch durch eine dürre Strukturwüste stellt sich die Aufgabe dar. Demjenigen freilich, der sich auf diese scheinbar so wenig anziehende Wanderung begeben hat,

*) Nobel-Vortrag, gehalten in Stockholm, 13. Dezember 1928.

enthüllen sich auf jeder Strecke Wegs, die er zurücklegt, freundliche Landschaften, die zahlreichen Stoffe, die ihn dem Endziel näher bringen, sammelt er als ihm lieb gewordene Begleiter um sich, obwohl sie, im schlichten Gewand der Farblosigkeit einherziehend, weder in ihrem Äußeren noch in ihren Eigenschaften irgendwie hervortreten. Aber die treibende Kraft, von der die Ausdauer gestählt wird, liegt doch im Problem. Wenn wir die biologischen Zusammenhänge auf dem großen Gebiet chemisch verwandter Naturstoffe übersehen wollen, zu dem außer den Gallensäuren die Sterine, mit großer Wahrscheinlichkeit auch die pflanzlichen Herzgifte aus der Gruppe der Saponine, die Giftstoffe aus dem Hautsekret der Kröte und voraussichtlich auch noch andere wichtige Substanzen, wie einige Vitamine, gehören, dann müssen wir vor allem anderen Klarheit über die Grundlagen ihrer chemischen Struktur gewonnen haben.

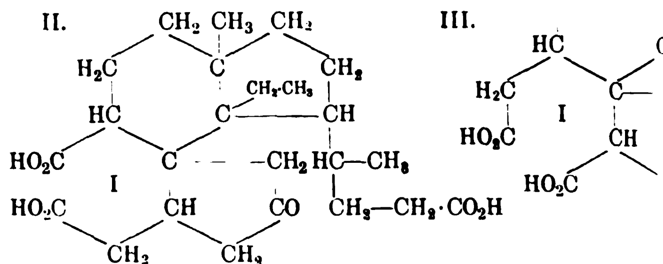
Meine Absicht, in Kürze darüber zu berichten, wie weit bis jetzt die chemische Natur des Gallensäuremoleküls erschlossen ist, kann ich am besten verwirklichen, wenn ich die Methode der Aufklärung von der Formel aus ableite, die sich uns bis jetzt als die wahrscheinlichste darstellt. Sie sehen in Formel I ein gesättigtes, aus vier kondensierten Kohlenstoffringen aufgebautes Gefüge, das mit drei Verzweigungen versehen ist.



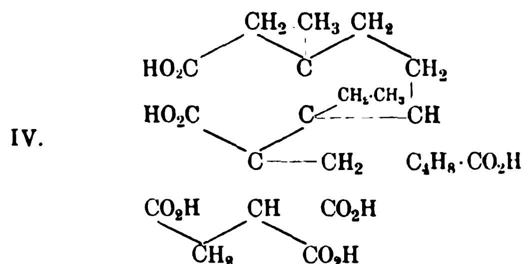
An einer Seitenkette befindet sich die Carboxylgruppe, die den sauren Charakter der Gruppe bedingt. Die drei übrigen Sauerstoffatome der Cholsäure befinden sich als alkoholische Hydroxylgruppen im Molekül verteilt, in der Cholsäure stehen sie an den C-Atomen 3, 7, 12. Der Desoxycholsäure $C_{24}H_{40}O_4$ fehlt die OH-Gruppe an C_{12}, und die eine OH-Gruppe der Lithocholsäure ist an C_3 gebunden. Eine mit der Desoxycholsäure isomere Gallensäure $C_{24}H_{40}O_4$ haben Windaus und ich gleichzeitig aus der Galle verschiedener Lebewesen isoliert, nämlich aus der der Gans und aus der des Menschen wie auch des Rindes. Diese Gallensäure wird als Cheno-desoxycholsäure und als Anthropo-desoxycholsäure bezeichnet. Obwohl die beiden Entdecker sich im übrigen ausgezeichnet vertragen, ist in dem Punkt einer einheitlichen Nomenklatur bisher keine Einigung erreicht. In dieser Säure befinden sich die beiden alkoholischen Hydroxylgruppen an C_7 und C_{12}. Wie man sieht, stehen also die vier wichtigsten Gallensäuren in sehr naher Beziehung zueinander, nicht nur hinsichtlich des Grundgerüstes, sondern auch hinsichtlich der Verteilung ihrer OH-Gruppen.

Hammarsten hat zuerst bewiesen, daß die drei OH-Gruppen der Cholsäure sekundär-alkoholischer Natur sind, indem es ihm schon im Jahre 1881 gelang, die Cholsäure durch Oxydation mit Chromtrioxyd in die um sechs H-Atome ärmere Dehydro-cholsäure überzuführen. Alle anderen Gallensäuren verhalten sich analog.

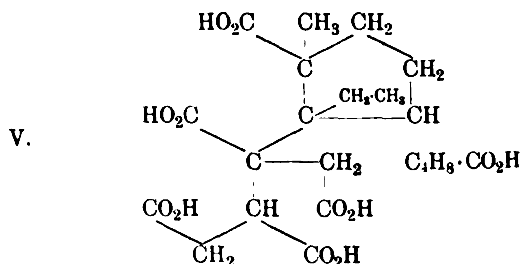
Der erste Einbruch in das Molekül hat sich von der Desoxycholsäure aus vollzogen, die mit Salpetersäure über die Stufe der Diketosäure am ersten Ring aufgesprengt wird. Dabei entstehen die beiden isomeren Desoxy-biliansäuren (Formel II und III). Der Er-



kenntnis der Ringgröße wurde stets das Blancsche Prinzip zugrunde gelegt, nach dem Dicarbonsäuren mit 1,5-Stellung der beiden CO_2H-Gruppen bei der thermischen Zersetzung in cyclische Anhydride, solche mit 1,6- oder 1,7-Stellung dagegen unter Verlust von CO_2 und H_2O in cyclische Ketone übergehen. Das cyclische Keton, das so aus Desoxy-biliansäure gewonnen wurde, konnte über verschiedene Zwischenprodukte zu einer Hexacarbonsäure, $C_{23}H_{34}O_{12}$, aufgesprengt werden, in der nur mehr ein Ring erhalten blieb, und die daher als Solanellsäure bezeichnet wurde (Formel IV). Durch thermische



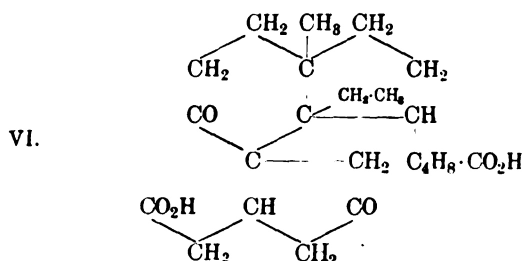
Zersetzung dieser Solanellsäure wurde aus dem aufgespaltenen dritten Ring ein neuer Pentanon-Ring erzeugt, dessen weitere Aufspaltung zur sogenannten Biloidansäure (V) $C_{22}H_{32}O_{12}$ führte.



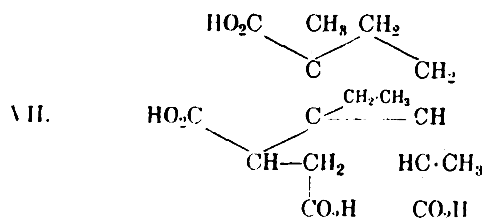
In der Biloidansäure führten die Wege des Abbaus von der Desoxycholsäure und von der Cholsäure her zusammen. Die Biliansäure, das der besprochenen Desoxybiliansäure entsprechende Oxydationsprodukt der Cholsäure, kann über verschiedene Zwischenprodukte, wie Ciliansäure, Ciloidansäure, an deren Aufklärung M. Schenck und W. Borsche mitbeteiligt waren, ebenfalls zur Biloidansäure abgebaut werden. Alle Bemühungen aber, von der Biloidansäure aus in den letzten Ring des Moleküls einzudringen, blieben ohne Erfolg.

Wie man sieht, sind bei den bisher geschilderten Versuchen nur zwei Kohlenstoffatome in durchsichtiger Weise aus dem großen Molekül entfernt worden. Der bisher befolgte Grundsatz, Schritt für Schritt vorzugehen, mußte aufgegeben werden, wollte man in absehbarer Zeit dem Ziel näher kommen. Dazu berechtigte die Tatsache, daß die Struktur des Moleküls diesseits des unbekannten vierten Rings in allen Einzelheiten bekannt war.

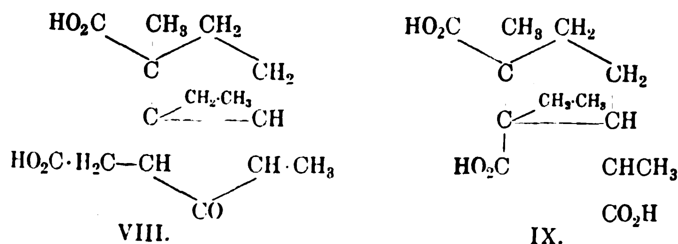
Bei der Oxydation der Brenzdesoxy-biliansäure mit Permanganat hatte man als Zwischenprodukt eine Diketo-dicarbonsäure, $C_{23}H_{34}O_6$, (VI) isoliert, die durch Einwirkung



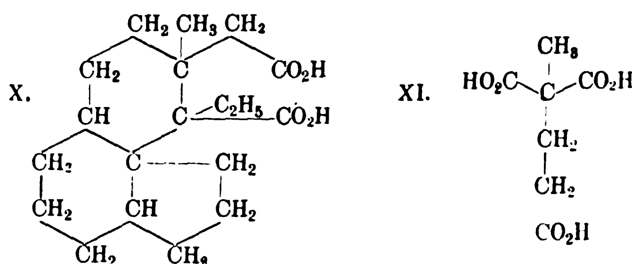
von Salpeter-Schwefelsäure in glatter Reaktion in eine Tetracarbonsäure $C_{16}H_{24}O_8$ übergeführt werden konnte. Dabei werden sieben Kohlenstoffatome abgesprengt, davon aus Gründen, zu denen der erschlossene Teil des Moleküls führt, zwei aus der Seitenkette, die um zwei C-Atome verkürzt wird. Die Formel VII für diese Tetracarbonsäure wird dadurch bewiesen, daß sie bei der



thermischen Zersetzung, leider mit sehr geringer Ausbeute, in eine Keto-dicarbonsäure $C_{15}H_{22}O_5$ (VIII) übergeht, die sich durch weitere Oxydation in eine Tricarbonsäure $C_{13}H_{20}O_6$ (IX) umwandeln läßt.



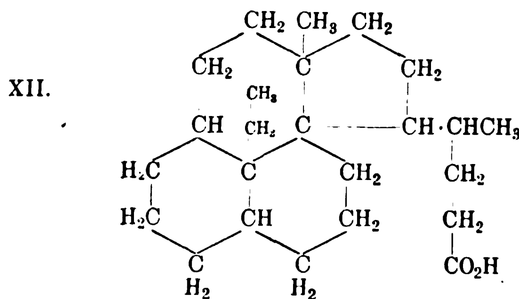
Da 1 kg Desoxycholsäure in wochenlangen Operationen nur 5 g dieser Säure liefert, wurde die Taktik der Konstitutionsermittlung auf einen anderen Punkt des Moleküls verlegt, auf die Seitenkette, über die man durch die Arbeiten von Windaus am Cholesterin bereits einige Kenntnisse hatte. Man konnte als wahrscheinlich annehmen, daß in γ-Stellung zur CO_2H-Gruppe ein methyliertes C-Atom stand. Die Erschließung dieser Seite des Moleküls mußte sich ebenfalls der Methodik des oxydativen Abbaus bedienen. Man ging aus vom Ester der Cholansäure, $C_{24}H_{40}O_2$, der Stammsäure der ganzen Gruppe, verwandelte diesen mit Hilfe der Grignardschen Reaktion in das diphenylierte Carbinol, das dann der Oxydation mit Chromsäure unterworfen wurde. Auf diese Weise wurde ein C-Atom nach dem andern abgetrennt. Mit dem dritten zugleich spaltete sich auch das vierte ab, ein Beweis dafür, daß es durch eine CH_3-Gruppe substituiert war. Von der Säure $C_{20}H_{32}O_2$ aus erfuhr die Eintönigkeit dieses Verfahrens eine erwünschte Abwechslung. Bei der Oxydation des entsprechenden tertiären Carbinols stieß man auf eine Dicarbonsäure $C_{19}H_{30}O_4$, die Ätiobiliansäure (X). Damit war die Öffnung des vierten Ringes erreicht, über dessen Gliederzahl die thermische Zersetzung nach Blanc Aufschluß gab, die zu einem Anhydrid, nicht zu einem cyclischen Keton führte. Der vierte Ring wurde damit als Fünfring erkannt, und aus der Entstehung der Ätiobiliansäure konnte man folgern, daß neben dem C-Atom, das die Seitenkette trägt, sich eine Methylengruppe be-



findet. Die Beziehungen der Seitenkette zu Ring II (Lactonbildung mit der OH-Gruppe an C_7, Kondensation mit der CO-Gruppe der Dehydrosäuren) weisen der Seitenkette ihren Platz an der in den Formeln bezeichneten Stelle, an C_{19}, an.

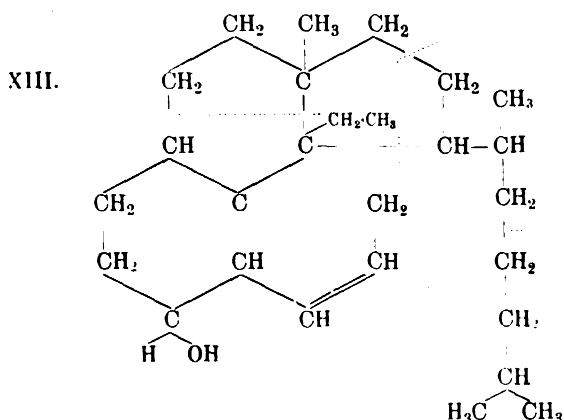
Wenn wir annehmen, daß an den beiden C-Atomen 10 und 11 von Ring IV der dritte Ring angeschlossen ist, so bleiben nur noch drei C-Atome vom Zugriff der Strukturerforschung unberührt. Über eines von ihnen können wir eine positive Aussage machen. Bei der Oxydation der vorhin erwähnten Diketo-dicarbonsäure $C_{23}H_{34}O_6$ ließ sich neben der Tetracarbonsäure $C_{16}H_{24}O_8$ in geringer Menge eine Malonsäure isolieren, die der α-Methylglutarsäure nahesteht. Sie hat die Formel XI. Die hier nachgewiesene Methylgruppe kann nicht identisch sein mit derjenigen, der wir in der Seitenkette begegnet sind; sie muß an C_{11} haften, weil nur so das Auftreten einer Malonsäure verständlich wird. Aber wir können nicht entscheiden, ob die drei übrigen C-Atome dieser Tricarbonsäure $C_7H_{12}O_6$ aus Ring III oder Ring IV stammen. Darum ist die den gegenwärtigen Stand unserer Erkenntnis darstellende Gallensäureformel noch hypothetisch insoweit, als der Standort der beiden letzten Kohlenstoffatome noch nicht mit aller Schärfe ermittelt ist. Wir besitzen bisher nur Anhaltspunkte dafür, daß die vorgenommene Eingruppierung als Äthylgruppe an C_{19} gegenüber ihrer Verlegung an C_{17} oder einer Aufteilung in zwei Methylgruppen an den bezeichneten Stellen den Vorzug verdient.

Unsere allerletzten Ergebnisse haben auch die früher besonders berücksichtigte Gruppierung der Ringe, wie sie für Cholansäure in Formel XII zum Ausdruck kommt, erneut in ernste Diskussion gestellt.



Damit ist der Stand unserer Kenntnisse über die chemische Beschaffenheit des Gallensäuremoleküls in großen Zügen gekennzeichnet. Trotz der erfolglosen Versuche der Physiologen, die Überführung von Cholesterin in Cholsäure im tierischen Organismus experimentell sicherzustellen, müssen wir doch annehmen, daß die in der Nahrung gelieferten pflanzlichen Sterine nach dem Schema der von Windaus am Pseudocholestan bewirkten Abbaureaktion von der Zelle umgeformt werden. Versuchen wir, uns ein Bild davon zu machen, in

welcher Weise die Pflanzenzelle die Sterine aufbaut, so zeigt ein Blick auf die Formel des Cholesterins (XIII),



daß sein Molekül aus drei Isoprengruppen und einem Rest von zwölf geradlinig verbundenen Kohlenstoffatomen zusammengesetzt ist. Da die Pflanze mit Leichtigkeit Kohlenhydrate in Fette überzuführen vermag, darf man vielleicht annehmen, daß eine Zwischenstufe dieser Umformung zur Kondensation mit dem terpenartigen Bestandteil herangezogen wird. Die Bildung der Ringe wird entweder durch intramolekulare Dehydrierungen oder Wasserabspaltungen bewerkstelligt.

Beziehungen zu den natürlichen Aminosäuren liegen in der Existenz der mit Glykokoll und Taurin gepaarten Gallensäuren vor. Sie finden sich noch ausgeprägter in dem mit den Gallensäuren zweifellos nahe verwandten Giftstoff der einheimischen Kröte. In ihm, dem sogenannten B u f o t o x i n, finden wir ein Molekül Korksäure mit einer OH-Gruppe des Grundgerüstes $C_{24}H_{34}O_5$ verestert; das andere Carboxyl der Korksäure ist mit A r g i n i n amidartig verbunden. Ein zweites Hydroxyl trägt die Acetylgruppe. Wird die Kette des Suberylarginins hydrolytisch abgespalten, so bleibt das starke Herzgift Bufotalin zurück, der Essigsäureester eines Trioxylactons $C_{24}H_{34}O_5$. Man kann vermuten, daß hier die typische Carboxylgruppe des Gallensäuremoleküls sich gegen die tertiäre γ-Stellung lactonisiert hat. Der scharfe Beweis der strukturellen Zusammengehörigkeit von Gallensäuren und Krötengift ist noch nicht erbracht. Hier sind die Schwierigkeiten der Materialbeschaffung besonders große.

Wenn die letzten Rätsel des hier behandelten Konstitutionsproblems gelöst sind, wird man nach der anerkannten Gepflogenheit den synthetischen Aufbau der erschlossenen Verbindungen erwarten. In der Cholansäure befinden sich nun sieben, in der Cholsäure zehn asymmetrische Kohlenstoffatome, die eigenartige Verkettung der zahlreichen Ringe entbehrt noch der ausgearbeiteten Methodik für ihre experimentelle Zusammenfügung. Wenn ich auch die Verpflichtung des organischen Analytikers zur Synthese, wie sie so ausgezeichnet bei der Erforschung der farbigen Komponente des Blutfarbstoffs erfüllt wird, anerkenne, so muß ich sie doch auf dem vorliegenden Gebiet mit Entschiedenheit ablehnen. Der Verpflichtung jedoch, den eingeschlagenen Weg vollends bis ans Ende zurückzulegen, bin ich mir voll bewußt. [A. 50.]

Zur Abwasserbeseitigung in der Textilindustrie.

Von Dr.-Ing. C. H. Mölleking, Delmenhorst.

(Eingeg. 22. März 1929.)

Unter den verschiedenen Abwässern häuslichen oder gewerblichen Ursprungs nimmt das Abwasser einiger Zweige der Textilindustrie eine besondere Stellung ein. Das Abwasser der Tuchfabriken, Appretieranstalten und der Wollwäschereien, in sich wieder mehr oder weniger verschieden, ist aber allgemein durch einen hohen Gehalt an Seifen und Fetten gekennzeichnet. In vielen Fällen ist es möglich — wenn auch im volkswirtschaftlichen Sinne nicht erwünscht — das Abwasser der zuerst genannten Betriebszweige ohne besondere Reinigung in den Vorfluter bzw. in angeschlossene Abwasserkanäle der Kommunen abzulassen. In diesem Falle wird das im Abwasser enthaltene Fett und verseifte Fett in langsamer oder künstlich beschleunigter Weise durch Oxydation und biologischen Angriff vernichtet. Bei der ausgedehnten deutschen Textilindustrie gehen so große Mengen — zumeist importierter — Fette und damit beträchtliche Werte der Volkswirtschaft verloren. Diese Tatsachen sind an sich bekannt, und es fehlt auch nicht an Bestrebungen, die eine Wiedergewinnung der Fette bezwecken. Auch sind Verfahren hierfür vorhanden, doch ist ihre Anwendung in der Praxis sehr gering. Es ist das in den niedrigen Preisen begründet, die für die gewonnenen Abfallfette erzielt werden und meist nicht in Einklang mit den Gestehungskosten zu bringen sind.

Soweit die Appreturanstalten und Tuchwebereien aus wirtschaftlichen Gründen oder unter behördlichem Zwang doch eine Reinigung und Entfettung ihrer Abwässer, Gerberlaugen usw. vornehmen, so geschieht das nach Verfahren[1]), die sich unter die im folgenden besprochenen Arbeitsweisen einordnen lassen, die in den Wollwäschereien angewandt werden. Das jedoch von den Appreturanstalten und Webereien gewonnene Abfallfett gelangt unter der Bezeichnung Walkfett auf den Markt. Je nach Gewinnung und Herkunft besteht es aus wechselnden Mengen Natron- und Kaliseifen oder deren freien Fettsäuren und einem Teil meist leicht verseifbarer Fette; dazu kommen geringe Mengen organischer Lösemittel, wie sie die Waschhilfsmittel der textilen Hilfsproduktenindustrie enthalten. Infolge ihrer stark wechselnden Zusammensetzung und der daraus folgenden verschiedenen Verwertungsmöglichkeiten ist ein einheitlicher Markt nicht vorhanden. Die Vorbereitung der rohen Schafwolle zu einem verspinnbaren Material — von bestimmten Qualitäten als Kammzug bezeichnet — hat sich in einigen wenigen sehr leistungsfähigen Instituten, den Wollwäschereien und Kämmereien, konzentriert. Vor dem eigentlichen Waschen wird die Wolle durch einen Einweichprozeß mit klarem Wasser von den leicht löslichen und locker anhaftenden Verunreinigungen befreit. Neben Mineralien, vor allem Sand und Ton u. a. m., wird hierbei der größte Teil des organisch gebundenen Kaliums entfernt. Der Einweichprozeß findet im Gegenstrom statt, die abfallende Lauge wird zumeist in Mehrkörperverdampfern eingeengt und in Calcinieröfen entwässert und verascht[2]). Die gewonnene rohe Pottasche gelangt mit einem Kaligehalt von 65—70% K_2CO_3 in den Handel. Anschließend an diese Auslaugung geht erst der eigentliche Waschprozeß der Wolle vor sich, und zwar im allgemeinen in dem als

[1]) Siehe auch Ztschr. ges. Textilind. **26**, 150.

[2]) Siehe auch Chem. techn. Umschau 1925, 435; Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt **1924**, 1117.

Leviathan bezeichneten Waschapparat. Hier wird die Wolle mit Seifen und Sodalösungen, mitunter unter Zusatz organischer Fettlösemittel, im Gegenstrom behandelt und ihr Fett und anhaftende Verunreinigungen entzogen. Je nach Fett- und Schmutzgehalt der Wolle wird mit wechselnden Mengen Soda, Seife und anderen Waschhilfsmitteln gewaschen, um mit den geringsten Mitteln den größten Reinigungseffekt zu erzielen. Die Weiterverarbeitung der so gewaschenen Wolle auf Kammzug usw. interessiert hier nicht, dagegen soll auf die Reinigung des von den Waschkufen abfließenden Waschwassers näher eingegangen werden, weil es gewissermaßen Prototyp der textilen Abwässer (ausschließlich der Färbereiabwässer) ist.

Das Wollwaschwasser enthält in Abhängigkeit von den gewaschenen Wollen wechselnde Mengen Wollfett, Seife, Alkali und organische und anorganische Verunreinigungen. Durch die alkalische Wirkung der hydrolysierten Seife und durch die oft mitverwendete Soda wird auch die Substanz der behandelten Wollfaser angegriffen, so daß in das Waschwasser relativ erhebliche Mengen von Eiweißabbauprodukten gelangen. Der Gehalt des Abwassers an Seife schwankt, wie erwähnt, sehr stark, dürfte aber im allgemeinen zwischen maximal 0,2 und minimal 0,12% Seife betragen, der Sodagehalt etwa 0,01 bis 0,04 %. Der Gehalt an Fettlösemitteln liegt noch weit unter diesen Zahlen. Die Rohwolle enthält je nach ihrer Herkunft, ihrem Alter und ihrer Vorbehandlung ganz verschiedene Mengen Wollfett. Es ließen sich deshalb auch für den Wollfettgehalt des Abwassers keine annähernden Zahlengrenzen angeben, wenn nicht durch eine Mischung der Abwässer mehrerer nebeneinander verarbeiteter Wollpartien ein grober Ausgleich im Abwasser geschaffen würde. Als Durchschnitt kann man mit einem Gehalt zwischen 0,2 und 0,8% Wollfett rechnen, obwohl große Schwankungen nach unten und nach oben vorkommen. Die Menge der Keratinabbauprodukte ist analytisch sehr schwer und nur ungenau zu erfassen, sie entsprechen höchstens dem Größenbereich des Alkaligehaltes.

In kolloidchemischer Hinsicht ist das Abwasser ein polydisperses System: Fett, Seife, Eiweiß, organische Säuren und Salze bilden alle Übergänge von der Emulsion zur echten Lösung. Ein Teil der Verunreinigungen, wie Tone, Sand usw., sedimentiert in Stunden, ein Teil fein mineralischer und organischer Verunreinigungen in Tagen, ein Teil des emulgierten Fettes rahmt auf. Von besonderem Einfluß auf die Teilchengröße des emulgierten Fettes ist die Temperatur des Abwassers; durch Temperaturerhöhung wird der Zerteilungsgrad und damit zugleich die Stabilität des Systems erhöht. Mit zunehmender Temperatur ist also ein größerer Teil des Wollfettes in feindisperser bzw. kolloider Form vorhanden. Die peptisierenden Eigenschaften der Seife sind hinlänglich bekannt, so daß auf ihren maßgebenden Einfluß bei der Emulgierung des Fettes in Waschwasser nicht näher eingegangen zu werden braucht. Eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen auch in dem System die Abbauprodukte der Wollsubstanz. Nach K. H. Meyer und Fikentscher[3]) greift Alkali in erster Linie die auch als Elasticum bezeichnete Zwischenschicht oder Kittschicht zwischen Schuppenhaut und Markkörper an. Diese zum Teil als Cystine definierte Zwischenschicht liefert sehr schwefelhaltige Abbauprodukte. Da der pH-Wert des Wollwaschwassers bei etwa 8—9 liegt, ist nach Loeb[4]) das Vorhandensein des — an und für sich schon aufgelockerten — Eiweißes in der Form eines Natriumproteinates wahrscheinlich. In welcher Form die Bindung des Alkalis erfolgt und wieweit wiederum eine Hydrolyse stattfindet, ist für den Einfluß der Eiweißlösung in dem System nebensächlich, jedenfalls wird so die peptisierende Wirkung der Seife stark unterstützt. Der geringe Gehalt an diesen Abbauprodukten der Wolle und ihre Mischung mit zahlreichen anderen Komponenten im Abwasser erschweren die Untersuchungen auf diesem Gebiet besonders.

Während die allgemeine Literatur nur spärliche, dazu meist ältere und durch den technischen Fortschritt überholte Mitteilungen über die verwendeten Reinigungsverfahren für die genannten Abwässer enthält, ist aus der Patentliteratur eher zu ersehen, welche zahlreichen Anstrengungen gemacht werden, um der unbeliebten Materie Herr zu werden.

Die Reinigung der Abwässer, die in erster Linie auf die Entfernung der Fettsubstanzen hinzielt, kann nach zwei grundsätzlich zu unterscheidenden Methoden, der chemischen und der mechanischen, geschehen. Als die seit längerer Zeit bekannten und gebrauchten werden die chemischen Verfahren zuerst behandelt. Sie sind durch die chemische Umsetzung oder Zerstörung der im Abwasser enthaltenen Seifen durch verschiedene Füllungsmittel charakterisiert. Durch Umsetzung der Kali- oder Natronseifen in in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Seifen, meistens Calcium- oder Magnesiumseifen, oder durch Aufspaltung der Seifen durch Zusatz von Säuren oder sauren Chemikalien wird der Kolloidzustand im Wasser aufgehoben. Die unlöslichen Seifen bzw. die frei gewordenen, in Wasser ebenfalls unlöslichen Fettsäuren werden abgeschieden. Dabei werden die Abbauprodukte des Keratins, das emulgierte Wollfett und sonstige kolloide Bestandteile zum Teil mit ausgeflockt, zum Teil von dem Umsetzungsprodukt der Seife adsorbiert. Vor allem üben die Erdalkaliseifen einen starken Reinigungseffekt aus. Der entstehende Niederschlag sinkt unterhalb einer Temperatur von 40—50° zu Boden oder steigt bei höheren Temperaturen an die Oberfläche, oft tritt auch eine Trennung in eine spezifisch schwerere, nach unten sinkende, und in eine leichtere, aufrahmende Schicht ein. Der sich hier auswirkende Einfluß der Temperatur auf die Teilchengröße und die Adsorptionskraft entsprechen dem oben schon Besprochenen. Maßgebend ist ferner der Wärmeausdehnungskoeffizient der in Frage kommenden Fette, deren durchschnittliches spezifisches Gewicht bei 20° nahe bei 1, bei 100° dagegen bei etwa 0,9 liegt. Die Wahl des Fällungsmittels richtet sich nach den Belangen des meist angeschlossenen Fettgewinnungsbetriebes und in erster Linie nach dem Preis des Fällungsmittels. Während bisher aus diesen Gründen der Schwefelsäure der Vorzug gegeben wird, versucht man neuerdings den großen Überschuß der Kaliindustrie an Magnesiumlaugen für diesen Verwendungszweck abzusetzen. Hartmann[5]) gibt eine ausführliche Beschreibung der Schwefelsäurefällung, wenn auch die erwähnten chemischen und technischen Angaben etwas veraltet erscheinen. Ähnliche Beschreibungen sind auch in neuere Handbücher übernommen worden[6]). Eine neuere Veröffentlichung behandelt die Verwendung von Magnesiumchlorid als Fällungsmittel[7]). Das durch

[3]) Melliands Textilber. 1927.

[4]) Loeb, Eiweißkörper, Verlag Springer, 1924.

[5]) Ztschr. ges. Textilind. 1926, 673; s. a. D. R. P. 330 542, D. R. P. 331 286.

[6]) Ubbelohde-Goldschmidt, Handbuch IV, 1926.

[7]) Ind. Engin. Chem. 17, 834 [1925].

Säuren gereinigte Abwasser muß vielfach vor Ablaß in den Vorfluter neutralisiert werden, was sich natürlich bei Verwendung von Salzlösungen erübrigt. Genaue Angaben über einen vorteilhaften Überschuß des Fällungsmittels, über geeignete Temperaturen usw., sind nicht möglich, weil die Fällungsbedingungen von Fall zu Fall verschieden sind. Die optimalen Reaktionsbedingungen sind in der Praxis durch die entsprechenden Versuche zu ermitteln. Die apparativen Anlagen sind den Abwassermengen, den vorhandenen Räumlichkeiten und den sonstigen jeweiligen Verhältnissen anzupassen. Der bei dem Fällungsverfahren gewonnene Fettschlamm wird durch natürliche oder künstliche Trocknung, durch Filterpressen usw. von dem Überschuß an Wasser befreit und in dampfgeheizten Pressen oder durch Extraktion entfettet. Gelegentlich finden sich Kombinationen beider Arbeitsweisen, wie überhaupt die Verfahren unter Anpassung an die Eigenschaften des Fettschlammes den in der Öl- und Fettindustrie verwendeten Methoden nachgebildet sind. So führt z. B. eine weitere chemische Behandlung des rohen Wollfettes zu Produkten wie Wollfett-Fettsäure, Neutralwollfetten und Adeps Lanae. Über die Erfahrungen bei der Verwendung derartiger gereinigter und ungereinigter Abfallfette sowie über diesbezügliche Veröffentlichungen der letzten Zeit wird an anderer Stelle berichtet werden.

In neuerer Zeit findet die zweite Gruppe, Verfahren zur Entfettung der Abwässer auf mechanischem Wege, zunehmende Bedeutung. Hauptvertreter dieser Arbeitsweisen sind das Schäumungsverfahren, eine Art von Flotation, und die Entfettung durch Separatoren. Bei der Schäumung wird in das Abwasser Luft eingeblasen bzw. durch das Wasser durchgedrückt und in dem so erzeugten Schaum eine Anreicherung des im Abwasser verteilten Fettes erzielt. Die oberflächenaktiven Eiweißstoffe, die hier als Abbauprodukte des Keratins vorliegen, sind bei der Schaumbildung von maßgebendem Einfluß. Der oft den Erfolg von Flotationsverfahren beeinträchtigende Einfluß der Seife tritt bei der Schäumung von Abwässern der gekennzeichneten Art nicht in Erscheinung, da der größte Teil der Adsorptionskraft der Seife bei der Emulgierung der vorhandenen Fetteilchen beansprucht wird. Den praktischen Vorgängen am nächsten kommend, kann man sich den Schäumungsvorgang des Abwassers so vorstellen, daß die im Wasser entstehende Luftblase sich mit einer Eiweißlamelle umgibt und daß diese bei dem Aufstieg der Blase durch die Flüssigkeit die in der Umgebung befindlichen Emulsionströpfchen Seife-Fett absorbiert. Es ist wahrscheinlich zu machen, daß, wenn die disperse Phase in Berührung mit der Eiweißlamelle der Luftblase kommt, eine Umgruppierung des Emulsionsteilchens derart erfolgt, daß die Luftblase mit einer Eiweißlamelle, diese mit einem Seifenhäutchen umgeben sind, die wiederum die hydrophoben Fetteilchen absorbiert halten. Die Schichtdicke steht im umgekehrten Verhältnis der Oberflächenspannung der Einzellamellen. In Übereinstimmung mit dieser Anschauung wurde gefunden, daß der Anteil an Eiweiß, Seife, Fett im Schaum gegenüber der Zusammensetzung des Abwassers selbst sich in zunehmendem Maße verschiebt. Nach Abschluß weiterer Versuchsreihen sollen diese Versuche, die mit eingestellten Emulsionen von Natriumoleat, Albumin Kahlbaum und Adeps Lanae D. A. B. 6 vorgenommen wurden, an anderer Stelle bekanntgegeben werden. Bei den technischen Abwässern werden allerdings die Verhältnisse durch die Gegenwart von anorganischen Salzen usw. noch komplizierter gestaltet, außerdem spielen hier wie bei dem allgemeinen Vorgang der Schäumung nach Freundlich[8]) „capillarelektrische und kolloidchemische Einflüsse eine bedeutsame, aber noch wenig geklärte Rolle".

Die Wirkung des Verfahrens ist abhängig von der wirksam gemachten Oberfläche, mit abnehmbarer Blasengröße und zunehmender Weglänge der Blasen wird die Ausbeute erhöht. Wie in dem speziellen Falle der Schäumung von Abwasser einer Wollwäscherei festgestellt wurde, erreicht die maximale Ausbeute nicht mehr als 60 bis 70% des im Abwasser enthaltenen Fettes. Auf die Gründe hierfür wird weiter unten eingegangen werden. Die Schäumung selbst läßt sich nach verschiedenen Verfahren durchführen, die zum Teil durch Patente geschützt sind[9]). Eine in Deutschland betriebene Anlage kleineren Umfangs beschreibt Mahr[10]). Die Weiterbehandlung und wirtschaftliche Verwertung des bei der Schäumung erhaltenen Fettschlammes stößt noch auf Schwierigkeiten, bzw. werden Verfahren, die sich als brauchbar erwiesen haben, geheimgehalten, da vor allem die Entfernung der angereicherten Abbauprodukte des Keratins, der Seife und der organischen wie auch mineralischen Verunreinigungen die Gewinnung eines reinen, verkaufsfähigen Abfallfettes beeinträchtigen. Mertens[11]) und C. van Overstraeten[12]) empfehlen die Behandlung des Fettschaumes unter Zusatz von Alkalien im Autoklaven; Flotation unter Verwendung von gasförmigem Chlor beschreibt J. de Raeve[13]). Andere ähnliche Verfahren, die der Vollständigkeit wegen erwähnt sein sollen[14]), erreichen durch langes Aufrahmenlassen des Fettes, Dekantation der Verunreinigungen usw. auf verschiedenen Wegen ein an Fett angereichertes Konzentrat, das dann nach einem der besprochenen chemischen Verfahren weiterbehandelt, d. i. meist durch Fällung gereinigt wird, doch gestalten sich bei diesen Verfahren, die mechanische und chemische Einwirkungen kombinieren, die Vorgänge in der Emulsion äußerst kompliziert. Über ihre erfolgreiche Anwendung ist bislang wenig bekanntgeworden.

Bei dem geringen Unterschied der spezifischen Gewichte der Fette gegenüber dem Dispersionsmittel findet eine natürliche Aufrahmung der Fettstoffe nur außerordentlich langsam und zudem sehr unvollständig statt. Ein technisch brauchbares Verfahren, das Abwasser durch natürliche Aufrahmung in Apparaten nach der Form der Ölabscheider, z. B. solcher für das Bilgewasser der Schiffe, ist aus diesen Gründen nicht zu erwarten. Die zahlreichen, immer wieder vorgenommenen Versuche mit neuen Ölabscheidern sind erfolglos geblieben.

Dagegen ist es möglich, die Aufrahmung mechanisch zu beschleunigen, wenn man das Abwasser zentrifugiert. Wenngleich der Gedanke sehr naheliegt (als erstes Patent das D. R. P. 22 516), so hat erst die moderne, hochentwickelte Separatorenindustrie das Verfahren technisch möglich und wirtschaftlich erträglich gestaltet. Die geringe Aufrahmgeschwindigkeit benötigt sehr hochtourige Maschinen, die erst die erforderliche und sehr beträchtliche Schwerkraftsvergrößerung erzielen. Auf

[8]) Kapillarchemie, 3. Aufl. 1923.
[9]) D. R. P. 340 473 und D. R. P. 351 462, D. R. P. 360 928, s. a. Amer. Pat. 1 505 944, Australisches Pat. 9060/22, Engl. Pat. 205 833, Amer. Pat. 1 638 977.
[10]) Techn. Gemeindeblatt 1928, 1.
[11]) Engl. Pat. 273 642, Franz. Pat. 623 372, Belg. Pat. 335 387.
[12]) Engl. Pat. 275 627, Franz. Pat. 576 171, 637 912, 638 739.
[13]) Ind. Engin. Chem. 17, 837; s. a. Schweiz. Pat. 101 618.
[14]) Belg. Pat. 338 462, 339 186.

die durch die vergrößerte Schwerkraft bewirkte Kompressibilität der Teilchen und die dadurch erreichte Verschiebung der spezifischen Gewichte kann hier nicht eingegangen werden, es muß auf die einschlägige physikalische Literatur verwiesen werden. Als Hauptvertreter der in Frage kommenden Maschinen seien die von G. de Laval geschaffene Tellerzentrifuge und die Sharples-Superzentrifuge genannt. In der Praxis haben sich die Separatoren der ersten Art besser bewährt, da sie bei einer im technischen Betrieb noch erträglichen Umlaufzahl von 6000/min und einem relativ großen Schmutzraum eine größere Kapazität, eine größere Durchsatzgeschwindigkeit haben als die recht empfindlichen Superzentrifugen mit etwa 15 000 Umdrehungen in der Minute. Die Arbeitsweise ist meist folgende: Durch Zentrifugieren wird mit sogenannten Konzentratoren ein an Fettstoffen angereicherter Rahm abgeschieden. Durch vorherige Erwärmung des Abwassers auf Temperaturen, die mindestens über dem Schmelzpunkt der Fette liegen sollen und die das Zusammenfließen der Fetteilchen erleichtern, wird die Ausbeute an dem Konzentrat erhöht. In einem zweiten Arbeitsgang wird der Rahm mit Separatoren in das reine Fett und Wasser getrennt. Einzelheiten sind an anderer Stelle[15]) bereits veröffentlicht und in Patenten[16]) niedergelegt.

Eine restlose Entfettung der Abwässer ist auf diese Weise nicht möglich, es werden maximal 60 bis 70% des emulgierten Fettes abgeschieden. Diese Ausbeute ist überhaupt charakteristisch für alle Verfahren, die auf mechanischem Prinzip beruhen, sie wurden in gleichem Umfang auch für die oben besprochenen Schäumungsverfahren bestimmt. Ein Teil der auf der Textilfaser vorhandenen oder künstlich aufgebrachten Fette, die durch die Wäsche oder das spätere Walken entfernt werden und in das Abwasser gelangen, wird durch die Emulgatoren in eine so feindisperse Form gebracht, daß man nicht mehr von einer üblichen Emulsion, sondern eher von einer scheinbaren Lösung sprechen kann. Beteiligt sind dabei die als sehr hydrophil bekannten Phyto- bzw. Cholesterinanteile der Fette. Die Aufhebung des Dispersionszustandes dieser Teilchen ist — wenn überhaupt — nur unter einem Kraft- und Zeitaufwand möglich, der wirtschaftlich undurchführbar ist.

Diese Schwierigkeit hat man z. B. in dem besonderen Fall der Wollwäsche zu umgehen versucht, indem das durch Separatoren zum größten Teil entfettete Waschwasser wieder zum Waschen verwendet und so mit einer neuen Menge abscheidbarer Fettstoffe beladen wird. Das Waschwasser wird also im Kreisprozeß verwendet[17]). Es muß angenommen werden, daß nach Aufnahme einer gewissen Menge der scheinbar gelösten Stoffe eine Absättigung des Wassers eintritt. Die weiter bei dem Waschprozeß aufgenommenen Fette sind in gröberer Form dispergiert und können durch mechanische Reinigungsverfahren abgeschieden werden.

Zusammenfassung.

Die für die Reinigung der fetthaltigen Abwässer der Textilindustrie in Betracht kommenden Verfahren werden eingeteilt in solche, die durch chemische Umsetzung oder Zerstörung der Emulgatoren eine Ausflockung und Reinigung bewirken, und in Verfahren, die durch mechanische Einwirkung den größten Teil der Fettstoffe und einen Teil der Emulgatoren entfernen. Auf Grund der Zusammensetzung der Abwässer werden die Reinigungsprozesse und ihre Wirkung erläutert sowie der erzielbare Reinigungseffekt besprochen. [A. 44.]

[15]) S. Hall, Amer. Dyestuff Reporter 1928. Hartmann, loc. cit. Kolb, Chem. Apparatur 10, 30.

[16]) D. R. P. 113 894, Engl. Pat. 180 669, 153 668, Schweizer Pat. 94 323.

[17]) Chombers, Journ. Soc. chem. Ind. 35, 417. Duhamel, Revue générale des Colloides 3, 136. Fawcett, Wool Record a. Textile World 35, 667, 733, 807 [1929]. Engl. Pat. 256 635, 273 755, 274 100 u. frühere. Franz. Pat. 635 812, Schweizer Pat. 113 527, 113 528.

Braunkohlenbenzin oder Braunkohlenbenzol?

Von Prof. Dr. Mallison, Berlin.

(Eingeg. 10. April 1929.)

Durch die Veröffentlichungen und Vorträge von Frank und Schneider[1]) und von Bube[2]) ist weiteren Kreisen bekanntgeworden, daß durch geeignete Raffinationsmethoden den leichten Kohlenwasserstoffen, die durch Absorption aus den Braunkohlenschwelgasen und zum geringeren Teil durch Destillation aus den Leichtölen des Braunkohlenteers erhalten werden, der überaus unangenehme Geruch und die starke, zu Verpichungen und Ölkohlebildungen führende Neigung zu Verharzungen genommen werden können. Auf diese Weise wird ein bis 170°, höchstens bis 190° siedendes Erzeugnis mit einem spezifischen Gewicht von etwa 0,801—0,805 gewonnen, das sich als klopffester Motorenbetriebsstoff gut bewährt hat. Man wird gewiß die Erzeugung eines solchen einheimischen hochwertigen Treibmittels begrüßen und höchstens zu bedauern haben, daß, vorläufig wenigstens, nur geringe Mengen davon zur Verfügung stehen.

Dieser bisher als Braunkohlenbenzin oder auch unter Phantasienamen auf den Markt gebrachte Betriebsstoff wird neuerdings im Handel auch als „Braunkohlenbenzol" angeboten und vertrieben. Es erhebt sich die Frage, ob eine solche Bezeichnung vom Standpunkt des Chemikers gerechtfertigt ist.

Offenbar waren folgende Feststellungen der eingangs genannten Autoren maßgebend:

1. Der Anteil an in Dimethylsulfat löslichen Stoffen wurde zu 50—60% gefunden.

2. Bei Versuchen im Motor entsprachen 53 Vol.-% Braunkohlenbenzin im Gemisch mit starkklopfendem Erdölbenzin 45 Vol.-% Benzol; im Gemisch mit normalem Shell-Benzin ergaben 42 Vol.-% Braunkohlenbenzin die gleiche Kompressionsfestigkeit (1 : 6) wie 37 Vol.-% Benzol oder, nach Gewichtsverhältnissen umgerechnet, 336 g Braunkohlenbenzin = 326 g B. V.-Benzol.

Zu diesen Angaben ist zu bemerken:

Frank selbst hält die Dimethylsulfatprobe bei derartigen Produkten für wenig zuverlässig. Es wäre auch meiner Auffassung nach nicht richtig, aus diesem Befund auf die tatsächliche Gegenwart von 50—60% Aromaten (Benzolkohlenwasserstoffen) in dem untersuchten Braunkohlenbenzin zu schließen. Über den Wert der Dimethylsulfatprobe sind in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen erschienen, die dazu geführt haben, daß diese früher recht geschätzte Methode heutzutage für quantitative Beurteilungen verlassen worden ist.

[1]) Braunkohle 26, 553 u. 876.

[2]) Ebenda 27, 717.

Mir liegt die Analyse eines Braunkohlenbenzins vor, in der nach der Methode von Riesenfeld und Bandte gefunden wurden:

Olefine	51,6%
Aromaten	30,3%
Naphthene	3,4%
Paraffine	14,7%
	100,0%

Es kann nicht entschieden werden, ob diese Zahlen nun der wirklichen Zusammensetzung entsprechen, um so weniger, als Riesenfeld und Bandte[3]) nachstehende Werte für zwei Braunkohlenbenzine mitteilen und in Vergleich setzen mit Ergebnissen nach der Untersuchungsvorschrift von Egloff:

	Nach Egloff:		Nach Riesenfeld u. Bandte:	
	I	II	I	II
Olefine	17,5%	9,1%	33,4%	37,6%
Aromaten	25,1%	20,4%	8,2%	4,9%
Naphthene	7,9%	3,5%	4,1%	4,0%
Paraffine	49,5%	67,0%	54,3%	53,5%
	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%

Man ersieht hieraus, welch starke Abweichungen in den analytischen Ergebnissen die verschiedenen Analysenmethoden, die Ausführung an verschiedenen Stellen und wohl auch die wechselnde Zusammensetzung des Produktes bedingen. Man muß sich daher vorläufig hüten, über den Gehalt an Benzolkohlenwasserstoffen in den Braunkohlenbenzinen etwas Endgültiges aussagen zu wollen. Eine Folgerung ergibt sich indes aus den mitgeteilten Zahlen zwingend, nämlich, daß das Braunkohlenbenzin bei weitem nicht zur Hälfte aus Benzolkohlenwasserstoffen besteht, sondern vielleicht sogar nur einen kleinen Bruchteil an solchen enthält.

Was die Klopffestigkeit angeht, so gibt es leider noch keine einwandfreien Methoden, die die Bestimmung dieser Eigenschaft mit allgemeiner Gültigkeit gestatten. Wenn Mischungen von gewöhnlichem Benzin mit ungefähr gleichen Mengen Braunkohlenbenzin oder B. V.-Benzol sich in einer Versuchsreihe bei einer Kompression bis zu 1:6 ungefähr gleich verhielten, so bedeutet diese Tatsache noch nicht, daß das Braunkohlenbenzin in allen Fällen dem B.V.-Benzol ungefähr gleichgesetzt werden könnte; diese Quasigleichheit ist für entsprechende Mischungen mit anders gearteten Benzinen und in anderen Motoren bei dem Kompressionsverhältnis 1 : 6 nicht ohne weiteres vorauszusehen und trifft vielleicht bei einer über 1 : 6 gesteigerten Kompression überhaupt nicht zu.

Zur Ausschaltung eines naheliegenden Mißverständnisses betone ich schließlich, daß aus der Aufstellung von Gleichungen zwischen Benzol und Benzolen einerseits und klopffestem Benzin anderseits nicht etwa der Schluß gezogen werden kann, das Vergleichsbenzin enthielte soviel Aromaten wie das angewandte Benzol. Die Klopffestigkeit eines Benzins setzt sich vielmehr — abgesehen von anderen Faktoren — aus der Wirkung der Aromaten und der Olefine zusammen. Auch aus der Klopffestigkeitsbestimmung läßt sich daher im vorliegenden Falle kein Schluß auf den Gehalt des Braunkohlenbenzins an Aromaten (Benzolkohlenwasserstoffen) herleiten. —

Diese Ausführungen sollen natürlich nicht eine abfällige Kritik an der Qualität des Braunkohlenbenzins vorstellen, sie sollen vielmehr nur zu den bisher bekanntgewordenen Eigenschaften Stellung nehmen und einer einseitigen Auslegung vorbeugen; denn selbst den nicht zutreffenden Fall angenommen, das Braunkohlenbenzin enthielte wirklich über 50% Aromaten und seine Klopffestigkeit wäre in allen Fällen gleich der des Benzols, so würde sich dadurch meine Stellungnahme in der nun zu besprechenden Frage der Bezeichnungsart für dieses Erzeugnis in keiner Weise ändern.

Zwar hat die „Benzol" genannte Verbindung im Laufe der Zeit sich manche Wandlungen des Namens gefallen lassen müssen. Jetzt aber und schon seit vielen Jahren versteht man wissenschaftlich unter Benzol ausnahmslos einen genau gekennzeichneten, ringförmigen Kohlenwasserstoff, das Anfangsglied der aromatischen Reihe. In der Technik und im Handel wendet man heute den Begriff Benzol nicht nur auf die Verbindung C_6H_6 im reinen oder fast reinen Zustande an, sondern hat ihn auch auf die Benzol-Homologen, die unter 200° sieden, ausgedehnt. Man spricht also von Reinbenzol einerseits und 90er Benzol, Motorenbenzol, Lösungsbenzol, Schwerbenzol usw. anderseits.

Im Gegensatz dazu bezeichnete Mitscherlich[4]) die Verbindung auch als Benzin, und noch Ende des vorigen Jahrhunderts hat man bei der Destillation des Leichtöles aus Steinkohlenteer von „Benzin"-Fraktionen gesprochen. So finden sich in den ersten Auflagen der Werke von G. Schultz „Die Chemie des Steinkohlenteers" (1882) und von G. Lunge „Die Industrie des Steinkohlenteers" (1882) entsprechende Hinweise, z. B. im Lunge S. 231 bei der 2. Rektifikation der Leichtöl-Naphtha:

a) Produkt bis 120° enthält Benzol und Toluol, kommt zu den entsprechenden Produkten aus Vorlauf.
b) Produkt 120—127° gibt Benzin Nr. 1 zur Fleckenreinigung.
c) Produkt 127—140° gibt Benzin Nr. 2.
d) Produkt 140—150° gibt Benzin Nr. 3.

Die gleiche Angabe steht auch in der 3. Auflage von 1888; in der 1900 erschienenen, von Köhler bearbeiteten 4. Auflage kann man auf Seite 661 lesen:

„Die Unterscheidung von Steinkohlenteerbenzol oder -naphtha von den leichten Ölen aus Rohpetroleum, Braunkohle, Schieferöl usw., welche man ebenfalls häufig als Benzin, Naphtha u. dgl. bezeichnet und welche außerdem als Verfälschungen der ersteren vorkommen können, ist keine schwere Aufgabe."

Vor dem Kriege kannte man auch die heutigen Lösungsbenzole I und II meist nur unter den Namen Solventnaphtha I und II. Kurzum, wenn man auch früher für Benzol und Benzole verschiedene andere Namen, wie Benzin und Naphtha gebrauchte, so ist es doch heute — und man kann sagen erfreulicherweise — gelungen, ganz allgemein dahin zu kommen, die Bezeichnung „Benzol" oder „Benzole" völlig eindeutig und sachgemäß nur den leichtsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie sie im wesentlichen aus den Gasen und dem Leichtöl bei der Hochtemperaturverkokung der Steinkohle gewonnen werden, vorzubehalten.

Man hat also aus den umfassenden Gattungsbegriffen „Benzin" und „Naphtha", unter die früher meist alle leichtsiedenden Kohlenwasserstoffe fielen, eine nach ihrer Zusammensetzung genau definierbare Gruppe herausgelöst und sie als „Benzol" festgelegt.

Gegenüber diesem Fortschritt in der wissenschaftlich begründeten Nomenklatur würde die Maßnahme, Braunkohlenbenzin als Braunkohlenbenzol zu be-

[3]) Erdöl u. Teer III, S. 141.

[4]) Liebigs Ann. 9, 39 [1834].

zeichnen, einen offensichtlichen Rückschritt bedeuten und wieder Verwirrung in mühsam geklärte Begriffe bringen. Wie gesagt, umschließt anderseits der Begriff „Benzin“ eine große Anzahl verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe, gleichgültig, ob paraffinischer, olefinischer, naphthenischer und — im Gemisch mit diesen — auch aromatischer Natur, sofern sie nur bis gegen 200° sieden.

Niemand hat je daran gedacht, die leichtsiedenden Anteile aus Borneo-, Sumatra-, Java- oder Japan-Erdöl wegen ihres häufig ziemlich hohen Gehaltes an Aromaten als „Benzol“ zu bezeichnen, obwohl früher in Deutschland das Borneobenzin zur Gewinnung von reinem Toluol verwendet wurde. Im Handel ist ein solches Benzin z. B. unter der Bezeichnung „Sangajol“, hergeleitet von der Fundstätte Sanga-Sanga, Ost-Borneo. Ebensowenig hat der Benzol-Verband das Gemisch aus etwa gleichen Teilen Benzol und Benzin unter der Bezeichnung „Benzol“ herausgebracht; er gab diesem Gemisch vielmehr ebenfalls einen Phantasienamen, nämlich „Aral“. Dasselbe gilt von den durch thermische Zersetzung (Cracking) gewonnenen Betriebsstoffen, deren Zusammensetzung mit der Art des Ausgangsmaterials und je nach den Versuchsbedingungen in weiten Grenzen wechselt, die aber stets nur als **Crackbenzine** oder mit Markennamen bezeichnet werden. Zum Vergleich zu den vorher mitgeteilten Analysen von Braunkohlenbenzinen mögen einige Analysen von Crackbenzinen folgen, die aus verschiedenen Rohstoffen nach abweichenden Methoden erhalten wurden. (Siehe vorstehende Tabelle.)

	Olefine:	Aromaten:	Naphthene:	Paraffine:
I. Egloff u. Morrell[5]): aus Ventura-Öl d = 0,76	20,4	23,0	12,1	44,5
II. F. H. Gardner[6]):				
a) Crackung unt. hohem Druck:				
1. Crackbenzin eines Erdöl-Petroleums .	24	9	35	32
2. Crackbenzin eines Petroleums aus schottischem Schieferöl	39	8,5	9	43,5
b) Crackung unter niedrigem Druck:				
1. Crackbenzin a. d. Rückstand eines naphthenbasischen Rohöles	36	6,5	11,5	46
2. Crackbenzin aus leicht. Gasöl eines gemischt basischen Rohöles	30	8,5	15	46.5
3. Crackbenzin aus schwerem Gasöl eines gemischt bas. Rohöles	41	6,5	9	43,5
4. Crackbenzin a. d. Rückstand eines gemischt basischen Rohöles	45	6	8	41

Selbst aus der Steinkohle kann man bekanntlich bei vorsichtigem Erhitzen auf 300—350° (Tieftemperaturverkokung) ein Steinkohlen**benzin** erzielen, das nur wenig aromatische Kohlenwasserstoffe — höchstens 3% Benzol — enthält und dem russischen Erdölbenzin recht ähnlich ist; die Fraktion 60—100° hat das niedrige spezifische Gewicht 0,718—0,720 bei 15° und gefriert erst unter — 100° [7]). Wenn dagegen **Schütz**[8]) in den Leichtölanteilen eines **technisch** hergestellten Tieftemperaturteeres in der Hauptsache aromatische Kohlenwasserstoffe und nur nebenbei hydroaromatische Verbindungen feststellte, so dürfte dieser anscheinende Widerspruch auf eine nachträgliche Überhitzung der Dämpfe im Ofen zurückzuführen sein. Die Bildung derartiger Übergangsstoffe ist ja auch durchaus verständlich, wenn man an die neueren Theorien über die Bildung des Hochtemperaturteeres und über die Vorgänge beim Crackprozeß und bei der Kohlehydrierung denkt.

Da das Benzol ganz eindeutig definiert ist, wird man unter Benzol stets die gleiche Verbindung oder das gleiche Gemisch von Verbindungen verstehen, aus welcher Quelle es auch immer stammt. So würde man auch von Braunkohlenbenzol sprechen können, wenn man nach dem Vorschlage von **Fischer** und **Schrader**[9]) die Braunkohlenphenole bei 750—780° zu Benzolkohlenwasserstoffen abbaute, dadurch also die Bedingungen nachahmte, die bei der Verkokung der Steinkohle im Koksofen oder in der Gasretorte herrschen und bei denen Urteerphenole gleichfalls in Benzole umgewandelt werden.

Durchaus abwegig muß es jedoch vom wissenschaftlich-chemischen Standpunkte aus erscheinen, nun auch das aus Schwelgasen oder Braunkohlenteerleichtölen gewonnene Braunkohlenbenzin wegen seines Gehaltes an Aromaten und seiner erheblichen Klopffestigkeit als ein Braunkohlenbenzol bezeichnen zu wollen. Glaubt man den motorischen Eigenschaften dieses Produktes mit dem Namen „Benzin“ nicht gerecht werden zu können, so bleibt der Ausweg der Wahl einer Phantasiebezeichnung. [A. 60.]

[5]) Nat. Petr. News **19**, Nr. 32, S. 76 [1927]. Ref. „Erdöl u. Teer“ III, S. 665.

[6]) Petroleum-Times, S. 669 (13. 10. 1928). Ref. „Erdöl u. Teer“ IV, S. 633.

[7]) **Fischer**, Ges. Abhandlg. z. Kenntn. d. Kohle, Bd. VIII, S. 578; Brennstoff-Chem. **4**, 49 [1923].

[8]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 162 [1923].

[9]) Brennstoff-Chem. **3**, 307 [1922], (Ges. Abhdlg. VIII, 559).

Über die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.

Bemerkungen zur Mitteilung von Dr. R. Thilenius und Dr. R. Winzer[1]).

Von Alfred **Stock** und Wilhelm **Zimmermann**.
Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Die Herren Dr. **Thilenius** und Dr. **Winzer** beschäftigen sich in ihrer oben genannten, im letzten Hefte dieser Zeitschrift veröffentlichten Mitteilung u. a. mit der ungünstigen Wirkung, die Säuren, Basen und Salze auf die colorimetrische Bestimmung kleinster Quecksilbermengen mit Diphenylcarbazon ausüben. Wir hatten in unserer einschlägigen Mitteilung[2]) auf diesen Umstand bereits eindringlich hingewiesen und empfohlen, der zu colorimetrierenden Lösung zur Unschädlichmachung der im Gange der Analyse auftretenden Säure etwas Harnstoff zuzusetzen. **Thilenius** und **Winzer** behaupten nun, daß der Harnstoff wirkungslos sei, und glauben dies durch einige Versuche und p_H-Messungen bewiesen zu haben (S. 285). Danach könnte es scheinen, als hätten wir den Harnstoffzusatz ohne jeden Grund empfohlen. So steht es aber keineswegs; der Irrtum liegt auf der anderen Seite.

[1]) Ztschr. angew. Chem. **42**, 284 [1929].

[2]) Ebenda **41**, 547 [1928].

Etwas Salzsäure entsteht unvermeidlicherweise, wie von Thilenius und Winzer auseinandergesetzt wird, beim Überführen des im Laufe der Analyse erhaltenen Quecksilbers in Quecksilber(II)-chlorid mit wässeriger Chlorlösung. Chlor und Wasser geben ja neben anderem immer auch Salzsäure. Um deren Menge recht klein zu halten, kommt es bei der Analyse darauf an, die Chlorierung des Quecksilbers mit möglichst wenig Chlor vorzunehmen. Wir verfuhren immer so, daß wir das Quecksilber mit ¼ ccm Wasser überschichteten (vgl. a. a. O., S. 548), in dieses einige Chlorbläschen einleiteten und nach Lösen des Quecksilbers den Chlorüberschuß sofort durch Luftdurchleiten verdrängten. Wir gaben diese Einzelheiten in unserer letzten Mitteilung nicht an, weil wir damals ihre Bedeutung noch nicht so kannten wie heute. Wir teilten sie aber anderen und auch Thilenius und Winzer mit, worauf diese selbst hinweisen.

Wenn Thilenius und Winzer bei ihren Versuchen über die Beeinflussung von p_H durch Harnstoffzusatz fanden, daß dieser fast keine Wirkung äußerte, so liegt dies daran, daß sie von gesättigtem Chlorwasser ausgingen, also unter anderen Bedingungen arbeiteten, als es im Laufe der Analyse geschieht. Die p_H-Zahl stieg, als sie 5 ccm einer solchen (aus gesättigtem Chlorwasser dargestellten und stark sauren) „entchlorten Lösung" von $p_H = 2{,}36$ mit 1 ccm gesättigter Harnstofflösung versetzten, nur auf 2,46 und nach Zugeben von 5 ccm Harnstofflösung auf 2,56, das sind noch immer Säurekonzentrationen, die die colorimetrische Quecksilberbestimmung unmöglich machen.

Dagegen übt unter den Verhältnissen, wie sie bei der Analyse herrschen, der Harnstoffzusatz einen unbestreitbar günstigen Einfluß aus[3]), wie der folgende einfache Versuch dartut, den jeder ohne Mühe wiederholen kann.

In 100 ccm verdünnter Quecksilber(II)-chloridlösung (im Kubikzentimeter 1 γ Quecksilber) werden 50—60 Blasen Chlor geleitet. Man bläst alsbald Luft hindurch, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, was einige Stunden erfordert. Nun nimmt man je 2 ccm dieser Flüssigkeit und versetzt eine Probe (I) ohne weiteres mit einem Tropfen gesättigter alkoholischer Diphenylcarbazon-Lösung[4]), eine andere (II), nachdem 4 Tropfen kaltgesättigter Harnstofflösung hinzugefügt waren. Probe II ist von Anfang an stärker blau gefärbt als I; ihre Farbe ist noch nach 20 Minuten kaum verändert, während die Farbe von I schon in 10 Minuten ausbleicht, den blauen Ton fast ganz verliert und derjenigen einer entsprechend verdünnten Diphenylcarbazonlösung ähnlich wird. Unterläßt man die Vorbehandlung mit Chlor, so beeinflußt der Harnstoff die Färbung nicht, wie auch Thilenius und Winzer erwähnen.

Also muß es beim Harnstoffzusatz bleiben, wenn bei der Analyse die Chlorierung des Quecksilbers unter Wasser vorgenommen wurde. Chloriert man nach der Vorschrift von Thilenius und Winzer trocken, so wird die Salzsäurebildung vermieden. Dies ist bei kleinsten Quecksilbermengen eine begrüßenswerte Verbesserung, für die man die Verlängerung[5]) der ohnehin schon recht zeitraubenden Analyse in Kauf nehmen soll. Bei Quecksilbermengen über 0,5 γ bietet das neue Verfahren nach unseren Erfahrungen keine nennenswerten Vorteile, so daß wir in diesen Fällen weiter die nasse Chlorierung verwenden.

Die Benutzung des von Thilenius und Winzer empfohlenen Kompensationscolorimeters nach Bürker ist gewiß gut. Doch haben wir auch mit dem einfachen Duboscq-Colorimeter (mit nur ½ ccm Flüssigkeit bei 50 mm Schichttiefe) durchaus befriedigende Erfahrungen gemacht, wenn nach unserer Vorschrift bei gelbem Lichte colorimetriert wird. Daß die Glaströge sauber gehalten werden, ist eine Selbstverständlichkeit.

Wie Thilenius kürzlich mitteilte, ist es ihm und Winzer inzwischen gelungen, das zu bestimmende Quecksilber zu einem einzigen ausmeßbaren Tropfen zu vereinigen, ein Gegenstück zu der bekannten, auch jüngst von Haber und Jaenicke bei der Untersuchung des Meerwassers benutzten Bestimmung kleinster Goldmengen. Damit wäre ein beträchtlicher Fortschritt in der Analyse kleinster Quecksilbermengen erreicht und die umständliche colorimetrische Bestimmung entbehrlich gemacht.

[3]) Wie deutlich kleine H˙-Konzentrationen durch den Harnstoff beeinflußt werden, beweist auch die Angabe von Thilenius und Winzer, daß ihre Harnstofflösung $p_H = 7{,}02$ hatte, während p_H bei ihrem „Lösungswasser", das offenbar auch für die Herstellung der Harnstofflösung verwendet wurde, 4,1 gewesen war.

[4]) Das Carbazon ist jetzt in geeigneter Beschaffenheit von E. Merck, Darmstadt, oder von Dr. Fraenkel und Dr. Landau, Berlin N 54, zu beziehen.

[5]) Wir fanden es zweckmäßig, das Sublimieren des Quecksilber(II)-chlorides 2 Stunden über die von Thilenius und Winzer angegebene Zeit (2 bis 3 Stunden) hinaus auszudehnen. Sonst war die Kondensation des Chlorids in der gekühlten Zone manchmal noch unvollständig.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Erste diesjährige Sitzung der Berliner Bezirksgruppe des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure

am 8. März im Verein Deutscher Ingenieure, Berlin.

Anwesend waren 18 Herren.

Dr. A. St. Klein, Berlin-Dahlem: *„Neue Verfahren zur Herstellung von Papierstoff aus Holz."*

Vortr. weist darauf hin, daß die Hauptbestandteile des Holzes, Cellulose und Lignin, in ihrer chemischen Zusammensetzung noch nicht erkannt sind, weil die bisherigen Feststellungen noch umstritten sind. Auch die Ursachen, weshalb ein Papierstoff festeres Papier liefert als ein anderer, sind unbekannt. Von der chemischen Zusammensetzung des Papierstoffes allein hängt die Festigkeit keinesfalls ab, auch von der Länge und Dicke der Fasern wird die Festigkeit nicht bestimmt, weil man auch aus kürzeren Fasern festeres Papier bekommt als aus langen Fasern. Er weist darauf hin, daß z. B. beim Sulfitkochen verhältnismäßig kurze Zeit vor Beendigung der Kochung anderer Stoff erhalten wird, als wenn die Kochung richtig zu Ende geführt wird, und auch anderer Stoff erhalten wird, wenn eine Überkochung stattgefunden hat, wobei die chemische Zusammensetzung solcher verschiedener Stoffe kaum voneinander abweicht.

Die Ursachen dieser und ähnlicher Feststellungen sind nicht bekannt. Es gibt demnach grundlegende Fragen, die ungeklärt sind. Auch weniger bedeutungsvolle Fragen sind noch nicht endgültig gelöst. So wird versucht, aus Holz, abweichend von den alten eingeführten Verfahren, Halbstoffe zu gewinnen, die in der Herstellung billiger sind.

Vortr. bespricht kurz die Bestrebungen, bisher wenig verwendete Holzarten zu verwenden, ferner Vorschläge, die Art der Kochung zu verändern, die kontinuierlichen Kochverfahren und dergleichen und die Verwendung neuerer Aufschließungsmittel, die von verschiedenen Erfindern empfohlen werden. Ausführlicher bespricht er dann die Vorschläge, um Halbzellstoffe zu erzeugen, wobei die Verwendung von Holz in Kloben mit nachherigem Verschleifen und die Verwendung von Holzspänen, die chemisch behandelt und nachher mechanisch zerfasert werden, getrennt besprochen wird.

An Hand der einschlägigen Patentveröffentlichungen werden die verschiedenen Verfahren erwähnt. Stoffproben, die nach dem Mason-Verfahren (Explosionsverfahren), ferner durch Vorbehandlung des Holzes vor dem Verschleifen mit alkalischen Laugen, durch Chlorieren, durch Behandlung von Holzspänen mit alkalischen und sauren Aufschlußmitteln und nachheriger Bearbeitung in der Stangenmühle erzeugt wurden, wurden gezeigt, ebenso Skizzen der Kochverfahren mit zwangsläufiger Zirkulation der Laugen. —

In der Diskussion stellte Prof. Schwalbe fest, daß die Bezeichnung „Halbstoff" insofern eine gewisse Begriffsverwirrung darstelle, als man zu unterscheiden hätte zwischen Halbstoffen für die Papierfabrikation im Gegensatz zu Ganzstoffen und zwischen aus Holz und anderen Rohmaterialien durch mäßige chemische und nachfolgende mechanische Bearbeitung

erhaltenen Halbstoffen im Gegensatz zu einem fertig aufgeschlossenen Zellstoffmaterial.

Das Chlorverfahren hält Prof. Schwalbe nicht für sehr aussichtsreich. Im übrigen könne man eigentlich gar nicht mehr bei dem Pomilio- und den anderen Verfahren von einem richtigen Chlorverfahren sprechen, insofern, als ja zuerst der Rohstoff durch Alkali aufgeschlossen und gesichtet und dann erst durch Chlorierung fertig aufgeschlossen wird. Diese nachfolgende Chlorierung bedeute aber eigentlich nicht viel mehr als eine Bleiche mit Chlor, insofern, als bei der Bleiche neben der Farbstoffvernichtung die Aufschließung einhergeht.

Auch bezüglich der Bestrebungen, Holzstempel zu imprägnieren und sie dann zu schleifen, ist Schwalbe sehr skeptisch, denn alle bis jetzt durchgeführten Versuche hätten ergeben, daß Holzstempel nur von der Stirnseite aus imprägniert werden könnten, und daß selbst in diesem Falle höchstens der Splint von der Imprägnierflüssigkeit durchdrungen werde. Er hält es daher für völlig unmöglich, 1 bis 2 m lange Holzstempel von der Stirnseite aus zu imprägnieren. Praktisch stellten also diese Bestrebungen eine Utopie dar.

Mehr verspricht sich Schwalbe von der Erweichung von Holzschnitzeln und deren nachfolgender mechanischer Zerfaserung.

Dr. Klein definiert Halbstoffe als Zwischenprodukte aus Holz, Hadern, Stroh usw., die dann weiter zu Papier verarbeitet werden. Solche sind Holzzellstoffe, Strohstoff, Holzschliff. Die Halbzellstoffe hat Schwalbe, einem früheren Vorschlage von Klein entsprechend, als papiertechnisch verwertbare Fasern definiert, die den allergrößten Teil der im Holze enthaltenen Inkrusten enthalten[1]). Im übrigen ist Klein bezüglich der Chlorverfahren optimistischer und glaubt, daß sich diese, wenn Verbesserungen eingeführt werden, noch einbürgern würden.

Die gleichmäßige Durchimprägnierung von Holzstempeln hält auch Klein für unmöglich; trotzdem konnte man auf diese Weise einen Stoff gewinnen, der für Packpapiere sich gut eignet. Bei Holzspänen, zumal wenn man die mit Chemikalien imprägnierten Späne und zerkleinertes Holz nachher in der Stangenmühle, wie sie in Amerika schon vielfach in Anwendung ist, weiter aufbereitet, verspricht sich Klein gute Resultate.

Auch Dr. Kirmreuther äußert sich bezüglich des Chloraufschluß-Verfahrens nicht optimistisch. Er verweist auf die Schädigung der Faser durch die bei der Chlorierung auftretende Salzsäure. Diese Zweifel glaubt Dr. Klein dadurch entkräften zu können, daß die Reaktion auch bei niedriger Temperatur und verhältnismäßig rasch vor sich geht, und daß es also eventuell durch Einwirkung von Chlor bei niedriger Temperatur möglich sein könnte, chemische Schädigungen der Faser zu vermeiden.

Dr. Opfermann erkundigt sich nach dem von Dr. Klein erwähnten sogenannten Billwiller-Verfahren. Ein ähnliches Aufschlußverfahren läge doch auch einem Patent von König in Münster zugrunde. Wenn sich wirklich dieses Verfahren zuerst des Ammoniak-Aufschlusses und dann eines nachfolgenden SO_2-Aufschlusses bediene, so sei dieses doppelte Aufschlußverfahren gegenüber dem Sulfitprozeß doch als recht verwickelt zu bezeichnen, wenngleich zugestanden werden müsse, daß die Verwendung von Ammoniak gegenüber anderem Alkali insofern vorteilhaft sei, als Ammoniak sich leichter wiedergewinnen lassen würde. Auf jeden Fall aber müßte dieses Verfahren, wenn es wirklich nach der in der veröffentlichten Patentschrift angegebenen Weise durchgeführt wird, bessere Ausbeuten und bessere Stoffqualität liefern, wenn es mit dem Sulfitverfahren in Konkurrenz treten will. Zugestanden wird ferner, daß mittels eines derartigen Verfahrens auch harzhaltige Hölzer leichter aufgeschlossen werden können.

Was die Imprägnierung von Hackschnitzeln mit Chemikalien betrifft, so verweist Opfermann auf eine Mitteilung aus Schweden, laut welcher es bei Hackschnitzeln nicht gelingt, diese restlos mit Natronlauge zu durchtränken und diese dann nach Ablassen der Lauge lediglich mit Dampf aufzuschließen. Es wird durch dieses Verfahren ein recht guter Zellstoff erzielt, aber immer sind Schnitzel darunter, die nur halb oder überhaupt nicht aufgeschlossen sind.

[1]) Vgl. Bericht über Hauptversammlung 1914, Seite 46.

Auch Dr. Klein ist der Ansicht, daß das Billwiller-Verfahren unbedingt bezüglich der Qualität und Ausbeute besondere Vorteile haben müßte, um zu einer günstigen Beurteilung zu kommen. Näheres ist aber über das Verfahren nicht bekannt. Die restlose Rückgewinnung von Ammoniak bezweifelt Klein, da die Zellstoffaser Ammoniak stark adsorbiere und festhalte.

Dr. Klein bestätigt die Mitteilung von Dr. Opfermann über die Unmöglichkeit, auch Holzschnitzel immer restlos und gleichmäßig mit Natronlauge zu imprägnieren, verweist aber gleichzeitig darauf, daß auch beim Natron- und Sulfat-Zellstoff-Verfahren oft Nester schlechter aufgeschlossenen Holzes vorkommen, die in manchen Fabriken Vogelnester genannt werden. Diese Erscheinung beruht wahrscheinlich auf ungleichmäßiger Quellung der Holzspäne zufolge ungleichmäßigen Trockengehaltes. Sie störe aber die Erzeugung gleichmäßigen Stoffes nicht, weil durch geeignete Stoffsortierung Holzsplitter und dergleichen entfernt würden.

Direktor Hartung gab seinen Zweifeln Ausdruck, daß es gelingen werde, in einem Arbeitsgang, wie es amerikanische Verfahren bezweckten, für die Herstellung von Zeitungsdruckpapier geeigneten Halbstoff herzustellen. Vielmehr hält er nach wie vor die gesonderte Erzeugung von Sulfitzellstoff und Holzschliff als das für die Druckpapierfabrikation gegebene Verfahren.

Im Anschluß hieran hielt Herr Direktor Dr. Kirmreuther, Berlin, sein Referat über: *„Die Herstellung von absolutem Alkohol aus Sulfitsprit"*, der noch veröffentlicht werden wird. — Eine Diskussion ergibt sich nicht.

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

Berlin, 21. März 1929.

Vorsitzender: Prof. O. Bauer.

Dr. Zocher, Berlin: *„Grundsätzliches zur Frage der Passivität der Metalle."*

Trotz der zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet ist man sich über die Natur der Passivität der Metalle noch nicht klar. Der Grund der Unsicherheit ist darin zu suchen, daß es sich um Vorgänge handelt, die sich nur an den Grenzflächen in sehr dünnen ultramikroskopischen Schichten vollziehen. Man hat chemische und elektrochemische Passivierung und Aktivierung zu unterscheiden. Es erscheint paradox, daß die Passivität für die Korrosion so unangenehm ist, denn durch die Passivität wird ein reaktionsträger Zustand herbeigeführt. Aber es tritt eine andere Spannung auf, die die Passivität fördert. Zweifel können bei der Frage auftreten, ob man nur dann vom aktiven und passiven Zustand sprechen soll, wenn man das gleiche Metall gegenüber gleichen Reaktionsmitteln und bei gleicher Temperatur in zwei verschiedenen Zuständen kennt, oder wenn ein Metall nur im passiven oder nur im aktiven Zustand vorkommt, bzw. wir ein Metall bei verschiedenen Bedingungen, im Verhalten gegenüber verschiedenen Reaktionsmitteln oder bei verschiedenen Temperaturen kennen. Der Unterschied kann im Metall selbst liegen oder in einer Zwischenschicht, die zwischen Metall und Reagens liegt. Wenn die Ursache der Passivität im Metall selbst liegt, so können wir wieder zwei Fälle unterscheiden. Im aktiven Zustand hat das Metall einen höheren Energiegehalt oder den gleichen Energiegehalt. Ist höherer Energiegehalt vorhanden, so kann die Ursache dafür im Vorliegen verschiedener Modifikationen zu suchen sein. Die Metalle können verschiedene Phasen bilden, verschiedene Aggregatzustände, oder können in einer Phase sein und im Gleichgewicht stehen. Die instabile Modifikation muß die leichter lösliche, also elektrochemisch die unedlere sein. Sind die Energieinhalte nicht verschieden, dann können keine Unterschiede im Gleichgewicht mit Flüssigkeit vorliegen, aber Unterschiede in der Geschwindigkeit. Derartige Geschwindigkeitsunterschiede in einem Metall können vorliegen, wenn z. B. ein Katalysator vorhanden ist. Liegen verschiedene Modifikationen vor, so können die Geschwindigkeiten verschieden sein, und die instabile und leichter lösliche Phase kann weniger angegriffen werden, weil ihre Lösungsgeschwindigkeit, ihre Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist. Liegt der Unterschied der verschiedenen Zustände nicht im Metall selbst, sondern in einer Veränderung der Zwischenschicht, so lassen sich die Verhältnisse leichter erklären. Von den verschieden genannten Möglichkeiten erörtert Vortr. die

Passivität im engeren Sinn, die im Verlauf einer chemischen oder elektrochemischen Oxydation eines Metalles auftritt. Hierbei können Unterschiede in der Modifikation oder Unterschiede in der Struktur der Oxydhaut bestehen. Die erste Annahme ist nicht befriedigend und gibt die Zusammenhänge mit dem übrigen Verhalten verschiedener Modifikationen nicht gut wieder. Aber auch die Theorie von der Veränderung in der Oxydhaut war bisher nicht befriedigend, weil sie nicht direkt nachweisbar war. Ein Hilfsmittel ist uns in der Verwendung des polarisierten Lichtes gegeben. Wenn man dieses von einer Metallfläche bei nicht senkrechtem Auffall reflektieren läßt, wird der Zustand des polarisierten Lichts geändert, lineares Licht z. B. wird in elliptisches übergeführt, man bekommt Unterschiede in den Schwingungsrichtungen. Mit Hilfe des polarisierten Lichtes ist es gelungen, vergleichende Messungen durchzuführen, und man erhielt hierbei Ergebnisse in dem Sinne, wie sie für die Bildung einer Oxydhaut zu erwarten sind. —

Die lebhafte Aussprache zu diesem Vortrag zeigte, daß die Annahme des Vorhandenseins einer Oxydhaut im passiven Zustand der Metalle von den meisten als richtig anerkannt wurde. Hierbei wurde auch auf die Ansichten Habers hingewiesen, die gleichfalls für die Oxydhautannahme sprechen.

Dr. Birett, Berlin: „*Die elektrolytische Verchromung von Metallen; Fortschritte in den letzten Jahren.*"

Zu den Metallen, die im aktiven und passiven Zustand auftreten können, gehört auch das Chrom. In allen Fällen, wo Chrom aktiv wird, ist eine Brauchbarkeit der Verchromung nicht festzustellen, aber in den Fällen, wo der passive Zustand entsteht und erhalten bleibt, hat sich die Verchromung gut bewährt. Drei Eigenschaften des Chroms haben ihm für die Verwendung in der Technik den Weg geebnet: Seine Härte, seine Korrosionsbeständigkeit und seine Temperaturbeständigkeit. Die Härte des Chroms wird durch die Mitabscheidung von Wasserstoff bei der elektrolytischen Chromabscheidung erhöht. Die Korrosionsbeständigkeit wird vom Zustand der Aktivität und Passivität in weitem Maße abhängig sein. Im passiven Zustand wird das Metall nach der edleren Seite verschoben und ist in diesem Zustand widerstandsfähig gegen Angriff. Zum Schutz gegen den Angriff von oxydierenden Säuren und Reagenzien ist Chrom das gegebene Metall. Während Eisen, Nickel, Messing durch Chromsäure und Salpetersäure angegriffen werden, wird bei Chrom eine Passivierung und damit Widerstandsfähigkeit bewirkt. Die Temperaturbeständigkeit des Chroms ist durch seinen hohen Schmelzpunkt von 1560° bedingt, und von einem Überzug aus metallischem Chrom ist eine erhebliche Vergütung des Unterlagsmetalls zu erwarten. Die Verchromung gehört zu den galvanischen Verfahren. Von den anderen galvanischen Verfahren unterscheidet sich die Arbeitsweise in Chrombädern durch die hohe Stromdichte und die schlechte Stromausbeute. Als Elektrolyt verwendet man Bäder mit 250 bis 500 g Chromsäure im Liter mit geringen Mengen Schwefelsäure, welche die Bildung von Chromi-Chromat verhindert. Die Menge des abgeschiedenen Metalls im Vergleich zu der theoretisch zu erwartenden Menge ist gering, im allgemeinen rechnet man im kalten Bad mit 20%, die restlichen 80% der Stromarbeit fallen auf den Wasserstoff. Während man sonst bei den galvanischen Verfahren die Anode meist aus dem Metall wählt, das abgeschieden werden soll, verwendet man bei der Verchromung als Anodenmaterial Blei, denn die anodische Auflösung von Chrom erfolgt zu 100% und würde eine Anreicherung des Elektrolyten an Chromionen bewirken. Außerdem ist Chrommetall zu teuer und zu schwer verarbeitbar, um seine Verwendung als Anode zu ermöglichen. Die Streufähigkeit des Chrombades ist wie bei allen Verfahren mit hoher Stromdichte gering, noch geringer als bei Nickel. Verchromung ist bei allen Metallen durchführbar, aber nicht für alle zweckmäßig. Praktisch kommen in Frage Eisen, Stahl, Nickel, Kupfer, Messing und die anderen Legierungen des Kupfers. Bei der Ausnutzung der Härte ist zu berücksichtigen, was gehärtet werden soll und welche Härtebeanspruchung, ob Druck oder Reibung, in Frage kommt. Auf weichen Unterlagen, die auf Druck beansprucht werden, wird ein Überzug des harten Chroms nichts nutzen. Dagegen ist die Verchromung am Platze für solche Teile, welche selbst bereits eine große Härte aufweisen oder die nur bei gleitenden Reibungen beansprucht werden, z. B. kleine Zahnräder. Die Anwendung von Zwischenschichten bei Beanspruchung von Härte ist nicht zweckmäßig, da die Haftfähigkeit der galvanischen Niederschläge im allgemeinen kleiner ist, als man annimmt, und sich die Niederschläge bei starker Beanspruchung von der Unterlage ablösen. Auch die Kaltbrüchigkeit muß berücksichtigt werden. Der mit dem Chrom abgeschiedene Wasserstoff kann in die Eisenunterlagen hineindiffundieren und dann die Kaltbrüchigkeit bewirken. Bei Maschinenteilen, die stark auf Tragfähigkeit und mechanische Festigkeit beansprucht werden, ist die Verchromung nicht angezeigt, bei kleineren Druckbeanspruchungen ist die Erscheinung der Kaltbrüchigkeit unbedeutend. Die Ausnutzung der Temperaturbeständigkeit der Verchromung kommt in Frage bei der Verchromung von Scheinwerfern, wo große Erwärmungen der spiegelnden Flächen auftreten und dadurch leicht ein Blindwerden herbeigeführt wird. Die verchromten Flächen halten, ohne anzulaufen, höhere Temperaturen aus. Die Ausnutzung der Temperaturbeständigkeit empfiehlt auch die Verchromung von Bügeleisen, Heizwiderständen, ferner in solchen Fällen, wo eine Zunderung auftritt, oder Beanspruchungen durch heiße Schmelzen alkalischer Art, die das Eisen stark angreifen. Bei der Verchromung der Preßglasformen sind Schwierigkeiten aufgetreten infolge des höheren Gehalts dieser Eisenformen an Kohlenstoff und Silicium. Durch geeignete Arbeitsbedingungen läßt sich jedoch die Verchromung der Preßglasformen einwandfrei erreichen; die Lebensdauer der Formen wird auf das Dreifache erhöht. Ein weiteres Anwendungsgebiet der Verchromung unter Ausnutzung der Temperaturbeständigkeit ist gegeben bei den Gußformen für Bleiguß. Die reinen Kupferlamellen zeigen einen großen Verschleiß, durch Verchromung werden Besserungen erzielt. Für die Ausnutzung des Korrosionsschutzes kommt insbesondere die Verchromung von Kleineisenteilen in Frage. Zweckmäßig wird bei der Verchromung als Korrosionsschutz eine Zwischenschicht von Nickel verwendet. Durch die Vorvernicklung wird auch eine bessere Streufähigkeit der Verchromung erzielt. Die Störung der Porosität der Chromniederschläge kann durch Vernicklung eingeschränkt werden. Man hat versucht, die Sprödigkeit und inneren Spannungen, die in den Chromüberzügen auftreten, zu überwinden. Hier ist eine restlose Lösung noch nicht gelungen. Auch das Auswaschen der Chrombäder bietet noch eine Schwierigkeit. Beim Austrocknen bleiben hygroskopische Chromsäurereste zurück, die zu Störungen Anlaß geben. Weitere Schwierigkeiten liegen in der schlechten Haftfestigkeit von Chrom auf Chrom selbst. Nachverchromungen sind daher schwer auszuführen, es empfiehlt sich in solchen Fällen, den Gegenstand erst zu entchromen. Vortr. erwähnt dann noch die Schwierigkeit der Verchromung von Messing und anderen Kupferlegierungen. Unter Beobachtung von Vorsichtsmaßregeln läßt sich zwar Kupfer gut ohne Zwischenschicht verchromen, und bei Kurzprüfungen sind keine Mißstände zu beobachten, aber oft wird schon nach 2 bis 3 Monaten das Chrom schuppenförmig vom Messing abgestoßen. Vielleicht sind interkristalline Umwandlungen im Messing die Ursache. Da die Zusammensetzung der Lösung für den Ausfall der Verchromung sehr wichtig ist, muß man die Bäder ständig durch Spindeln kontrollieren. Ein Schweißen der verchromten Gegenstände ist nicht möglich infolge des hohen Schmelzpunkts des Chroms. Wendet man Temperaturen an, bei denen das Chrom sich verbindet, wird eine weitgehende Deformierung des Unterlagsmetalls eingetreten sein. Für das Löten ist die Temperatur der zu verlötenden Metalle nicht ausschlaggebend, der Schmelzpunkt wird durch die Lötmittel erniedrigt. Vielleicht wird beim Chrom eine Verlötung möglich sein, bisher ist aber noch kein Lötmetall bekannt, welches die Schmelztemperatur des Chroms so erniedrigt, daß schon eine genügende Legierungsfähigkeit eintritt. Durch Änderung der Konstruktion läßt sich in manchen Fällen das Löten vermeiden oder die Verchromung so durchführen, daß eine nachträgliche Lötung durchführbar ist und die frei liegenden Teile restlos verchromt sind. Vortr. verweist weiter auf die Massenverchromung von Kleineisenteilen, Schrauben usw., die in Trommeln durchgeführt wird, in welchen die zu verchromenden Artikel herumgewälzt werden. Die Teile kommen daher in wechselnde Spannungen, die in der Nähe der Kathodenkontakte liegenden Teile werden viel Strom aufnehmen, die

weiter davon entfernten weniger, und dementsprechend wird die Chromabscheidung verschieden sein. Die Verchromung ist kein Ersatz für die Vernicklung, sondern eine wertvolle Ergänzung derselben wie der anderen galvanischen Verfahren und ist in der Technik bereits ein unentbehrliches Hilfsmittel geworden.

Die Ausführungen lösten eine sehr ausgedehnte lebhafte Aussprache aus. Die Frage, ob infolge der schwer durchzuführenden Verchromung von Blei und Bleilegierungen bei der Verchromung von Uhrrädern, die 2% Blei enthalten, Störungen auftreten, wird vom Vortr. verneint. Auch Hartbleilegierungen für Klischees lassen sich gut verchromen, dagegen ist Blei in Kupfer- und Nickellegierungen oft störend. Die Erscheinungen des Abblätterns der Verchromung sind nach Ansicht des Vortr. auf die mangelnde Zwischenschicht zurückzuführen. Bei direkter Verchromung kann das Abblättern leicht in Erscheinung treten, wenn das Chrom zu dünn aufgetragen wird. Zu dem Hinweis, daß bei der Eisenbahn mit verchromten Reflektorspiegeln keine guten Erfahrungen gemacht wurden, bemerkt Vortr., daß dies bei den ersten Verchromungen ohne Zwischenschicht der Fall war, bei mit Nickelzwischenschicht verchromten Spiegeln ist aber eine gute Bewährung eingetreten, die Spiegel haben ½ bis 1 Jahr gehalten, während früher schon nach 14 Tagen die Störungen durch Blindwerden und Abblättern aufgetreten sind. Auch die Art der Vorvernicklung ist für die Haltbarkeit der Verchromung ausschlaggebend. Die in Deutschland hergestellten Nickel reichen für diesen Zweck nicht aus, dagegen sind die amerikanischen Nickel für die Verchromung gut geeignet. Dr. Schlötter weist darauf hin, daß es sich um die Art des Nickelniederschlags handelt; wenn das Nickel weich ist, d. h. wenig Wasserstoff enthält, scheidet sich das Chrom darauf anders ab als auf einem Nickel mit viel Wasserstoff. Das elektrolytisch abgeschiedene Chrom hat infolge der Wasserstoffaufnahme eine faserige Struktur und wird sich daher schneller abnutzen als das kompakte aus dem Schmelzfluß gewonnene Chrom. Zur Temperaturbeständigkeit bemerkt Dr. Schlötter, daß Chrom wohl erst bei etwa 1600° schmilzt, aber bei 450° anzulaufen beginnt. Für das weiche Stereotypmetall eignet sich die Verchromung nicht, während man mit verchromten Kupferplatten gute Erfahrungen gemacht hat. Zu der Anfrage von Dr. Meißner, wie die Aussichten für Aluminium und seine Legierungen sind, bemerkt Vortr., daß eine Verchromung hochglänzender polierter Aluminiumteile nicht möglich ist, weil die Haftfestigkeit zu gering ist. Man müßte die Oberfläche erst aufrauhen. Wenn man das Aluminium gut haftend mit Nickel oder einem anderen Metall überziehen können wird, dann ist auch die Frage der Chromüberzüge gelöst. Vorläufig ist aber die Vernicklung und Verkupferung des Aluminiums noch nicht vollständig gelöst. Bei Nachprüfungen hat sich ergeben, daß die Haftfestigkeit des Nickels auf Aluminium nicht genügt. Es muß eine geeignete Vorbehandlung des Aluminiums gefunden werden, dann werden auch die Chromüberzüge gut darauf haften. —

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

57. Versammlung Deutscher Philologen und Schulmänner in Salzburg

vom 25. September bis 28. September 1929.

Für die Gruppe Biologie und Chemie sind bisher Vorträge von Univ.-Prof. Dr. A. Franke, Wien, Univ.-Prof. Dr. J. Versluys, Wien, Realschulprof. Dr. E. Altschul, Salzburg, Gymn.-Prof. Dr. G. Zinke, Salzburg, angemeldet.

Weitere Anmeldungen bis spätestens zum 1. Mai bei den in Wien wohnenden Obmännern.

RUNDSCHAU

Verkehr mit Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen. § 5 des am 1. Oktober 1927 in Kraft getretenen Gesetzes über den Verkehr mit Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen (Lebensmittelgesetz) vom 5. Juli 1927 (Reichsgesetzblatt I, S. 134) sieht den Erlaß von Verordnungen über Lebensmittel und Bedarfsgegenstände vor. Die Entwürfe dieser Verordnungen werden, bevor sie nach den gesetzlichen Bestimmungen dem zuständigen Ausschuß des Reichstags und dem Reichsrat zugeleitet werden, in einer in fortlaufender Folge bei der Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24, erscheinenden Sammlung jeweils einzeln veröffentlicht und können von dort bezogen werden. — Erschienen sind bis jetzt die Hefte 1 bis 5, die die Entwürfe von Verordnungen über Nitrit-Pökelsalz (Heft 1), über Honig (Heft 2), über Kunsthonig (Heft 3), über Kaffee (Heft 4) sowie über Kaffee-Ersatzstoffe und Kaffee-Zusatzstoffe (Heft 5) nebst Begründungen enthalten. (15)

Die Verlegung der Forstlichen Hochschule Tharandt nach Dresden. Die Forstliche Hochschule Tharandt wurde mit Wirkung vom 1. April 1929 ab in die Technische Hochschule Dresden als selbständige Abteilung unter der Bezeichnung „Forstliche Hochschule Tharandt — Abteilung der Technischen Hochschule Dresden" eingegliedert. (17)

Zur Prüfung von Schmiermitteln. Um den in Fachkreisen bestehenden Unklarheiten zu begegnen, sieht sich der Deutsche Verband für die Materialprüfungen der Technik zu folgender Veröffentlichung veranlaßt: „Der Technische Unterausschuß des Ausschusses 9 (Schmiermittel) des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik hat in seiner Sitzung am 31. Januar 1929 beschlossen: Bis zur endgültigen Klärung des Verfahrens für Flammpunktprüfung im offenen Tiegel gilt für Schiedsanalysen die Prüfung im Marcusson-Apparat, wobei die untere Begrenzung der Quecksilberkugel 2 mm (gemessen mit dem Maßstab am Thermometerhalter) vom Boden des Tiegels einzustellen ist. Der Temperaturanstieg muß 3° (± ½°) in der Minute betragen." (16)

Diphenyl als Handelsprodukt. Die Verwendung von Diphenyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_5$, an Stelle von Wasser in Dampfkraftanlagen gestattet die Verwendung hoher Temperaturen bei niedrigen Drucken und erhöht dadurch die Wirtschaftlichkeit, aus welchem Grund auch bereits Quecksilber und Diphenyläther in Zweistoff-Kraftanlagen in Gebrauch kamen. Da eine amerikanische Ölraffinerie zum Raffinieren von Schmieröl viel Diphenyl benötigte, hat die Federal Phosphorus Co. of Alabama die Herstellung im großen aufgenommen. Material, das einen Druck von 115 pounds bei einer Temperatur von 750° F während einiger Monate unterworfen war, zeigte keine Neigung zur Zersetzung. Diphenyl bietet außer der Verwendung zur Raffination von Schmieröl Möglichkeiten bei der Verdampfung von hochsiedenden Lösungen, wie Calciumchlorid und Natronlauge, und der Destillation von hochsiedenden organischen Chemikalien, wie Fettsäuren. Verschiedene Diphenylderivate haben als Farbstoffzwischenprodukte Aussicht. (Chem. Trade Journ. 84, 231 [1929].) (14)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Prof. Dr. F. Paneth, Berlin, hat den Ruf auf den Lehrstuhl der Chemie an der Universität Königsberg als Nachfolger von Prof. Dr. H. Meerwein angenommen[1]).

Dr. P. Dorn, Assistent am Mineralogisch-geologischen Institut der Universität Erlangen, ist in der naturwissenschaftlichen Fakultät als Priv.-Doz. für Geologie zugelassen worden.

Dr. phil. et med. R. Hintzelmann, Darmstadt, wurde die venia legendi für Pharmakologie und Physiologie an der Technischen Hochschule daselbst erteilt.

Gestorben sind: Dr. A. Bogisch, Chemiker der J. Hauff & Co. G. m. b. H., Feuerbach, am 4. April. — Dr. R. Ehrenstein, Hamburg, wissenschaftlicher Rat am Chemischen Staatsinstitut und Leiter des Untersuchungsamtes, am 22. April 1929.

Ausland. Ernannt: Dr. med. et phil., Mag. pharm. L. Kofler, a. o. Prof. und Direktor des Pharmakognostischen Instituts der Universität Innsbruck, zum o. Prof. — Dr. F. Zetsche, Priv.-Doz. an der Universität Bern, zum a. o. Prof. für spezielle organische Chemie ebenda.

Dr.-Ing. K. I. Greisenegger, Prof. der Chemie an der Landwirtschaftlichen Schule Francisco Josephenium, Mödling, Honorardozent an der Hochschule für Bodenkultur, Wien,

[1]) Chem. Fabrik 2, 72 [1929].

Sektionsrat im Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, wurde zum Direktor der Bundesanstalt für Pflanzenbau und Samenprüfung, Wien, berufen.

Dr. E. Waldschmidt-Leitz, Prof. für Biochemie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag, wird einer Einladung der Klinik Mayo (Rochester, Minnesota, U. S. A.), daselbst Gastvorlesungen abzuhalten, Folge leisten.

Dr. G. F. Hüttig, Prof. für anorganische und analytische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag, ist die Professur für physikalische Chemie an der Deutschen Universität Prag angeboten worden.

Gestorben: H. Schicht, Mitbegründer der Schichtwerke, Aussig, Verwaltungsrat der Georg Schicht A.-G., am 15. März im Alter von 63 Jahren.

NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Untersuchungen über Enzyme. Von Richard Willstätter in Gemeinschaft mit W. Graßmann, H. Kraut, R. Kuhn, E. Waldschmidt-Leitz und mit zahlreichen Mitarbeitern. 2 Bände. XVI u. 1775 Seiten. Verlag J. Springer, Berlin 1928. RM. 124,—; geb. RM. 138,—.

Die in zwei stattlichen Bänden gesammelten Enzym-Untersuchungen Willstätters und seiner Mitarbeiter bilden die bleibende Grundlage der modernen Enzymforschung. Was an Wertvollem und Brauchbarem durch die Einzelleistungen älterer Forscher gefunden worden war, ist durch die Arbeiten Willstätters zu einem organischen Ganzen zusammengefügt und zu einer Wissenschaft ausgestaltet worden, deren zentrale Stellung und Entwicklungsfähigkeit nunmehr offenbar ist.

Niemand kann in unseren Tagen mit Erfolg über die so mannigfaltigen und weitverbreiteten Katalysatoren der Lebewesen arbeiten, ohne auf die Erfahrungen und Errungenschaften der Münchener Schule zurückzugreifen, und ohne sich mit den Methoden vertraut zu machen, durch welche Willstätter neue Wege in früher unzugängliche Gebiete der Enzymologie gebahnt hat.

Daß also jeder mit Enzymuntersuchungen beschäftigte Fachmann das Erscheinen dieses Sammelwerkes als die wertvollste Bereicherung der Literatur begrüßen und die beiden inhaltsreichen Bände stets gebrauchen wird, bedarf kaum der Erwähnung.

Willstätters Enzymuntersuchungen, deren Umfang und Reichhaltigkeit man erst jetzt ganz überblicken kann, bedeuten nicht nur eine neue Periode für einen speziellen Zweig der Biochemie; die Wirkung dieser groß angelegten Forschung geht weit über das Bereich des Spezialinteresses hinaus. Es handelt sich vielmehr hier um die endgültige Eroberung eines wichtigen, vielleicht des wichtigsten Teiles der Physiologie für die präparativ-chemische Forschung, um die Befruchtung eines wesentlichen Abschnittes der Biologie mit den Erfahrungen und Einsichten der organischen Chemie. Aber noch mehr: während noch in den ersten Dezennien dieses Jahrhunderts Mitteilungen über die Enzyme im wesentlichen qualitative Beobachtungen enthielten und nur vereinzelte Versuche vorlagen, in dem weichen und schwankenden Boden durch quantitative Bestimmung von Wirksamkeitsgraden und Wirksamkeitsbedingungen feste Punkte zu schaffen und diese unter sich zu verbinden, ist nunmehr ein solides Lehrgebäude errichtet und eine Tradition begründet, welche erhöhte Ansprüche an Zahlenmäßigkeit und Exaktheit der mitzuteilenden Tatsachen stellt. Das Beispiel, das Willstätter gab durch die Gründlichkeit der experimentellen Ausarbeitung und durch die schlichte Präzision bei der Darstellung der Ergebnisse, ist zweifellos für das ganze Gebiet der Biochemie, in welchem eine oft schwer kontrollierbare Mannigfaltigkeit der Phänomene die Beurteilung der Literaturangaben erschwert, von der allergrößten Bedeutung gewesen. Man erkennt auch, daß die großen Erfolge der Münchener Schule nicht so sehr das Ergebnis reicher Mittel sind, sondern die Frucht einer genialen und bis ins einzelne gehenden Führung.

Die geschaffene Methodik ist keineswegs älteren Beständen der präparativen oder analytischen Chemie entnommen. Es ist ein wesentliches Verdienst, daß der Meister der organischen Synthese bei seinen Arbeiten auf enzymatischem Gebiet nicht zögerte, sich mit allem erforderlichen Rüstzeug der physikalischen Chemie zu versehen, daß er die Grundsätze der chemischen Kinetik sofort zur Lösung der sich ergebenden Aufgaben heranzog und die Bedeutung der quantitativen Forschung für die Enzymchemie unmittelbar richtig einschätzte. Andererseits hat er zeitig an der von mancher Seite geäußerten Meinung, daß man bei physikalisch-chemischen Messungen von der Verwendung gereinigter und chemisch definierter Substanzen absehen könne, die erforderliche autoritative Kritik geübt.

Die strenge Folgerichtigkeit der Entwicklung und der Fragestellungen und die Klarheit des Stiles machen jedem für biologische oder chemische Probleme Interessierten das Lesen der beiden Bände zum Genuß; insbesondere jeder Chemiker wird der Fülle von Tatsachen und Zusammenhängen, die in diesen Arbeiten enthalten sind, mannigfache Anregung entnehmen können; dem Fachmann schafft das genaueste Studium dieser gesammelten Arbeiten immer neue Aufklärung.

Die Veröffentlichungen sind dem Inhalt nach systematisch geordnet. Demgemäß ist die Einteilung des Werkes folgende: Der I. Band umfaßt außer dem Vorwort die zusammenfassenden Darstellungen, welche Willstätter selbst und seine Mitarbeiter Kuhn, Waldschmidt-Leitz und Kraut in Form von Vorträgen veröffentlicht haben. Dann folgen analytische Arbeiten, ferner als 3. Abschnitt die sehr wichtigen Arbeiten über Hydrogele, Adsorbentien und Adsorptionsverfahren. Die spezielle Enzymchemie ist in diesem Band durch die Kapitel über Chlorophyllase und pflanzliche Lipasen, ferner über Peroxydase und Katalase und schließlich über Saccharase vertreten.

Der II. Band beginnt mit Abschnitt 7 über Maltase, Lactase und über Gärung. Abschnitt 8 behandelt die Spezifität der Enzyme, besonders der Carbohydrasen, einschließlich des Emulsins. Abschnitt 9 umfaßt die ausgedehnten Untersuchungen über Pankreasenzyme, über Leberesterase, Magenlipase und über die Spezifität tierischer Proteasen. Hieran schließen sich die besonders mit Graßmann bearbeiteten pflanzlichen Proteasen. Ein Anhang enthält einige früher nicht veröffentlichte Arbeiten.

Im Vorwort bringt der Autor seinen Dank an die Verlagsbuchhandlung für die Herausgabe dieses monumentalen Werkes zum Ausdruck; alle, die es lesen und benützen, haben Ursache, in diesen Dank einzustimmen. *Hans v. Euler.* [BB. 367.]

Tabulae Biologicae. Herausgegeben von C. Oppenheimer und L. Pincussen. Band IV. W. Junk, Berlin 1927. Bd. 1—IV RM. 250,—; geb. RM. 270,—. (Einzelne Bände werden nicht abgegeben.)

Von dem großen Tabellenwerk sind zuvor drei Bände erschienen, über deren Inhalt bereits berichtet worden ist.

Der vorliegende, vorläufig abschließende Band IV bringt ebenfalls außerordentlich wertvolle Beiträge.

Über die Zahl der pflanzlichen Chromosomen rühren die Angaben von G. Tischler, Kiel, über die tierische Chromosomenzahl von E. Bresslau und Harnisch, Köln. Die Vererbungslehre ist von Paula Hertwig, Berlin, beschrieben und mit reichem Tabellen- sowie Literaturmaterial bezüglich Variationsstatistik, Korrelationen, Mendelismus, Kreuzungsanalysen, Mendelscher Spaltung, Gesetze der Zuchtwahl, System der Faktorenanalyse bei Pflanzen und Tieren sowie der Vererbung beim Menschen ausgestattet. Für die Entwicklungsmechanik hat H. Przibram, Wien, das Material beigesteuert. Tropismen und Taxien der Tiere behandelt K. Herter, Berlin. Weitere, hauptsächlich den Biologen interessierende Probleme, wie Farbensinn der Tiere, Reizbewegungen und Protoplasmabewegungen bei Pflanzen, sind von A. Th. Czaja, Berlin, V. Grafe, Wien, J. Kisser, Wien, und Metzner, Berlin, bearbeitet. Von letzterem stammt auch eine Schilderung der photodynamischen Erscheinungen. Über Vitalfärbung berichtet W. Schulemann, Leverkusen, und die Gesichtsempfindungen betreffen die als Nachtrag zum gleichen Kapitel in Band 1 dieses Werkes gelieferten Ausführungen von A. Kohlrausch und E. Sachs. Mit einem umfangreichen Kapitel über physikalische, chemische und biologische Analyse des Meerwassers aus der Feder von A. Wulff, Helgoland, endet der Band.

Es muß wiederum hervorgehoben werden, daß ein Tabellenwerk mit der überwältigenden Menge von Einzelheiten nicht in einer referierenden Besprechung gewürdigt werden kann. Die

Fülle der gebrachten tabellarischen Übersichten und Literaturangaben ist staunenswert und erlaubt eine schnelle Orientierung auch auf entlegenen Gebieten. Ein außerordentlich vollständiges Sachregister, das allein über 200 Seiten füllt, erleichtert die Aufschlagungen in diesem großen Quellenwerk. Den Herausgebern, den Bearbeitern und dem Verlag gebührt der Dank der Nutznießenden. *C. Neuberg.* [BB. 147.]

Grafes Handbuch der Warenkunde. Bd. V, 1. Halbband. Rohstoffe — Waren aus dem Tierreich: Ernährung und Nahrungsmittel, Knochen und Leim, Häute und Leder, Pelze und Rauchwaren. Herausgegeben von Prof. Dr. Victor Grafe, Universität Wien, Neue Wiener Handelsakademie. Lex.-8°. XVI und 516 Seiten auf Kunstdruckpapier mit 114 Abbild. Verlag C. E. Poeschel, Stuttgart 1928. Subskriptionspreis brosch. RM. 30,—; Ganzleinen RM. 33,—.

In dem vorliegenden Halbband des groß angelegten Handbuches legt Abderhalden einleitend die Ergebnisse der physiologisch-chemischen Forschung über Eiweißstoffe in kurzer, prägnanter Form dar. Die vom Herausgeber angefügte Zusammenstellung der wichtigsten Nachweismethoden für Proteine sollte bei einer Neuauflage an manchen Stellen eine Korrektur erfahren, auch könnte sie in Rücksicht auf die Bestimmung des Buches zweckmäßig auf die wirklich „wichtigsten" beschränkt werden. Das folgende Kapitel von A. Durig, Wien, bringt in trefflicher, allgemein verständlicher Form „Die Grundlagen der praktischen Ernährungslehre", wobei auch die neueren Ergebnisse der Vitaminforschung gebührende Berücksichtigung finden, außerdem belehrt der anschließende Abschnitt aus der berufenen Feder von H. v. Euler über die Methodik der Vitaminprüfung.

Einen breiten Raum (S. 91—278) nimmt naturgemäß das Kapitel „Rohstoffe und Waren aus dem Tierreich" ein, in dem R. v. Ostertag Fleisch und Fleischpräparate von Haussäugetieren, Wild, Geflügel, Fischen, Krusten-, Weich- und anderen Tieren, die Zubereitung, Untersuchung und Beurteilung in lebendiger Darstellung behandelt. Daneben wird auf die gesetzlichen Bestimmungen hingewiesen. Sehr wertvoll erscheint das diesem Kapitel angefügte, umfangreiche Verzeichnis des einschlägigen Schrifttums (S. 239—278).

Es folgen „Knochen, Leim, Gelatine, Fischleim und Hausenblase" von E. G. Doerell. Milch und Molkereiprodukten (mit Anhang „Vogeleier") (S. 305—376) hat Kurt Stockert alle Sorgfalt gewidmet; er bringt in guter Übersicht alles Wissenswerte auf diesem wichtigen Gebiete. Lobend zu erwähnen sind hier auch die guten Abbildungen.

Das Kapitel „Häute, Fette und Leder" von Georg Grasser, vorwiegend technologischen Inhalts, ist gut und klar behandelt und läßt den Autor als wohl unterrichteten Fachmann erkennen. Der Wert der auch hier in großer Zahl beigefügten Abbildungen von maschinellen Vorrichtungen, welche die im übrigen vorzügliche Ausstattung des Buches weiter heben sollen, scheint mir allerdings ein bedingter. Solche meist den Ankündigungen der Maschinenfabriken entnommenen Abbildungen bieten dem Techniker im allgemeinen kaum Neues, während sie den andern nur dann befriedigen, wenn sie von schematischen Zeichnungen oder näheren Erläuterungen begleitet sind.

Den Schluß bildet eine Abhandlung von E. Ponizek, Wien, über Pelze und Rauchwaren. Hier werden alle Pelztiere genannt sowie die Zurichtung, Veredlung und Imitation in sachkundiger Weise dargelegt. Die Abbildungen lassen hier zu wünschen übrig.

Alles in allem liegt ein Werk vor, das dem gedachten Zweck in vortrefflicher Weise dient und wert ist, einen weiten Leserkreis zu finden. *M. Busch.* [BB. 17.]

Technologie der Textilfasern. Herausgegeben von Dr. R. O. Herzog. IV. Band, 3. Teil. Chemische Technologie der Baumwolle von R. Haller. Mechanische Hilfsmittel zur Veredlung der Baumwolltextilien von H. Glafey. Berlin 1928. Geb. RM. 67,50.

Die gewählte Anordnung der „Technologie der Textilfasern" hat es mit sich gebracht, daß die „Chemische Technologie der Baumwolle" das erstemal als Gegenstand einer gesonderten Darstellung auftritt. Man wird dem Herausgeber des Gesamtwerkes in dieser Anordnung und zu seinen in einer „Einführung" dargelegten Richtlinien die Zustimmung nicht versagen können. Die Erfahrung wird auch lehren, daß dem Fachmann häufig gerade mit für sich abgeschlossenen Einzelwerken gedient ist, in Anbetracht der überwiegenden Abgrenzung der Textilindustrie nach Faserarten. Auch erlaubt die Einzeldarstellung eine eingehendere Behandlung des Stoffes.

Im chemisch-technischen Teil wird zunächst die Rohbaumwolle und ihr Verhalten geschildert, und dann werden die bekannten Prozesse (Bleichen, Mercerisieren, Färben und Drucken) beschrieben. Es ist etwas sehr Beachtenswertes mit anerkennenswerter Gründlichkeit geschaffen worden. Wer nach dem Buch greift, wird mit Befriedigung feststellen, daß darin die neuen Veredlungsverfahren durchweg vertreten sind, und daß auch ältere Methoden, soweit ihre Kenntnis Nutzen bringt, berücksichtigt wurden. Selbstverständlich findet der Leser auch zu jeder Sonderfrage Hinweise auf die entsprechende Literatur. Besonders sorgfältig und breit wurde die Druckerei ausgearbeitet. Sie beansprucht über die Hälfte dieses Teiles und bringt neben einer lückenlosen Enzyklographie der allgemeinen und der besonderen Verfahren und Verrichtungen der Kunst des Kattundrucks auch zahlreiche historische Mitteilungen über ihre Entwicklung. So steht jetzt neben dem neuen „Handbuch des Zeugdrucks" von v. Georgievics eine zweite vortreffliche Arbeit über die Druckerei zur Verfügung.

Trotz des günstigen Eindrucks des chemisch-technischen Teils, der einen fachkundigen Verfasser unschwer erkennen läßt, kann die Besprechung an gewissen Erscheinungen nicht vorübergehen, die von grundsätzlicher Bedeutung sind. Einiges davon sei erwähnt. Überrascht hat mich z. B. die Anwendung der alten Meisterausdrücke „Chloren", „Chlorlösung" u. a. Für die Bleiche in Hypochloritlösungen sollten diese Benennungen oder gar das Wort „Chlorierung" (!) heute nicht mehr angewandt werden. Auch die Stärke von Säuren, Hypochloritlösungen usw. in Beaumé-Graden anzugeben, ist überholt. Wenn die „Einführung" als das letzte Ziel des Gesamtwerkes die „Verdrängung der Empirie durch bewußte wissenschaftlichen Analyse" verkündet, so wird durch die genannten Umstände die Erreichung dieses sehr begrüßenswerten Zieles gehemmt. Das gleiche gilt für die alten Gleichungen über die Wirkungsweise der Hypochlorite (S. 36). Hier durften die physikalisch-chemischen Untersuchungen dieser Vorgänge (z. B. von Kauffmann) und ihre Formulierung in Ionen-Reaktionen nicht übersehen werden. Dagegen wird der Chemiker gerne darauf verzichten, Natriumthiosulfat als „Entchlorierungsmittel" vorgestellt zu bekommen. Ferner finde ich, daß bei dem hohen Stand der heutigen Cellulosechemie einige Worte zur Begriffsbestimmung von Oxycellulose und von Hydrocellulose am Platz gewesen wären. Warum übrigens die von Kauffmann ausgearbeitete quantitative Oxycellulosebestimmung nicht unter dem Namen dieses Forschers bekanntgemacht wurde, ist bei der großen Zahl der sonstigen in diesem Abschnitt angeführten Autorennamen nicht einzusehen. Bei einer Neuauflage müßte unbedingt auch die analytische Untersuchung der Hypochloritlösungen aufgenommen werden, worüber es eine große Zahl ausgezeichneter Arbeiten gibt (z. B. von Z. Kertesz).

In dem Abschnitt Mercerisation möchte ich meinen, daß der heutige Forschungsstand hätte mitgeteilt werden können, wonach die native Baumwollcellulose beim Behandeln mit 16 bis 18%iger Natronlauge zur Bildung einer Molekülverbindung $C_6H_{10}O_5 \cdot 2NaOH$ führt. Endlich hätten in der Betrachtung der Färbevorgänge einige neuere Arbeiten über die physikalischen und chemischen Vorgänge beim Zustandekommen von Färbungen Berücksichtigung finden müssen. Dabei würde nämlich zutage getreten sein, daß Witt bei Aufstellung seiner Lösungstheorie einen Schritt nach rückwärts (S. 70) doch nicht machte.

Nicht unerwähnt lassen möchte ich gewisse Eigenheiten in der Ausdrucksweise, wie „Völle" der Ware, „Färbprozeß", „farbwerkstechnisch fertig vorgebildete Farbstoffe", „kolorietechnisch", „großproduktive Arbeitstechnik" u. ä., die, besonders in Überschriften, störend wirken, wie auch gewisse allzu lange Kapitelüberschriften (z. B. S. 77).

Die mechanischen Hilfsmittel zur Veredlung der Baumwolltextilien (etwa ein Drittel des Bandes) haben eine vortreffliche Behandlung gefunden, die ebenso wie der erste Teil des Bandes von der Fachkundigkeit des Verfassers beredtes Zeugnis ablegt. Nur wäre für eine Neuauflage der Wunsch des Chemikers zu äußern, gewisse Bezeichnungen, wie z. B.

„Chlorbleiche", „Elektrische Bleiche" u. ä., zu vermeiden. Es wird nicht elektrisch gebleicht, sondern mit elektrolytisch gewonnenen Hypochloritlösungen, und es wird auch nicht mit Chlor gebleicht. Aus der sehr reichlich mit anschaulichen Abbildungen versehenen Darstellung lernen wir zunächst alle Apparate und Maschinen kennen, deren sich die auf chemischer Grundlage arbeitende Textilindustrie bedient. Aber auch die vielen Ausrüstungsarbeiten (Putzen, Scheren, Rauhen, Mangeln, Pressen usw.), die sog. Appretur, finden hier eine ausgezeichnete Beschreibung.

Ob es ein glücklicher Gedanke war, die Beschreibung und Abbildung der mechanischen Hilfsmittel der chemischen Veredlung von der Beschreibung dieser letzteren zu trennen, will mir allerdings fraglich erscheinen. Ich meine, daß die beiden Verfasser besser getan hätten, ihre Arbeiten ineinandergreifen zu lassen. *Brass.* [BB. 248.]

Das Anthracen und die Anthrachinone mit den zugehörigen vielkernigen Systemen. Von J. Houben, unter Mitarbeit von Walter Fischer, XXIII u. 890 Seiten, 17×26 cm. Georg Thieme, Leipzig. Geb. RM. 90,—.

Durch ein bedauerliches Versehen unterblieb bei der Anführung des Titels obigen Werkes leider die Nennung des Mitarbeiters, Dr. Walter Fischer, der gerade an dem vorbildlichen Aufbau und der vortrefflichen Einteilung des Werkes wesentlichen Anteil hatte. *B. Stein.*

Wir erfüllen hiermit die traurige Pflicht, von dem Hinscheiden eines unserer treuesten Mitarbeiter, des Herrn

Dr. Alfred Bogisch

Kenntnis zu geben.

Herr Dr. Bogisch hat nahezu 47 Jahre unserer Firma angehört und durch seine mit unermüdlichem Fleiß gepaarten reichen Kenntnisse und Erfahrungen zur Entwicklung unseres Unternehmens in vorbildlicher Weise beigetragen.

Wir werden dem Entschlafenen ein dauerndes, dankbares Gedenken bewahren.

Feuerbach, den 4. April 1929.

J. Hauff & Co., G. m. b. H.

Am Mittwoch, den 17. April 1929, wurde uns nach langem Leiden unser Oberingenieur und Prokurist, Herr

Dipl.-Ing.
Philipp Sprenger

im besten Schaffensalter mitten aus einem arbeitsreichen Leben durch den Tod entrissen. Der Verstorbene war seit 20 Jahren unser Mitarbeiter und hat unserem Werk viele wertvolle Dienste geleistet.

Wir werden ihm als einem Mann von edlem, lauterem Charakter, reichem Wissen und Können in aufrichtiger Dankbarkeit stets ein ehrenvolles Andenken bewahren.

Grenzach, den 18. April 1929.

Der Vorstand
der
Chemischen Werke Grenzach A.-G.

ANMELDUNGEN ZUR HAUPTVERSAMMLUNG

Diejenigen Vereinsmitglieder, welche an der Hauptversammlung teilzunehmen beabsichtigen, bisher aber ihre Anmeldung unterlassen haben, werden in ihrem eigenen Interesse gebeten, die Anmeldeblätter sorgfältig ausgefüllt der Geschäftsleitung der Hauptversammlung **umgehend** zu übersenden sowie den Beitrag zu überweisen.

Anmeldeblätter und Zahlkarten waren dem Heft 10 dieser Zeitschrift beigelegt.

Von den bisher eingegangenen Anmeldungen waren etwa 40 Prozent unvollständig oder mißverständlich ausgefüllt. Die dadurch bedingten Rückfragen verzögern die Versendung der Benachrichtigungskarten.

Trotz der hier in Breslau bestehenden Knappheit an einbettigen, erstklassigen Hotelzimmern können sämtliche Vereinsmitglieder, die ihre Anmeldung bisher zurückgehalten haben, damit rechnen, gut untergebracht zu werden. Außer den noch verfügbaren Hotelzimmern steht der Geschäftsleitung dank dem Entgegenkommen der Breslauer Einwohnerschaft und der rührigen Mitarbeit des Magistrats der Stadt eine das noch erforderliche Maß weit übersteigende Anzahl von ausgesuchten guten Privatzimmern zur Verfügung, die sämtlich von der Geschäftsleitung besichtigt wurden und Gewähr für eine gute Unterbringung bieten.

DER ORTSAUSSCHUSS
Prof. Dr. Meyer Dr. P. Nachtwey

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ 38.—	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ 28.—	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ 36.—	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ 66.—	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ 84.—	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 18 | **4. MAI 1929 * SEITE 437—456** | **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 437—456 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13 | 4. Mai 1929, Nr. 18

Zur Normung der Farben.

Von WILHELM OSTWALD, Großbothen (Sa.).

(Eingeg. 8. April 1929.)

Die Bemühungen, zu einer Normung der Farben zu gelangen, ziehen sich in Deutschland bereits einige Jahrzehnte hin, ohne zu einem Übereinkommen geführt zu haben. Die Ursache liegt darin, daß bei den Beteiligten keine Klarheit darüber bestand, was der Gegenstand der Normung sein soll, und auf welcher Grundlage eine Normung ausgeführt werden kann.

Die erste Quelle der Verwirrung liegt in der Vieldeutigkeit des Wortes Farbe. Rot ist eine Farbe, und Zinnober ist eine Farbe; das eine ist eine Empfindung des Auges, und das andere ist Quecksilbersulfid. Offenbar ist keine Grundlage vorhanden, auf welcher diese beiden Dinge gemeinsam genormt werden könnten; es ist also notwendig, hier zunächst saubere Begriffe zu schaffen.

Wir beschränken zu diesem Zweck das Wort Farbe in seiner Bedeutung auf das Gebiet der optischen Empfindungen und nennen Dinge wie Zinnober Farbstoffe. Nun rückt die Aufgabe in den Kreis des Möglichen: man kann für die farbigen Empfindungen Normen aufsuchen und ebenso für die Farbstoffe, was etwa Lichtechtheit, Deckfähigkeit usw. betrifft. Beide Aufgaben liegen offenbar auf weit getrennten Feldern und müssen unabhängig voneinander bearbeitet werden. So einleuchtend diese Forderung ist, so wenig ist sie beachtet worden, und die Vermengung beider hat zu endloser Verwirrung geführt, die alle bisherigen Normungsbestrebungen auf diesem Gebiete und jüngst noch die Münchener Farbentagung im Februar dieses Jahres ergebnislos gemacht hat.

Ein zweiter Punkt, der nicht genügend beachtet worden ist, liegt in der Frage nach dem Betrage, in welchem die wissenschaftliche Grundlage der angestrebten Normung vorhanden und gesichert ist. Wenn es sich z. B. um die Normung von Bolzenstärken, Drahtdicken und anderen Größen handelt, die in metrischen Längeneinheiten ausgedrückt werden können, so darf die Frage nach der wissenschaftlichen Definition des Meters als vollkommen erledigt gelten; die Normung beschränkt sich auf die Auswahl der Längenmaße, welche für den Fall die geeignetsten sind. Anders liegt die Sache schon bei der Aufstellung von Normen für die Härte. Hier war die wissenschaftliche Unterlage bei weitem nicht erledigt, und der Normung mußte eine Untersuchung über die Methoden der Härtebestimmung vorausgehen. Erst nachdem über den Begriff der Härte und das Verfahren ihrer Messung wissenschaftliche Klarheit und sachliches Übereinkommen gewonnen war, konnten hier Normen aufgestellt werden.

In der Lehre von den Farben als Empfindungen liegt die Sache offenbar ähnlich, wie sie anfangs bei der Härtefrage gelegen hatte, nur noch erheblich schwieriger.

Über die wissenschaftliche Grundlage besteht zurzeit noch keine Einigkeit. Es ist also vollkommen zwecklos, hier schon über konkrete Farbnormen zu verhandeln, wie sie in verschiedenen Sammlungen und Übersichten vorliegen, bevor bezüglich der Grundlagen Übereinstimmung erzielt worden ist.

Als wissenschaftliche Grundlagen hat man hier bisher die Dreifarbentheorie von Young-Helmholtz und die Heringsche Lehre von den drei Paaren polarer Farbenempfindungen angesehen. Die eine Lehre ist rund 70, die andere rund 50 Jahre alt. Beide haben eifrige Vertreter gehabt und haben sie noch. Dennoch hat keine von ihnen so weit entwickelt werden können, daß sie eine eindeutige und klare Übersicht der Gesamtheit der Farben, etwa in Gestalt eines Atlas ermöglicht hätte. Es muß daraus geschlossen werden, daß beide Theorien noch nicht die Bestandteile enthalten, welche für einen solchen Zweck erforderlich sind. Denn in den letzten Jahren haben mehrfache und angestrengte Bemühungen eingesetzt, insbesondere an den wissenschaftlich-technischen Normungsämtern in London und Washington, um auf solcher Grundlage zu einer Farbordnung zu gelangen, sie haben aber bisher nicht zum Ziele geführt.

Ferner gibt es eine Anzahl praktisch ausgeführter Farbensammlungen seit Lamberts „Farbenpyramide" vom Ende des 18. Jahrhunderts. Diese sind aber alle willkürlich aufgestellt und können daher nicht rekonstruiert werden, wenn die vorhandenen Exemplare sich verändert haben, was meist der Fall ist. Sie beruhen zudem so gut wie alle auf dem fehlerhaften sechsteiligen Farbtonkreis, nach welchem Gelb und Veil, Kreß und Blau, Rot und Grün Gegenfarben sein sollen, ermangeln also gänzlich der wissenschaftlichen Begründung.

Die Sache lag also so, daß die wissenschaftlich begründeten Farbenlehren keine praktischen Erfolge erreichen konnten, und daß die praktisch ausgeführten Farbensammlungen der wissenschaftlichen Begründung entbehrten. Angesichts dieses Versagens der bisherigen Farbenlehren hat Wilhelm Ostwald ihre wissenschaftlichen Grundlagen einer erneuten Untersuchung unterzogen, hat sie, wo nötig, verbessert und dadurch die Möglichkeit gefunden, nicht nur theoretisch einen vollständigen Überblick über die ganze Welt der Farben zu schaffen, sondern eine solche Übersicht auch praktisch herzustellen und der Öffentlichkeit in mehreren Tafelwerken zugänglich zu machen.

Der Fortschritt beruht darauf, daß die einfachsten Elemente der Farben (Vollfarbe, Weiß, Schwarz) erkannt und meßbar gemacht wurden. Es vollzog sich also in der Farbenlehre am Anfange des 20. Jahrhunderts (von 1916 ab) derselbe Vorgang, der in der Chemie am Ende des 18. Jahrhunderts stattgefunden hatte: durch die Erkenntnis der Elemente der Fortschritt von der qualitativen Wissenschaft zur quantitativen.

Es ist natürlich, daß eine so grundsätzliche Wendung nicht sofort bereitwillige Annahme fand. Berzelius mußte zehn Jahre warten, bis die von ihm als erstem bestimmten genauen Atomgewichte in Gebrauch genommen wurden, und von ähnlichen Beispielen ist die Geschichte der Wissenschaft erfüllt. Im vorliegenden Falle kommt als erschwerender Umstand hinzu, daß die Entdeckung und erste Mitteilung der neuen Lehre in das schwerste Jahr des Krieges und der darauf folgenden politischen und wirtschaftlichen Umwälzung fiel, wo für derartige Fragen nur sehr geringe Teilnahme vorhanden

war. In gleichem Sinne hat wohl auch der Umstand gewirkt, daß der Vertreter der neuen Gedanken sich bisher noch nicht auf dem Gebiet der experimentellen Psychologie durch Einzelarbeiten als fachkundig erwiesen hatte, so daß auf seiten der Fachleute ein Mißtrauen gegen den Außenseiter vollkommen erklärlich war. Endlich war auch die Ungunst der Zeit wirksam gewesen, welche die meisten wissenschaftlichen Zeitschriften fast zum Erliegen gebracht hatte. So konnten die einzelnen Fortschritte nicht in der Folge, wie sie getätigt wurden, der Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden (die erste Abhandlung brauchte $1^1/_2$ Jahre zum Erscheinen), sondern wurden zusammen in Buchgestalt veröffentlicht. In Büchern pflegt man aber nicht Berichte über neue Entdeckungen zu suchen, denn man ist gewohnt, daß sie zunächst als Einzelabhandlungen in wissenschaftlichen Zeitschriften mitgeteilt werden.

Während derart das Eindringen der neuen Farbenlehre in die Fachkreise der Wissenschaft sehr verzögert wurde, machte sich das Bedürfnis nach einer praktisch ausgeführten Farbordnung in den Gewerben, die mit der Farbe zu tun haben, derart geltend, daß die erwähnten Tafelwerke eine weite Verbreitung fanden, und daß auf den verschiedensten Gebieten die von Ostwald angegebenen Normen benutzt wurden. Selbst Personen, die aus nebensächlichen Gründen der Lehre eher als Gegner denn als Freunde gegenüberstanden, bequemten sich zu ihrer Benutzung, weil sie die einzige praktisch anwendbare sei. Bei all diesen mannigfaltigen Erprobungen hat sich kein einziger grundsätzlicher Einwand gegen sie herausgestellt, und sie darf daher als praktisch bewährt bezeichnet werden.

Es war eben erwähnt worden, daß auf Grund der nunmehr möglich gewordenen Messung jeder beliebigen Farbe auch eine Normung der gesamten Farbenwelt durchgeführt worden ist. Hierbei sind alle die Grundsätze genau eingehalten worden, welche für die Aufstellung von Normen maßgebend sind, und es ist gelungen, ein willkürfreies System auszuarbeiten, welches dem Ideal einer Normung so nahe kommt, wie dies nur immer möglich ist. Denn hier war es nicht nötig, auf vorhandene zufällige Gewohnheiten Rücksicht zu nehmen, weil es solche überhaupt nicht gab, und daher ließ sich der Normungsgedanke restlos durchführen.

Auf die Einzelheiten der Normung soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Sie ist den mehrfach erwähnten Tafelwerken zugrunde gelegt, und der Anblick jeder Tafel bezeugt die durchgreifende innere Ordnung der Farbenwelt, die hier erreicht ist.

Was hat nun bei dieser Sachlage zu geschehen? Das dringende Bedürfnis nach einer durchgreifenden Normung der ganzen Farbenwelt besteht nicht nur in Deutschland, sondern in der ganzen Kulturwelt. Während alle anderen Bemühungen nicht oder noch nicht zu einem aufweisbaren und wissenschaftlich haltbaren Ergebnis geführt haben, liegt in dem System von Wilhelm Ostwald eine wissenschaftlich begründete und praktisch erprobte Lösung vor. Sie ist aber zurzeit noch von ganz privater Beschaffenheit. Wenn auch das Grundlegende eingehend veröffentlicht worden ist, so hat sich bei der fünfzehnjährigen Arbeit an dem Problem eine große Anzahl einzelner Erfahrungen und Methoden ergeben, die sich nur persönlich übertragen lassen. Bei dem hohen Alter des Entdeckers laufen sie Gefahr, bald verloren zu gehen.

Die ganze Sachlage verlangt unbedingt den Übergang in die öffentliche Hand. Es wäre zunächst ein Ausschuß von Vertretern der Wissenschaft — Physiker, Physiologen, Psychologen — zu bilden, welcher die wissenschaftlichen Grundlagen der Lehre prüft. Als Wahlkörper hierfür käme in erster Linie die Preußische Akademie der Wissenschaften in Betracht. Sollte dieser Ausschuß zu einem anerkennenden Ergebnis kommen, so wäre die Angelegenheit vor den Normenausschuß der deutschen Industrie zu bringen, der zu prüfen hätte, ob die vorgeschlagene Normung sich in die Gesamtheit der Normen organisch einführt, und zu bestimmen, welche Sondergestaltungen in den vielfältigen Anwendungsgebieten der Farbe etwa erforderlich sein würden.

Gleichzeitig wäre eine Stelle zu finden, welche ein genügendes wissenschaftliches Ansehen besitzt und über die Mittel verfügt (die gegebenenfalls von den nächstbeteiligten Industrien ergänzt werden könnten), die vorhandenen Normen zu prüfen bzw. neue herzustellen, nachdem die entsprechenden experimentellen Studien gemacht worden sind, und hernach dauernd für ihre Aufrechterhaltung zu sorgen. Als solche Stelle käme in erster Linie die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Frage, welche bereits eine optische Abteilung besitzt.

Auf solche Weise würde für absehbare Zeit der Schwerpunkt der Farbnormung in Deutschland verbleiben.

Nachdem das gleiche für die Industrie der Farbstoffe im letzten halben Jahrhundert erreicht worden war, erscheint diese Entwicklung als naturgegeben und logisch. In wirtschaftlicher Beziehung ständen hier Erfolge in Aussicht, die hinter denen der Farbstoffindustrie nicht zurückstehen brauchen. [A. 57.]

Über einige Eigenschaften von acetonlöslicher Acetylcellulose.

Von Dr. K. Werner und Dr. H. Engelmann.
Laboratorium der Verein für chemische Industrie A.-G., Frankfurt a. M.

(Eingeg. 15. März 1929.)

Acetyliert man Cellulose nach Vorschrift der verschiedensten Patentschriften[1]) unter Anwendung von Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Chlorzink oder Sulfurylchlorid usw., mit Essigsäure-anhydrid, so gelangt man zunächst immer zu den sogenannten „primären" Cellulose-triacetaten mit einem Essigsäuregehalt von annähernd 62,5% CH_3COOH. Diese Produkte sind in Essigsäure, Ameisensäure, Chloroform und verschiedenen anderen Chlorkohlenwasserstoffen löslich, in Aceton dagegen nicht löslich. Daß man bei sachgemäß geleiteter Acetylierung, d. h. also bei schonender Behandlung ohne weitgehenden Abbau der Cellulose hauptsächlich nur Cellulose-triacetate erhält, kann als hinlänglich feststehend angenommen werden und ist vor allen Dingen durch die Arbeiten von H. Ost[2]) bewiesen worden. Ebenso einwandfrei und von demselben Autor bewiesen ist, daß man technisch brauchbare acetonlösliche Acetylcellulose nur durch partielle Rückverseifung der Triacetate erhält. Diese Rückverseifung kann man in der Weise vornehmen, daß man das aus der primären Lösung in Eisessig durch Eingießen in Wasser

[1]) D. R. P. 252 706; Amer. Pat. 838 350; Engl. Pat. 291 001.

[2]) Ztschr. angew. Chem. 19, 2, 672 [1906]; 32, 66—70, 76 bis 79 u. 82—89 [1919].

ausgefällte Cellulose-triacetat mit wässerigen Mineralsäuren behandelt, eine Methode, die heute wohl kaum noch technische Anwendung findet. Eine andere Methode, und zwar die heute wohl allgemein gebräuchliche, ist die der Verseifung durch Hinzufügen von Wasser zur Lösung der Triacetyl-cellulose in Eisessig[1]). Man kann dann entweder in Gegenwart von Schwefelsäure bei Temperaturen unter 50° oder nach Abstumpfen des Katalysators (zweckmäßig mit Natriumacetat) bei Temperaturen über 50° verseifen, bis die gewünschte Löslichkeit in Aceton eingetreten ist. Es ist allgemein bekannt, daß Löslichkeit in reinem Aceton vorhanden ist, wenn der Essigsäuregehalt zwischen 50 und etwa 59% liegt. Außerdem existiert noch eine merkwürdige Löslichkeitsstufe in reinem Äthylacetat in einem engen Bereich um 56% Essigsäure. Zwischen 50 und 55% Essigsäure ist die Acetylcellulose in einem Gemisch von Benzol-Alkohol-Aceton im Verhältnis 1 : 1 : 1 löslich. Diejenigen Produkte mit einem Essigsäuregehalt über 59% lösen sich nicht vollkommen in Aceton auf, diejenigen mit einem Essigsäuregehalt von weniger als 50% nur bei Gegenwart von Wasser.

Darüber, wie die Löslichkeit der Acetylcellulose mit 50 bis 59% Essigsäure in Aceton zustande kommt, sind schon die verschiedensten Meinungen geäußert worden. Das Cellulosediacetat mit theoretisch 48,8% Essigsäure wäre der praktischen Erfahrung nach nicht mehr in reinem Aceton löslich. Man hat versucht, für die acetonlösliche Acetylcellulose stöchiometrische Formeln aufzustellen, wie etwa $C_{12}H_{15}O_6$ $(OCOCH_3)_5$ mit einem Essigsäuregehalt von 56,2%, jedoch wird hierdurch nicht erklärt, warum auch in dem weiteren Bereich von 50 bis 59% Essigsäuregehalt Acetonlöslichkeit vorliegt. Man hat sich darum so geholfen, daß man gesagt hat, es liege ein homogenes Gemisch von Tri- und Diacetat vor[3]). Hiergegen muß jedoch eingewendet werden, daß ein Gemisch von Diacetat (sofern sich solches überhaupt nachweislich darstellen läßt) und Triacetat keineswegs in Aceton löslich ist.

Die Auffassung der Verfasser von dem Acetonlöslichwerden der Acetylcellulose bei der Verseifung ist mehr kolloidchemischer Art und schließt sich an die bekannten Zsigmondyschen und von R. Wintgen noch weiter ausgeführten Anschauungen über die Zusammensetzung der Micellen anorganischer Metalloxydhydrosole an[4]). Die Verfasser stehen auf dem Standpunkt, daß der Ermittlung des Essigsäuregehaltes in der Acetylcellulose lediglich statistische Bedeutung zuzuschreiben ist, etwa in der Weise, daß man sagen kann: eine Acetylcellulose von soundso viel Essigsäuregehalt hat die und die Eigenschaften bezüglich ihrer Löslichkeit, ihres Verhaltens gegen Wasser und Alkohol usw., wie wir weiter unten noch näher ausführen werden. Von dem Essigsäuregehalt einer Acetylcellulose auf ihre stöchiometrische Zusammensetzung zu schließen, scheint uns nicht zulässig zu sein.

Diese mehr kolloidchemische Auffassung von dem Zustandekommen der Acetonlöslichkeit der Acetylcellulose hat übrigens nicht nur ein Analogon auf dem bereits oben erwähnten Gebiete der physikalischen Chemie der anorganischen Kolloide, sondern findet auch eine Bestätigung durch die in den neuesten Arbeiten von K. H. Meyer und H. Mark[5]) vorgetragenen Ansichten über den Bau der Cellulosesubstanz. Besonders die Erklärung, die K. H. Meyer in seinem Vortrag in Frankfurt a. M.[5]) über das Wesen der so lange umstrittenen sogenannten Viewegschen Verbindung der Cellulose mit Natronlauge gegeben hat, dürfte als identisch mit unserer Auffassung von dem Aufbau der acetonlöslichen Acetylcellulose-micelle bezeichnet werden. Führt doch K. H. Meyer den Nachweis, daß etwa die Hälfte der OH-Gruppen sämtlicher $C_6H_{10}O_5$-Gruppen, die in einem räumlich durchaus abgrenz- und meßbaren Micell der nativen Cellulose vorhanden sind, an der Oberfläche dieses Micells liegen müssen, die andere Hälfte sei im Innern derselben dicht verpackt. Bei der Einwirkung der 18%igen Natronlauge, die ja bekanntlich zur Herstellung der mercerisierten Cellulose verwendet wird, tritt nun nach Auffassung des mehrfach erwähnten Forschers zunächst lediglich eine Oberflächenadsorption von Natronlaugemolekülen an den $C_6H_{10}O_5$-Teilchen ein, die an der Oberfläche des Cellulosemicells direkt der Einwirkung derselben ausgesetzt sind. Wenn also auf jede dieser $C_6H_{10}O_5$-Gruppen an der Oberfläche der Micelle 1 Mol. NaOH gebunden ist, so kommt die scheinbar stöchiometrische Verbindung $2C_6H_{10}O_5$ —1 Mol. NaOH zustande. Es darf somit als ziemlich sicher angenommen werden, daß hierbei in Wirklichkeit lediglich statistische Verbindungen festgestellt wurden (siehe Meyer und Mark), und auf keinen Fall darf man aus dem zufälligen Vorliegen des statistisch ermittelten Verhältnisses $2\,C_6H_{10}O_5$-Gruppen — 1 Mol. NaOH darauf schließen wollen, daß das sogenannte Cellulosemolekül sich aus 2 $C_6H_{10}O_5$-Gruppen zusammensetzt.

Nehmen wir nun im Fall der Acetylierung der Cellulose einmal an, daß der vorläufigen Oberflächenadsorption von Eisessig allmählich ein Eindringen des Acetylierungsgemisches auch in die Intramicellarräume folgt und ein Durchreagieren auf der Faser im Sinne der Permutoidreaktion stattfindet, so ist leicht einzusehen, daß bei der freiwilligen Dispergierung der acetylierten Cellulosemicelle in der hierzu von Anfang her bereits vorhandenen Menge Eisessig nicht unbedingt eine Zerstörung dieser Micellen einzutreten braucht. Man wird vielmehr annehmen dürfen, daß die vollkommen acetylierten $C_6H_{10}O_5$-Gruppen nach wie vor in ihrem Micellverband erhalten bleiben und als solche die kolloide Lösung der Acetylcellulose zunächst in Essigsäure bilden. Wenn man die von K. H. Meyer genannten Zahlen für die Größe der nativen Cellulosemicelle von etwa 30—50 $\mu\mu$ Länge vergleicht mit den Zahlen, die R. O. Herzog[6]) für die Größe der acetonlöslichen Acetylcelluloseteilchen angibt, so findet man eine durchaus größenordnungsmäßige Übereinstimmung[7]). Jedoch kann der dort vertretenen Ansicht, nach der die Auflösefähigkeit solcher acetonlöslicher Acetylcellulosen von der Teilchengröße abhängig sei, nicht zugestimmt werden. Es ist ohne weiteres möglich, bei vollkommen gleichbleibender Teilchengröße allein durch die Änderung des Essigsäuregehaltes besagter Acetylcellulosen die verschiedenen Löslichkeitsstufen nacheinander zu erhalten.

Um aus der acetonlöslichen Triacetyl-cellulose das technisch allein brauchbare Produkt der acetonlöslichen Acetylcellulose zu erhalten, muß bekanntlich ein Rückverseifungsprozeß durchgeführt werden. Die oben erwähnten verschiedenen Löslichkeitsstufen in Aceton, reinem Äthylacetat, Äthylacetat +10% Äthylalkohol, Aceton + Benzol + Äthylalkohol 1 : 1 : 1, Aceton + Wasser

[3]) K. Heß, Liebigs Ann. 444, 268; 448, 105.

[4]) Zsigmondy, Lehrb. d. Kolloidchemie, 5. Aufl., I. Teil, S. 189 ff. (Leipzig 1925).

[5]) Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928]; Ztschr. physikal. Chem., Teil B, 2, 115 [1929].

[6]) Naturwiss. 13, 1040.

[7]) S. auch C. Trogus, Papierfabrikant 27, 55.

werden nacheinander mit sinkendem Essigsäuregehalt der Acetylcellulose durchschritten, wobei lediglich das Aceton den größten Lösungsbereich von etwa 59% Essigsäure bis herunter zu 50% besitzt. Schon aus diesem allmählichen Übergang der einen Löslichkeitsstufe in die andere läßt sich zeigen, daß hier einheitliche stöchiometrische Verbindungen nicht vorliegen können, obwohl die Tatsache, daß einem Essigsäuregehalt von 56,2% die scheinbar stöchiometrische Verbindung $C_{12}H_{16}O_5(OCOCH_3)_6$ entspricht, zunächst diese Ansicht bestärken könnte.

Man braucht jedoch nur, wie das oben für die Cellulose-Natronlauge-Adsorptionsverbindung beschrieben wurde, anzunehmen, daß je eine der drei Acetylgruppen der $C_6H_{10}O_5$-Komplexe an der Oberfläche einer Triacetatmicelle verseift worden wäre, um zwanglos eine Erklärung für das allmähliche Acetonlöslichwerden der Acetylcellulose während der langsamen Rückverseifung zu finden. Wenn auch noch die zweite Essigsäuregruppe aus jedem $C_6H_{10}O_5$-Komplex der Oberfläche der Triacetatmicelle verseift worden ist, würde man sich der scheinbar stöchiometrischen Verbindung des Diacetates gegenüber befinden. So viel ist auf jeden Fall sicher, daß eine rein mechanische Mischung von Di- und Triacetat keinesfalls in Aceton oder den übrigen beschriebenen Lösungsmitteln löslich ist. Viel leichter kann man sich vorstellen, daß das Triacetat durch die allmähliche Bildung von polaren OH-Gruppen an der Oberfläche der Micelle in dem Lösungsmittel Aceton, das selbst polare und nicht polare Gruppen in gleicher Stärke enthält, löslich wird, und wie beim Überhandnehmen der polaren OH-Gruppen an der Oberfläche der Micelle schließlich zu dem aus polaren und apolaren Gruppen bestehenden Aceton noch die stark polaren OH-Gruppen des Wassers hinzugenommen werden müssen, um die Löslichkeit des auf unter 50% Essigsäuregehalt verseiften Cellulose-Acetates aufrechtzuerhalten. Wir beabsichtigen in unserer Schlußbetrachtung auf diese sehr interessanten Zusammenhänge, wie sie von Highfield[8]) für Nitrocellulose z. T. beschrieben worden sind, im Falle der Acetylcellulose zurückzukommen. Wir glauben, daß auf jeden Fall die von uns festgestellten Eigenschaften der acetonlöslichen Acetylcellulose nur im Rahmen der hier vorgetragenen Vorstellungen von dem Bau der Acetylcellulosemicelle eindeutig verständlich sind.

Mit dieser Auffassung von der Zusammensetzung eines Teilchens von verseifter, acetonlöslicher Acetylcellulose lassen sich dann viele Eigenschaften derselben in Einklang bringen, die im folgenden behandelt werden sollen. Es wurden viele handelsübliche Sorten von acetonlöslicher Acetylcellulose mit Essigsäuregehalten zwischen 50 und 56% eingehend auf ihr Verhalten gegen Wasser und Alkohol und auf die Abnahme ihrer Zerreißfestigkeit in feuchtem Zustande untersucht. Von diesen Acetylcellulosesorten wurden 13%ige Lösungen in chemisch reinem Aceton hergestellt und aus der filtrierten Lösung nach kurzem Erwärmen auf 50—60° zur Entfernung der gelösten Luft Films von etwa 0,1 mm Dicke auf eine Glasplatte gegossen. Um das manchmal auftretende weißliche Anlaufen der Films beim Trocknen in feuchter Luft zu vermeiden, war auf der Unterseite der Glasplatte eine Warmwasserheizung angebracht. Die Temperatur des durchfließenden Wassers betrug etwa 30—40°. Auf diese Weise erhielten wir stets klar auftrocknende und vollkommen durchsichtige Films, die, um unter gleichbleibenden Bedingungen zu arbeiten, nach dem Trocknen auf der Glasplatte (gewöhnlich etwa 1 Stunde) von der Glasplatte abgezogen und hierauf noch durchschnittlich 20 Stunden bei 60—70° nachgetrocknet wurden, damit alles Lösungsmittel daraus verdunstet war. Diese Films wurden dann in Streifen von 30 mm Breite geschnitten und folgenden Untersuchungen unterworfen:

Die Filmstreifen wurden trocken im Wägegläschen gewogen, 24 Stunden in Wasser bzw. Alkohol mit 10% Äther bei Zimmertemperatur eingelegt und hierauf nach dem flüchtigen Abtupfen der anhaftenden Flüssigkeit mit Filtrierpapier wiederum im Wägegläschen gewogen. Aus der Gewichtsdifferenz wurde dann der Prozentgehalt aufgenommenen Wassers oder Alkohols bestimmt.

Der Essigsäuregehalt der Acetylcellulose wurde folgendermaßen bestimmt: Ungefähr 1 g der lufttrockenen, möglichst fein zerriebenen Substanz (mit etwa 3—5% Wasser) wurde mit 20—30 ccm destilliertem Wasser übergossen und, nachdem völlige Benetzung eingetreten war, mit 30 ccm n-Natronlauge versetzt. Hierauf wurde unter häufigem Umschütteln 1 Stunde lang auf dem Wasserbad bei 50—60° erwärmt und nach dem Abkühlen etwa 30 ccm n-Salzsäure zugesetzt und 1 Minute lang kräftig durchgeschüttelt. Die überschüssige Säure wurde dann unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit n-Natronlauge zurücktitriert. Von derselben Acetylcelluloseprobe wurde gleichzeitig eine Wasserbestimmung, etwa nach der Destillationsmethode mit Toluol gemacht und der Essigsäuregehalt auf die wasserfreie Substanz berechnet. Auf diese Weise erhielten wir stets Werte, die bei Parallelbestimmungen mit der Ostschen Schwefelsäuremethode[9]) gute Übereinstimmung ergaben. Diese Methode hat vor allen anderen den Vorteil, daß sie wenig zeitraubend ist, jedoch muß die Einschränkung gemacht werden, daß sie nur für weiter verseifte Acetylcellulose etwa unter 56% Essigsäure anwendbar ist, da die weniger verseifte Acetylcellulose von der wässerigen Lauge nicht genügend rasch durchdrungen wird und keine völlige Verseifung eintritt. Für Acetylcellulosen über 56% Essigsäure wandten wir darum stets die Ostsche Schwefelsäuremethode an, da bei dieser Methode infolge der völligen Auflösung der Acetylcellulose in 50 vol.-%iger Schwefelsäure eine Garantie für die völlige Verseifung gegeben ist.

In Tabelle 1 ist die von den Acetylcellulosefilms aufgenommene Menge Wasser bzw. Alkohol, die wie oben beschrieben ermittelt wurde, in Beziehung zum Essigsäuregehalt der Acetylcellulose gebracht.

Tabelle 1.

Essigsäure %	Aufgenommenes Wasser %	Aufgenommener Alkohol %
50—52	über 15	20—22
52—53	14—15	etwa 20
53—54	12,5—13	18,5—20
54—55	11—12,5	17—18,5
55—56	9,5—11	16—17

Es sind hier absichtlich nur abgerundete Zahlen angegeben, da einmal die genaue Bestimmung des Essigsäuregehaltes immer noch große Schwierigkeiten bietet, und zweitens aber auch die Methode der Bestimmung der Wasser- bzw. Alkoholaufnahme der Films nicht ganz einwandfrei ist. Jedoch ist das Bild, das man aus einer großen Anzahl von Untersuchungen erhält, ziemlich klar und läßt die in der Tabelle 1 aufgestellten Zusammenhänge deutlich erkennen. Es ist also innerhalb der

[8]) Ztschr. physikal. Chem. 124, 245.

[9]) Ztschr. angew. Chem. 19, II, 672 [1906].

Spanne des Essigsäuregehaltes von 50—56%, also innerhalb des Bereiches der handelsüblichen Produkte, ein Unterschied von etwa 50% in der Aufnahmefähigkeit für Wasser vorhanden. Beim Alkohol ist der Unterschied nicht so sehr deutlich. Von besonderem Interesse ist folgender Versuch, bei dem die Untersuchungen noch weiter nach beiden Seiten bezüglich des Essigsäuregehaltes über die Grenzen der acetonlöslichen Produkte hinaus ausgedehnt wurden (s. Tabelle 2). Die Acetylcellulosen mit einem Essigsäuregehalt von über 59% Essigsäure wurden in Chloroform, das etwa 6% Alkohol enthielt, gelöst und hieraus die Films hergestellt, die dann, wie oben beschrieben, weiter behandelt wurden. Die Acetylcellulosen mit weniger als 50% Essigsäure erforderten bei der Lösung in Aceton einen Zusatz von Wasser und ergaben infolgedessen natürlich getrübte Films.

Tabelle 2.

Essigsäure %	Aufgenommenes Wasser %	Aufgenommener Alkohol %
60,9	1,2	1,8 (?)
59,6	2,8	12,0
59,5	3,1	11,2
58,8	5,2	12,3
57,2	8,5	14,2
56,5	8,6	14,1
56,0	11,4	19,6
54,5	12,2	19,9
52,8	15,1	21,4
52,6	15,5	22,2
51,4	15,9	20,0
51,5	15,8	21,9
49,7	18,4	19,7
42,4	25,4	19,4
0 (Transparit)*)	55,5	0,6

*) Dieselben Ergebnisse wurden inzwischen auch noch bei einem quantitativ verseiften Acetylcellulosefilm festgestellt.

Graphisch dargestellt finden sich die Ergebnisse der Tabelle 1 und 2 in den Abb. 1 und 2. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Wasser- bzw. Alkoholaufnahme vom Essigsäuregehalt in dem engeren Gebiet von 50—60%

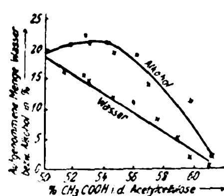


Abb. 1.

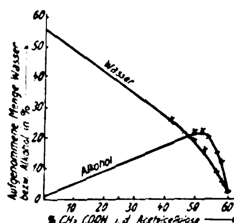


Abb. 2.

Essigsäure, Abb. 2 dasselbe in dem weiteren Gebiet von 0—60% Essigsäure. (0% Essigsäure = eine Probe Transparit von Fa. Wolff & Co., Walsrode.) Die Wasseraufnahme von Acetylcellulosefilms ist also umgekehrt proportional dem Essigsäuregehalt, bei der Alkoholaufnahme dagegen ist ein Maximum bei etwa 50% Essigsäure festzustellen. Dies läßt sich gut mit der Erfahrungstatsache in Einklang bringen, daß die Löslichkeit von Acetylcellulose und somit auch die Quellung durch Alkohol bei fallendem Essigsäuregehalt zunächst immer mehr begünstigt wird, bei noch niedrigerem Essigsäuregehalt diese Wirkung jedoch wieder nachläßt. Auffallend ist besonders die vom Transparit aufgenommene geringe Menge Alkohol von 0,6%.

Die wichtigste praktische Auswirkung dieser Untersuchungen, hauptsächlich der Aufnahmefähigkeit von Acetylcellulose für Wasser, dürfte wohl in der Abnahme der Zerreißfestigkeit von Acetylcellulosefilms und -fäden in nassem Zustande zu suchen sein. Es seien zunächst über die Zerreißfestigkeit von Acetylcellulosefilms in trockenem Zustande einige Bemerkungen gemacht. Wir haben versucht, eine Beziehung zwischen der Viscosität einer Acetylcellulose und der Zerreißfestigkeit der daraus hergestellten Films aufzufinden. Für die Messung der Viscosität von Acetylcellulose existieren leider keine einheitlichen Vorschriften. In unserem Laboratorium ist es üblich, die Viscosität in 2%iger Lösung in etwa 98%iger Ameisensäure im Thermostaten bei 25° zu messen. Die Weite der Capillare beträgt etwa 2 mm, die ausfließende Flüssigkeitsmenge 15 ccm. Die erhaltenen Durchflußzeiten werden dann auf eine Standardlösung bezogen. Diese Methode hat den Vorteil, daß sie gestattet, die Viscosität von primärer in Aceton nicht löslicher wie auch von weiter verseifter Acetylcellulose, also von jeder Acetylcellulose mit beliebigem Essigsäuregehalt, in ein und demselben Lösungsmittel zu messen. Die Ameisensäure hat die Eigenschaft, die Acetylcellulose sehr gut und scheinbar vollkommen zu peptisieren, jedenfalls in der niedrigen Konzentration von 2%. Außer der Ameisensäure besitzt auch der Eisessig noch einen ziemlich großen Lösungsbereich für Acetylcellulose von verschiedenstem Acetylierungsgrad. Jedoch ist bekannt, daß das Triacetat, einmal ausgefällt, sich nicht quantitativ wieder in Eisessig auflösen läßt[10]).

Dieser Methode mag jedoch entgegengehalten werden, daß sie ein anderes als das praktisch benutzte Lösungsmittel Aceton anwendet, und wir messen darum von allen acetonlöslichen Produkten auch noch die Viscosität in einer 10%igen Lösung in chemisch reinem Aceton in einem Cochius-Viscosimeter. Dasselbe besteht aus einem etwa 700 mm langen Glasrohr mit 10 mm Durchmesser, das in einem Glaszylinder steckt, der mit Wasser von 20° gefüllt ist. Man füllt die innere Röhre mit der Lösung der Acetylcellulose in Aceton, so daß oben noch eine Luftblase von etwa 40 mm Länge übrigbleibt. Nachdem alle beim Einfüllen der Lösung etwa mitgerissenen Luftblasen aufgestiegen sind, wird das Viscosimeter umgedreht und die Zeit mit der Stoppuhr gemessen, die das obere Ende der Luftblase braucht, um den Raum zwischen zwei in einem Abstand von 500 mm angebrachten Marken zu passieren. Diese Zeit wird als direktes Maß der Viscosität genommen. Eine dritte von uns angewandte Methode ist die nach der Vorschrift für Acetylcellulose der British Engineering Standard Association D 50 und 2 D 6. Hiernach löst man 6 g lufttrockene Acetylcellulose in einem Lösungsmittelgemisch von 14 ccm Äthylalkohol, 14 ccm Benzol, 10 ccm Methyläthylketon, 60 ccm Aceton und 2 ccm Benzylalkohol auf. Nachdem völlige Lösung eingetreten ist, wird die Durchlaufszeit der Lösung in einem Viscosimeter von der in der Abb. 3 angegebenen Form bei 25° im Thermostaten gemessen. Bezogen wird auf die Durchlaufszeit von chemisch reinem Glycerin (Dichte = 1,2546 bei 25°) = 100.

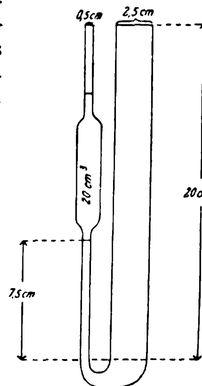


Abb. 3.

Man ist in der Lage, je nachdem, wie man die Acetylierung von Cellulose leitet, Produkte von ganz verschiedener Viscosität zu erhalten. Es ist dem Fachmann hinlänglich bekannt, daß man, um Acetylcellulose mit hoher Viscosität zu erhalten, bei Anwendung von starken Katalysatoren in großer Menge die Temperatur der Acetylierung ziemlich niedrig halten muß, während man bei Anwendung von kleinen Mengen schwacher Katalysatoren gezwungen ist, bei höherer Temperatur zu arbeiten. Arbeitet man mit einer großen Menge eines

[10]) K. Heß u. G. Schulze, Liebigs Ann. 455, 87.

starken Katalysators, wie z. B. Schwefelsäure, bei hohen Temperaturen, so treten scheinbar Begleitreaktionen (von Ost Acetolyse genannt) auf, als deren Folge in der Regel eine wesentliche Verminderung der Viscosität der dabei erhaltenen Acetylcellulose festgestellt werden kann, eine Erscheinung, die auch bei sorgfältigster Behandlung bei der Verseifung nicht wieder rückgängig gemacht werden kann. Auf diese Weise erhält man meistens auch Produkte von geringer Stabilität. Die Acetylcellulose zersetzt sich beim trockenen Erhitzen schon unter 200°, während von einer guten Acetylcellulose verlangt wird, daß sie unter 210° noch keinerlei Zersetzungserscheinungen zeigt.

Ein weiteres Mittel, die Viscosität der Acetylcellulose zu beeinflussen, hat man noch während der Verseifung in der Hand. Es muß allerdings die Einschränkung gemacht werden, daß dies nur bei der oben erwähnten Verseifungsmethode in Gegenwart von Schwefelsäure bei Temperaturen unter 50° der Fall zu sein scheint, und daß die Erhöhung der Viscosität sich nur in der Acetonlösung bemerkbar macht, während nach der Methode der Viscositätsmessung in Ameisensäure kein Ansteigen der Viscosität zu bemerken ist. Nach G. Kita und Mitarbeitern[11]) kann man unter geeigneten Bedingungen, d. h. vor allen Dingen bei geeigneter Temperatur, die Verseifung der Acetylcellulose so leiten, daß mit fallendem Essigsäuregehalt ein Ansteigen der Viscosität in Aceton erfolgt. Die Verfasser vermuten jedoch, daß dieses Ansteigen der Viscosität in Aceton nur ein scheinbares ist, da, wie aus eigenen Versuchen hervorging, die in Ameisensäure ermittelte Viscosität dabei stets dieselbe blieb, wie weiter unten noch ausgeführt werden wird. Dieses Ansteigen der Viscosität in Aceton dürfte wohl nur auf eine geringere Lösefähigkeit des Lösungsmittels oder eine stärkere Teilchenaggregation zurückzuführen sein, eine Wirkung, die durch ein kräftigeres Peptisationsmittel wie Ameisensäure wieder aufgehoben wird.

Wie oben bereits erwähnt, gibt R. O. Herzog[12]) an, daß bei der Verseifung gleichzeitig auch eine Teilchenverkleinerung stattfinden müsse, und setzt die Löslichkeitsstufe einer Acetylcellulose in direkte Beziehung zu ihrer Teilchengröße. Dies scheint uns nicht ganz einleuchtend zu sein, da es sehr darauf ankommt, unter welchen Bedingungen man die Verseifung vornimmt. Wenn man z. B. mit viel Schwefelsäure bei ziemlich hohen Temperaturen verseift, so wird man immer einen Viscositätsabfall beobachten können. Wie aus der oben angeführten Arbeit von G. Kita hervorgeht, kann man unter geeigneten Bedingungen ein Ansteigen der Viscosität, d. h. also mit anderen Worten auch der Teilchengröße, bei der Verseifung beobachten. Nach unseren Erfahrungen scheint aber, wie gesagt, die Verseifung auf die Viscosität keinerlei Einfluß zu haben, wenn man annimmt, daß die Methode der Viscositätsbestimmung von Acetylcellulose in 2%iger Lösung in Ameisensäure die richtigsten Viscositätsverhältnisse anzeigt, da Ameisensäure als eines der besten Peptisationsmittel für Acetylcellulose, jedenfalls in geringer Konzentration, anzusehen ist. Während der Verseifung wurden von uns durchweg konstante Werte für die Viscosität der Acetylcellulose in Ameisensäurelösung beobachtet.

Wir hatten etwa 30 verschiedene Sorten von Acetylcellulose mit ganz verschiedener Viscosität zur Verfügung, von denen wir auf die oben beschriebene Weise Films herstellten und die Zerreißfestigkeit dieser Films ermittelten. Diese verschiedenen Acetylcellulosesorten waren alle nach derselben Methode hergestellt. In Tabelle 3 sind die auf diese Weise gefundenen Resultate summarisch zusammengestellt und die Zerreißfestigkeit im kg/qmm-Querschnitt in Beziehung zu den nach den drei angeführten Methoden ermittelten Viscositätswerten gesetzt. Diese Zahlen sind auf Grund von vielen Hunderten von Einzelversuchen zusammengestellt.

Tabelle 3.

Qualität des C.A.	Visc. in Ameisensäure Sec.	Visc. in Aceton Sec.	Visc. n. d. Vorschrft. d. B.E.S.A. Sec.	Zerreißfestigkeit in kg/qmm
Niedrigviscos	200—350	10—30	10—15	6,0— 7,5
Mittelviscos	350—450	30—50	15—21	7,5— 8,2
Hochviscos	450—650	50—80	30—40	8,2—10,0

Bei einem Ansteigen der Ameisensäureviscosität von 200 auf 650 Sec. nimmt also die Zerreißfestigkeit der aus dieser Acetylcellulose hergestellten Films um 67% zu. Die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Acetylcellulose von der Viscosität in Ameisensäure (Abb. 4), ergibt, aus einer großen Anzahl von Werten ermittelt, eine gerade Linie, also direkte Proportionalität.

Im Zusammenhang mit den beiden Konstanten, Wasseraufnahmevermögen und Zerreißfestigkeit, sei nun auf die Zerreißfestigkeit von Acetylcellulosefilms in

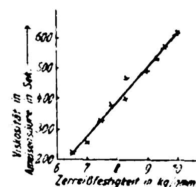


Abb. 4.

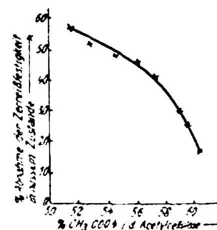


Abb. 5.

nassem Zustande eingegangen. Es war zu erwarten, daß ein Acetylcellulosefilm mit niedrigem Essigsäuregehalt, der also relativ viel Wasser aufnimmt, auch in nassem Zustande eine relativ geringe Zerreißfestigkeit zeigt. Die folgende Tabelle 4 beweist, daß dem so ist. Ferner zeigt die Kurve der Abb. 5, daß die prozentuale Abnahme der Zerreißfestigkeit von nassen Acetylcellulosefilms mit steigendem Essigsäuregehalt immer mehr abnimmt. Die Ausführung dieser Untersuchungen geschah so, daß die Films vor dem Zerreißen 24 Stunden bei Zimmertemperatur in destilliertes Wasser eingelegt wurden.

Tabelle 4.

Essigsäure %	Abnahme d. Zerreißfestigkeit in nassem Zustande %
51,3	57
52,8	52
54,5	48
56,0	47
57,2	42
58,8	30
59,9	26
60,9	17

Demnach beträgt die Abnahme der Zerreißfestigkeit von Acetylcellulosefilms in nassem Zustande im Bereich der handelsüblichen Sorten von 50—56% Essigsäuregehalt also etwa 47—60%, während die Abnahme bei nur sehr wenig verseifter Acetylcellulose nur 17% beträgt.

[11]) Ztschr. angew. Chem. 1924, 1414.
[12]) R. O. Herzog, loc. cit.

Es war ferner noch von großem Interesse, einen Vergleich von Acetylcellulosefilms mit solchen aus Nitrocellulose und auch mit Cellophanfilmen anzustellen. Die Nitrocellulosefilms wurden aus reiner Collodiumwolle hergestellt und genau so untersucht wie die Acetylcellulosefilms. Zur Anwendung gelangten Collodiumwollen von verschiedenem Stickstoffgehalt und verschiedener Viscosität. Aus folgender Tabelle 5 werden die Zusammenhänge bei den Nitrocellulosefilms ersichtlich.

Tabelle 5.

Visc. der Nitrocellulose	N	Zerreißfestigkeit in kg/qmm trocken	naß	Abnahme	Aufgenommene Menge Wasser
	%			%	%
Hochviscos	12	8,8	8,1	8	1,0
Mittelviscos	12	7,8	7,3	7	1,2
Niedrigviscos	12	6,3	5,8	8	—
Hochviscos	10	8,2	—	—	2,3
Niedrigviscos	10	5,4	4,1	24	2,7

Wir sehen also, daß hier die Verhältnisse ganz ähnlich liegen wie bei der Acetylcellulose. Die Zerreißfestigkeit steigt mit der Viscosität, die prozentuale Abnahme der Zerreißfestigkeit in nassem Zustande sowie auch die aufgenommene Menge Wasser ist hier aber bedeutend geringer als bei der Acetylcellulose und wird bei der Nitrocellulose mit 12% Stickstoff kaum von der primären Acetylcellulose mit 61% Essigsäuregehalt erreicht. Die prozentuale Abnahme der Zerreißfestigkeit sowie auch das Aufnahmevermögen für Wasser hängen auch hier vom Gehalt an Stickstoff ab. Die Nitrocellulosefilms mit dem größeren Stickstoffgehalt nehmen geringere Mengen Wasser auf, und die Abnahme der Zerreißfestigkeit ist kleiner als bei denjenigen des niedrigen Stickstoffgehaltes, ganz ähnlich wie bei der Acetylcellulose.

Das Cellophan bzw. Transparit zeigt in trockenem Zustande eine sehr hohe Zerreißfestigkeit. Es wurden Werte bis zu 14 kg/qmm festgestellt. Dagegen ist aber die Aufnahmefähigkeit für Wasser außerordentlich groß (bis zu 100%), diejenige für Alkohol sehr gering (0,6% s. Tabelle 2). Die prozentuale Abnahme der Zerreißfestigkeit in nassem Zustand ist demgemäß natürlich auch sehr groß (90—100%).

Alle diese Eigenschaften von Acetylcellulose mit verschiedenem Essigsäuregehalt mögen als Stütze für unsere oben ausgeführten Anschauungen über die acetonlösliche Stufe der Acetylcellulose dienen. Es sei hierbei ausdrücklich bemerkt, daß derartige Messungen nur verwertbar sind, wenn sie unter vollkommen gleichbleibenden Bedingungen ausgeführt werden. Diese Bedingungen sind: möglichste Gleichartigkeit der zur Herstellung der verschiedenen Acetylcellulosesorten verwandten Cellulose, ferner dieselben Verfahren bei der Acetylierung, der Verseifung, der Ausfällung und sonstigen Weiterbehandlung der Acetylcellulose. Auf die Wichtigkeit der völlig gleichbleibenden Bedingungen bei den Messungen selbst, und ebenso, daß dieselben möglichst von ein und derselben Person vorgenommen werden müssen, braucht nicht mehr besonders hingewiesen werden, da es ja genügend bekannt ist, daß der individuelle Faktor bei der Ausführung von Messungen und Charakterisierungsreaktionen für die Cellulose und ihre Derivate, z. B. bei Ausführung der Kupferzahl, der Alpha-Cellulosebestimmung usw., eine sehr große Rolle spielt.

Wie oben bereits kurz erwähnt, stammt von Highfield[13]) eine zusammenfassende Arbeit über die kolloiden Eigenschaften von Nitrocellulosesolen in Lösungsmittelgemischen. Es wird dort u. a. gezeigt, daß die Nitrocellulosesole dann am homogensten sind, wenn sie in einem entsprechenden Lösungsmittelgemisch ein Viscositätsminimum besitzen. Umgekehrt kann dieses Viscositätsminimum sogar auch als Kriterium für das Vorliegen einer spezifischen Lösungsmittelkombination betrachtet werden, aus deren Analyse Highfield zu dem Schlusse kommt, daß polare und nicht polare Gruppen in der Nitrocellulose und den verschiedenen Lösungsmitteln miteinander in bestimmten Beziehungen stehen müssen, damit eine möglichst gute Dispergierung erfolgen kann.

Wir haben nun unsererseits ganz ähnliche Feststellungen bei den verschiedenen acetonlöslichen Acetylcellulosen machen können[14]), so zwar, daß eine Acetylcellulose mit etwa 58—59% Essigsäuregehalt eine bestimmte Viscosität in Aceton chemisch rein besitzt, während die gleichkonzentrierte Lösung einer Acetylcellulose, die sich lediglich durch einen etwas geringeren Essigsäuregehalt, 55—56%, von der ersten unterscheidet, eine höhere Viscosität besitzt und bei einer dritten Sorte mit noch geringerem Essigsäuregehalt, 53—54%, eine noch höhere Viscosität gefunden wurde. Tabelle 6 läßt diese Unterschiede deutlich erkennen. Die angegebenen Viscositätszahlen beziehen sich auf eine 2%ige Lösung der Acetylcellulose in Ameisensäure von etwa 98%, einerseits im Ostwald-Viscosimeter mit enger Capillare bestimmt, bzw. auf eine 10%ige Lösung in chemisch reinem Aceton im Ostwald-Viscosimeter mit weiter Capillare (s. Abb. 3) ermittelt.

Tabelle 6.

Viscosität in Ameisensäure	Essigsäuregehalt	Viscosität in Aceton
273 Sec.	58,89%	31 Sec.
270 Sec.	55,89%	40 Sec.
269 Sec.	53,58%	47 Sec.

Während die Ameisensäure-Viscositätszahlen als vollkommen konstant zu bezeichnen sind, kann bei der Viscosität der jeweils in Parallele zu der Bestimmung in Ameisensäure bestimmten Acetonlösung eine Zunahme von rund 50% festgestellt werden. Die gleichbleibende Ameisensäureviscosität darf wohl als Kennzeichen dafür angesehen werden, daß während dieses Verseifungsprozesses eine Veränderung in der Teilchengröße der behandelten Acetylcellulosemicellen nicht eingetreten ist.

Bemerkenswert ist dabei, daß die Lösefähigkeit desselben angewandten praktisch wasserfreien Acetons chemisch rein für Acetylcellulose derselben Ameisensäureviscosität mit sinkendem Essigsäuregehalt bedeutend abnimmt und unter 50% Essigsäuregehalt eine Auflösung in Aceton chemisch rein nur unter Zusatz bestimmter Prozente an polaren OH-Gruppen enthaltender Substanzen, wie Methanol, Äthylalkohol oder Wasser, möglich ist. Die beste Löslichkeit in Aceton chemisch rein besitzt also anscheinend eine Acetylcellulose, bei der von den sechs Essigsäuregruppen zweier $C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3$-Gruppen an der Oberfläche der Micelle nur eine Essigsäuregruppe abgespalten ist, so daß man zu der scheinbar stöchiometrischen Verbindung

$$3\,[C_6H_7O_2\text{-}(OCOCH_3)_3]\text{-}C_6H_7O_2{\overset{\diagup (OCO\,CH_3)_2}{\text{-}\,OH}}$$

mit einem Prozentgehalt von 59,5% Essigsäure gelangt. Die niedrigste Viscosität in Aceton chemisch rein wurde nun, wie aus obiger Tabelle 6 hervorgeht, gerade bei einem Essigsäuregehalt von 58,9% gefunden, was innerhalb der

[13]) Highfield, loc. cit.

[14]) Ähnliches wurde auch von K. Atsuki und R. Shinoda für Acetylcellulose festgestellt. Report of the aeronautical research institute, Tôkyô imperial university, No. 32. February, 1928 (Vol. III, 2) Researches on Cellulose Acetate and its Solution. I. Diese sehr interessante Arbeit ist den Verfassern erst während der Korrektur im Original zur Kenntnis gelangt.

Fehlergrenzen der Essigsäurebestimmung dieser Acetylcellulosesorten liegt. Man sieht hieraus deutlich, daß es sich bei der Angabe des Essigsäuregehaltes von Acetylcellulose im allgemeinen nur um eine statistische Ermittlung handeln kann, da sonst auf keine Weise der langsame Übergang von höheren zu niedrigen Essigsäuregehalten, das Auftreten und Verschwinden bestimmter Löslichkeit usw. erklärt werden kann. Schlüsse auf die molekularen Zustände der untersuchten Acetylcellulosen ziehen zu wollen, muß als abwegig bezeichnet werden.

Sehr auffallend und am besten im Sinne der Highfieldschen Auffassung von der Wirkung polarer und nichtpolarer Gruppen in Lösungsmitteln und zu lösenden Stoffen zu erklären ist die Änderung der Löslichkeit der Acetylcellulose in Abhängigkeit von ihrem Essigsäuregehalt. Das reine Triacetat mit 62,5%, das man übrigens nur sehr selten in völlig reiner Form erhält (meist enthält es nur 61—61,5% Essigsäure), ist in reinem Chloroform löslich, außerdem z. B. in Eisessig unter bestimmten Voraussetzungen und in einigen gechlorten Kohlenwasserstoffen, die allerdings völlig frei sein müssen von Wasser und Alkohol. Bei dem oben erwähnten Essigsäuregehalt von etwa 59%, der, wie wir jetzt annehmen können, so zustande kommt, daß auf je zwei Triacetatgruppen an der Oberfläche der Micelle eine Essigsäuregruppe verseift ist, während die dicht gepackten Triacetatgruppen im Innern der Micellen noch unverseift bleiben, ist nun nicht nur ein Optimum an Lösefähigkeit in Aceton (s. ihr Viscositätsminimum, Tabelle 6) festzustellen, sondern diese Acetylcellulose löst sich beispielsweise auch in reinem Chloroform nicht mehr auf. Es bedarf hier eines Zusatzes an polaren Gruppen, z. B. der OH-Gruppen des Äthylalkohols, von dem 6—10% des Chloroformgewichtes genügen, um wieder völlige Löslichkeit zu erzeugen.

Eine ähnliche, sehr charakteristische Löslichkeitsstufe besitzt die Acetylcellulose wieder bei einem statistischen Essigsäuregehalt von etwa 56,2%. Im Sinne obiger Darlegung dürfen wir annehmen, daß hier je eine Essigsäuregruppe von jeder der an der Oberfläche der Micelle befindlichen Triacetatgruppen verseift worden ist und somit die scheinbar stöchiometrische Verbindung $C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3\text{-}C_6H_7O_2\text{-}OH$ (mit $(OCO\,CH_3)_2$ am zweiten $C_6H_7O_2$) vorliegt. Eine so konstituierte Acetylcellulosemicelle besitzt eine ganz vorzügliche Löslichkeit in Äthylacetat chemisch rein mit sehr hoher Viscosität. Diese Löslichkeit verschwindet jedoch sehr schnell wieder bei der Weiterverseifung. Schon bei etwa 55% Essigsäuregehalt und bis herunter auf etwa 52% sind diese Acetylcellulosen nahezu unlöslich in Äthylacetat chemisch rein, geben jedoch bei Anwendung von etwa 10—20% Äthylalkohol oder Methanol außerordentlich klare und trotz gleicher Konzentration sehr viel niedrigerviscose Lösungen.

In der Nähe dieser Essigsäuregehalte liegt nun auch die Löslichkeit der Acetylcellulose in einer Mischung von chemisch reinem Aceton, Benzol und Äthylalkohol, eine Lösungsmittelkombination, die für mancherlei industrielle Zwecke große Bedeutung gewonnen hat.

Es sei an dieser Stelle noch einer sehr auffallenden Abhängigkeit der Löslichkeit der Acetylcellulose von der Wärme Erwähnung getan. Während sonst ein Einfluß der Erwärmung bei der Dispergierung von Acetylcellulosen in entsprechenden Lösungsmitteln nur in dem Sinne festgestellt werden konnte, daß die innere Reibung des Sols bei höherer Temperatur verringert wurde, ist ein solches Produkt von etwa 55—51% Essigsäuregehalt in einer Mischung gleicher Teile Benzol und Äthylalkohol nur in der Wärme, da allerdings außerordentlich gut dispergierbar. Man kann geradezu von einem Umwandlungspunkt bei etwa 70—71° sprechen. Über diesem Punkt bis zum nahegelegenen Siedepunkt tritt glatte Löslichkeit mit großer Dünnflüssigkeit ein, während dicht unter diesem Punkt die Gelatinierung des Produktes mit reichlichem Einschluß (mehrere 100% des Trockengewichtes der Acetylcellulose) des Lösungsmittels einsetzt, die ohne Begünstigung der Entmischung sogar zu einer völlig zusammenhängenden mehr oder minder durchsichtigen Gallerte erstarrt. Diese Erscheinung ist bisher nur noch an, streng genommen, nicht mehr als Acetylcellulose anzusprechenden, sehr weit abgebauten acetylierten Produkten in heißen Mischungen von Alkohol und Wasser beobachtet worden. Sie dürfte auf jeden Fall zu einer Bereicherung der von Highfield entwickelten Vorstellungen über die Wirkung der polaren und apolaren Gruppen auf das Zustandekommen eines Sols aus Celluloseestern und Lösungsmittelgemischen beitragen. Nicht direkt in das Gebiet der Celluloseester gehörig, aber ebenfalls als Bestätigung für die Highfieldschen Vorstellung sei noch kurz erwähnt, daß die Pikrinsäure in einer Mischung von 80% Äthylalkohol und 20% Wasser ein auffallendes Löslichkeitsmaximum besitzt, was wohl auch auf die kombinierte Wirkung der polaren Gruppen im Trinitrophenol und im Alkohol-Wasser-Gemisch zurückzuführen ist. Von der guten Löslichkeit weit verseifter Acetylcellulosen in heißen Benzol-Alkohol-Mischungen hat man wiederholt zur Reinigung von Acetylcellulosen durch Umfällen Gebrauch macht.

Die Verfasser hoffen, durch ihre Arbeiten einen kleinen Beitrag zur Mehrung der Erkenntnis auch auf diesem schwer zugänglichen Gebiet der Celluloseester liefern zu können und damit für die weitere industrielle Verwertung dieser wichtigen Verbindungen den Weg ebnen zu helfen.

Zusammenfassung.

Der kolloidchemische Charakter der Lösungen der acetonlöslichen Acetylcellulose in verschiedenen Lösungsmitteln und Gemischen derselben steht in einem engen Zusammenhange mit dem Essigsäuregehalt der in Frage stehenden Acetylcellulosen. Neben dem Essigsäuregehalt und davon direkt abhängig ist der Gehalt an freien OH-Gruppen an der Oberfläche der Acetylcellulosemicellen, ebenfalls entscheidend maßgebend für deren charakteristische Löslichkeitseigenschaften. Man kann die Highfieldschen Vorstellungen, die er an Arbeiten über Nitrocellulose entwickelt hat, mit Erfolg zur Erklärung der Eigenschaften auch der Acetylcellulosesole heranziehen. Damit wiederum in engem Zusammenhange stehen die merkwürdigen Eigenschaften der aus den verschiedenen Acetylcelluloselösungen hergestellten Produkte, seien es Filme oder Fäden. Die Verfasser konnten hier eine auch für die technische Verwendung der Acetylcellulose vielleicht bemerkenswerte Abhängigkeit von Wasser- und Alkoholbeständigkeit der Produkte aus Acetylcellulose oder Nitrocellulose von dem Gehalte an freien, d. h. nicht veresterten OH-Gruppen feststellen. Zum Schluß sei noch erwähnt, daß zur Durchführung solcher Untersuchungen größter Wert auf umfangreiches statistisches Zahlenmaterial und auf sorgfältigste gleichmäßige Behandlung sämtlicher Lösungen, sei es beim Ansetzen, sei es bei der Messung der Viscosität, zu legen ist. [A. 49.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Colorimetrie im Ultraviolett mit Hilfe fluorescierender Stoffe.

Von Dr. J. Eisenbrand, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 2. April 1929.)

Die Messung ultravioletter Lichtabsorption hat heute wohl eine solche Vollkommenheit erreicht, daß man dort mit der gleichen Sicherheit wie im sichtbaren Spektralgebiet arbeiten kann, es existieren verhältnismäßig leicht zu handhabende photographische[1]) und spektralphotometrische[2]), außerdem für Präzisionsuntersuchungen photoelektrische Methoden[3]).

Wenn nun im Sichtbaren vielfach statt dieser mit spektral zerlegtem Licht arbeitenden Methoden einfache colorimetrische Versuche noch mit genügender Genauigkeit verwendet werden können, so ist das gleiche im Ultraviolett nicht ohne weiteres möglich, da die ultravioletten Lichtstrahlen eben unsichtbar sind. Zwar könnte man sämtliche oben erwähnte Methoden der Messung der Lichtabsorption auch colorimetrisch, d. h. so, daß die Reinheit des Lichts keine Rolle spielt, verwenden. Dies ist z. B. von H. von Halban und L. Ebert sowie von H. von Halban und E. Zimpelmann[4]) mit der photoelektrischen Anordnung geschehen, um möglichst starkes Licht auf die Photozellen zu bekommen, und so die ganz besondere Eigenart dieser Zellen (vgl. v. Halban und Eisenbrand[5]) experimentell auszunützen zur Messung feinster mit dem Auge oder der photographischen Platte nicht mehr wahrnehmbarer Farbunterschiede (Feincolorimetrie)[6]).

Wenn aber in diesen Fällen zur Colorimetrie übergegangen wurde, so wurde damit keinesfalls die Schaffung einer ohne weitere Vorkenntnisse leicht zu handhabenden colorimetrischen Methode im Ultraviolett beabsichtigt. Immerhin ist aber gerade bei technischen Bestimmungen oft eine solche Methode von Nutzen, selbst wenn man dabei eine größere Ungenauigkeit mit in Kauf nehmen muß.

Zu solchen einfachen Messungen kann man passend ein fluorometrisches Prinzip in folgender Weise anwenden:

Man bringt in die zu untersuchende Lösung ein unten zugeschmolzenes Glasrohr, dessen lichte Weite höchstens 0,5 cm beträgt, das aber auch in manchen Fällen (s. später) mit Vorteil enger gewählt wird. Das Rohr füllt man mit einer im ultravioletten Licht fluorescierenden Lösung. Geeignet ist dafür z. B. eine Lösung von $1{,}10^{-4}$ n-Chininsulfat in 0,1 n-Schwefelsäure. Dieses im ultravioletten Licht infolge seines Inhalts hell aufstrahlende Rohr, das den Eindruck eines fluorescierenden Stabes macht, wird so lang gewählt, daß es um ein mehrere Zentimeter langes Stück über die Oberfläche der zu untersuchenden Lösung emporragt. Läßt man nun seitlich ultraviolettes Licht auf das die Lösung enthaltende Gefäß in ganzer Breite fallen, so strahlt der darin befindliche Fluorescenzstab, falls die zu untersuchende Lösung kein ultraviolettes Licht wegnimmt, in ganzer Länge hell auf (Abb. 1). Absorbiert dagegen die Lösung merklich ultraviolettes Licht, so ist der in die Lösung tauchende Teil des Stabes zunächst dunkler als der außerhalb der Lösung, den Trennungsstrich bildet

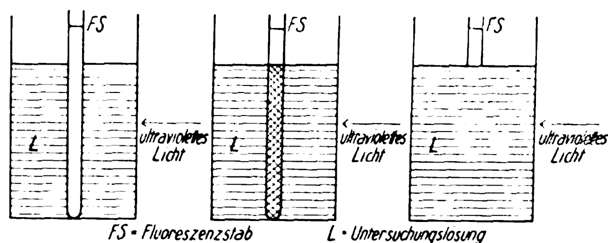


Abb. 1. Abb. 2. Abb. 3.

die Flüssigkeitsoberfläche (Abb. 2). Bei großer Lichtabsorption wird dann der untere Stabteil unsichtbar (Abb. 3). Man erreicht so die Möglichkeit, aneinandergrenzende Vergleichsfelder zu beobachten, was ja bei allen optischen Messungen anzustreben ist[7]), und kann eine Reihe von Untersuchungen ziemlich rasch mit dieser einfachen Einrichtung ausführen. Wenn man z. B. den Fluorescenzstab senkrecht in gleich weite Flaschen oder Reagensgläser mit den verschiedenen vergleichend zu untersuchenden Lösungen bringt, so kann man in kurzer Zeit eine große Anzahl verschiedenster Stoffe auf ihre ultraviolette Farbe untersuchen. Im langwelligen Ultraviolett ist zu diesen Untersuchungen die Benützung von gewöhnlichen Glasgefäßen möglich[8]). Die Anordnung kann dann besonders leicht hergestellt werden, wenn man eine Kohlebogenlampe oder eine hochkerzige Osramlampe verwendet, und dabei das sichtbare Licht durch passende Lichtfilter wegnimmt[9]). Besondere Beachtung dürfte die Untersuchung mit der Zusammenstellung Quarzquecksilberlampe Schwarzglas beanspruchen, da diese Apparatur heute in sehr vielen Laboratorien schon an und für sich vorhanden ist. Man erhält damit eine nahezu monochromatische Strahlung der Linie 366 $m\mu$[10]), und die Colorimetrie wird dann zu einer Spektrophotometrie bei dieser Linie. Obwohl das in mancher Hinsicht eine starke Beschränkung des sicherlich viel größeren Anwendungsbereiches der beschriebenen Methode darstellt, so daß in diesem letzteren Falle die Anordnung hinter dem Wintherschen Fluorometer[11]) zurücksteht, so ist doch die Herstellung

---

[1]) G. Scheibe, F. May und H. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1330 [1924]. G. Scheibe, Chem.-Kalender, Teil III. F. Weigert, Opt. Methoden in der Chemie 1927, Seite 232.

[2]) Chr. Winther, Ztschr. Elektrochem. **19**, 389 [1913]; Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **22**, 33 [1922]. F. Weigert, l. c., S. 152.

[3]) H. v. Halban und K. Siedentopf, Ztschr. physikal. Chem. **100**, 218 [1922].

[4]) H. v. Halban und L. Ebert, ebenda **112**, 373 [1924]. H. v. Halban und E. Zimpelmann, Ztschr. Elektrochem. **34**, 387 [1928].

[5]) H. v. Halban und J. Eisenbrand, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **25**, 142 [1928].

[6]) Es gelang so mit dieser Methode z. B. zum erstenmal die Dissoziationsgrade einer so starken Säure, wie Pikrinsäure in Fällen zu messen, wo sämtliche bisher bekannten Methoden versagen (vgl. v. Halban u. Ebert, l. c., S. 373).

[7]) F. Weigert, l. c., S. 121.

[8]) P. W. Danckwortt, Luminescenz-Analyse, Leipzig 1928; J. Eisenbrand, Pharmaz. Ztg. **74**, 263 [1929].

[9]) Geeignet ist z. B. das Blauglasfilter „Kobaltblau" BG 1, von Schott & Gen., Jena.

[10]) H. v. Halban u. J. Eisenbrand, Ztschr. techn. Physik 1929 (erscheint demnächst).

[11]) Chr. Winther, Ztschr. Elektrochem. **19**, 389 [1913]; Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **22**, 33 [1922].

Fehlergrenzen der Essigsäurebestimmung dieser Acetylcellulosesorten liegt. Man sieht hieraus deutlich, daß es sich bei der Angabe des Essigsäuregehaltes von Acetylcellulose im allgemeinen nur um eine statistische Ermittlung handeln kann, da sonst auf keine Weise der langsame Übergang von höheren zu niedrigen Essigsäuregehalten, das Auftreten und Verschwinden bestimmter Löslichkeit usw. erklärt werden kann. Schlüsse auf die molekularen Zustände der untersuchten Acetylcellulosen ziehen zu wollen, muß als abwegig bezeichnet werden.

Sehr auffallend und am besten im Sinne der Highfieldschen Auffassung von der Wirkung polarer und nichtpolarer Gruppen in Lösungsmitteln und zu lösenden Stoffen zu erklären ist die Änderung der Löslichkeit der Acetylcellulose in Abhängigkeit von ihrem Essigsäuregehalt. Das reine Triacetat mit 62,5%, das man übrigens nur sehr selten in völlig reiner Form erhält (meist enthält es nur 61—61,5% Essigsäure), ist in reinem Chloroform löslich, außerdem z. B. in Eisessig unter bestimmten Voraussetzungen und in einigen gechlorten Kohlenwasserstoffen, die allerdings völlig frei sein müssen von Wasser und Alkohol. Bei dem oben erwähnten Essigsäuregehalt von etwa 59%, der, wie wir jetzt annehmen können, so zustande kommt, daß auf je zwei Triacetatgruppen an der Oberfläche der Micelle eine Essigsäuregruppe verseift ist, während die dicht gepackten Triacetatgruppen im Innern der Micellen noch unverseift bleiben, ist nun nicht nur ein Optimum an Lösefähigkeit in Aceton (s. ihr Viscositätsminimum, Tabelle 6) festzustellen, sondern diese Acetylcellulose löst sich beispielsweise auch in reinem Chloroform nicht mehr auf. Es bedarf hier eines Zusatzes an polaren Gruppen, z. B. der OH-Gruppen des Äthylalkohols, von dem 6—10% des Chloroformgewichtes genügen, um wieder völlige Löslichkeit zu erzeugen.

Eine ähnliche, sehr charakteristische Löslichkeitsstufe besitzt die Acetylcellulose wieder bei einem statistischen Essigsäuregehalt von etwa 56,2%. Im Sinne obiger Darlegung dürfen wir annehmen, daß hier je eine Essigsäuregruppe von jeder der an der Oberfläche der Micelle befindlichen Triacetatgruppen verseift worden ist und somit die scheinbar stöchiometrische Verbindung $C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3\text{-}C_6H_7O_2{<}^{(OCO\,CH_3)_2}_{OH}$ vorliegt. Eine so konstituierte Acetylcellulosemicelle besitzt eine ganz vorzügliche Löslichkeit in Äthylacetat chemisch rein mit sehr hoher Viscosität. Diese Löslichkeit verschwindet jedoch sehr schnell wieder bei der Weiterverseifung. Schon bei etwa 55% Essigsäuregehalt und bis herunter auf etwa 52% sind diese Acetylcellulosen nahezu unlöslich in Äthylacetat chemisch rein, geben jedoch bei Anwendung von etwa 10—20% Äthylalkohol oder Methanol außerordentlich klare und trotz gleicher Konzentration sehr viel niedrigerviscose Lösungen.

In der Nähe dieser Essigsäuregehalte liegt nun auch die Löslichkeit der Acetylcellulose in einer Mischung von chemisch reinem Aceton, Benzol und Äthylalkohol, eine Lösungsmittelkombination, die für mancherlei industrielle Zwecke große Bedeutung gewonnen hat.

Es sei an dieser Stelle noch einer sehr auffallenden Abhängigkeit der Löslichkeit der Acetylcellulose von der Wärme Erwähnung getan. Während sonst ein Einfluß der Erwärmung bei der Dispergierung von Acetylcellulosen in entsprechenden Lösungsmitteln nur in dem Sinne festgestellt werden konnte, daß die innere Reibung des Sols bei höherer Temperatur verringert wurde, ist ein solches Produkt von etwa 55—51% Essigsäuregehalt in einer Mischung gleicher Teile Benzol und Äthylalkohol nur in der Wärme, da allerdings außerordentlich gut dispergierbar. Man kann geradezu von einem Umwandlungspunkt bei etwa 70—71° sprechen. Über diesem Punkt bis zum nahegelegenen Siedepunkt tritt glatte Löslichkeit mit großer Dünnflüssigkeit ein, während dicht unter diesem Punkt die Gelatinierung des Produktes mit reichlichem Einschluß (mehrere 100% des Trockengewichtes der Acetylcellulose) des Lösungsmittels einsetzt, die ohne Begünstigung der Entmischung sogar zu einer völlig zusammenhängenden mehr oder minder durchsichtigen Gallerte erstarrt. Diese Erscheinung ist bisher nur noch an, streng genommen, nicht mehr als Acetylcellulose anzusprechenden, sehr weit abgebauten acetylierten Produkten in heißen Mischungen von Alkohol und Wasser beobachtet worden. Sie dürfte auf jeden Fall zu einer Bereicherung der von Highfield entwickelten Vorstellungen über die Wirkung der polaren und apolaren Gruppen auf das Zustandekommen eines Sols aus Celluloseestern und Lösungsmittelgemischen beitragen. Nicht direkt in das Gebiet der Celluloseester gehörig, aber ebenfalls als Bestätigung für die Highfieldschen Vorstellung sei noch kurz erwähnt, daß die Pikrinsäure in einer Mischung von 80% Äthylalkohol und 20% Wasser ein auffallendes Löslichkeitsmaximum besitzt, was wohl auch auf die kombinierte Wirkung der polaren Gruppen im Trinitrophenol und im Alkohol-Wasser-Gemisch zurückzuführen ist. Von der guten Löslichkeit weit verseifter Acetylcellulosen in heißen Benzol-Alkohol-Mischungen hat man wiederholt zur Reinigung von Acetylcellulosen durch Umfällen Gebrauch macht.

Die Verfasser hoffen, durch ihre Arbeiten einen kleinen Beitrag zur Mehrung der Erkenntnis auch auf diesem schwer zugänglichen Gebiet der Celluloseester liefern zu können und damit für die weitere industrielle Verwertung dieser wichtigen Verbindungen den Weg ebnen zu helfen.

Zusammenfassung.

Der kolloidchemische Charakter der Lösungen der acetonlöslichen Acetylcellulose in verschiedenen Lösungsmitteln und Gemischen derselben steht in einem engen Zusammenhange mit dem Essigsäuregehalt der in Frage stehenden Acetylcellulosen. Neben dem Essigsäuregehalt und davon direkt abhängig ist der Gehalt an freien OH-Gruppen an der Oberfläche der Acetylcellulosemicellen, ebenfalls entscheidend maßgebend für deren charakteristische Löslichkeitseigenschaften. Man kann die Highfieldschen Vorstellungen, die er an Arbeiten über Nitrocellulose entwickelt hat, mit Erfolg zur Erklärung der Eigenschaften auch der Acetylcellulosesole heranziehen. Damit wiederum in engem Zusammenhange stehen die merkwürdigen Eigenschaften der aus den verschiedenen Acetylcelluloselösungen hergestellten Produkte, seien es Filme oder Fäden. Die Verfasser konnten hier eine auch für die technische Verwendung der Acetylcellulose vielleicht bemerkenswerte Abhängigkeit von Wasser- und Alkoholbeständigkeit der Produkte aus Acetylcellulose oder Nitrocellulose von dem Gehalte an freien, d. h. nicht veresterten OH-Gruppen feststellen. Zum Schluß sei noch erwähnt, daß zur Durchführung solcher Untersuchungen größter Wert auf umfangreiches statistisches Zahlenmaterial und auf sorgfältigste gleichmäßige Behandlung sämtlicher Lösungen, sei es beim Ansetzen, sei es bei der Messung der Viscosität, zu legen ist. [A. 49.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Colorimetrie im Ultraviolett mit Hilfe fluorescierender Stoffe.

Von Dr. J. EISENBRAND, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 2. April 1929.)

Die Messung ultravioletter Lichtabsorption hat heute wohl eine solche Vollkommenheit erreicht, daß man dort mit der gleichen Sicherheit wie im sichtbaren Spektralgebiet arbeiten kann, es existieren verhältnismäßig leicht zu handhabende photographische[1]) und spektralphotometrische[2]), außerdem für Präzisionsuntersuchungen photoelektrische Methoden[3]).

Wenn nun im Sichtbaren vielfach statt dieser mit spektral zerlegtem Licht arbeitenden Methoden einfache colorimetrische Versuche noch mit genügender Genauigkeit verwendet werden können, so ist das gleiche im Ultraviolett nicht ohne weiteres möglich, da die ultravioletten Lichtstrahlen eben unsichtbar sind. Zwar könnte man sämtliche oben erwähnte Methoden der Messung der Lichtabsorption auch colorimetrisch, d. h. so, daß die Reinheit des Lichts keine Rolle spielt, verwenden. Dies ist z. B. von H. von Halban und L. Ebert sowie von H. von Halban und E. Zimpelmann[4]) mit der photoelektrischen Anordnung geschehen, um möglichst starkes Licht auf die Photozellen zu bekommen, und so die ganz besondere Eigenart dieser Zellen (vgl. v. Halban und Eisenbrand[5]) experimentell auszunützen zur Messung feinster mit dem Auge oder der photographischen Platte nicht mehr wahrnehmbarer Farbunterschiede (Feincolorimetrie)[6]).

Wenn aber in diesen Fällen zur Colorimetrie übergegangen wurde, so wurde damit keinesfalls die Schaffung einer ohne weitere Vorkenntnisse leicht zu handhabenden colorimetrischen Methode im Ultraviolett beabsichtigt. Immerhin ist aber gerade bei technischen Bestimmungen oft eine solche Methode von Nutzen, selbst wenn man dabei eine größere Ungenauigkeit mit in Kauf nehmen muß.

Zu solchen einfachen Messungen kann man passend ein fluorometrisches Prinzip in folgender Weise anwenden:

Man bringt in die zu untersuchende Lösung ein unten zugeschmolzenes Glasrohr, dessen lichte Weite höchstens 0,5 cm beträgt, das aber auch in manchen Fällen (s. später) mit Vorteil enger gewählt wird. Das Rohr füllt man mit einer im ultravioletten Licht fluorescierenden Lösung. Geeignet ist dafür z. B. eine Lösung von $1{,}10^{-4}$ n-Chininsulfat in 0,1 n-Schwefelsäure. Dieses im ultravioletten Licht infolge seines Inhalts hell aufstrahlende Rohr, das den Eindruck eines fluorescierenden Stabes macht, wird so lang gewählt, daß es um ein mehrere Zentimeter langes Stück über die Oberfläche der zu untersuchenden Lösung emporragt. Läßt man nun seitlich ultraviolettes Licht auf das die Lösung enthaltende Gefäß in ganzer Breite fallen, so strahlt der darin befindliche Fluorescenzstab, falls die zu untersuchende Lösung kein ultraviolettes Licht wegnimmt, in ganzer Länge hell auf (Abb. 1). Absorbiert dagegen die Lösung merklich ultraviolettes Licht, so ist der in die Lösung tauchende Teil des Stabes zunächst dunkler als der außerhalb der Lösung, den Trennungsstrich bildet

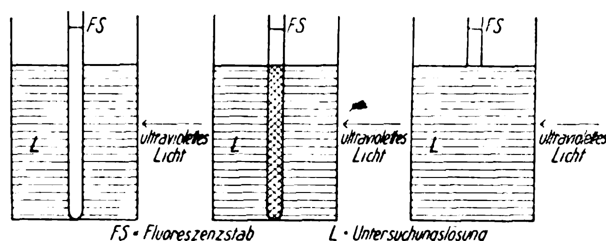


Abb. 1. Abb. 2. Abb. 3.

die Flüssigkeitsoberfläche (Abb. 2). Bei großer Lichtabsorption wird dann der untere Stabteil unsichtbar (Abb. 3). Man erreicht so die Möglichkeit, aneinandergrenzende Vergleichsfelder zu beobachten, was ja bei allen optischen Messungen anzustreben ist[7]), und kann eine Reihe von Untersuchungen ziemlich rasch mit dieser einfachen Einrichtung ausführen. Wenn man z. B. den Fluorescenzstab senkrecht in gleich weite Flaschen oder Reagensgläser mit den verschiedenen vergleichend zu untersuchenden Lösungen bringt, so kann man in kurzer Zeit eine große Anzahl verschiedenster Stoffe auf ihre ultraviolette Farbe untersuchen. Im langwelligen Ultraviolett ist zu diesen Untersuchungen die Benützung von gewöhnlichen Glasgefäßen möglich[8]). Die Anordnung kann dann besonders leicht hergestellt werden, wenn man eine Kohlebogenlampe oder eine hochkerzige Osramlampe verwendet, und dabei das sichtbare Licht durch passende Lichtfilter wegnimmt[9]). Besondere Beachtung dürfte die Untersuchung mit der Zusammenstellung Quarzquecksilberlampe Schwarzglas beanspruchen, da diese Apparatur heute in sehr vielen Laboratorien schon an und für sich vorhanden ist. Man erhält damit eine nahezu monochromatische Strahlung der Linie 366 $m\mu$[10]), und die Colorimetrie wird dann zu einer Spektrophotometrie bei dieser Linie. Obwohl das in mancher Hinsicht eine starke Beschränkung des sicherlich viel größeren Anwendungsbereiches der beschriebenen Methode darstellt, so daß in diesem letzteren Falle die Anordnung hinter dem Wintherschen Fluorometer[11]) zurücksteht, so ist doch die Herstellung

[1]) G. Scheibe, F. May und H. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1330 [1924]. G. Scheibe, Chem.-Kalender, Teil III. F. Weigert, Opt. Methoden in der Chemie 1927, Seite 232.

[2]) Chr. Winther, Ztschr. Elektrochem. 19, 389 [1913]; Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 22, 33 [1922]. F. Weigert, l. c., S. 152.

[3]) H. v. Halban und K. Siedentopf, Ztschr. physikal. Chem. 100, 218 [1922].

[4]) H. v. Halban und L. Ebert, ebenda 112, 373 [1924]. H. v. Halban und E. Zimpelmann, Ztschr. Elektrochem. 34, 387 [1928].

[5]) H. v. Halban und J. Eisenbrand, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 25, 142 [1928].

[6]) Es gelang so mit dieser Methode z. B. zum erstenmal die Dissoziationsgrade einer so starken Säure, wie Pikrinsäure in Fällen zu messen, wo sämtliche bisher bekannten Methoden versagen (vgl. v. Halban u. Ebert, l. c., S. 373).

[7]) F. Weigert, l. c., S. 121.

[8]) P. W. Danckwortt, Luminescenz-Analyse, Leipzig 1928; J. Eisenbrand, Pharmaz. Ztg. 74, 263 [1929].

[9]) Geeignet ist z. B. das Blauglasfilter „Kobaltblau“ BG 1, von Schott & Gen., Jena.

[10]) H. v. Halban u. J. Eisenbrand, Ztschr. techn. Physik 1929 (erscheint demnächst).

[11]) Chr. Winther, Ztschr. Elektrochem. 19, 389 [1913]; Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 22, 33 [1922].

und Handhabung demgegenüber verhältnismäßig einfach, so daß diese Nachteile wieder aufgehoben werden.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen sind mit dieser Anordnung ausgeführt.

Die Lichtabsorption der zu untersuchenden Lösung läßt den unteren Teil des in sie eintauchenden Fluorescenzstabes gegenüber dem oberen also zunächst dunkler erscheinen, und wenn sie weiterhin zunimmt, verschwindet die Fluorescenz des in die Lösung tauchenden Stabteiles vollkommen gegenüber dem herausragenden Teil. Bekanntlich ist die Lichtabsorption[12]) abhängig von der Konzentration der absorbierenden Stoffe und von der Dicke der durchstrahlten Schicht. Nimmt bei parallel gerichtetem Licht die Lösung von dem Licht, das sie durchsetzt bis es zum Fluorescenzstab gelangt, 50% weg, so beginnt der untere Teil sichtlich dunkler zu werden, bei einer Schwächung des Lichts auf 10% ist der Unterschied zwischen oberem und unterem Stabteil bereits beträchtlich, bei einer Schwächung auf 1% ist der untere Stabteil gegen den oberen fast völlig dunkel und bei einer Schwächung auf 0,1% ist keine Fluorescenz im Vergleich zum oberen Stabteil mehr wahrzunehmen, wie durch Eichung mit einer Lösung von Kaliumnitrit unter Verwendung von parallelem Licht festgestellt wurde, deren Lichtauslöschung für 366 $m\mu$ durch v. Halban und Eisenbrand für diese Zwecke genügend genau gemessen wurde[13]).

Nun ist die Konzentration einer Lösung mit ihrer Lichtauslöschung bekanntlich so verknüpft, daß

$$\lg J_0/J = \varepsilon \cdot c \cdot d, \text{ wobei}$$

J_0 = der Intensität des eingestrahlten Lichts,
J = der Intensität des austretenden Lichts

ist. Ferner ist ε eine von Stoff zu Stoff wechselnde charakteristische Konstante, die man als molaren Extinktionskoeffizienten bezeichnet, c die Konzentration des absorbierenden Stoffes in Molen/Liter, d die Dicke der durchstrahlten Schicht in Zentimeter.

Bei einer Schwächung des Lichts auf 1% des eingestrahlten, wo der untere Stabteil schon beträchtlich weniger fluoresciert als der obere, ist für eine Konzentration c_1

$$J_0/J = 100/1, \quad \lg J_0/J = 2 = \varepsilon \cdot c_1 \cdot d, \quad \text{I.}$$

und bei einer Schwächung auf 0,1% des eingestrahlten Lichts ist für eine Konzentration c_2

$$J_0/J = 100/0{,}1, \quad \lg J_0/J = 3 = \varepsilon \cdot c_2 \cdot d, \quad \text{II.}$$

Die letztangeführte Lichtschwächung entspricht der beginnenden völligen Verdunklung (s. oben), die man bei der praktischen Ausführung der Bestimmung ermittelt. Von dieser ist die Lichtschwächung auf 1% des eingestrahlten noch gut zu unterscheiden, indem jetzt der untere Teil des Stabes schon sehr schwache Fluorescenz zeigt. Setzt man diese gut bemerkbaren Unterschiede gleich der maximalen Unsicherheit, so erhält man aus I und II $\frac{c_2 - c_1}{c_1} = 1/3 = 33\%$; die Bestimmung ist mit einer Unsicherheit von höchstens dieser Größe behaftet.

Diese Eichung gilt für parallel gerichtetes Licht. Ist das Lichtbündel, das die Lösung durchsetzt, nicht parallel, so ist die Dicke der durchstrahlten Schicht nicht mehr eindeutig definiert. Man findet jedoch durch eine einfache geometrische Betrachtung, daß bei Reagensgläsern und runden Flaschen die Schichtdicke für alle in wagerechter Richtung verlaufenden Strahlen, die in beliebigen Winkeln zueinander auf den in die Lösung tauchenden Teil des Fluorescenzstabes auftreffen, nahezu gleich und somit genügend genau festgestellt ist. Der Fluorescenzstab muß natürlich genau durch den Mittelpunkt des durch den Gefäßdurchmesser gegebenen Kreises hindurchgehen. Die Schichtdicke ist dann gleich dem Kreisradius, wenn der Fluorescenzstab genügend dünn ist.

Die Divergenz der Strahlen in der senkrechten Ebene spielt unabhängig von der Form des Gefäßes als Fehlerquelle fast keine Rolle, da beim Vergleich der beiden Fluorescenzabteile nur die zwei sehr schmalen, unmittelbar aneinandergrenzenden Stabteile über und unter der Flüssigkeitsoberfläche verglichen werden. In diesen schmalen Zonen ist die senkrechte Divergenz der sie durchsetzenden Lichtstrahlen so gering, daß man sie vernachlässigen kann. Aus diesen Überlegungen ergibt sich, warum gerade Fluorescenz stäbe und nicht etwa fluorescierende Schirme für einfache Untersuchungen besonders zu empfehlen sind.

Muß man mit der Untersuchungsflüssigkeit sparen, so daß sich die Anwendung länglicher Tröge zur Aufnahme der absorbierenden Flüssigkeit nicht umgehen läßt, so ist eine Geradrichtung des Lichts durch Linsen oder wenigstens die Vorschaltung einer Blende, die das Licht nur von der der Lichtquelle zugewandten Trogseite eintreten läßt, unbedingt erforderlich.

Die Bestimmung von Nitrit.

Bereits früher[14]) wurde gezeigt, daß man Nitrit mit Hilfe seiner Absorptionsbande bei 366 $m\mu$ identifizieren und quantitativ bestimmen kann. Die Eindeutigkeit der qualitativen Probe nach dem beschriebenen Verfahren ist zwar insofern geringer, als die bei dem spektrographischen Verfahren[15]), als die Identität eines Stoffes erst durch die Kenntnis der Lichtabsorption bei mindestens zwei Wellenlängen exakt bewiesen wird. Demgegenüber ist aber zu beachten, daß Lichtabsorption bei etwa 366 $m\mu$ in der Größenordnung, wie sie hier in Frage kommt, unter allen im sichtbaren Spektralgebiet farblosen anorganischen Anionen eine seltene und spezifische Eigenschaft ist[14]) und außer dem Nitrition nur noch (allerdings analytisch kaum verwendbar) dem Sulfition zukommt.

Eine Konzentration von etwa 1 g Kaliumnitrit in 100 ccm (etwa 0,12 n) läßt sich leicht mit Hilfe des Fluorescenzstabes in weithalsigem Reagensglas qualitativ und mit der oben angegebenen Genauigkeit auch quantitativ bestimmen. Steht nur eine Schichtdicke zur Verfügung, so muß man verschiedene Verdünnungen der zu untersuchenden Lösung herstellen und die Konzentration, die gerade vollständige Lichtauslöschung bewirkt, durch Eingabeln ermitteln, ein Fall, wie er wohl in der Praxis meistens gegeben sein dürfte. Durch Vergrößerung der Schichtdicke mit einer billigen Glasküvette (s. oben) von 10 cm Schichtdicke kann man bis zu 0,1 g in 100 ccm Kaliumnitrit, d. h. etwa 0,012 Mol./Liter NO_2^- nachweisen.

Es wurde schon an früherer Stelle darauf hingewiesen, daß auch ein großer Überschuß anderer Anionen (außer Sulfit-Ion) den Nachweis nicht stört, was für die

[12]) F. Weigert, l. c., S. 133.

[13]) H. v. Halban u. J. Eisenbrand, Ztschr. physikal. Chem. 132, 401 [1928].

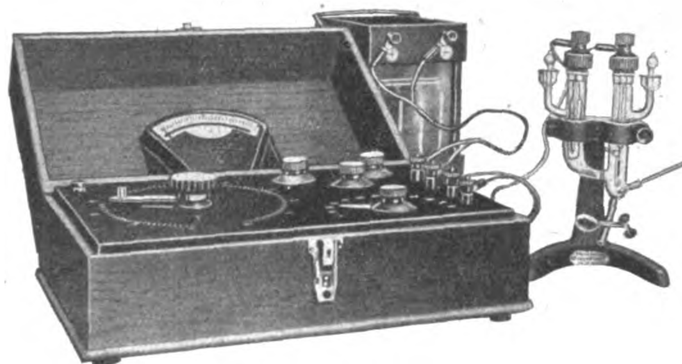
[14]) J. Eisenbrand, Pharmaz. Ztg. 72, 672 [1927].

[15]) G. Scheibe, l. c. Mit einer solchen spektrographischen Anordnung kann man die Bestimmung ziemlich rasch qualitativ und mit einer Unsicherheit von kaum 2% auch zugleich quantitativ ausführen. Wo also ein solcher Spektrograph vorhanden ist, ist seine Anwendung für den Nachweis das Gegebene.

Elektrometrische p_H-Meßeinrichtung

nach Dr. Thrun und Dr. Tödt.

D. R. P. ang.



Allgemeines.

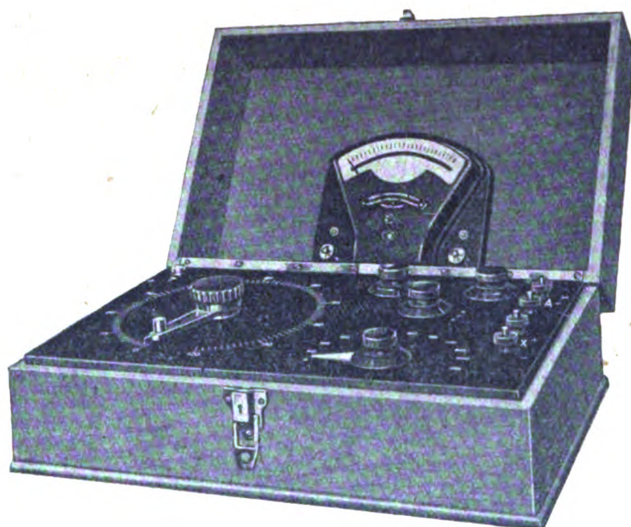
Die physikalisch-chemische Forschung hat während der letzten Jahre bedeutsame Fortschritte gemacht, die auch auf außerhalb der reinen Chemie und Physik liegende Gebiete außerordentlich befruchtend gewirkt haben. Dies gilt besonders für die Kenntnis der Wirkung der **Wasserstoffionenkonzentration,** welche neben der allgemeinen Chemie in der **Medizin, Biochemie, Bakteriologie, Pharmakologie, Nahrungsmittelchemie, Geologie** und **Agrikulturchemie** eine vielfach ausschlaggebende Rolle spielt. Von nicht geringerer Bedeutung ist die Wasserstoffionenkonzentration für **praktische Betriebe** wie **pharmazeutische Fabriken, Brauereien, Gerbereien, Molkereien, Färbereien,** für **Zellulose-, Stärke-, Zucker-, Kunstseidefabriken** und viele andere. Immer mehr setzt sich die Erkenntnis durch, daß die durch die Lackmusprobe ermittelte Angabe „basisch" oder „sauer" nicht genügt, sondern daß eine **quantitative Messung der Basizität oder Azidität** notwendig ist, weil viele Vorgänge häufig an scharf begrenzte **Reaktionsgrade** gebunden sind. Die mannigfachen Anwendungsgebiete machen es erklärlich, daß das Bedürfnis nach entsprechenden Meßapparaten, die auch in der Hand des Nichtfachmannes ein einfaches und zuverlässiges Arbeiten ermöglichen, stetig gestiegen ist. Die hier beschriebenen Apparate werden sowohl den Anforderungen rein **wissenschaftlicher Forschungsarbeit** als auch denen **praktischer Kontrolltätigkeit** in gleichem Maße gerecht.

Während die kolorimetrische Methode, beispielsweise die bewährte Tüpfelmethode nach Dr. Tödt zur Bestimmung der H-Ionenkonzentration an Einfachheit der Messung nichts zu wünschen übrig läßt,

Prospekt Nr. 243

reicht ihre Genauigkeit (0,2 p_H) für viele Zwecke nicht aus. Hier kommt die elektrometrische Messung zur Anwendung. Diese beruht auf der Messung der elektromotorischen Kraft, die an einer geeigneten Elektrodenanordnung auftritt. Gegenüber den bisher gebräuchlichen Apparaturen mit offenliegendem Meßdraht, Stöpselrheostaten, Kapillarelektrometer usw., die sehr häufig zu Störungen und Meßfehlern Anlaß geben, hat die p_H-Meßeinrichtung nach Dr. Thrun und Dr. Tödt den Vorzug höchster Betriebssicherheit und Genauigkeit. **Diese Einrichtung ermöglicht nun auch dem Ungeschulten, genaue p_H-Messungen (0,003 p_H) schnell und sicher auszuführen.** Die umstehende Abbildung zeigt die **Gesamtanordnung,** die aus dem **Potentiometer,** der **Elektrode** und dem **Akkumulator nebst Verbindungsschnüren** besteht.

Beschreibung des Potentiometers nach Dr. Thrun.



Das Potentiometer besteht aus einem polierten Edelholzkasten mit Deckel. Seine Maße sind: 400×250×175 mm. Den oberen Abschluß des Kastens bildet eine Trolitplatte, auf der sich die zur Betätigung der einzelnen Schaltelemente dienenden Handgriffe befinden. Der rechte Drehknopf bedient einen **Rastenschalter mit 11 Stufen zu je 100 Millivolt,** während der linke Drehknopf, dessen Zeiger eine **100teilige Skala** bestreicht, zur **Feineinstellung** der zu messenden Spannung dient. Der mittlere der drei oberen Drehknöpfe betätigt einen Rastenschalter, der die notwendigen **Umschaltungen** vornimmt. In Stellung E (Eichen) erfolgt mittels der **Regulierwiderstände** (rechter und linker oberer Drehknopf) mit der Bezeichnung **„grob"** und **„fein"** die **Einstellung der Hilfsspannung,** die durch einen 2-Volt-Akkumulator geliefert wird. Durch eine rote Marke ist die annähernd richtige Stellung des Grobregulierwiderstandes für die normale Akkumulatorspannung von 2,0 Volt gekennzeichnet. Die Einstellung der Hilfsspannung ist erreicht, wenn das Galvanometer beim Drücken der Taste T keinen Ausschlag zeigt. In diesem Falle liegt an den Enden der Abgleichwiderstände eine Spannung von genau 1200 Millivolt, die in 1200 Teile unterteilt ist.

In Stellung P (Prüfen) des Umschalters geschieht die **Grobeinstellung** der zu messenden Spannung. Hierbei ist vor die zu messende Kette ein Widerstand von ca. 50000 Ohm gelegt, um einen stärkeren Stromfluß zu vermeiden. Die **Feineinstellung** erfolgt in Stellung M (Messen), in der auf völlige Nullstellung des Galvanometers einzuregulieren ist. In Stellung 0 ist der Galvanometerstromkreis zwecks Ermöglichung einer Nullpunktkontrolle unterbrochen.

Besondere Erwähnung verdient das im Deckel des Apparates befindliche **Galvanometer,** das einen wesentlichen Fortschritt in Bezug auf Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Messung darstellt. Es ist ein spitzengelagertes Instrument von der Empfindlichkeit ca. 2×10^{-7} Amp. pro Teilstrich. Infolge einer fast aperiodischen Einstellung fällt das den Fadengalvanometern eigene zeitraubende Pendeln des Zeigers fort. Durch die Spitzenlagerung wird außerdem eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Erschütterungen und Ueberlastungen gewährleistet und der bei Fadengalvanometern häufige Fadenriß vermieden. Das Instrument kann unabhängig von der Gesamtapparatur auch für andere Messungen benutzt werden, für welchen Zweck zwei besondere Anschlußklemmen vorgesehen sind. Der Systemwiderstand beträgt ca. 180 Ohm. Durch Drehen der auf dem Gehäuse befindlichen Schraube kann eine Nullpunktkorrektur vorgenommen werden. Beim Transport ist das Galvanometer mittels des entsprechend bezeichneten Knopfes zu arretieren.

Das **Cadmiumnormalelement** ist fest in den Apparat eingebaut und vorher auf seinen richtigen Wert geprüft. Es ist so konstruiert, daß es den Transport durch Post oder Bahn ohne Schaden verträgt.

Die **Meßgenauigkeit** beträgt etwa ± 0,03 % des Absolutwertes (in Millivolt), die Empfindlichkeit ist bei Verwendung normaler Elektrodenanordnungen eine wesentlich höhere.

Vorzüge des Potentiometers.

Gegenüber den veralteten Anordnungen mit offenliegendem Meßdraht oder Rheostatenkästen, mögen sie auch noch so gut durchgebildet sein, hat das Potentiometer nach Dr. Thrun bei **gesteigerter Meßgenauigkeit** den **Vorzug größerer Einfachheit und Zuverlässigkeit.** Die notwendigen Umschaltungen werden durch Betätigen eines einzigen Handgriffes vorgenommen. Dadurch geschieht das **Arbeiten** mit dem Apparat gewissermaßen **zwangsläufig richtig.** Es erübrigt sich daher eine Zusammenstellung von Fehlermöglichkeiten, wie man sie in der Gebrauchsanweisung für ältere Apparaturen findet.

Ein weiterer Vorzug gegenüber den vielen im Handel befindlichen Potentiometern ist mehr prinzipieller Natur. Maßgebend für die Meßgenauigkeit eines Potentiometers ist neben der genauen Dimensionierung der Abgleichwiderstände die Art und Weise der Einstellung der Hilfsspannung. Diese geschieht vielfach durch Strom- oder direkte Spannungsmessung. Da es sich um relativ hohe Werte handelt, muß das benutzte Meßinstrument durch einen Nebenschluß- und Vorschaltwiderstand unempfindlich gemacht werden. Dementsprechend ist die Einstellung der Hilfsspannung mit direkt anzeigenden Instrumenten auch bei Beobachtung größter Sorgfalt nur mit begrenzter Genauigkeit möglich, die sich in einer entsprechenden Unsicherheit des Meßergebnisses auswirkt. Im Gegensatz hierzu erfolgt bei dem Potentiometer nach Dr. Thrun die **Einstellung der Hilfsspannung durch Kompensation gegen ein Normalelement,** bei der die hohe Empfindlichkeit des Nullinstruments voll ausgenutzt und die Bedienung sehr vereinfacht wird. Wo auf genaues Arbeiten Wert gelegt wird, kann aus den erwähnten Gründen auch in den oben genannten Fällen die Kontrolle durch ein Normalelement nicht entbehrt werden.

Das vielfach übliche Fadengalvanometer, das, abgesehen von seiner umständlichen Handhabung, durch Fadenriß leicht zu Störungen Anlaß gibt, ist durch ein **spitzengelagertes** Instrument gleicher Empfindlichkeit ersetzt, dessen fast aperiodische Einstellung die Meßgeschwindigkeit um ein Bedeutendes erhöht.

Der Gesamtwiderstand des Potentiometers, über den der Akkumulatorstromkreis geschlossen ist, beträgt ca. 200 Ohm gegenüber einem Widerstand von 6–7 Ohm einer einfachen Meßdrahtanordnung. In Anbetracht der hierdurch bedingten geringeren Belastung der Hilfsstromquelle ist dieser Umstand wesentlich für die **Konstanz der Hilfsspannung**, so daß auf den Ladungszustand des benutzten Akkumulators keine Rücksicht genommen zu werden braucht. Wegen seiner hohen Meßgeschwindigkeit ist der Apparat auch für die Zwecke der **elektrometrischen Maßanalyse** vorzüglich geeignet.

Die Vorteile gegenüber den bisher eingeführten Anordnungen sind also:

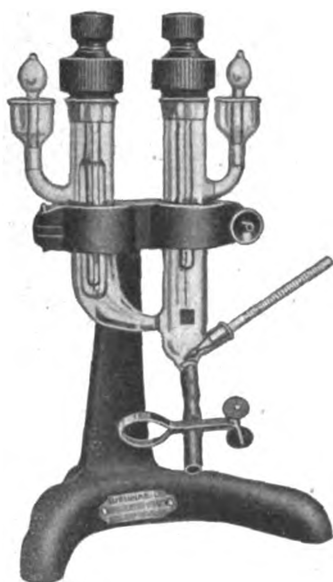
1. **höchste absolute Genauigkeit**
2. **erheblich gesteigerte Einfachheit in der Handhabung**
3. **größte Zeitersparnis.**

Die Elektrodenanordnungen nach Dr. Tödt.

Das vorstehend beschriebene Potentiometer kann naturgemäß in Verbindung mit einer **beliebigen Elektrodenanordnung** benutzt werden. Um jedoch die hohe Meßgeschwindigkeit des Apparates für p_H-Messungen voll auszunutzen, wurden **kombinierte Kalomel-Chinhydron-** und **Kalomel-Wasserstoff-Elektroden** ausgebildet, die in ihrer Handhabung äußerst bequem sind, da sie das lästige Arbeiten mit Hebern usw. vermeiden. Es ist weiter nichts erforderlich, als die zu messende Lösung in den Trichter des Elektrodengefäßes einzugießen. Nach geschehener Messung kann die Lösung durch einen Quetschhahn abgelassen werden, so daß auch größere Versuchsreihen ohne jedes Auseinandernehmen der Elektroden in kürzester Zeit erledigt werden können. Gegenüber sämtlichen bekannten Elektrodentypen ist somit eine außerordentliche Vereinfachung erzielt.

Die kombinierte Kalomel-Chinhydron-Elektrode nach Dr. Tödt D.R.G.M.

Meß- und Vergleichselektrode befinden sich in den mit Trichteransätzen versehenen Schenkeln eines Glasgefäßes, das auf einem Eisenfuße montiert ist. Die Verbindung zwischen beiden ist durch ein Diaphragma hergestellt, dessen Durchlässigkeit so gewählt ist, daß einerseits der innere Widerstand nicht zu groß wird, andererseits das Kaliumchlorid der Kalomel-Elektrode so langsam diffundiert, daß p_H-Aenderungen der Meßflüssigkeit ausgeschlossen sind.



Das Platin der Chinhydron-Elektrode ist vor jeder Versuchsreihe leicht in der offenen Flamme einer Spirituslampe oder eines Bunsenbrenners auszuglühen. Der Meßbereich der Chinhydron-Elektrode umfaßt das gesamte saure sowie das schwach alkalische Gebiet bis $p_H = 8-9$.

Bei allen überhaupt vorkommenden p_H-Bereichen läßt sich die **Kalomel-Wasserstoff-Elektrode nach Dr. Tödt** verwenden, die nach ähnlichem Prinzip, wie die oben beschriebene Elektrode gebaut ist.

Da sich oft die Notwendigkeit der Untersuchung geringster Flüssigkeitsmengen ergibt, wurde von Dr. Tödt auch eine **Mikro-Wasserstoff- und Mikro-Chinhydron-Elektrode** konstruiert, die sich von anderen Mikroelektroden vorteilhaft unterscheidet.

Für **Bodenuntersuchungen** empfehlen wir unsere **Elektrode nach Dr. Selke.**

Zur **elektrometrischen** Titration wurde ebenfalls ein sehr zweckmäßiges Gerät herausgebracht, desgleichen auch eine Elektrode für Untersuchungen von tierischem Gewebe. Ueber diese neuen Elektroden erscheinen Sonderprospekte, die wir anzufordern bitten.

Das Präparieren der Kalomel-Elektrode.

Zur Füllung der Kalomel-Bezugselektrode verwende man nur die reinsten erhältlichen Chemikalien. Elektrodengefäß und der die Kalomelelektrode aufnehmende Glaszylinder werden gut gereinigt, zuletzt mit destilliertem Wasser ausgespült und getrocknet. Der Glaszylinder wird durch die seitliche Oeffnung so weit mit reinstem Quecksilber gefüllt, daß der Platindraht ganz bedeckt ist. Hierauf überschichtet man das Quecksilber etwa 0,5 cm hoch mit einer Paste, die nach Ostwald-Luther in folgender Weise hergestellt wird:

Man schüttelt Kalomel mit Quecksilber und gesättigter Chlorkaliumlösung, bis das Quecksilber mit dem Kalomel einen gleichförmigen, zähen, grauen Brei bildet, der beim Stehen nicht mehr zerfällt. Darauf läßt man absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, gibt neue Lösung hinzu und wiederholt das Auswaschen in dieser Weise 2—3 Mal. Zuletzt schüttelt man mit einer größeren Portion der gesättigten Chlorkaliumlösung und gießt die Lösung ab. Die Paste wird alsdann mittels eines Spatels durch die seitliche Oeffnung des Glaszylinders eingefüllt. Nun wird die Kalomelelektrode in den dafür bestimmten Schenkel des Elektrodengefäßes eingesetzt und soviel von der erhaltenen dekantierten Kaliumchloridlösung eingefüllt, daß die seitliche Oeffnung des inneren Glaszylinders gut bedeckt ist. Es ist besonders darauf zu achten, daß bei der Füllung vor dem Diaphragma keine Luftblase zurückbleibt, was man durch leichtes Neigen des Elektrodengefäßes verhindert. Um die Lösung gesättigt zu erhalten, gibt man dann noch etwas festes Kaliumchlorid hinzu. Es empfiehlt sich, den Rand des den Trichteransatz verschließenden Glasstopfens mit Vaseline einzufetten, wodurch das lästige „Kriechen" des Kaliumchlorids vermieden wird. Die so präparierte Elektrode kann sofort nach der Zusammensetzung verwendet werden und bleibt monatelang haltbar.

Ausführung der Messung.

Der Akkumulator wird an die mit A, die Chinhydronelektrode an die mit X bezeichneten Klemmen unter Beachtung der Polarität angeschlossen. In das Thermometergefäß der Elektrodenanordnung wird die mit einer Messerspitze Chinhydron versetzte und geschüttelte Lösung eingefüllt. Der Umschalter des Potentiometers befindet sich in Stellung E, die mit „grob" und „fein" bezeichneten Drehwiderstände werden so einreguliert, daß das Galvanometer bei kurzem Drücken der Taste T in der Nullstellung verbleibt, dann wird der Umschalter auf P gestellt, wodurch das Galvanometer nach links ausschlägt. Durch Drehen des elfstufigen Rastenschalters stellt man auf den kleinsten Galvanometerausschlag ein (z. B. 500). Bei der Stellung des Umschalters auf M wird nun mittels des linken Drehknopfes auf der hundertteiligen Skala die Nullstellung gesucht. Wird z. B. diese bei 17,5 gefunden, so hat die gesuchte EMK den Wert von 500+17.5=517.5 Millivolt. An Hand dieser Zahl liest man auf einer Tabelle den p_H-Wert ab.

Zur Beachtung! Die Taste T soll bei der Einregulierung des Galvanometers auf die Nullstellung jeweils ganz kurz gedrückt werden und zwar bei der Stellung des Umschalters auf E und nur bei angeschlossenem Akkumulator. Die Einregulierung des Galvanometers durch die mit „grob" und „fein" bezeichneten Drehwiderstände ist selbstverständlich nur von Zeit zu Zeit nach einer großen Anzahl Messungen erforderlich.

Nr. 6249 N	**Potentiometer** nach Dr. Thrun, gebrauchsfertig	**RM 840.–**
Nr. 6250 N	**Kalomel-Chinhydron-Elektrode** nach Dr. Tödt	**RM 80.–**
Nr. 6265 N	**2-Volt-Akkumulator,** Kapazität 12 Ampèrestunden	**RM 15.–**

Druck: Josef Eiselt, Düsseldorf

Analyse des Natriumcarbonatauszuges bei qualitativen Bestimmungen und für die quantitative Untersuchung von Salzgemischen eine gewisse Bedeutung haben kann. Wenn schon der spektrographische Nitritnachweis an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig ließ, so steht doch seiner allgemeineren Anwendung hindernd im Weg, daß zur Ausführung ein Spektralapparat und eine gewisse Vertrautheit mit spektralanalytischen Methoden nötig sind. Mit Hilfe des Fluorescenzstabes ist dieser Nitritnachweis nun leichter zugänglich geworden. Die Unsicherheit der quantitativen Bestimmung (s. oben) läßt sich noch weiter verkleinern, wenn man mit Vergleichslösungen arbeitet, d. h. so, daß man zwei Fluorescenzstäbe verwendet, von denen der eine in die Vergleichslösung, der andere in die zu untersuchende Lösung taucht, und wenn man weiter mit Hilfe einiger einfacher Prismen oder einer ähnlichen Vorrichtung, wie sie am Kopfe jedes Kolorimeters sich befindet, die beiden in die Lösung tauchenden Stabteile auf direkt aneinandergrenzende Vergleichfelder bringt. Es wurde so in einer vorläufig zusammengestellten Apparatur ohne weiteres eine colorimetrische Genauigkeit erreicht. An späterer Stelle soll eine handliche, auf diesem Prinzip beruhende Apparatur beschrieben werden.

Ist der Nitritnachweis von brauchbarer Empfindlichkeit, so zeigt er immer noch nicht ganz die Möglichkeiten, die durch Anwendung der beschriebenen Ultraviolettcolorimetrie gegeben sind. Diese werden besser gezeigt an dem jetzt mitzuteilenden Nachweis eines Alkaloids, der für die forensische Analyse in Betracht kommt.

Die Bestimmung des Alkaloids Colchicin.

Unter den Alkaloiden, die nicht oder nur schwach fluorescieren, zeichnet sich das Colchicin durch seine starke Lichtabsorption der Quecksilberlinie 366 μ aus[16]). Diese Eigenschaft ist unter den Alkaloiden ähnlich selten, wie die analoge von Nitrit unter den anorganischen Anionen, wie durch Untersuchung einer ganzen Reihe von Alkaloiden festgestellt werden konnte. An anderer Stelle wird dieser Nachweis in seiner Bedeutung für die forensische Analyse ausführlich behandelt werden, hier interessiert nur das analytisch Wichtige. Infolge seiner eben erwähnten, stark spezifischen Lichtabsorption kann man Colchicin mit dem Fluorescenzstab qualitativ und quantitativ bis zu Verdünnungen von 1 : 100 000 in etwa 1 cm Schichtdicke und mit einer etwa 10 cm langen Küvette bis zu Verdünnungen 1 : 1 000 000 nachweisen, und zwar sowohl in völlig neutraler, als auch in saurer und alkalischer Lösung, wenn die letzteren Lösungen nicht zu lange stehen. Denn eigenartiger Weise bestehen in der Lichtabsorption der Linie 366 mμ im Gegensatz zum sichtbaren Gebiet zwischen sauren, neutralen und alkalischen Lösungen nur geringe Unterschiede. (Die Tatsache, daß in einem Spektralgebiet zwischen sauren, neutralen und alkalischen Lösungen eines Stoffes große, in einem anderen kaum Unterschiede bestehen[17]), ist typisch und kann wie hier, so auch in vielen anderen Fällen nutzbringend zu analytischen Untersuchungen verwendet werden.) Die nachstehenden Zahlen beziehen sich auf neutrale Lösungen.

[16]) Über den spektrographischen Nachweis von Alkaloiden überhaupt, dessen große Bedeutung schon von Zanger, V. Ger. Med. 3 F 43 II, Suppl. Heft 1 [1912], erkannt wurde, vgl. H. Fischer, Dissert. Zürich 1925, referiert bei J. Eisenbrand, Pharmaz. Ztg. **71**, 716 [1926].

[17]) Vgl. z. B. Landolt Börnstein, Bd. II, sowie Ergänzungsband; ferner v. Halban u. Eisenbrand, Ztschr. physikal. Chem. **132**, 401 [1928].

Der quantitative Nachweis wird in gleicher Weise wie bei Nitrit geführt.

Mit Vergleichslösung gelangt man wieder bis zu colorimetrischer Genauigkeit. Folgende Alkaloide und andere Arzneistoffe stören den Nachweis nicht, wenn er in Lösungen, die nahezu neutral sind ($p_H = 6-8$), ausgeführt wird, selbst wenn sie in bis zu hundertfacher Menge anwesend sind:

Atropin, Codein, Coffein, Morphium, Novokain, Pilocarpin, Physiostigmin, Strychnin, Brucin, Scopolamin, Veratrin, Yohimbin, ferner Antipyrin, Pyramidon, Veronal.

Spätere Untersuchungen mit Stoffen, die augenblicklich nicht zur Verfügung stehen, werden jedenfalls die Zahl der nicht störenden Stoffe noch vermehren.

Die Verwendung von Lösungen, die nahezu neutral sind, bietet den Vorteil, daß das Colchicin keinerlei Zersetzung erleidet und nach beendeter Bestimmung ohne jeden Verlust weiter verwendet werden kann.

Bei 10 ccm Lösungsmittel und 10 cm Schichtdicke ist noch 1 g Colchicin in 1 000 000 ccm Wasser nachzuweisen, d. h. eine absolute Colchicin-Menge von 0,01 mg. Bei passender Dimensionierung von Fluorescenzstab (Capillare) und Küvette kann man mit 1—2 ccm Lösung auskommen, die nachzuweisende absolute Menge Colchicin geht noch auf ein Fünftel bis ein Zehntel der eben genannten herunter und beträgt dann also 0,001 bis 0,002 mg.

Demgegenüber können mit der Colchicinreaktion nach Zeisel noch etwa 2—5 mg erkannt werden.

Mit der Gelbfärbung durch Säurezusatz erkennt man in großen Schichtdicken noch etwa 0,1 mg in 10 ccm Lösung, geringere Lösungsmengen kann man kaum verwenden. Außerdem ist gegenüber so schwachen Gelbfärbungen, wie sie diese Verdünnung des Colchicins zeigt, Vorsicht geboten, da im allgemeinen derartig schwache Gelbfärbungen wenig charakteristisch sind.

Die Grenze der letalen Wirkung des Colchicins auf weiße Mäuse und auf Frösche liegt bei etwa 0,1 mg.

Der hier mitgeteilte Nachweis gestattet also um 1—2 Zehnerpotenzen geringere Absolutmengen des Giftes zu erkennen als die bisherigen Nachweise.

Immerhin ist auch hier gegenüber der Spezifität des Nachweises einige Vorsicht geboten, denn wenn auch unter den bei Vergiftungen hauptsächlich vorkommenden nicht oder nur schwach fluorescierenden Alkaloiden keines in diesen Konzentrationen merklich Licht absorbiert, so kann man doch die Möglichkeit nicht ausschließen, daß seltenere Alkaloide, die hier zunächst nicht zur Verfügung standen, sich ähnlich wie Colchicin in ihrer Lichtauslöschung verhalten[18]).

Die hier dargestellte Verwendungsmöglichkeit fluorescierender Stäbe ist nicht die einzige.

Eine weitere Anwendung wäre z. B. die zu Titrationen:

Das Auftreten oder Verschwinden der Fluorescenz an dem in die Lösung tauchenden Stabteil dient als Indikator für den Endpunkt einer Titration und zwar so, daß ein Farbumschlag in der zu titrierenden Lösung, sei es nun im Ultraviolett oder im Sichtbaren durch Fluorescenzveränderungen des unteren Stabteiles angezeigt wird.

Geeignet für solche Versuche ist folgende Anordnung:

Der Fluorescenzstab wird in der mittleren Öffnung einer kleinen Wulffschen Flasche so befestigt, daß er

[18]) Man begnügt sich übrigens bei qualitativen Nachweisen ja allgemein, ganz besonders aber in der Toxikologie, nie mit einer einzigen Eigenschaft oder Reaktion zur Identifizierung.

bis auf den Boden der Flasche reicht. Nun gibt man die zu titrierende Lösung in die Flasche und läßt dann durch eine ihrer seitlichen Öffnungen die Titrierflüssigkeit zu der zu titrierenden Lösung fließen, bis der in die Flüssigkeit tauchende Stabteil dunkler wird als der herausragende, oder diesem an Helligkeit gleich wird. Versuche darüber, die vielleicht für die Titration mancher gefärbten Lösung sowie für die Verfeinerung bekannter Titrationsmethoden Bedeutung haben könnten, sind im Gange.

Schließlich könnte man solche Titrationen so ausführen, daß man den fluorescierenden Stoff nicht mehr in einem Glasrohr (Fluorescenzstab) von der zu titrierenden Flüssigkeit isoliert, sondern ihn direkt zusetzt. Er würde dann in diesem Falle die Rolle eines nicht mit den Lösungsmittelbestandteilen reagierenden Fluorescenzindikators zu spielen haben[19]). Was vorher mit Hilfe des Glasstabes erreicht wurde, wäre jetzt mit Hilfe von Vignetten anzustreben, die Beschränkung der Beobachtung auf ein abgegrenztes mittleres Stück der Lösung. Denn während etwa in der Mitte der Lösung die Fluorescenz nach den vorhergegangenen Betrachtungen in sehr scharfem Umschlag durch den lichtabsorbierenden Stoff beseitigt werden kann, bleibt ein wenn auch sehr schmaler Fluorescenzstreifen am Rande der Lösung oder an deren Oberfläche zurück, der erst erheblich später verschwindet, so den Umschlag verwischt und besonders bei stark fluorescierenden Stoffen stört. Dies ist selbstverständlich, denn die Absorption ist ja eine Funktion der Schichtdicke (siehe oben[20])). An Stelle des Fluorescenzstabes kann man auch fluorescierende Schirme verwenden, die man auf verschiedene Weise herstellen kann. Bei Verwendung solcher Schirme ist aber, wie schon oben angedeutet wurde, die Anwendung paralleler Lichtstrahlen unerläßlich. Außerdem kann man dann keine runden Gefäße verwenden, nicht nur, weil die Schichtdicke ungenügend definiert ist, sondern, weil auch die Linsenwirkung dieser Gefäße sich unangenehm bemerkbar macht. Für einfache Versuche empfiehlt es sich jedenfalls, die Verwendung fluorescierender Stäbe, die in die Lösung eintauchen, vorzuziehen. [A. 51.]

[19]) Vgl. dagegen die ganz den Farbindikatoren analogen Fluorescenzindikatoren; siehe R. Robl*, B. 59, S. 1725 [1926]. R. Melitt u. M. A. Bischoff, Compt. rend. Acad. Sciences 182, 1616 [1926]. P. W. Danckwortt*, Luminescenz-Analyse, Leipzig 1928. J. Eisenbrand*, Pharmaz. Ztg. 74, 249 [1929]. J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse II, 56 [1928]. (Der Stern bedeutet: Dort auch Angaben über ältere Literatur.)

[20]) Gegenüber der Verwendung fluorescierender Stäbe, die im Gegensatz dazu in die Lösung keinen neuen Stoff hineinbringen, dürfte das Verfahren aber kaum einen Vorteil bieten.

Zur Hochvakuummessung.

Ein praktischer Hinweis.

Von Dr. Friedrich Halle, Physiologisch-chemisches Institut der Universität Leipzig.

Folgende Zeilen haben den Zweck, den Laboratoriumschemiker auf eine Hochvakuummessung hinzuweisen, die das „Kathodenlicht" vorteilhaft ersetzt, das heute noch statt genauer Manometer vielfach benutzt wird, wo es wie bei vielen chemischen Versuchsanordnungen nicht auf genaueste Messung ankommt oder diese gar nicht möglich ist.

Die Leuchtentladungen im Felde eines Tesla-Transformators werden vom Röntgenphysiker zur Abschätzung hoher Vacua längst benutzt, dem Chemiker ist die praktische Verwendung kaum bekannt. Durch die moderne Hochfrequenztherapie kommen handliche Tesla-Transformatoren in Form sogenannter Hochfrequenzapparate in großer Zahl auf den Markt[1]) und bieten gegenüber einer Kathodenlichteinrichtung folgende Vorteile:

1. Ein solcher Apparat ist an jede Lichtleitung anzuschließen, sofort betriebsfertig und bedeutend billiger als ein Kathodenrohr mit Induktor und Akkumulator.

2. Man braucht keine Elektroden in die Hochvakuumapparatur einzuschmelzen oder einzuführen. Beim Annähern resp. Berühren der Glaswand von außen mit dem freien, als Stab ausgebildeten Pol des Transformators sucht sich der Strom elektrodenlos seinen Weg durch das Vakuum nach der Erde (die Apparatur ist praktisch stets geerdet, schon durch die Pumpe) und erfüllt den Rezipienten mit den bebekannten Leuchterscheinungen, ähnlich denen im Geißlerrohr, die bei bestimmten Unterdrucken bestimmte empirisch festgestellte Färbungen annehmen bis zur Fluorescenz der Glaswand, und die schließlich unter 10^{-4} mm ganz erlöschen.

3. Der freibewegliche Pol des Hochfrequenzapparates kann ohne weiteres an jede Stelle des evakuierten Gefäßes herangebracht werden, und man hat somit an jeder Stelle sofort einen innerhalb der Größenordnung genauen Maßstab für den Druck, z. B. auch in einem Destillationskolben, vor und hinter einer Kühlung. In diesen Fällen sieht man auch sofort, wann eine Destillation einsetzt und aufhört, ob in den Kühlvorlagen etwas kondensiert wird oder nicht usw. Mit dem Kathodenlicht und selbst mit den genauesten Unterdruckmanometern nach MacLeod oder Woodrow mißt man das Vakuum nur an der einen Stelle, meist noch im Nebenzweig, während der Druck an anderen Stellen, gerade bei chemischen Hochvakuumarbeiten, meist ein anderer ist und sich während der Meßdauer auch wieder ändern kann.

Für die Angaben des Druckes bei Siedepunkten im Vakuum ist die Stelle der Druckmessung ganz besonders wichtig, da praktisch immer Strömungen vorhanden sind, über die man sich eigentlich nur mit diesen Teslaleuchtentladungen ein Bild machen kann. Eine Messung im Nebenzweig entspricht nicht den wirklichen Druckverhältnissen im Kolben.

4. Ein Auftreten von Gasen, sei es durch Undichtigkeit, sei es durch Verdampfung oder Zersetzung einer Substanz, wird leicht sofort erkannt und die betreffende Stelle gefunden.

Zum Schluß sei vermerkt, daß diese Methode schon in dieser Zeitschrift nebenbei erwähnt wurde in einem Artikel „über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium, II. Bemerkungen zur Vakuumtechnik" von Dr. Kurt Peters[2]) und in dem dort zitierten Buche von Dushman. Die gerade für den Chemiker bei Vakuumarbeiten außerordentlich praktische Nutzanwendung des Hochfrequenzapparates ist nirgends betont.

[1]) Wir verwendeten einen Apparat der Fa. Preßler, Leipzig. Preis 30,— M.

[2]) Ztschr. angew. Chem. 41, 512 [1928].

Zu: „Der chemische Feuerschutz"

von A. Eichengrün*).

Von Dr. St. Reiner.

Es sei mir gestattet, zu obigem sehr wertvollen Beitrag von A. Eichengrün nachstehende Bemerkungen zu machen.

Anläßlich einer Sonderaufgabe habe ich mich vor Jahren sehr eingehend mit der Frage der chemischen Feuerschutzstoffe beschäftigt. Es handelte sich um das Unbrennbarmachen von Papphülsen für die Herstellung von Elektrozündern, wie sie der Bergbau in großen Mengen verbraucht. Bekanntlich werden die Elektrozünder, die aus dem Zündkopf und der papierisolierten Zuleitung bestehen, in einer Papphülse mit Schwefel befestigt. Da die Schwefelausgußmasse nach dem Verschießen infolge der entwickelten Wärme sich entzündet und dadurch das Gefahrmoment für Schlagwetterexplosionen erhöht, wurde von der zuständigen Bergbauversuchsstrecke die Frage der Unbrennbarmachung des Gesamtzünders angeschnitten. Es muß eingestanden werden, daß die Lösung dieser Frage den einschlägigen Werken manche Schwierigkeiten bereitet hat. Hieß es doch, zunächst die Papierisolation der Zuleitung, die früher nur mit gewöhnlichem, brennbarem Wachs

*) Ebenda 42, 214 [1929].

imprägniert war, durch eine unbrennbare Masse zu ersetzen, ferner die Papphülse ebenfalls unbrennbar zu machen und statt der Schwefelausgußmasse ein anderes Produkt zu finden, das einmal unbrennbar ist und das ferner dieselben mechanischen Eigenschaften besitzt wie die Schwefelausgußmasse.

An und für sich schien es keine schwierige Aufgabe zu sein, die Papierbestandteile des Zünders unbrennbar zu machen, da die anorganischen Salze — wie Ammoniumphosphat und Ammoniummagnesiumphosphat usw. — genügenden Feuerschutz gewährten. Der Übelstand jedoch, daß diese Salze alle mehr oder weniger hygroskopisch sind — wodurch die elektrische Festigkeit der Zünder wesentlich vermindert wäre — hatte ihre Verwendung ohne einen sonstigen wasserfesten Feuerschutz illusorisch gemacht. Es war nun nötig, ein wachshaltiges Produkt zu finden, das zunächst das Papier vor Feuchtigkeit und Feuer schützte und den Schwefel ersetzte. Beim Suchen nach derartigen Stoffen fand ich die bekannten chlorierten Kohlenwasserstoffe, darunter Tetrachlornaphthalin und Hexachlornaphthalin. Diese Stoffe sind von einer wachsartigen Beschaffenheit und haben einen Fließpunkt von etwa 150—160°, bei welcher Temperatur man die Papphülsen und Drähte außerordentlich geschmeidig imprägnieren kann. Auch eine Lösung von diesen Stoffen in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform ist geeignet als Imprägnierungsmittel, da das Schmelzen der wachsartigen Stoffe dabei wegfällt. Auch als Ausgußmasse statt Schwefel haben sich die chlorierten Kohlenwasserstoffe in den Zünderfabriken eingebürgert.

In diesem Zusammenhang hatte ich Gelegenheit, auch die Cellonprodukte für den obigen Zweck zu versuchen, jedoch fand ich sie nicht dafür geeignet. Es soll damit natürlich an der Brauchbarkeit der Cellonfeuerschutzstoffe keine Kritik geübt werden, da die Nichteignung dieser Produkte zum größten Teil in der Eigenart der Fabrikation der Zünder liegt.

Vielleicht wird es dem verdienstvollen Forscher A. Eichengrün möglich sein, auch auf diesem Gebiete weitere Fortschritte zu machen und den chlorierten Kohlenwasserstoffen ebenbürtige Cellonprodukte herauszubringen — da auch die chlorierten Kohlenwasserstoffe nicht in jeder Beziehung als vollkommen ideales Produkt anzusprechen sind.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Institution of Chemical Engineers.

7. Jahresversammlung. London, 20. März 1929.

Vorsitzender: Sir Alexander Gibb.

Prof. B. P. Haigh, London: „*Chemische Reaktion bei der Ermüdung der Metalle.*“

Die Ermüdungsgrenze, die als die Grenzspannung definiert wird, welche kontinuierlich angewandt werden kann, ohne zum Bruch zu führen, ist nicht nur eine physikalische Eigenschaft des schwächsten Bestandteiles des Metallgefüges, vielmehr hängt der Wert von der thermischen und mechanischen Vorbehandlung des Metalls, von der Art der angewandten Beanspruchung, vom Verhältnis der extremen Werte der Belastungen, von der Temperatur des Metalls während der Prüfung ab. Lange Jahre hat man die Ermüdung als rein mechanische Erscheinung aufgefaßt. 1917 konnte Vortr. jedoch zeigen, daß die Ermüdungsgrenze der Metalle durch chemische Reagenzien, die auf die Oberfläche wirken, herabgesetzt werden kann. Wichtig ist die gleichzeitige Einwirkung des chemischen Reagens und der mechanischen Beanspruchung. Gleich zerstörende Wirkungen treten nicht auf, wenn entsprechende Korrosionsgrade vor der gewöhnlichen Ermüdungsprobe auf dem Probestück erzeugt wurden. Die gewöhnlichen Ermüdungserscheinungen werden an der Luft sehr oft durch die chemische Wirkung der Atmosphäre beeinflußt. Der Einfluß der chemischen Wirkung auf den Ermüdungsbruch wurde vom Vortr. zum erstenmal 1913 bei einer Reihe von auftretenden Eisenbahnachsenbrüchen beobachtet. Diese Brüche zeigten sich dort, wo die Bruchstellen den Abwässern der Waschräume ausgesetzt waren. Abwechselnde Beanspruchung führt also leichter zum Ermüdungsbruch, wenn Wasser oder chemische Reagenzien mit dem Stahl in Berührung kommen, selbst wenn sich kein Zeichen der Korrosion bemerkbar macht. Ein schlagender Beweis für die kombinierte Wirkung chemischer und mechanischer Einflüsse beim Auftreten des Ermüdungsbruches zeigte sich bei den Drahtseilen, die während des Krieges verwendet wurden, um die an den Schiffen angebrachten Schutzvorrichtungen gegen versenkte Minen mitzuschleppen. Die durch die neueren Untersuchungen von Dr. Scoble über die Ermüdung in Drahtseilen gestützte Erfahrung deutet darauf hin, daß die Beanspruchung selbst bei vielen Millionen Touren bei normalen Atmosphärenverhältnissen nicht zum Ermüdungsbruch führen würde, und daß die auftretenden Ermüdungsbrüche wahrscheinlich auf die chemische Wirkung des Wassers auf das Seil zurückzuführen sind. Dies wurde durch das Experiment bestätigt, in dem die Drahtseile zum Teil oberhalb des Wassers liefen. Obwohl diese Drahtseile in gleicher Weite in Sinus-Schwingungen versetzt wurden und die Biegebeanspruchung in den nicht im Wasser befindlichen Seilteilen größer war, trat in diesen Teilen keine Ermüdungserscheinung auf, während sie sich in den im Wasser befindlichen Teilen zeigte. Verbesserungen wurden erzielt, indem man die Drahtseile mit einem Schutzmittel versah, um die Berührung des Salzwassers vom Stahl fernzuhalten. Man verwendete galvanisierte Drähte, die in üblicher Weise mit Zink überzogen wurden. Man hatte gefürchtet, daß die verzinkten Drähte rascher die Ermüdungserscheinungen zeigen würden als die gewöhnlichen Stahldrähte. Es scheint jedoch, als ob dünne Oberflächenschichten verhältnismäßig immun gegen die zu der Ermüdung der Metalle führenden Vorgänge sind, und daß die Schichten, die leicht der Ermüdung unterliegen, in einer geringen Entfernung von der Oberfläche liegen. Die weiteren Untersuchungen zeigten, daß die gleichzeitige chemische und mechanische Einwirkung sehr komplizierter Art ist. Außer in England wurden auch in Amerika derartige Untersuchungen durchgeführt, insbesondere durch D. J. MacAdam in der Marineversuchsstation der Vereinigten Staaten in Annapolis. MacAdam hat festgestellt, daß die chemische Wirkung des Wassers die Ermüdungsgrenze oft auf die Hälfte und noch mehr herabsetzen kann. Versuche, die an der Universität Illinois von Speller sowie von McCorkle und Munn ausgeführt wurden, zeigten, daß die chemische Wirkung des Wassers bei den Ermüdungsprüfungen innerhalb gewisser Grenzen durch Zusatz von Natriumdichromat aufgehoben werden kann. In der Praxis breiten sich die Ermüdungsrisse nur sehr langsam aus, so langsam, daß regelmäßige Kontrolle in bestimmten Zeitabschnitten oft genügt, um Brüche zu verhüten. Vortr. hatte Gelegenheit, in vielen Fällen Stücke kurz vor dem Bruch zu untersuchen, und hat dabei auf der dichten Oberfläche keine Anzeichen eines Risses gefunden, nur in zwei oder drei Fällen konnte er mit dem Vergrößerungsglas einige feine Risse feststellen. Die Schlußfolgerung, daß die Stücke im Innern zu Bruch gehen, bevor sich an der Oberfläche ein Riß zeigt, ist durch weitere Beobachtungen bestätigt worden, bei welchen Bleilegierungen verwendet wurden, die bei der normalen Ermüdungsprüfung an der Luft sich merklich verfärben. Aus der Erscheinung, daß der Bruch zuerst im Innern des Stückes auftritt, kann der Schluß gezogen werden, daß die chemischen Reagenzien ihren Weg durch das Metall nehmen und ihre zerstörende Wirkung im Innern des Metalls ausüben und nicht nur an der Oberfläche. Zum Schluß gibt Vortr. eine Beziehung zwischen chemischer Wirkung und Ermüdungstheorie. 1923 konnte Vortr. zeigen, daß man bei Metallen zwei verschiedene Arten von Hysteresis unterscheiden könne, eine, die mit der plastischen Verformung verknüpft ist, und eine, die verknüpft ist mit der Wirkung, die zum Ermüdungsbruch führt. Zwischen diesen beiden Arten der Hysterese scheint keine direkte Beziehung zu bestehen. Wärmebehandlung, die das Metall härtet und den Punkt, bei welchem plastische Verformung beginnt, erhöht, sowie die erste Art der Hysterese haben keinen Einfluß auf die Ermüdungsgrenze oder die zweite Art der Hysterese. Deshalb hat Vortr. an der Ansicht festgehalten, daß plastische Verformung und Ermüdungsbruch auf zwei verschiedene Wirkungen im Metall zurückzuführen sind. Die Untersuchungen des Ermüdungsbruches deuten darauf hin, daß der Riß senkrecht zur Richtung der größten Spannung verläuft. Man kann die Zugbeanspruchungen gleichsetzen einer Kombination von Beanspruchung mit der Fließspannung. Das ist die größte Gefahr der Zugbeanspruchung, daß sie sich der Fließgrenze nähern

und in der Weise wirken kann, daß selbst die dehnbarsten Metalle spröde erscheinen. Zugbeanspruchungen, wie überhaupt Beanspruchungen jeder Art, führen, wenn sie ihrer Größe und Richtung nach geändert werden, leicht zum Übergang metastabiler Metalle in stabileren Zustand.

Betriebstechnische Tagung.

Leipzig, 12. März 1929.

Vorsitzender: Direktor Ludwig, Berlin.

Die Arbeitsgemeinschaft Deutscher Betriebsingenieure im Verein Deutscher Ingenieure und der Ausschuß für wirtschaftliche Fertigung veranstalteten während der Leipziger Technischen Messe eine Tagung über Oberflächenschutz.

Prof. Schob, Berlin-Dahlem: *„Oberflächenschutz durch Anstrichstoffe.“*

Die Zahl und Verschiedenartigkeit der Anstrichstoffe hat in neuerer Zeit stark zugenommen, insbesondere auch durch die Einführung des chinesischen Holzöles und der Lacke auf Nitrocellulosebasis. Der Anstrichtechnik sind auch hinsichtlich des Untergrunds neue Aufgaben gestellt worden. Von der Beschaffenheit des Untergrundes hängt die Dauerhaftigkeit des Anstriches zum großen Teil ab. Flugzeug- und Automobilkarosserien werden heute vielfach mit farblosen Anstrichen überzogen. Die Haftfestigkeit der Anstriche ist auf Leichtmetallen schlechter. Bei Eisen müssen Roststellen gründlich entfernt werden. Früher geschah dies durch Handarbeit, heute wird es auf mechanischem Wege durchgeführt durch Sandstrahlgebläse oder Schlagwerkzeuge, auch den Weg der chemischen Entrostung hat man beschritten. Der zu entrostende Gegenstand wird in ein Bad getaucht. Die Bedeutung der Rostschutzanstriche erkennt man deutlich daraus, daß z. B. in den Vereinigten Staaten der Kampf gegen den Rost jährlich 2 Milliarden Dollar verschlingt. Der Rostanstrich besteht aus dem Grundanstrich und zwei Deckanstrichen. Standöl allein bietet keinen Rostschutz, erst der Zusatz eines Pigments, und zwar eines Pigments von basischem Charakter, der mit Ölsäure zur Seifenbildung führt, bietet Rostschutz. An erster Stelle steht hier die Bleimennige. Bleimennige in Verbindung mit einem trocknenden Öl besitzt eine geringe Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, die Wetterbeständigkeit jedoch ist nicht gut, der Anstrich muß daher durch einen Deckanstrich gegen die Einwirkungen der Witterung geschützt werden. Gut bewährt hat sich Eisenglimmer. Die Wirkung des Eisenglimmers ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß er eine sehr dichte Packung des Pigments bildet und so der Feuchtigkeit einen längeren Weg aufzwingt. Die gewöhnlichen Lacke sind infolge ihrer langen Trockenzeiten sehr unwirtschaftlich. Kürzung der Trockenzeiten suchte man durch besondere Zusätze zu erzielen oder durch die Einführung der Ofentrocknung. Beim chinesischen Holzöl, das einen größeren Widerstand gegen Feuchtigkeit besitzt, waren erst fabrikatorische Schwierigkeiten zu überwinden, bevor man einwandfreie Lacke herstellen konnte. Die Nitrocelluloselacke trocknen schneller, um aber eine Haftfestigkeit und Formbarkeit zu erzielen, muß man den Anstrichstoffen Weichmachungs- und Lösungsmittel zusetzen. Um die Eignung eines Anstrichmittels zu beurteilen, werden in ausgedehntem Maße physikalische und chemische Untersuchungen herangezogen. Der Verband für die Materialprüfungen der Technik hat an verschiedenen Stellen Versuche durchführen lassen, um die Ausgiebigkeit von Farben zu ermitteln. Für die Bestimmung der Deckfähigkeit werden auf einem Blech von 50 zu 50 cm ein schwarzer, ein roter und ein weißer Farbstreifen aufgetragen, die dann mit einem Deckanstrich überstrichen werden. Man überstreicht die ganze Fläche einmal, zwei Drittel der Fläche zweimal und das letzte Drittel dreimal und beurteilt dann mit dem Auge das Durchscheinen der drei Farben. Die Trockenfähigkeit wird durch Andrücken eines schwach geleimten Papierstreifens beurteilt. Anfangs verwendete man dazu die Hand, wobei aber durch die Stärke des Fingerdrucks beim Andrücken des Papiers Schwankungen auftreten, so daß eine Objektivierung dieses Verfahrens sehr wünschenswert war. Man hat dann Farbwalzen mit bestimmten Gewichten verwandt. Von Dipl.-Ing. Hoepke im Leuna-Werk ist ein Verfahren ausgearbeitet worden, um das Durchtrocknen zu ermitteln. Die Abnutzbarkeit der Anstriche wird bei Nitrocelluloselacken nach einem Verfahren von Dr. Wolff bestimmt, indem man aus einem Trichter auf die unter einem Winkel von 45° geneigten Anstriche Sand aufschlagen läßt. Je nach der Widerstandsfähigkeit des Anstriches ergeben sich dann verschieden starke Abnutzungen. In dem Bemühen, Farbton und Glanz objektiv zu messen, ist man schon weitergekommen, aber man hat noch keine vollkommen maßgebenden Meßverfahren. Vortr. verweist auf den Ostwald-Kreis, der dann von Prof. Krüger, Dresden, ausgebaut wurde und in Verbindung mit dem Stufenphotometer von Pulfrich schon eine gute Methode bietet. Auf dem Prinzip des Ostwald-Kreises beruht auch die Farbenkarte von Baumann-Prase für die Farbenmessung für die Technik. Glanzmessungen beruhen auf der Messung des reflektierten Lichtes. Bei den anorganischen Pigmenten kann man mit Hilfe der chemischen Analyse die Stoffe einigermaßen definieren. Schwieriger liegen die Verhältnisse bei den organischen Produkten. Vortr. verweist hier auf den bei der letzten Farbentagung in München gehaltenen Vortrag von Iwanow, der zeigte, daß z. B. die verschiedenen Leinöle je nach dem Ort ihrer Gewinnung abweichen. Einflüsse, denen der Anstrich im praktischen Gebrauch besonders ausgesetzt ist, läßt man im sogenannten Kurz- oder Schnellversuch im verstärkten Maße auf den Versuchsanstrich einwirken, um bei verkürzter Beobachtungszeit einen Anhalt für das mutmaßliche Verhalten des Anstriches im Gebrauch zu gewinnen. Vortr. verweist hier auf das Gardener Rad und das Rad von Hoepke. Das Leuna-Werk leidet besonders unter Flugasche während des Anstrichs, daher sieht die Prüfung mit dem Hoepke-Rad auch die Einwirkung der Flugasche während der Prüfung vor. Das Hoepke-Rad gibt eine gute Übereinstimmung mit den natürlichen Verhältnissen bei Rostschutzanstrichen, für die es besonders entwickelt ist. Für die Festsetzung der Rostschutzwirkung ist auf Vorschlag der I. G. von dem Materialprüfungsverband eine Rostskala angenommen worden, bei der fünf Grade der Verrostung angenommen werden. Beim ersten Grad ist die zur Prüfung verwendete Fläche 0,5 bis 1% mit Rost bedeckt, beim zweiten Rostgrad 5%, beim dritten 15%, beim vierten 30 bis 40% und beim fünften Rostgrad über 50% mit Rost bedeckt. Bei der Dornbiegeprobe zur Ermittlung der Haftfestigkeit wird der Anstrich gleichzeitig auf Kohäsion und Adhäsion geprüft. Man kann die Festigkeit und Haftfestigkeit der Anstriche auch ohne Untergrund prüfen, indem man den Anstrich auf Papier spritzt und nach Anfeuchten den Farbfilm abheben kann. Die Wasserdurchlässigkeit wird geprüft, indem man auf die eine Seite des Films Wasser, auf die andere Seite einen Farbstoff, wie Methylenblau oder Rhodamin, einwirken läßt. Vortr. verweist auf die Probe von Reichsbahnrat Schulz-Kirchmöser, die vom Materialprüfungsamt aufgenommen wurde, und bei der winkelig gebogene Bleche den Einwirkungen der Witterung ausgesetzt werden.

In Anschluß an den Vortrag bringt Oberingenieur Klose einige Vorschläge über die Oberflächenbearbeitung. Bei den Farbanstrichen ist der zeitraubendste Fabrikationsvorgang der Spachtelauftrag und die Spachtelschleiferei. Man kann diese Arbeitsvorgänge vermeiden, wenn das Auge sich an eine neue Oberfläche gewöhnt. Es sollen nur die großen Vertiefungen durch Ziehspachtel ausgeglichen werden, das Schleifen wegfallen. Die kleinen Unebenheiten werden durch die verschiedenen Lichtreflexe zur Unscheinbarkeit gebracht. Jedenfalls ist es wert, daß Hersteller- und Verbraucherkreise sich mit dem Problem der Verbilligung der Oberflächenbehandlung befassen.

Zu den aus der Versammlung gestellten Fragen über das sogenannte Suboxyd sowie über das Geruchlosmachen von Anstrichen äußert sich Prof. Schob dahin, daß es schwierig sei, zu erklären, worauf eine Wirkung des Suboxyds bestehen soll, und wie hierbei eine Verbleiung auftritt. Es müßten so starke Potentialdifferenzen vorhanden sein, wie es sie praktisch nicht gibt. Die Frage, Anstriche geruchlos zu machen, ist besonders für den Anstrich von Heizkörpern von Bedeutung. Hier muß durch praktisches Ausprobieren der zweckmäßigste Anstrich gefunden werden. Jedenfalls gibt es schon eine Anzahl wertvoller Fabrikate. —

Dr.-Ing. M. Schlötter, Berlin: *„Galvanisch und feuerflüssig aufgebrachte Überzüge.“*

Bei der Auswahl des als Oberflächenschutz in Betracht kommenden Schutzmetalls geht man von der Stellung der Metalle in der Spannungsreihe aus. Als Korrosionsschutz

können nur diejenigen Metalle in Betracht kommen, die in der Spannungsreihe dem zu schützenden Metall vorausgehen. Man sagt, es kann ein Schutz nur erzielt werden, wenn das Überzugsmetall unedler ist und zuerst der Oxydation unterliegt. Es kämen für Eisen demnach nur Zink und Cadmium in Frage. Beim Zusammentreffen von Zink und Eisen mit Feuchtigkeit bildet sich eine galvanische Kette, in welcher Zink Lösungselektrode, Eisen Abscheidungselektrode wird. Wenn man trotzdem Überzugsmetalle wählt, die edler sind als das Grundmetall, so wäre dieses der Zerstörung unterworfen, wenn man nicht bestimmte Vorsichtsmaßregeln trifft. Vortr. gibt in einer Tabelle die Spannungsreihe an, und zwar steht nach den neueren Untersuchungen Cadmium zwischen Eisen und Zink oberhalb Eisen. Alle unter Eisen stehenden Metalle sind edler und als Rostschutz nicht geeignet (die angegebenen Werte beziehen sich nur auf saure Lösungen, in alkalischer Lösung kann sich das Bild umkehren). Wenn man trotzdem Zinn und Blei oder Chrom, Cadmium, Nickel als Schutzmetall anwendet, so liegt das daran, daß man auf besondere Eigenschaften dieser Metalle zurückgreift: beim Blei auf die Widerstandsfähigkeit gegen schweflige Säure, bei Nickel auf die Polierfähigkeit und Hitzebeständigkeit, bei Zinn auf die Ungiftigkeit seiner Salze in geringer Konzentration. Voraussetzung für den Schutz ist, daß das Grundmetall lückenlos vom Schutzmetall bedeckt wird. Vortr. erörtert nun, inwieweit die Verfahren ein porenloses Überziehen des Grundmetalls gestatten, und geht zunächst auf die Heißverfahren der Verzinkung, Verzinnung und Verbleiung ein; hierbei wird Zink, Zinn und Blei aufgetragen, indem man das zu schützende Metall in ein geschmolzenes Bad des Schutzmetalls eintaucht. Hierbei verwendet man als Einsatz Legierungen, und zwar für die Verzinkung Zink und Aluminium. Für besondere Effekte kann man auch Cadmium oder Wismut zusetzen. Der Zusatz von Aluminium bei der Feuerverzinkung hat den Zweck, die Menge des anhaftenden Zinks zu verringern. Bei der sogenannten Sparverzinkung mit Bleieinsatz im Kessel wird die Zinkauflage noch weiter herabgedrückt. Die Bildung der Eisenzink- oder Eisenzinnlegierung ist eine Funktion von Zeit und Temperatur. Zwischen Blei und Zink schmilzt man jetzt noch ein Metall ein, das keine Legierung weder mit Blei noch mit Zink bildet. Um Zink trocken auflegen zu können, hat man die Trockenverzinkung eingeführt. Bei der Feuerverzinnung schmilzt man das Bancazinn bei 280 bis 300° ein. Die Verzinnung wird in großem Maßstab für die Weißblechherstellung verwendet. Nach der Verzinnung geht das Blech durch mit Kleie oder Kieselgur gefüllte Trommeln und wird dann poliert. Für die Verzinnung von Kleineisenteilen bedient man sich der Zentrifuge. Bei Guß und Kleinzeug, Temperguß zerlegt man die Verzinnung in zwei Teile, in die Vorverzinnung und Feinverzinnung. Bei der Verbleiung ist zu berücksichtigen, daß Blei auf Eisen nicht haftet. Man kann Eisenbleche nicht direkt mit Blei überziehen, sondern verwendet eine Legierung von Blei und Zinn oder Blei und Antimon oder einen Zusatz von Zink und Quecksilber oder Arsen und Quecksilber. Man muß eine Vorlegierung herstellen. Bei der Homogenverbleiung wird das Metall erst verzinnt, dann wird das Blei mit der Wasserstoffflamme aufgeschmolzen, oder man setzt nach der Verzinnung den Gegenstand in ein Bleibad mehrere Stunden ein. Bei den elektrolytischen Verfahren werden die Gegenstände in entsprechende Metallsalzlösungen gebracht. Sie dienen als Abscheidungskathode, und je nach dem gewählten Elektrolyt ist Spannung und Dichte zu wählen, bei der das Metall abgeschieden wird. Die Metallfällung ist immer mit Wasserstoffentwicklung vergesellschaftet. Es tritt in der Regel eine Bindung des Wasserstoffs mit dem abzuscheidenden Metall ein, entweder legiert sich der Wasserstoff mit dem Metall, oder er lagert sich zwischen die Metallteilchen und bildet Hohlräume. Die Metallegierungen mit Wasserstoff haben ein edleres Potential und verhindern z. B. beim Eisen das Rosten. Chrom würde einen idealen Schutz für Eisen geben, aber durch seine starke Legierungsfähigkeit mit Eisen wird das Chrom viel edler als Eisen, und das Eisen wird angegriffen. Nicht jeder Wasserstoff bildet eine Legierung, z. B. ist er im Metall als Gasblasen eingeschlossen. So ist auf derartige Gasblasen zurückzuführen, daß Nickel auf Nickel nicht haftet. Es bildet sich zwischen den zwei Nickelschichten eine Wasserstoffschicht, die sich durch Walzen wohl verschieben läßt, aber nicht vollkommen aus dem Material zu entfernen ist. Die Wasserstoffschicht ist die Ursache, daß die erste Niederschlagsschicht nicht mit der späteren zusammenwächst, die Haftintensität des Niederschlags wird durch die Wasserstoffschicht beeinflußt. Der Überzug muß in erster Linie porenlos und gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt sein. Die Schichtstärke muß eine gewisse Dauerhaftigkeit gegen Korrosion gewährleisten, der Niederschlag muß gewisse Maximalhaftintensitäten besitzen, er muß biegsam sein, widerstandsfähig gegen Rost. Die elektrolytische Metallabscheidung ist ein Kristallisationsvorgang. Voraussetzung für die Erzielung eines wirksamen Schutzes bei den galvanischen Verfahren ist Abscheidung der Metalle mit möglichst kleinem Kristallkorn, damit die Zwischenräume zwischen den einzelnen Kristallen überwachsen werden. Bei der elektrolytischen Metallfällung ist es nicht schwer, Gleichmäßigkeit der Überzüge zu erzielen, wenn es sich nicht um stark profilierte Stücke handelt oder um nicht zu dünne Bleche. Bei profilierten Stücken muß man je nach Form der Gegenstände und Streufähigkeit des Bades besondere Hilfsmittel anwenden. Bei den heiß aufgebrachten Überzügen sind die Verhältnisse verwickelter. Bei der Feuerverzinkung ist der Überzug porös; dies ist auch bei der elektrolytischen Verzinkung der Fall, wenn weniger als 100 g Zink auf einen Quadratmeter Überzugsfläche verwendet wird. Bei den heiß aufgebrachten Überzügen ist man bemüht, in der Technik die Metallauflage zu verringern, also die Schichtdicken zu verkleinern, andererseits aber treten bei geringer Metallauflage durch die verschiedene Ausdehnung des Grundmetalls und des Überzugsmetalls leicht Risse und Sprünge im Überzugsmetall auf. Wie die Verminderung der Metallauflage die Qualität des plattierten Bleches verschlechtert, wird an verzinkten Blechen besprochen. Die früheren Bleche mit 800 bis 900 g Zink je Quadratmeter haben im tropischen Klima zehn bis zwölf Jahre den Witterungseinflüssen standgehalten, während Bleche mit 350 bis 450 g je Quadratmeter kaum drei bis vier Jahre hielten. Besonders für den Apparatebau ist es wichtig, nur möglichst gleichartige Metalle zusammenzubauen; es ist grundfalsch, in eine Rohrleitung z. B. ein Rotgußventil einzubauen, während die Leitung aus Eisen besteht, weil beim Durchlauf von Wasser sich immer eine galvanische Kette bildet, die unter allen Umständen die Korrosion des elektro-negativen Bestandteiles herbeiführen muß. Zum Schluß führt Vortr. im Film sein Verfahren der elektrolytischen Verbleiung vor, mit dem Brückenträger von 10 m Länge in 3 Stunden mit einer Auflagerung von 0,3 mm Blei versehen werden können. —

Dr.-Ing. E. Rackwitz: *„Aufgewalzte, aufgeschweißte Überzüge und Oxydation von Leichtmetallen."*

Metallische Überzüge lassen sich auch durch Wärmeverfahren aufbringen. Man kann festhaftende, aufgeschweißte Metallüberzüge verschiedenster Art auf Eisen-, Aluminiumlegierungen und anderen Metallen vorteilhaft durch gewisse Walz- und Preßprozesse in der Wärme erzielen bzw. durch geeignete Wärmebehandlung der zusammengewalzten Metalle. Die Plattierungsverfahren bei Eisen, aufgewalzte und aufgeschweißte Metallüberzüge auf Eisen sind in neuerer Zeit angewandt worden, um am teureren Metall zu sparen. Plattierung von Eisen mit Aluminium gewinnt für den Korrosionsschutz an Bedeutung. Die Plattierung mit Aluminium ist in neuerer Zeit auch mit Erfolg für Aluminiumlegierungen angewandt worden. Die auf Eisen aufgewalzten Überzüge können vielfach die entsprechenden auf galvanischem Wege oder durch das Spritzverfahren aufgebrachten Metallüberzüge vollwertig ersetzen. Sie haben den Vorteil, daß sie in der Regel sich bei starker Formänderung des Werkstoffs nicht abblättern und dicht sind. Eisen wird mit Nickel, Kupfer, Messing nach dem älteren Verfahren in der Weise plattiert, daß man die Eisenplatte z. B. ein- oder zweiseitig mit Nickel zusammenhämmert. Je nach der Art und Eigenschaft des Plattierungsmetalls ändern sich die Arbeitsvorgänge. Für die Plattierung von Eisen mit Aluminium wird entweder das Jordan-Verfahren angewandt, bei dem Aluminium unter hohem Druck aufgepreßt und dann auf Blechstärke heruntergewalzt wird, oder es wird nach dem Trier-Patent Aluminium kalt auf das Eisen aufgewalzt. Die plattierten Metalle sind infolge ihrer Festigkeits- und Formänderungseigenschaften für eine Reihe von technischen Anwendungszwecken an Stelle der teuren Reinmetalle gut anwendbar. Nach dem Jordan-Verfahren mit Aluminium plattiertes Eisenblech hat in der Kabelindustrie vielfach an Stelle des bisher verwendeten verbleiten Eisens Anwendung gefunden. Das aluminiumplattierte

Eisen ist auch unter starken Angriffen durch Kochsalzlösungen widerstandsfähig; so zeigt nach zwölftägigem Korrosionsangriff im Salzwassersprühnebel ein aluminiumplattiertes Eisenblech noch gute Rostbeständigkeit. Das unter hohem Druck und Wärme auf Eisen aufgepreßte Aluminium schützt dieses vor Korrosion. Das aluminiumplattierte Eisen Feran wird in Blechform hergestellt und zeigt bei 0,17 mm Stärke 34,4 kg/qmm Festigkeit, die Tiefziehfähigkeit nach Erichsen beträgt 7,75 mm mittlere Tiefung. Diese Bleche sollen demnächst in allen Stärken hergestellt werden, und es ist auch eine günstige Preisgestaltung zu erwarten. Das aluminiumplattierte Eisen gewinnt auch im Ausland an Bedeutung. Nach dem Jordan-Verfahren ist es auch möglich, Zink mit Aluminium zu plattieren. Für die Herstellung von mit Kupfer plattiertem Aluminium, Cupal, ist auch die Preisfrage maßgebend. Besondere Verwendungsmöglichkeiten sind durch die Gewichtsersparnisse bei zweiseitig plattiertem Aluminium gegeben. Das Cupal verbindet die Eigenschaften von Aluminium und Kupfer und ist gut anwendbar, z. B. für den Bau von Tanks und für die Metallwarenindustrie. Durch Aluminiumplattierung von veredelbaren Aluminiumlegierungen lassen sich hochfeste Leichtmetalle von bisher unerreichter Korrosionsbeständigkeit besonders unter Seewasserangriffen erzielen. Durch diese Eigenschaften werden solche plattierten Leichtmetalle ausgesprochene Baustoffe für Flugzeuge, aber auch anderen Industriezweigen, wie Schiffsbau, Apparatebau usw., welche bisher Aluminium- und Aluminiumlegierungen wegen zu geringer Festigkeit oder nicht genügender Korrosionsbeständigkeit nur in kleinem Maße anwenden konnten, werden solche plattierten Leichtmetalle Vorteile bieten. Vortr. nennt Alclad, Allautal und Duralplat. Bei Alclad ist nach fünftägigem Korrosionsangriff durch Kochsalz noch gute Widerstandsfähigkeit festzustellen, bei starkem Korrosionsangriff beschränken sich die Zerstörungen auf die Aluminiumschicht. Duraluminium wird vor Korrosionsangriffen geschützt, solange noch eine Aluminiumschicht vorhanden ist. Durch Aluminium geschützte Nieten werden auf Kosten eines verstärkten Korrosionsangriffs der Aluminiumdeckschicht in der Nähe der Nietung geschützt. Vortr. verweist auf einen Vergleich zwischen Dural 681 mit Alclad hinsichtlich Streckgrenze, Bruchfestigkeit und Dehnung. Während bei fünftägigem Korrosionsangriff durch 3%ige Kochsalzlösung mit Zusatz von 0,1% Wasserstoffsuperoxyd das dünnste Alcladblech nur geringen Dehnungsverlust aufwies, betrug der Dehnungsverlust von 4 mm starkem Duralminiumblech 20,5%. Für die Witterungsbeständigkeit der plattierten Bleche scheint die geringere Neigung zur interkristallinen Bildung maßgebend zu sein. Das Duralplat ist nach Untersuchungen in seiner Korrosionsbeständigkeit dem Alclad gleichzusetzen. Alclad ist in Deutschland nicht erhältlich, es ist ein amerikanisches Produkt, Duralplat und Allautal sind in Deutschland erhältlich.

Vortr. verweist auf die Untersuchungen über den Oberflächenschutz von Leichtmetallen durch Oxydation, auf das Verfahren der anodischen Oxydation von Bengough und auf das Verfahren nach Gower O'Brien. Es sind dies Verfahren, bei denen durch Behandlung des Aluminiums oder der Aluminiumlegierungen in Bädern, wie Chromsäure, Schwefelsäure, Borax-, Borsäure od. dgl., unter Stromdurchgang Oxydschichten gebildet werden. Das Bengough-Verfahren wird in England zum Schutz gegen Seewasserangriff verwendet, das Verfahren Gower O'Brien zum Schutz von Aluminiumgußlegierungen im Geschützbau. Andere Oxydationsverfahren erzielen durch Eintauchen der Leichtmetalle in oxydierende Schwermetallsalzlösungen oxydische Deckschichten. So verweist Vortr. auf das Verfahren von Jirotka, das gute Wirksamkeit gibt und gut anwendbar zu sein scheint für den Schutz von Aluminium gegen Seifenlaugen. In Verbindung mit sehr dünnen Fett- und Ölschichten sind die nach den verschiedenen Oxydationsverfahren erhaltenen Oxydationsschichten für den Seewasserschutz von Leichtmetallen im Flugzeugbau und im Schiffsbau insbesondere im Ausland mit Erfolg angewendet worden. Einige der oxydischen Deckschichten werden für elektrische Isolationszwecke verwendet. Durch Oxydation der Leichtmetalloberflächen wird außerdem die Haltbarkeit aufgebrachter Anstriche unter Seewasserangriff verbessert. Diese Oxydationsverfahren sind auch bei den aluminiumplattierten Leichtmetallen anwendbar, wodurch wesentliche Fortschritte in der Frage des Oberflächenschutzes von Leichtmetallen entstehen und sich Aussichten für eine gesteigerte technische Anwendung der Leichtmetalle ergeben. —

Obering. G. Kutscher, Berlin: *„Aufgespritzte metallische Überzüge."*

Bei den Metallspritzverfahren werden die Überzüge durch Druckluft zerstäubt. Die Dicke der Deckschicht beträgt $^1/_{40}$ bis $^1/_{30}$ mm. Die Verbindung zwischen Grundmetall und Deckschicht erfolgt nur auf dynamischem Wege. Die Schichten haften sehr fest auf dem Grundmetall. Das Spritzverfahren ist zuerst für die Verzinkung von Stahlteilen angewandt worden. Das Metallspritzverfahren wird in erster Linie zum Auftragen von Überzügen aus Zink und Aluminium verwendet. Auflagen anderer Metalle kommen für eine Reihe von Sonderfällen in Betracht. Maßgebend ist in erster Linie die Stellung von Zink und Aluminium in der elektrochemischen Spannungsreihe. Die rostverhindernde Wirkung des Zinküberzuges ist seiner günstigen Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe dem Eisen gegenüber zuzuschreiben; es gehört zu jenen Metallen, die unedler als Eisen sind, d. h. es bildet in dem galvanischen Element Zink-Eisen den positiven Pol, die Auflösungselektrode. Die Rostschutzmöglichkeit eines Metallüberzuges hängt davon ab, inwieweit die schützende Metallschicht selbst wetterbeständig (bzw. überhaupt beständig) ist. Bei Zutritt eines Elektrolyten, das ist aber in der Praxis jede Feuchtigkeit, geht der Sauerstoff zum Zink, der Wasserstoff zum Eisen, letzterer schützt dieses also durch Reduktion vor dem Verrosten. Die Zinkschicht wird bei diesem Prozeß allerdings oxydieren, aber das hierbei entstehende Zinkoxyd bildet mit der Kohlensäure der Luft einen Edelrost, der das unter ihm liegende Zink schützt. Die Spritzverzinkung wird demnach dort überall versagen, wo die Bildung von Zinkcarbonat nicht zustande kommt, z. B. in Beizereien, wo starke Säuredämpfe auftreten. Die Vorteile der Spritzverzinkung: Das reine Zink liegt auf dem reinen Eisen, ohne legierte Zwischenschichten, die Schichten können beliebig stark aufgetragen werden, die Durchführung der Verzinkung erfolgt unter Temperaturen, die in keiner Weise schädigend auf das Grundmetall einwirken; es lassen sich also auch Stahlteile verzinken, ohne die Qualitätseigenschaften des Materials zu schädigen. Übrigens ist auch die Verzinkung von Gußeisen sowie von Schweißnähten anstandslos durchführbar. Die Größe der Objekte, ihr Standort und ihre Formgebung spielen keine Rolle. Verwendet wird die Spritzverzinkung bei Eisentragwerken beliebiger Abmessungen, zum Schutz gegen Atmosphärilien, die auch mit Dünsten, Dämpfen usw. übersetzt sein können, ferner als Rostschutz in See- oder Tropenklima, sodann bei Apparaturen, Behältern, Rohrleitungen, die unter starker Schwitzwasserbildung leiden. Vortr. verweist hier auf Untersuchungen, die beim Reichstelegraphenamt von Haenel durchgeführt wurden und zeigten, daß Durchrosten durch spritzverzinkte Teile verhindert wurde. Bei starker Schwitzwasserbildung empfiehlt sich gleichfalls die Verwendung der Spritzverzinkung; so sind im Wasserwerk Dresden die Kesselarmaturen spritzverzinkt worden. Die Innenmetallisierung von Hohlkörpern, z. B. Rohren von 1" an aufwärts, erfolgt unter Verwendung von Winkel- und Rotationsdüsen. Ein besonders großes Verwendungsgebiet stellt die Spritzverzinkung von Kleineisenzeug dar, wie Schrauben, Scharniere, Gelenkteile, Ketten, Fittings usw., die in einer Spezialtrommel erfolgt; dabei werden auch vorhandene Schraubengewinde gleichmäßig gut derart verzinkt, daß ihre Paßfähigkeit erhalten bleibt. Ferner erfährt das Verfahren ausgiebige Verwendung zum Schutze von Eisenteilen, die direkt mit Rauch- und Kokslöschgasen in Berührung kommen, derart, daß die Teile zunächst mit einer gut deckenden Schicht von Aluminium und hierauf mit einer Zinkschicht bespritzt werden. Gegenüber Verzundern und Verbrennen von Eisenteilen erweist sich eine Aluminium-Eisen-Legierung als besonders widerstandsfähig, die dadurch zustande kommt, daß die Objekte zunächst mit Aluminium bespritzt werden, das durch Wärmebehandlung in das Eisengefüge einsintert. Vortr. verweist auf das Aluminierverfahren von Krupp und der A. E. G. Die Bedeutung des Verfahrens erkennt man unter anderem daraus, daß bei dem großen Dampfer Vaterland im großen Umfang für die Überhitzerteile die Aluminierung angewandt wurde. Die Werthöhe eines solchen Auftrags erreicht 50 000 Mark. Das Aluminium wird hierbei 1 mm und mehr in das Eisengefüge eingesintert. Bei der Behandlung

von Kupferteilen lassen sich die gleichen Wirkungen erzielen. Zum Schluß erörtert Vortr. die Kosten der Spritzverfahren. Selbstkosten pro Kilogramm: 0,06 Mark.

An die Vorträge schloß sich eine eingehende Aussprache, insbesondere über die Verchromung, die in Amerika angeblich bei Gewehrläufen einen Schutz gegen die Angriffe der Gase und Abnutzung herbeigeführt haben soll. Zur Frage, ob man für die Spritzverfahren an Stelle der Drähte von Metallpulver ausgehen kann, wird bemerkt, daß das Verspritzen von Pulver wohl möglich ist und auch eine gute Leistungsfähigkeit dabei erzielt wird, daß aber die Einstellung der Apparate größere Geschicklichkeit erfordert. Bei Pulver als Ausgangspunkt läßt sich eine feinere Deckschicht erzielen, d. h. der Fläche nach bekommt man eine größere Leistung, die feinere Auflage gewährleistet aber nicht den genügenden Rostschutz.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

34. Hauptversammlung in Berlin vom 9. bis 12. Mai 1929.

Donnerstag, den 9. Mai. 14—18 Uhr: Sitzung im großen Hörsaal des Langenbeck-Virchow-Hauses, NW, Luisenstraße 58/59. Kurze Eröffnung durch den ersten Vorsitzenden. Einzelvorträge. — Freitag, den 10. Mai. 9.15 Uhr: Sitzung im großen Hörsaal des Langenbeck-Virchow-Hauses. Begrüßung der Hauptversammlung durch den ersten Vorsitzenden. Ansprachen. Zusammenfassende Vorträge über das Thema: „Die heterogene Katalyse." Einzelvorträge, die mit diesem Hauptthema zusammenhängen. — Sonnabend, den 11. Mai. 8.45 Uhr: Sitzung im großen Hörsaal des Langenbeck-Virchow-Hauses. Geschäftliche Sitzung. Einzelvorträge, etwa ab 9.15 Uhr.

Die Geschäftsstelle des Ortsausschusses befindet sich: Mittwoch, den 8. Mai, und Donnerstag, den 9. Mai, bis 14 Uhr, sowie Sonntag, den 12. Mai, im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, Telephon Zentrum 9497, Donnerstag ab 14 Uhr, Freitag, den 10. Mai, und Sonnabend, den 11. Mai, im Langenbeck-Virchow-Haus, Luisenstraße 58/59.

Zusammenfassende Vorträge zum Hauptthema. Vorbereitet durch M. Polanyi. F. Haber: *Einleitung.* — M. Bodenstein: *„Wirkung der Wand bei der Gasreaktion."* — H. R. Kruyt: *„Molekulare Orientierung in der Adsorptionsschicht und heterogene Katalyse."* — M. Volmer: *„Keimbildung und Keimwirkung als Spezialfälle der heterogenen Katalyse."* — H. S. Taylor: *„Über aktive Stellen an Katalysatoren."* — O. Warburg: *„Messung spezifischer und nicht spezifischer Verdrängung an katalytisch wirksamer Kohle."* — F. London: *„Quantenmechanische Deutung des Vorganges der Aktivierung."* — M. Polanyi: *„Betrachtungen über den Aktivierungsvorgang an Grenzflächen."*

Einzelvorträge. J. P. Wibaut, Amsterdam: *„Anlagerung von gasförmigem Halogen-Wasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter Einfluß von Kontaktsubstanzen."* — E. Cohen, Utrecht: *„Neue Untersuchungen über die Metastabilität der Materie und unsere physikalisch-chemischen Konstanten."* — C. G. Hüttig, Prag (gemeinschaftlich mit A. Zörner): *„Über die zeitlichen Veränderungen der katalytischen Wirksamkeit von Eisenoxyd-Hydraten."* — R. Fricke, Münster: *„Zum thermodynamischen Verhalten konzentrierter Lösungen."* — E. Jänecke, Heidelberg: *„Das System Wasser-Kohlensäure-Ammoniak."* — C. Drucker, Leipzig: *„Adsorption und Gasreibung."* — Wolf J. Müller, Wien: *„Kinetik der Passivitätserscheinungen."* — E. Abel, Wien: *„Über das Gasgleichgewicht zwischen Stickstoff-Monoxyd-Dioxyd und Trioxyd, von E. Abel und J. Proisl."* — F. F. Nord und J. Weichherz, Berlin: *„Neuere Ergebnisse zum Mechanismus der Enzymwirkung."* — G. Scheibe, Erlangen: *„Über die Beziehungen zwischen dem Abscheidungspotential der Halogenionen und ihrem Absorptionsspektrum im Ultraviolett."* — K. Fischbeck, Tübingen: *„Über die Aktivierungswärmen einiger Schwermetalloxyde."* — H. Reinhold, Halle a. d. S.: *„Über Thermolyse fester Stoffe (Ludwig-Soret-Phänomen)."* — K. F. Bonhoeffer und Harteck, Berlin: *„Die Eigenschaften von Para- und Orthowasserstoff."* — Fr. Fichter, Basel: *„Neue Versuche über die Elektrolyse von Salzen organischer Säuren."* — G. M. Schwab, München: *„Die Lokalisierung der Katalysatorwirkung vom Standpunkt des Experiments"* (gemeinsam mit E. Pietsch). — G. M. Schwab, München: *„Neue Messungen über katalytische Ammoniakspaltung"* (nach Versuchen von Hildegard Schmidt). — A. Lottermoser, Dresden: *„Über die Katalyse des Hydroperoxyds durch Wolfram."* — J. Traube, Charlottenburg: *„Über die Stabilität des Submikrons. Kristallbildung und Kristallösung."* — A. Smekal, Halle a. d. S.: *„Kristallbaufehler und Aktivzentren heterogener Katalyse."* — A. Coehn, Göttingen: *„Nachweis von Protonen in Metallen."* — H. Kälberer, H. Mark und C. Schuster, Ludwigshafen: *„Beiträge zur Kenntnis des Adsorptionsvorganges."* — P. Günther, Berlin: *„Die Zerfallsreaktionen des Bariumazids."* (Nach Versuchen gemeinsam mit den Herren A. Ringbom und K. Andreew.) — F. Simon, Berlin: *„Untersuchungen über die Schmelzkurve des Heliums."* (Nach Versuchen gemeinsam mit den Herren Edwards und Ruhemann.) — E. Pietsch, A. Kotowski und G. Berend, Berlin: *„Topochemische Reaktionen. Experimenteller Nachweis der Adlineation."* — K. Wohl und G. v. Elbe, Berlin: *„Feuchtigkeit als Wärmeschutz bei Gasexplosionen und Messung der spezifischen Wärme des Wasserdampfes."* — B. Lewis und H. J. Schumacher, Berlin: *„Über die Reaktion zwischen Brom und Ozon. Der durch Brom sensibilisierte Ozonzerfall. Darstellung und Eigenschaften eines Bromoxyds."* — H. J. Schumacher und G. Sprenger, Berlin: *„Nitrylchlorid. Darstellung und thermischer Zerfall."* — M. Centnerzwer, Riga: *„Einfluß der Säureanionen auf die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums."* — H. Arens, Dessau, und J. Eggert, Leipzig: *„Das Wachstum des kolloiden Silbers in Gelatineschichten."* — G. Grube, Stuttgart: *„Über das elektrochemische Verhalten von Gold und Platin in salzsaurer Lösung."* — E. Lange, München: *„Über die Temperaturabhängigkeit der Elektrocapillarkurve des Quecksilbers."* (Von E. Lange und O. Koenig.) — H. H. Franck und Hugo Heimann, Berlin: *„Über Systeme aus Ammoniak, Kohlenoxyd und Calciumoxyd bzw. Magnesiumoxyd. Ein Beitrag zur Zwischenstufenkatalyse."* — K. Fredenhagen, Greifswald: *„Die elektrolytische Gewinnung des Fluors aus Kaliumbifluoridschmelzen."* (Von Karl Fredenhagen und Oswald Ph. Krafft.) — Dony Hénault, Brüssel: *„Über die thermische und elektrothermische Reduktion des Zinkoxyds."* — W. Meidinger, Berlin: *„Die Bromierung von Benzol unter Mitwirkung von Licht als Katalysator."* — W. Frankenburger, Ludwigshafen: *„Studien über atomar verteiltes Eisen. Ein Beitrag zur Kenntnis der Oberflächenkatalysen."*

Verein Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

26. Hauptversammlung in Koblenz vom 6. bis 8. Mai 1929, Stadthalle, Nordsaal.

Erste Sitzung: Dienstag, den 7. Mai, 9 Uhr.

Prof. Dr. Tillmans, Frankfurt a. M.: *„Die Vertretung der Nahrungsmittelchemie an den deutschen Hochschulen."* — Präsident Prof. Dr. Juckenack, Berlin: *„Die bisherige Entwicklung der reichsrechtlichen Regelung des Verkehrs mit Milch."* — Reg.-Rat Dr. Reif, Berlin: *„Versuche über die Luminescenz des Kreatinins."* — Prof. Dr. Tillmans, Frankfurt a. M.: *„Die kalkaggressive und rostschutzverhindernde Kohlensäure der natürlichen Wässer."* — Dr. Plücker, Solingen: *„Die Mitwirkung des Nahrungsmittelchemikers bei der Trinkwasserversorgung."* — Dr. Weber, Saarbrücken: *„Die Abteiquelle Mettlach."* — Prof. Dr. Fiehe, Landsberg a. d. W.: *„Neue Wege der Honiguntersuchung."* — Dr. Beckel, Düsseldorf: *„Alkoholbestimmung bei Branntweinen aus Lichtbrechung und Dichte."* — Prof. Dr. Rothenfußer, München: *„Über Erkennung und Bestimmung der schwefligen Säure."*

Zweite Sitzung: Mittwoch, den 8. Mai.

Prof. Dr. F. E. Nottbohm, Hamburg: *„Begriffsbestimmungen für Milchdauerwaren."* (Zweite Lesung.) — Dr. C. Baumann, Recklinghausen: *„Über die an Milch- und Buttergebäcke und die an Nährzwiebäcke zu stellenden Anforderungen."* (Zweite Lesung.) — Prof. Dr. Buttenberg, Hamburg, Prof. Dr. Gronover, Karlsruhe, und Prof. Dr. Mohr, Kiel: *„Beurteilung von Speiseeis, Rahmeis und deren Halbfabrikaten."* (Zweite Lesung.) — Prof. Dr. Griebel, Berlin: *„Zur Pektinfrage."* — Prof. Dr. Beythien, Dresden: a) *„Grundsätze für*

die Beurteilung von Marmeladen, Konfitüren, Jams und Gelees.“ (Dritte Lesung.) b) *„Leitsätze für die Beurteilung von Fruchtsäften und -sirupen.“* — Dr. Fincke, Köln: *„Über Milch-, Sahne-, Malz- und ähnliche Bonbons.“*

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Donnerstags, für „Chem. Fabrik“ Montags.)

Prof. Dr. Dr. med. h. c. G. Bredig, Direktor des Instituts für Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe, wurde zum korrespondierenden Mitglied der Russischen Akademie der Wissenschaften, Leningrad, gewählt.

Priv.-Doz. Dr. L. Wolf, Königsberg, hat sich für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe habilitiert.

Berufen wurden: Dr. B. Bleyer[1]), o. Prof. der pharmazeutischen und Lebensmittelchemie an der Universität München, zum Mitglied des Bayerischen Obermedizinal-Ausschusses. — Dr. K. Winterfeld, Priv.-Doz. und Leiter der Pharmazeutischen Abteilung der Universität Freiburg, als beamteter a. o. Prof. für pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie an die Landes-Universität Gießen, als Nachfolger von Prof. K. Brand.

[1]) Ztschr. angew. Chem. 42, 185 [1929].

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Synthetische Edelsteine. Von F. Krauss. 134 Seiten mit 18 Abbildungen und einer Figur. Verlag von Georg Stilke, Berlin 1929. Preis geh. RM. 5,50; geb. RM. 6,50.

Es mag das Bedürfnis empfunden worden sein, gegenüber dem erschöpfenden Buche von H. Michel über den gleichen Gegenstand vom Jahre 1926 auch eine allgemeiner verständliche und wohlfeilere Schilderung der synthetischen Edelsteine zu besitzen. Jedenfalls ging der Verlag von diesem Bedürfnis aus, als er den Verfasser aufforderte, einen Vortrag aus dem Jahre 1923 über die Diamantsynthesen in erweiterter Form als Büchlein herauszugeben. Dem Referenten ist es fraglich, ob die Schrift wirklich geglückt ist. Wissenschaftlich ist die Ausbeute der Lektüre des Buches jedenfalls sehr bescheiden. Das Verdienstvollste ist noch die Zusammentragung eines recht ansehnlichen Literaturmaterials, mit dem aber der Fachmann wohl allein etwas anfangen kann, nicht aber das große Laienpublikum, welches in der Fülle des hier Gebotenen ermüdet. Dabei ist unbedingt die sehr geringe Übersichtlichkeit der Anordnung des Literaturmaterials zu rügen; der zweifellos sehr mühsam zusammengesuchte Stoff ist überaus schwer zu verwerten. Die zahlreichen Mängel des Stiles und des Inhaltes sogar sollen hier nicht im einzelnen besprochen sein; es dürften aber keinenfalls so krasse Verstöße in einem für weitere Kreise bestimmten Buche vorkommen wie die unverständlichen Hinweise auf einen „Sapis Caruli“ (statt „Lapis Lazuli“, S. 87) oder die fehlerhaften Schilderungen Seite 76 über die Reaktionen bei dem älteren Fremy-Verneuil-Verfahren. Mit besonderer Liebe ist Verfasser auf die Synthese des Diamanten eingegangen; vielleicht ist dies der wissenschaftlich brauchbarste Teil des Ganzen. Die technische Korundschmelzung nach Verneuil ist in einem Abdruck aus dem Artikel von Doermer im Ullmannschen Lexikon viel zu ausführlich (6 Seiten Text) geschildert, wo nach Ansicht des Referenten ein einfaches Schema des Schmelzofens (etwa nach Abb. 20 bei Michel) bei weitem bessere Dienste getan hätte.

Das Urteil des Referenten ist deshalb besonders hart ausgefallen, weil auf das bestimmteste zu verlangen ist, daß unser wissenschaftlicher Büchermarkt künftig nicht weiter wie bisher durch wenig hervorragende, rein kompilatorische Bücher belastet werde. *W. Eitel*, Berlin-Dahlem. [BB. 31.]

Die Entwicklung der Berliner Porzellanindustrie unter Friedrich dem Großen. Von Dr. phil. Auguste Dorothea Bensch. 120 u. V Seiten. Carl Heymanns Verlag. Berlin 1928. RM. 7,—.

Nach einer kurzen Einleitung über die Erfindung und Herstellung des Porzellans im allgemeinen wird im ersten Hauptabschnitt über das Schicksal der Vorläuferinnen der staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin, nämlich der Porzellanfabriken von Wegely und Gotzkowsky, berichtet. Die letztere ging im Jahre 1763 in den Besitz des preußischen Staates über. Der zweite Hauptabschnitt enthält ausführliche Mitteilungen über die Rohstoffe, Fabrikation und Organisation des staatlichen Unternehmens, ferner die Lohnverhältnisse der darin Beschäftigten. Die letzten Kapitel dieses Teils behandeln die Maßnahmen, die der kluge und weitblickende Herrscher zur wirtschaftlichen Förderung des Betriebs und zur Erhöhung des Warenumsatzes der Manufaktur traf. Die einzelnen Abschnitte reihen sich gleichwertig einander an und geben beredtes Zeugnis von dem fleißigen und umfassenden Aktenstudium der Verfasserin, zugleich auch von dem liebevollen Verständnis, mit dem sie sich in den interessanten Stoff vertieft hat. So erhalten wir ein treffliches Bild von der vorbildlichen Art und Weise, wie Friedrich der Große als „erster Diener des Staates“ mit unermüdlicher Tatkraft, Sachlichkeit und Menschenkenntnis so wie im großen auch im kleinen allen seinen Unternehmungen zum Erfolg verhalf und ein gestecktes Ziel zu erreichen verstand. In dieser Hinsicht birgt auch das letzte Kapitel des zweiten Hauptabschnitts denkwürdige Einzelheiten darüber, wie der König als Fabrikherr innerhalb des Werks bei Angestellten und Arbeitern seinen persönlichen Einfluß geltend machte, um ein in jeder Hinsicht tüchtiges Personal heranzubilden. Der dritte Hauptabschnitt enthält eine zahlenmäßige Übersicht über die wirtschaftliche Entwicklung der Berliner Manufaktur unter Friedrich dem Großen. Sie läßt erkennen, daß es dem König tatsächlich gelang, seine Fabrik in verhältnismäßig recht kurzer Zeit zu hoher Leistungsfähigkeit zu bringen. — Den vorzüglichen Gesamteindruck des Buches, dessen Schwerpunkt auf wirtschaftlichem Gebiet liegt, können einige keramisch-technische Mißverständnisse zwar nicht beeinträchtigen, doch sollen sie nicht unerwähnt bleiben: Die auf Seite 33 angegebene Brenntemperatur des Porzellans von „über 2000°“ ist natürlich viel zu hoch. Daß die Verfasserin in der Keramik nicht heimisch ist, zeigt auch die Anwendung des sächlichen Geschlechtsworts für „Kaolin“. Schon der — vor einigen Jahren verstorbene — Schriftleiter der „Keramischen Rundschau“ Tostmann hat früher einmal darauf hingewiesen, daß der Keramiker in Übereinstimmung mit dem Mineralogen und Geologen für die natürlichen Bodenschätze den männlichen Artikel benutzt, während der Chemiker seinen künstlich hergestellten Erzeugnissen sächliches Geschlecht zulegt. Es heißt also richtig der Rubin, der Olivin, der Kaolin, dagegen das Aspirin, das Panflavin usw. Zum mindesten anfechtbar ist auch die Behauptung auf S. 26 des Buches, die chemische Untersuchung der nach hundertzwanzigjähriger Lagerung im Königsgraben aufgefundenen rohen Porzellanmasse habe ergeben, daß Wegely zu ihrer Bereitung Kaolin von Aue benutzt haben müsse. Dies ist zwar möglich, wird aber auf Grund der bloßen chemischen Untersuchung kaum nachzuweisen sein, vielmehr hätte diese wohl höchstens feststellen können, daß die von Wegely benutzte Masse die gleiche Zusammensetzung gehabt hat wie die der damaligen Kgl. Porzellanmanufaktur Meißen. — Näher auf das interessante Werkchen einzugehen, z. B. auch auf die Beziehungen Friedrichs des Großen zur sächsischen Staatsmanufaktur, der er allerdings ganz als Sieger und Eroberer entgegentrat, verbietet der Raum. Es kann nur jedem, der sich für die Geschichte der europäischen Porzellanindustrie interessiert, geraten werden, das Buch von A. D. Bensch selbst zu lesen. Er wird es nicht ohne Befriedigung aus der Hand legen. *W. Funk.* [BB. 16.]

Handbuch der Spiritusfabrikation, Kartoffel-, Getreide- und Melassebrennerei und anderer Zweige der Spiritusindustrie, nebst Spiritusrektifikation. Von Dr. Georg Foth. Mit 378 Textabbildungen. Verlag Paul Parey, Berlin 1928. Preis geb. 76,— RM.

Das alte Handbuch der Spiritusfabrikation von Maercker-Delbrück ist in letzter Auflage schon 1908 erschienen, und der Mangel eines gleichartigen, das gesamte ausgedehnte Gebiet der Spirituserzeugung zusammenfassenden Werkes ist seitdem um so mehr empfunden worden, als inzwischen die Änderung der Branntweinsteuergesetzgebung durchgreifende Umgestaltungen der Arbeitsweise in den

deutschen landwirtschaftlichen Brennereien zur Folge hatte, und auch allgemein wichtige technische Fortschritte verschiedenster Art die Spiritusfabrikation weitgehend beeinflußt haben. Das Erscheinen des neuen Handbuches von Foth, das schon seit mehreren Jahren erwartet wurde, entspricht daher einem auf diesem Gebiete besonders dringend empfundenen Bedürfnis. Daß es an Vollständigkeit das Möglichste geben würde, ließen die reichen Erfahrungen erwarten, die sein Verfasser in erfolgreicher wissenschaftlicher und technischer Arbeit auf allen Gebieten der Spiritusindustrie seit mehreren Jahrzehnten gesammelt hat. Das neue Werk ist auf völlig neuen Grundlagen gegenüber dem früheren Maercker-Delbrück aufgebaut, den es auch an Umfang mit 1140 Seiten teilweise engen Druckes erheblich übertrifft.

Auf den außerordentlich reichhaltigen Inhalt kann hier nur in großen Zügen eingegangen werden. Der erste Hauptteil gibt einen sehr vollständigen Überblick über die Grundlagen der Spirituserzeugung, d. h. über Bestandteile der Rohstoffe, Enzyme, Gärungsorganismen, Gärung und Gärungserzeugnisse, sowie über Alkoholausbeute aus stärke- und zuckerhaltigen Rohstoffen. Im zweiten Teil sind die chemischen und physiologischen Vorgänge und die Praxis der Malzbereitung unter Berücksichtigung aller Mälzungsverfahren behandelt, ferner die allgemeinen Grundlagen des Dämpf- und des Maischprozesses sowie die dafür in Betracht kommenden Apparate. Ausführliche Darstellung findet die praktische Hefebereitung mit den einzelnen Säuerungsverfahren, weiter die verschiedenen Arten der Gärführung und Gärungsapparatur.

Im dritten Teil folgen die Rohstoffe und die speziellen praktischen Arbeitsweisen der Kartoffel- und Getreidebrennerei, bei denen auch das in Deutschland nur beschränkt zur Einführung gelangte Amyloverfahren und das sog. bakterienfreie Gärverfahren eingehende Behandlung finden. Die Rüben- und Melassebrennerei sind sehr ausführlich besprochen. Besondere Abschnitte sind auch der Obstbrennerei, der Verarbeitung von Sulfitablaugen und der Spirituserzeugung aus cellulosehaltigen Rohstoffen gewidmet, bei welcher allerdings die neuesten Fortschritte der Holzverzuckerung nicht mehr berücksichtigt werden konnten. Von besonderem Interesse ist hier auch eine Zusammenstellung der zur Gewinnung von Glycerin, von Aceton und von höheren Alkoholen dienenden Gärverfahren. Erfreulicherweise ist auch eine sehr ausführliche Beschreibung der neuzeitlichen, nach dem Weltkriege in mancher Beziehung umgestellten Preßhefefabrikation und der Preßhefeuntersuchung mit aufgenommen worden. Auch die verschiedenen Methoden der synthetischen Alkoholerzeugung finden bis zu ihren neuesten Fortschritten eingehende Behandlung.

Der Abschnitt über die Destillation im vierten Teil ist in seinen theoretischen Ausführungen von besonderem Interesse und auch in praktischer Hinsicht sehr vollständig ausgestaltet. Das gleiche gilt für die anschließende Behandlung der Spiritusrektifikation, für welche eine derart ausführliche Bearbeitung unter besonderer Berücksichtigung auch der kontinuierlich arbeitenden Reinigungsapparate, der theoretischen Grundlagen und der Praxis der Fuselölabscheidung bisher in deutschen Lehrbüchern ganz fehlte. Angesichts der zunehmenden Herstellung von hochkonzentriertem Alkohol in den landwirtschaftlichen Brennereien sind diese Ausführungen für den Brennereifachmann von besonderem Wert. Auch die Arbeitsweisen zur Herstellung von wasserfreiem Alkohol finden mit den bedeutenden neueren technischen Fortschritten auf diesem Gebiet eine umfassende Darstellung. Sehr lesenswert ist auch der Abschnitt über die technische Verwendung des Alkohols, in dem besonders die ausführliche Behandlung der Verwendung von Spiritus als Treibstoff interessiert.

Die Verwertung der Brennereirückstände im fünften Teil enthält alles Wesentliche über Zusammensetzung und Futterwert der verschiedenen Schlempearten. Bei dem nur kurzen fütterungstechnischen Abschnitt wäre größere Ausführlichkeit erwünscht gewesen. In engem Zusammenhang mit der Schlempefütterung stehen die Ausführungen über die wirtschaftliche Bedeutung der Spiritusfabrikation im sechsten Teil.

Betriebskontrolle und Untersuchungsmethoden nehmen im letzten Hauptabschnitt einen beträchtlichen Teil des Gesamtwerkes ein. Auf die in der Brennereipraxis vorkommenden Betriebsfehler wird in einer übersichtlichen Zusammenstellung eingegangen. Die eigentliche Betriebskontrolle ist gesondert behandelt, um dem Praktiker die Orientierung über die für ihn vornehmlich wichtigen Methoden zu erleichtern. In den anschließenden Untersuchungsmethoden für das chemische Laboratorium findet besonders die Bestimmung des Gehaltes der Rohstoffe an vergärbaren Kohlehydraten und ihrer Alkoholergiebigkeit sehr erschöpfende Berücksichtigung, ferner u. a. die Untersuchung des Betriebswassers, die neuzeitlichen Methoden zur Ermittelung der Säureverhältnisse und die Untersuchung der Haupt- und Nebenerzeugnisse der Fabrikation.

Das neue Handbuch der Spiritusfabrikation gibt somit eine äußerst umfassende, bis in alle Einzelheiten gehende Darstellung des heutigen Standes der Technologie der Spiritusbrennerei. Es gibt zugleich ein sehr eindrucksvolles Bild von dem außerordentlich großen Umfange dieses infolge seiner zahlreichen Rohstoffe und seiner mannigfaltigen Arbeitsmethoden so weitverzweigten Gebietes. Ein besonderer Vorzug des Werkes ist die klare und gründliche Darstellungsweise, die in kritischer Sichtung dem reichhaltigen Material überall entspricht und auch der Schwierigkeit der übersichtlichen Gruppierung des großen Stoffes im allgemeinen gerecht wird. Ein Wunsch für spätere Auflagen ist der, daß auch die Hinweise auf Originalliteratur, die gerade auf diesem Gebiet sehr verstreut ist, möglichst umfassend gebracht bzw. ergänzt werden möchten. Als einziges und ausgezeichnetes Werk dieser umfassenden Art wird das Handbuch der Spiritusfabrikation allgemeine Verbreitung und Anerkennung in allen an der Spiritusindustrie interessierten Kreisen finden.

Rüdiger. [BB. 381.]

Chemische Technologie der Öle und Fette. Von Dr. K. H. Bauer, Professor an der Universität Leipzig. Mit 48 Textabbildungen. Verlag Paul Parey, Berlin 1928. Geb. RM. 24,—.

Das Buch ist der erste Band einer neuen Sammlung, „Pareys Bücherei für chemische Technologie", und sollte, wie der Herausgeber der Sammlung, F. Hayduck, im Vorwort verheißt, „der Gedankenniederschlag eines Mannes sein, der höchste technische Sachkenntnis mit Neigung und Befähigung zu wissenschaftlicher Forschung verbindet". Leider entspricht das vorliegende Werk dieser Kennzeichnung weder in der Anlage noch in der Ausführung vollkommen.

Für eine „Technologie" ist der analytische Teil zu breit angelegt, denn er umfaßt (bei 406 Textseiten) nicht weniger als 88 Seiten, davon 11 Seiten Analyse des Glycerins. Auch die Chemie der Fette und Öle ist mit 51 Seiten recht umfangreich, namentlich da die Industrien des Standöles, der Öllacke, des Leinölfirnisses, des Linoleums und der Öl- und Druckfarben auf insgesamt 13 Seiten erledigt werden.

Dem Titel einer „Technologie" entspricht leider auch der eigentliche Text nicht recht. Das ist um so bedauerlicher, als das Buch nicht für den Spezialisten, sondern für den auch Fernerstehenden geschrieben ist, der sich rasch und gründlich über das Gesamtgebiet, namentlich in technisch-wirtschaftlicher Beziehung, unterrichten will. Das Erdnuß- oder Arachisöl, eines der meist gebrauchten Öle für die Seifen- und für die Tafelölindustrie, das täglich in Hunderten von Tonnen verarbeitet wird, fehlt in der Einzelbeschreibung der Öle und Fette vollkommen. — Dem ihm an Wichtigkeit kaum nachstehenden Palmkernöl ist weniger Raum gewährt als dem Mandelöl. Holunderbeerenöl, Canarien- und Carapaöl, die selbst dem Fachmann kaum vom Hörensagen bekannt sind, werden eingehend beschrieben. — Über die technische Gewinnung des Sojaöles bringt das Buch lediglich einen — Reisebericht aus dem fernen Osten von Ockel von 1922! Aber schon damals wurden täglich Hunderte von Tonnen Sojabohnen in einer europäischen Mühle extrahiert, von deren Art heute Dutzende bestehen. Davon ist nichts zu finden; wohl aber ist die Bereitung der für Europa minder wichtigen Sojasauce ausführlich geschildert.

Der Grund für diese Unregelmäßigkeiten liegt wohl darin, daß der als Autorität unbestrittene Verfasser der Industrie doch zu fern steht. So dürfte es auch zu erklären sein, daß (S. 27) zwar Tetra und Äthylenchlorid als technische Extraktionsmittel genannt werden, Benzol aber als „vielleicht vorübergehend einmal verwendet" nur erwähnt wird. Doch nennt Verfasser gerade Benzol an anderer Stelle (S. 220). — Auch die Raffination der Öle zur Herstellung von Speiseölen muß dem Ver-

fasser nicht genügend bekannt sein: Sesamsaat muß zur Salatölgewinnung nicht geschält werden, noch wird das Öl nach der Desodorierung gebleicht (S. 216/17); nicht nur das kaltgepreßte Sonnenblumenöl (S. 226) ist ein gutes Speiseöl, noch werden der Geruch und Geschmack der Öle zwecks Herstellung von Speisefetten „mitunter bei den Bleichverfahren entfernt" (S. 42). — Die Raffination des Rüböles mit Lauge und Fullererde ist nicht nur „auch schon vorgeschlagen worden" (S. 214), sondern wird täglich als hauptsächliches Raffinationsverfahren für dieses Öl ausgeführt. — Bei der Härtung wird das Erdmannsche Verfahren eingehend beschrieben (S. 323); es ist praktisch bedeutungslos.

Im rein wissenschaftlichen Teil des Buches entbehrt man zuweilen eine strengere Kritik. So, wenn es heißt, daß Maisöl mit konzentrierter Schwefelsäure eine Grünfärbung geben „soll" (S. 202); wenn S. 267 eine Analyse von Palmkernöl von Oudemans mitgeteilt wird, von der gesagt wird, daß sie „nicht richtig sein kann". Wohl wird die Clupanodonsäure in Verbindung mit dem Namen Tsujimotos wiederholt genannt, irgendwelche Literatur dieser wichtigen Verbindung wird nicht gegeben; dagegen findet man solche bei den fragwürdigen Versuchen von Auer-Wolff (S. 317). — Auf die Namhaftmachung anderer in einer Besprechung in der Seifensieder-Zeitung genannter Irrtümer sei hier verzichtet.

Recht störend ist endlich, daß sehr viele Druckfehler stehengeblieben sind. Nur einige beliebige Beispiele: Der Name Twitchell kommt fast immer als Twitschell vor; der Name Ravenswaay lautet (S. 77) Rabenswaay, an anderer Stelle (S. 233) Ravenswaay, ebenso im Register, das aber nur einen Seitenhinweis dafür hat; Deiss heißt (S. 5) Deirs und fehlt im Register ganz; Serger wird zu Senger (111), Worstall zu Morstall (233) usw. — S. 329 wird die Reaktion von Tortelli-Jaffé als bekannt vorausgesetzt, sie ist aber nicht beschrieben; außerdem ist diese Reaktion unzuverlässig. — Im Bücherverzeichnis (S. 412) steht der Name Davidsohns, der Raum für den Buchtitel aber ist leer. — S. 41 wird Fauth als der Anmelder eines Patentes bezeichnet, das in Wahrheit C. u. G. Müllers Speisefettfabriken bereits erteilt ist. — S. 37 wird „Blankit" als Bleicherde genannt; es ist aber ein definiertes Erzeugnis der I. G. und hat mit Erden nichts zu tun. Daß diese „in der Nähe der bayerisch-tiroler Grenze gefunden" werden, stimmt gleichfalls nicht. — S. 17 paßt die Beschreibung einer „Seitenpreßanlage" (statt Seiherpreßanlage) nicht zu der Abbildung.

Die aufgeführten Mängel lassen sich bei einer Neuauflage unschwer beseitigen. Es sei im übrigen hervorgehoben, daß Druck und Ausstattung des Buches einwandfrei sind.

H. Heller. [BB. 357.]

Textilchemische Erfindungen. Berichte über neue Deutsche Reichs-Patente aus dem Gebiete der Färberei, Bleicherei, Appretur, Mercerisation, Wäscherei usw., der chemischen Gewinnung der Gespinstfasern, des Carbonisierens sowie der Teerfarbstoffe. Von Dr. Adolf Lehne. Lieferung 3 (1. Januar 1928 bis 30. Juni 1928). A. Ziemsen Verlag, Wittenberg (Bez. Halle). RM. 6,—, bei Subskription 25% Ermäßigung.

Die Anordnung der einzelnen Disziplinen ist entsprechend den vorausgegangenen Lieferungen eingehalten worden.

Das erste Kapitel behandelt das Appretieren, Mercerisieren und Imprägnieren von Gespinstfasern und berücksichtigt vorzugsweise die Veredlung von Pflanzenfasern durch chemische Beeinflussung. Bei der Behandlung des Färbens, Beizens, Entwickelns auf der Faser sowie der Zubereitung von Färbemitteln ist auch das Färben von Pelzen und Federn sowie von Leder nach neuen Verfahren beschrieben.

Die neuen Verfahren des Zeugdrucks berücksichtigen vorzugsweise die Verwendung von Küpenfarben, dann die Erzeugung von unlöslichen Azofarbstoffen auf dem Druckwege.

Der größte Teil der Lieferung behandelt die neuen Patente auf dem Gebiete der Azo-, Azoxy- und Hydrazonfarbstoffe, der Di- und -Triphenylmethanfarbstoffe, Phthaleine, Pyronine und Anthracenküpenfarbstoffe, dann der Azine, Oxazine usw. sowie der übrigen Farbstoffgruppen.

Zum Schluß werden die chemische Gewinnung von Gespinstfasern, der Kunstseide sowie das Carbonisieren durch diesbezügliche neue Verfahren behandelt.

Für diese Lieferung, die wohl ebenfalls allgemein begrüßt werden wird, gilt das, was ich anläßlich des Erscheinens der 1. Lieferung hervorgehoben habe[1]), im selben Ausmaße, auch hinsichtlich meiner Anschauung über den Wert der Erwähnung der reinen Farbstoffpatente.

Haller. [BB. 12.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Rheinland-Westfalen. Vortragssitzung am 21. Februar 1929, abends 7 Uhr, im Realgymnasium Duisburg. 55 Teilnehmer.

Dr.-Ing. Georg Eger, Oberingenieur der Siemens & Halske A.-G., Berlin: *„Elektrolytische Metallgewinnung."* (Mit Lichtbildern.)

Vortr. gab zunächst an Hand der Potentiale der wichtigeren Metalle und an Hand einiger Stromdichte-Potentialkurven einen kurzen Überblick über die Bedingungen für die elektrolytische Abscheidung von Metallen. Dann wandte er sich ganz allgemein den technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten der einschlägigen Verfahren zu, die teils mit löslichen Anoden (Raffinationsverfahren), teils mit unlöslichen Anoden (Metallgewinnung aus Laugen) arbeiten, und ging an Hand der einzelnen Metalle auf die derzeit für die Praxis wichtigsten Verfahren ein, wobei er gelegentliche Überblicke über eine Reihe von Entwicklungsarbeiten gab. Er behandelte zunächst die Raffination des Kupfers und seine Gewinnung aus Erzen und Laugen, die Raffination der Edelmetalle, und wandte sich dann dem Zink zu, wobei er die besondere Entwicklung der für dieses Metall in Frage kommenden Verfahren kennzeichnete. Vortr. konnte hierbei seine Betrachtungen in Wort und Bild an Hand einer Studienreise durch die Vereinigten Staaten vertiefen, von der er erst vor wenigen Wochen zurückgekehrt war. Insbesondere gab er einen Überblick über die Einrichtungen und den Betrieb der neuen Zinkelektrolysen-Anlage nach dem Tainton-Verfahren in Kellog (Idaho), welche von ihm eingehend studiert worden war, und worüber in Deutschland derzeit noch nichts Näheres bekannt ist. Dann folgten einige Angaben über die Gewinnung des Nickels, des Kobalts und des Elektrolyteisens, von denen das letztere Metall während des Krieges für Deutschland besondere Bedeutung erlangte. Unter den Verfahren der Schmelzflußelektrolyse wurden besonders die neueren Arbeiten über die technische Herstellung des Berylliums und die Aussichten der Verwendung dieses Metalles behandelt, das in einer demnächst in Betrieb gelangenden Anlage in Mengen bis zu 1000 kg im Jahre hergestellt werden soll. Den Schluß des Vortrages bildete eine kurze Übersicht über die neuesten Probleme galvanischer Oberflächenveredelungen. Diese kommen besonders in Großbetrieben zunächst in einem steigenden Übergang zum sogenannten Fließbetrieb zum Ausdruck und andererseits in der Erschließung neuer Veredelungsarbeiten, z. B. durch Überzüge von Cadmium und Chrom. Hierbei zog Vortr. auf Grund eigener Anschauungen und Studien in Amerika Vergleiche zwischen der Verchromung in dem letzteren Lande und in Europa. Der Vortrag war von einer größeren Anzahl Lichtbildern begleitet, die zum großen Teil ausgeführten, teils europäischen, teils amerikanischen Anlagen entstammten. —

Nachsitzung im Börsenkeller, etwa dreißig Teilnehmer.

[1]) Ztschr. angew. Chem. 41, 246 [1928].

Hiermit erfüllen wir die traurige Pflicht, mitzuteilen, daß unser 1. Vorsitzender, Herr

Dr. Richard Ehrenstein

Wissenschaftlicher Rat und Leiter des Untersuchungsamtes am Chemischen Staatsinstitut

sanft entschlafen ist. Wir verlieren in dem Vertorbenen einen lieben Kollegen, der mit seinem reichen Wissen und seiner unermüdlichen Tatkraft immer freudig zum Nutzen unseres Vereins wirkte. Der Entschlafene war uns als selbstloser und edler Charakter stets ein Vorbild. Durch sein unerwartetes Hinscheiden erlitt der Verein einen sehr schweren Verlust. Wir werden des Heimgegangenen stets in dankbarer Treue gedenken.

Bezirksverein Hamburg des Vereins deutscher Chemiker.

Hamburg, den 22. April 1929.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291 · POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

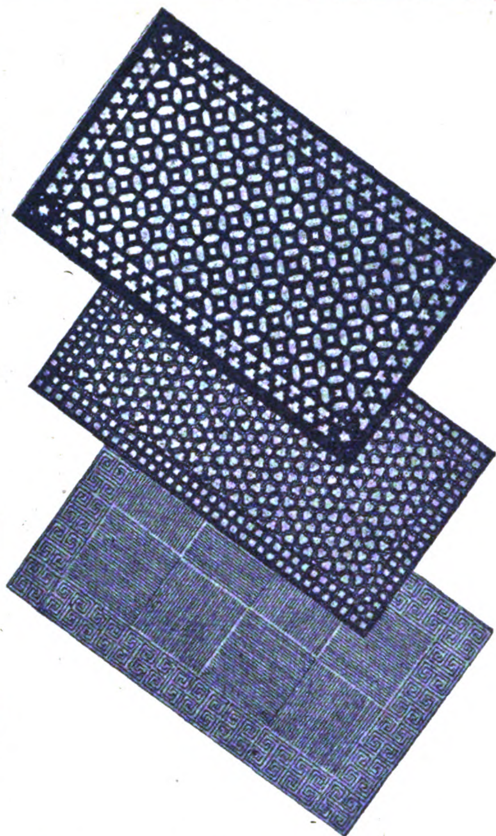
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 19 · 11. MAI 1929 * SEITE 456—488 · 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

Calmon

Gummi-Matten und -Läufer



für Laboratorien, Maschinenräume, Vorhallen usw.
Widerstehen Säureeinflüssen, Temperaturschwankungen usw.
Verlangen Sie unseren Spezialkatalog

Asbest u. Gummiwerke Alfred Calmon A.-G.
Hamburg 39

WEGELIN & HÜBNER

Maschinenfabrik u. Eisengießerei-A.-G.

HALLE a. S.

MASCHINEN UND APPARATE

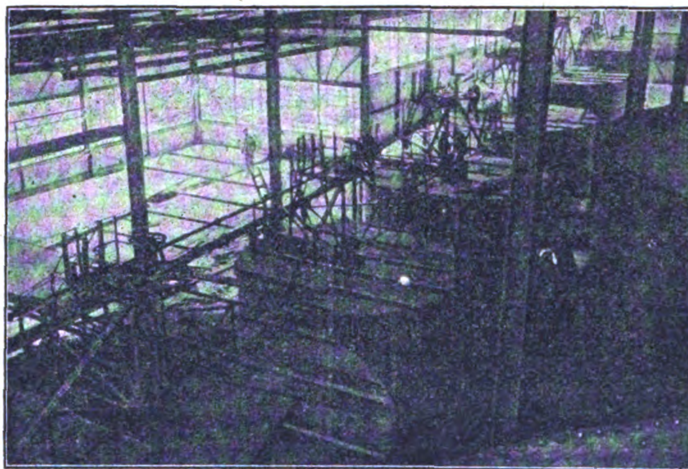
ALLER ART FÜR DIE CHEMISCHE INDUSTRIE.

VAKUUM Verdampf- und Kochapparate, Wärmeaustauschapparate, Heizapparate mit eingegossenen Rohrschlangen, Autoklaven, Extraktionsapparate, Destillier- und Rektifizierapparate, Trockenapparate, Vakuum-Trockenschränke, Rührwerks- und Mischapparate, Kristallisationsapparate, Kristallisierwiegen, Spezialapparate für besondere Zwecke, Eis- und Kältemaschinen, Gas- und Verflüssigungsanlagen, Hydraulische Pressen, Preßpumpen, Akkumulatoren, Vakuumpumpen, Kompressoren, Nutschen, Flüssigkeitspumpen aller Art, Säurefeste Kreiselpumpen, Filterpressen — Spezialität: säurefeste Filterplatten und -rahmen —, Rotierende Vakuum-Zellen-Filter, Bauart Wegelin & Hübner, D.R.P. a., Kelly- und Sweetlandfilter D.R.P., Dampfmaschinen, Dampfkessel, Großwasserraumkessel Steilrohrkessel. Einrichtungen zur vollkommenen Entölung von Kesselspeisewasser, nach Patent Prof. Dijxhoorn, Delft, für Land- u. Schiffskraftanlagen

HOMOGENE VERBLEIUNG

VOLLSTÄNDIGE EINRICHTUNGEN FÜR CHEMISCHE FABRIKEN

ZUR HERSTELLUNG VON
ÄTZNATRON
BICHROMAT
ALUMINIUMSULFAT
U. A. M.



ZUR HERSTELLUNG VON
BLANCFIXE
LITHOPONE
PHOSPHORSÄURE
U. A. M.

DORR-GEGENSTROM-DEKANTATION

KOMPLETTE REAKTIONS-, AUSWASCH-, KLASSIER- UND FILTERANLAGEN
FÜR ALLE NASS-CHEMISCHEN VERFAHREN

Dorr Gesellschaft m. b. H.
Berlin W 62 Kielganstraße 1

Aus dem Vorwort zum achten Band

Der achte Band unserer „Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle“ enthält die Arbeiten, die in den Jahren 1924—1927 im Institut ausgeführt worden sind. Ein Teil der Arbeiten über die Benzinsynthese ist allerdings für eine spätere Veröffentlichung einstweilen zurückgestellt worden.

Mit dem vorliegenden Band 8 sind wir zu der früheren Übung zurückgekehrt, alle Arbeiten aufzunehmen, auch wenn sie schon in anderen Zeitschriften veröffentlicht sind. Damit in dem Gesamtwerk keine Lücke sich befindet, haben wir dem achten Band einen Anhang angefügt, in welchem die Arbeiten, die im siebenten Band nur durch Referate vertreten sind, vollständig wiedergegeben werden.

Die Arbeiten des vorliegenden achten Bandes sind in folgender Weise angeordnet:

A. Experimentelle Arbeiten:
  I. Bestandteile der Kohlen.
    a) Bitumen.
    b) Asche usw.
  II. Veränderungsprodukte der Kohlen und Veränderung der Kohlen selbst.
    a) Bewirkungen auf chemischem Wege.
      1. Teere.
      2. Koks und Halbkoks.
    b) Bewirkungen auf biologischem Wege (Pilze auf Kohle).
  III. Synthetische Arbeiten.
    a) Reinigung von Gasen.
    b) Benzinsynthese, Synthol, Methan usw.
  IV. Gasanalyse.
  V. Sonstige Arbeiten.
B. Literaturzusammenstellungen.
  I. Kohle.
  II. Katalysatoren.
C. Vorträge, Aufsätze allgemeinen Inhalts.

Mülheim-Ruhr, im Januar 1929

Franz Fischer

Inhaltsverzeichnis des Hauptteiles

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35

Bücherzettel — Book order — Bulletin de commande de librairie

An die Buchhandlung

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35

Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle.

Herausgegeben von Geh. Regierungsrat Prof. **Dr. Franz Fischer.** Arbeiten des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr. Mit zahlreichen Textabbildungen und Tafeln.

Band I: umfassend die Arbeiten der Jahre 1915/16. Mit 13 Textabbildungen. (VIII u. 360 S.) 1917 Gebunden 30.—

„ II: umfassend die Arbeiten des Jahres 1917. Mit 6 Textabbildungen. (VI u. 352 S.) 1918 Gebunden 30.—

„ III: umfassend die Arbeiten des Jahres 1918. Mit zahlr. Textabb. (VII u. 358 S.) 1919 Gebunden 30.—

„ IV: umfassend die Arbeiten des Jahres 1919. Mit zahlr. Textabb. (VIII u. 508 S.) 1920 Gebunden 30.—

„ V: umfassend die Arbeiten des Jahres 1920. Mit zahlr. Textabb. (VIII u. 693 S.) 1922 Gebunden 45.—

„ VI: umfassend die Arbeiten des Jahres 1921. Mit zahlr. Textabb. (VIII u. 556 S.) 1923 nebst Register f. d. Bände I—VI (77 S.) Geb. 45.—

„ VII: umfassend die Arbeiten der Jahre 1922/23. Mit zahlr. Textabb. (VIII u. 308 S.) 1925 Gebunden 20.—

Über die Mineralölgewinnung bei der Destillation und Vergasung der Kohlen von Geh. Reg.-Rat Prof. **Dr. Franz Fischer**, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr. Mit 2 Textabb. (203 S.) 1918
Geheftet 3.—

Die Umwandlung der Kohle in Öle (Band II der Chemie der Kohle) von Geh. Reg.-Rat Prof. **Dr. Franz Fischer**, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr. Mit 72 Textabbildungen. (VII u. 367 S.) 1924 Gebunden 11.70

Mitteilungen aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinstitut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Breslau. Herausgegeben von Prof. **Dr. Fritz Hofmann.** Band I. (V u. 180 S.) 1922 Gebunden 12.—
Band II Gebunden 19.50

Die „Mitteilungen" enthalten Arbeiten zu den Problemen der Kohlenforschung; sie bilden ein Seitenstück zu den „Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle aus dem Institut für Kohlenforschung in Müllheim (Ruhr)".

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 457—488 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13 | 11. Mai 1929, Nr. 19

Das Kausalproblem in der gegenwärtigen Physik.

Von Prof. Dr. Hans Reichenbach, Berlin.

(Eingeg. 25. März 1929.)

Der Gedanke, daß die strenge Geltung des Kausalgesetzes in der Physik einmal erschüttert werden würde, ist nicht so neu, wie es demjenigen scheinen mag, der bei Gelegenheit der gegenwärtigen Erörterungen zur Quantenmechanik zum erstenmal von diesen Dingen hört. Vielmehr ist seit der statistischen Begründung des zweiten Wärmesatzes wiederholt der Gedanke ausgesprochen worden, daß es möglicherweise einmal das Schicksal aller strengen Naturgesetze sein würde, auf eine bloß statistische Geltung beschränkt zu werden, daß also die von uns beobachtete Regelmäßigkeit der Natur im Großen nicht ins Kleine übertragen werden könne, und sich der genaueren Betrachtung als die Durchschnittsgesetzlichkeit eines molekularen Chaos enthüllt. Die Meinungen hierüber gingen hin und her; die einen verfochten, besonders im Anschluß an die Philosophie Kants, den Gedanken, daß eine derartige Vorstellung unzulässig sei, daß an der Geltung des strengen Kausalprinzips im Kleinen unter gar keinen Umständen gezweifelt werden dürfe, während die anderen darauf hinwiesen, daß wir hinreichend genaue Kenntnisse über das molekulare Geschehen im einzelnen nicht besitzen, und ein Analogieschluß vom Großen aufs Kleine nicht unbedingt verpflichtend sei. Eine dritte Auffassung endlich hielt die Frage für grundsätzlich unentscheidbar: nach ihr würde nur eine direkte Beobachtung molekularer Vorgänge den Entscheid liefern können, während uns Menschen in Wirklichkeit immer nur ein Erschließen molekularen Geschehens aus makroskopischen Beobachtungen möglich ist.

Das Problem wurde jedoch zunächst von physikalischer Seite nicht weiter verfolgt, da es nicht unmittelbar in den Interessenkreis physikalischer Problemstellungen fiel. Es waren philosophisch gerichtete Untersuchungen, die diese Frage zunächst weiterführten, und zwar gingen diese von einer Analyse des Wahrscheinlichkeitsbegriffs aus. Dieser Begriff war in der vorhergehenden erkenntnistheoretischen Diskussion niemals in seiner zentralen Bedeutung erkannt worden. Man hatte ihn mehr oder weniger mit der menschlichen Unvollkommenheit in Parallele gesetzt, also in der bloß wahrscheinlichen Geltung von Naturaussagen einen Ausfluß menschlicher Unwissenheit gesehen, die ein ideales Erkenntnisvermögen vermeiden könnte. Dazu schien besonders das Auftreten des Wahrscheinlichkeitsbegriffs in seinem eigentlichen Heimatgebiet, in den Glücksspielen, Grund zu bieten. Daß etwa beim Würfelspiel jeder einzelne Wurf durch seine Anfangsbedingungen, also Anfangslage, Stoßkraft des Spielers usw., völlig streng bestimmt sei, daran wurde kaum ernstlich gezweifelt; wenn wir uns trotzdem damit begnügen, an Stelle einer genauen Vorausberechnung einen Wahrscheinlichkeitsansatz zu machen, und jede Würfelseite gleich wahrscheinlich nennen, obwohl nur eine einzige grundsätzlich vorausbestimmte Seite auftreten wird, so erscheint dies lediglich als eine Ausflucht menschlicher Unwissenheit, dadurch bedingt, daß eine genaue Untersuchung der Anfangsbedingungen unserer Experimentiergenauigkeit verschlossen bleibt. Laplace hat diesem Gedanken ein klassisches Bild geschaffen in seiner Vorstellung einer übermenschlichen Intelligenz, die den Ablauf eines Glücksspiels in genau derselben Weise vorausberechnen würde, wie die Astronomen den Lauf der Planeten vorausberechnen. Man nennt diese Auffassung die subjektive Wahrscheinlichkeitstheorie; sie führt zum Determinismus, zu der Lehre also, daß alles Naturgeschehen nach lückenlosen Gesetzen verläuft und alle Unsicherheit der Vorausberechnung nur aus menschlichem Unvermögen entspringt.

Die philosophischen Kritiker des Wahrscheinlichkeitsbegriffs — es handelt sich hier vor allen Dingen um Arbeiten von J. v. Kries, E. Zilsel und dem Verfasser[1]) — haben dagegen eingewandt, daß eine subjektive Theorie niemals die objektive Geltung der Wahrscheinlichkeitsansätze für die Wirklichkeit zu rechtfertigen vermöge, wie sie sich in den Häufigkeitsgesetzen der Statistik ausdrückt. Es ist in der Tat nicht einzusehen, warum zum Beispiel beim Würfelspiel unter 600 Würfen jede Würfelseite in nahezu 100 Fällen darankommt, wenn die Gleichwahrscheinlichkeit der Würfelseiten nur menschlicher Unkenntnis entspricht; man kann sich nicht vorstellen, daß die Natur in derartig weitgehendem Maße auf menschliches Unvermögen Rücksicht nimmt. Dieser Einwand ist entscheidend gegen die subjektive Wahrscheinlichkeitstheorie, und es wurde deshalb eine objektive Wahrscheinlichkeitstheorie begründet, welche versucht, die Geltung der Wahrscheinlichkeitsgesetze in gleichem Sinne als eine objektive Tatsache des Naturgeschehens hinzustellen, wie sie die Geltung der Kausalgesetze bedeutet. Danach bedeutet die Regelmäßigkeit statistischer Vorgänge, wie z. B. der Molekül-Gesamtheiten, einen selbständigen Grundzug des Naturgeschehens, dessen Gesetze zu erfassen ebenso Aufgabe der Naturwissenschaft ist, wie dies für die Kausalgesetze gilt. Auch erscheint es danach sinnlos, in der Benutzung statistischer Gesetze etwas bloß Vorläufiges zu sehen; auch der Laplacesche Übermensch würde — so hat in den vierziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts übrigens bereits der französische Mathematiker Cournot bemerkt — auf die Benutzung der statistischen Gesetze nicht verzichten, sondern bei seiner genauen Berechnung sämtlicher einzelnen Würfe des Würfels zum Schlusse auch wieder herausbekommen, daß durchschnittlich jede Seite gleich oft darankommt.

Die Vereinigung dieses objektiven Wahrscheinlichkeitsbegriffs mit dem Kausalbegriff ist dann vom Verfasser vollzogen worden. Danach muß die Behauptung der Kausalität in wesentlich vorsichtigerer Weise formuliert werden, als es bisher geschah. Es ist nicht so, daß wir strenge Gesetze unmittelbar in der Natur finden; vielmehr ist jede einzelne Naturaussage nur mit einer beschränkten Genauigkeit, also nur mit einem

[1]) Die Literatur ist in dem Artikel „Ziele und Wege der physikalischen Erkenntnis" des Verfassers im Handbuch der Physik, Bd. IV, Ziffer 22, Verlag Springer, Berlin 1929, ausführlich zitiert.

Wahrscheinlichkeitsanspruch zu machen, und an Stelle der Behauptung von der strengen gesetzlichen Bestimmtheit des Geschehens tritt eine bescheidenere Aussage, welche sich auf die Steigerungsfähigkeit der Genauigkeit bezieht. Der approximative Charakter aller Naturerkenntnis wird also grundsätzlich in den Vordergrund gestellt, und die Kausalbehauptung wird in eine Limesaussage verwandelt, die nur durch eine Beschreibung des Konvergenzvorgangs erschöpfend präzisiert werden kann.

Wie haben wir den Konvergenzvorgang zu formulieren? Der bisher üblichen Kausalauffassung der klassischen Physik entspricht die Konvergenzaussage: zu jeder erreichbaren Genauigkeitsstufe gibt es eine höhere derart, daß die Wahrscheinlichkeit der Vorausberechnung beliebig nahe an 1 gesteigert werden kann. Dies ist in der Tat alles, was die klassische Physik behaupten kann; wenn man an Stelle der Konvergenzaussage in abgekürzter Sprechweise den Limes selbst benutzt und davon spricht, daß im objektiven Naturgeschehen alles mit Gewißheit auseinander hervorgehe, so setzt man sich mit dieser Idealisierung der Gefahr aus, gewisse Fehlschlüsse über den Zusammenhang der Natur zu machen. Es sind ähnliche Fehlschlüsse, wie sie etwa bei dem Begriff des Differentialquotienten gemacht werden, wenn man diesen als das Verhältnis zweier unendlich kleiner Größen definiert. Insbesondere entstehen Fehler für die Auffassung des Zeitbegriffs, der ja mit dem Kausalbegriff aufs engste zusammenhängt; doch kann darauf an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Man muß aber die Frage aufwerfen, ob die genannte Konvergenzaussage für das Verhalten der Natur überhaupt zutreffend ist. Es könnte nämlich sein, daß die Steigerung in der Wahrscheinlichkeit der Vorausberechnung zwar s e h r weit, aber nicht b e l i e b i g weit getrieben werden kann, daß also für die Wahrscheinlichkeit der Vorausberechnung eine Grenze auftritt, die v o r der Gewißheit liegt. Gerade hieran sieht man die Notwendigkeit einer scharfen Formulierung des Konvergenzvorgangs; für die idealisierte Aussage wird die Möglichkeit einer solchen Erweiterung kausaler Bestimmtheit von vornherein abgeschnitten. Dies ist eine große Gefahr, denn es muß als eine grundsätzlich empirische Frage angesehen werden, welcher Art der Konvergenzvorgang ist. Mit Rücksicht auf diese Möglichkeit ist vom Verfasser[2]) eine Theorie des Kausalzusammenhangs entwickelt worden, in welcher der Determinismus aufgegeben worden ist und durch einen Wahrscheinlichkeitszusammenhang der Welt ersetzt wird; das Geschehen in der Welt ist danach nicht mehr einem abschnurrenden Uhrwerk vergleichbar, sondern viel eher einem ständigen Würfelspiel verwandt, derart, daß jeder Schritt des Geschehens einen neuen Wurf bedeutet.

Es ist nun von großer Bedeutung, daß diese ursprünglich aus philosophischen Untersuchungen hervorgegangene Konzeption in der neuesten Physik ihre Realisierung findet, denn man muß die neuerdings von H e i s e n b e r g und B o h r begründete sogenannte U n g e n a u i g k e i t s r e l a t i o n als eine Ausfüllung des geschilderten begrifflichen Rahmens ansehen, wie dies neuerdings auch von B o r n[3]) erkannt worden ist. Wir wollen auf den hier in Frage stehenden physikalischen Sachverhalt kurz eingehen. Die Probleme, um die es sich hier handelt, sind erwachsen aus der sogenannten Quantenmechanik. Die Schwierigkeiten und Widersprüche, welche die B o h r sche Theorie des Atoms trotz ihrer großen Erfolge mit sich gebracht hatte, führten zu zwei unabhängig voneinander entstandenen neuen Theorien des Atominnern. In der auf H e i s e n b e r g zurückgehenden und von ihm in Gemeinschaft mit B o r n und J o r d a n entwickelten Matrizenmechanik wurde ein mathematischer Apparat geschaffen, welcher die Gesetzlichkeiten des Atomaufbaus unter Verzicht auf ein Modell, auf ein anschauliches Bild also, zu erfassen vermochte. Der zweite, von S c h r ö d i n g e r gefundene Weg, die sogenannte Wellenmechanik, versuchte dagegen, das Innere des Atoms durch Wellenvorgänge zu beschreiben, und gelangte damit ebenfalls zu Gesetzlichkeiten, die mit den empirischen Befunden hervorragend übereinstimmten. Merkwürdigerweise jedoch konnte die D e u t u n g, welche S c h r ö d i n g e r ursprünglich seinem Ansatz gab, nicht aufrechterhalten werden. Er hatte an Stelle des den Kern umkreisenden punktförmigen Elektrons die elektrische Ladung auf ein größeres Raumgebiet in der Umgebung des Kerns verteilt gedacht und glaubte, daß wellenförmige Schwingungen dieser elektrischen Wolke das Wesen des Atominnern ausmachten[4]). Diese Vorstellung stieß auf Schwierigkeiten bei der Ausdehnung auf Atome mit mehreren Elektronen, also auf alle Elemente vom Wasserstoff aufwärts, weil sich diese Wellenvorgänge nicht im dreidimensionalen Raum, sondern in höherdimensionalen Parameterräumen abspielen sollten. Da sich trotz dieser begrifflichen Schwierigkeiten die S c h r ö d i n g e r schen Formeln hervorragend bewährten, wurde von B o r n eine neue Deutung der S c h r ö d i n g e r schen Wellenvorgänge gegeben: danach betreffen diese nicht Schwankungen der elektrischen Dichte, sondern Schwankungen einer Wahrscheinlichkeit. Es ist sehr merkwürdig, wie hier die S c h r ö d i n g e r sche Funktion ψ (bzw. die aus ihr abgeleitete Größe $\psi . \psi$), die ursprünglich einem realen Ding, einer elektrischen Dichte, zugeordnet wurde, jetzt zur quantitativen Erfassung eines begrifflichen Gebildes, einer Wahrscheinlichkeit, verwandt wird; das hierin zum Ausdruck kommende Herantasten an die Naturzusammenhänge, das Experimentieren mit Begriffen sozusagen, ist charakteristisch für die gegenwärtige Arbeitsweise der Physik. Nach B o r n soll also das Elektron seine körnchenartige Natur behalten, und nur die Wahrscheinlichkeit, mit der es einen Ort in der Umgebung des Kerns erreicht, wird durch die S c h r ö d i n g e r sche Wellenfunktion dargestellt. Die neuen Wellengesetze erscheinen also mit einemmal als statistische Gesetze; und so ist der Begriff des statistischen Gesetzes, wie man ihn vorher, in der kinetischen Theorie der Materie, nur für Makrovorgänge benutzte, plötzlich in die Mikrovorgänge eingedrungen.

Bedeutet diese Tatsache zwar bereits einen Schritt vom kausalen zum statistischen Weltbild, eben weil der Mikrovorgang selbst als statistischer aufgefaßt wird, so bliebe hier grundsätzlich zunächst doch wieder der gleiche Ausweg offen, welcher in der Thermodynamik benutzt wurde. Die statistische Gesetzlichkeit des Atominnern k ö n n t e ein Provisorium sein und in späterer Zeit einmal durch strenge Gesetzlichkeit ersetzt werden. Das k ö n n t e sein; aber die oben gegebenen Erörterungen zum Kausalproblem lehren uns, daß dies nicht der Fall sein m u ß. Es ist vielmehr durchaus denkbar, daß der Steigerung der Wahrschein-

[2]) Die Kausalstruktur der Welt und der Unterschied von Vergangenheit und Zukunft, Ber. d. Bayer. Akad. math.-phys. Kl. 1925, S. 133.

[3]) Naturwiss. 17, 117 [1929].

[4]) Ztschr. angew. Chem. 41, 351 [1928].

lichkeit im Kleinen Grenzen gezogen sind, die vor der Gewißheit liegen. Freilich würde man das nicht behaupten dürfen, wenn man weiter keinen Anhaltspunkt hätte als das bisherige Fehlen einer genauen Theorie des Atominnern. Das Entscheidende ist aber gerade, daß in der Heisenbergschen Matrizenmechanik nicht aus solchen negativen Gründen geschlossen wird, daß vielmehr positive Gründe für die Existenz einer Genauigkeitsgrenze im Kleinen angeführt werden.

Diese Gründe hängen mit den Erscheinungen zusammen, welche bei dem Zusammentreffen von Lichtwellen und Elektronen eintreten. Es ist ja bekannt, daß Lichtwellen und Elektronen ähnlich wie Massenteilchen zusammenstoßen und dabei Rückstoßerscheinungen auftreten, in welchen sich Geschwindigkeit des Elektrons und Frequenz des Lichtes ändern (Compton-Effekt). Da nun jede Ortsbestimmung eines Elektrons nur erfolgen kann, wenn das Elektron „gesehen", also mit Lichtwellen bestrahlt wird, so wird jede Beobachtung des Elektrons von Stoßerscheinungen begleitet sein. Heisenberg erkannte, daß deshalb der folgende Zusammenhang gilt: Wählt man zur Beobachtung kurzwelliges Licht, so ist zwar die Ortsbestimmung genau, aber wegen des auftretenden starken Rückstoßes die Bestimmung des Impulses entsprechend ungenau; wählt man dagegen langwelliges Licht, so wird zwar die Impulsbestimmung genau, aber die Ortsbestimmung wegen der auftretenden Beugungserscheinungen entsprechend ungenau. Heisenberg formulierte diesen Gedanken als sogenannte Ungenauigkeitsrelation: man kann nur entweder den Ort oder den Impuls eines Teilchens mit beliebiger Genauigkeit bestimmen. Der Steigerung der Meßgenauigkeit sind also Grenzen gesetzt, die Genauigkeit im Kleinen bleibt auf Zellen im Parameterraum von der Größenordnung der Planckschen Konstante h beschränkt, und der Konvergenzvorgang der kausalen Analyse findet eine Grenze, die vor der Gewißheit liegt.

Damit ist also der Fall eingetreten, den die erkenntnistheoretische Analyse des Kausalbegriffs als möglich vorausgesehen hatte. Die empirische Forschung lehrt, daß die erkenntnistheoretisch als möglich erkannten Grenzen kausaler Bestimmtheit in der Wirklichkeit vorliegen. Die Entscheidung zwischen kausalem und statistischem Weltbild ist zugunsten der Statistik gefallen. Man kann nicht sagen, daß es ein Mangel an Kenntnissen wäre, der zu solchem Verzicht auf strenge Kausalität führt; es ist vielmehr ein sehr positives Wissen, die in der Quantenmechanik konzentrierten mathematischen und empirischen Zusammenhänge, die zu dieser Entscheidung geführt haben. Natürlich kann man nicht sagen, daß diese Entscheidung absoluten Charakter trüge; sie hat selbst nur empirischen Charakter, gilt also selbst nur mit Wahrscheinlichkeit. Darin liegt aber kein Widerspruch. Es ist eine logisch zulässige Aussage, wenn man behauptet: es gilt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß strenge Kausalität im Kleinen nicht gilt.

Hat diese Entscheidung für unser theoretisches Wissen von der Natur, für unser erkenntnistheoretisches Weltbild die allergrößte Bedeutung, so muß man sich doch darüber klar sein, daß sie für unser praktisches Verhalten der Natur gegenüber so gut wie gar keine Konsequenzen besitzt. Denn nur die Vorgänge im Kleinen sind in ihrer Wahrscheinlichkeit an Grenzen gebunden, die eine Vorausbestimmung ernstlich unmöglich machen; Massenvorgänge dagegen — und das sind alle makroskopischen Vorgänge — erfolgen durch die Häufung der Einzelfälle mit so großer Wahrscheinlichkeit der Vorausberechnung, daß für sie die praktisch übrigbleibende Unsicherheit nicht größer ist als bei jedem andern Auftreten des Wahrscheinlichkeitsbegriffs auch. Wir wissen, daß jährlich eine bestimmte Zahl von Eisenbahnunfällen eintritt, und fahren trotzdem getrost mit der Bahn; derart kleine Wahrscheinlichkeiten vernachlässigen wir im Leben stets. Die Quantenmechanik vermag in das makroskopische Geschehen nicht mehr Unsicherheit hineinzutragen, als sie schon in der kinetischen Gastheorie vorlag. Sie zwingt uns nur zum Verzicht auf das Ideal, daß hinter der wahrscheinlichkeitsgesteuerten Welt der beobachtbaren Erscheinungen die strenge Welt kausalbestimmter, nie ganz zu erkennender objektiver Abläufe steht. Aber diese verschlossene strenge Welt hat uns nie etwas genutzt, und wir dürfen sie aufgeben wie einen Traum, der wohl unser Gefühlsleben, nicht aber den Zusammenhang unserer Wahrnehmungserlebnisse je beeinflußt hat. Auf diesen Zusammenhang aber kommt es letztlich für uns an, und in ihn münden alle erkenntnistheoretischen Probleme ein. [A. 45.]

Neuere Fragen der chemischen Kinetik.

Von Dr. Gertrud Kornfeld, Privatdozent an der Universität Berlin.

(Eingeg. 15. März 1929.)

Die Grundlagen der Theorie des Ablaufs chemischer Reaktionen in verdünnten Systemen sind auch heute noch die von Guldberg und Waage[1]) 1867 zuerst ausgesprochenen und von van 't Hoff[2]) systematisch weiterentwickelten Vorstellungen: Entsprechend den Ergebnissen der kinetischen Gastheorie muß die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion zwischen zwei oder mehreren Stoffen der Zahl der Zusammenstöße der reagierenden Partikel und mithin ihrer Konzentration proportional sein.

Wenn man etwa die Bildung von Jodwasserstoff aus seinen Elementen betrachtet: $J_2 + H_2 = 2HJ$, so lautet die Formel, die die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration in jedem Augenblick darstellt:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x).$$

Hierin bedeutet x die Konzentration des gebildeten Jodwasserstoffs zur Zeit t, dx/dt die Änderung dieser Konzentration in einem kleinen Zeitraum, a und b sind die Anfangskonzentrationen der reagierenden Gase, k ist eine Proportionalitätskonstante, die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Gleichung für bimolekulare Reaktionen analog ist die Gleichung für monomolekulare Reaktionen, etwa für den Zerfall des Stickstoffpentoxyds

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x).$$

Das bedeutet, daß ein bestimmter Bruchteil des Gases in der Zeiteinheit zerfällt, daß also die absolute Konzentrationsänderung der jeweiligen Konzentration proportional ist. Die Gleichungen für tri- und höhermolekulare Reaktionen enthalten entsprechend die Abhängigkeit von den Konzentrationen von drei und mehr Stoffen, doch gibt es nur wenige bekannte Fälle, für die sie gelten. Wird nun der Umsatz bei einer Reaktion messend

[1]) Ostwalds Klassiker Nr. 104.

[2]) Studien zur chemischen Dynamik, 1896.

Wahrscheinlichkeitsanspruch zu machen, und an Stelle der Behauptung von der strengen gesetzlichen Bestimmtheit des Geschehens tritt eine bescheidenere Aussage, welche sich auf die Steigerungsfähigkeit der Genauigkeit bezieht. Der approximative Charakter aller Naturerkenntnis wird also grundsätzlich in den Vordergrund gestellt, und die Kausalbehauptung wird in eine Limesaussage verwandelt, die nur durch eine Beschreibung des Konvergenzvorgangs erschöpfend präzisiert werden kann.

Wie haben wir den Konvergenzvorgang zu formulieren? Der bisher üblichen Kausalauffassung der klassischen Physik entspricht die Konvergenzaussage: zu jeder erreichbaren Genauigkeitsstufe gibt es eine höhere derart, daß die Wahrscheinlichkeit der Vorausberechnung beliebig nahe an 1 gesteigert werden kann. Dies ist in der Tat alles, was die klassische Physik behaupten kann; wenn man an Stelle der Konvergenzaussage in abgekürzter Sprechweise den Limes selbst benutzt und davon spricht, daß im objektiven Naturgeschehen alles mit Gewißheit auseinander hervorgehe, so setzt man sich mit dieser Idealisierung der Gefahr aus, gewisse Fehlschlüsse über den Zusammenhang der Natur zu machen. Es sind ähnliche Fehlschlüsse, wie sie etwa bei dem Begriff des Differentialquotienten gemacht werden, wenn man diesen als das Verhältnis zweier unendlich kleiner Größen definiert. Insbesondere entstehen Fehler für die Auffassung des Zeitbegriffs, der ja mit dem Kausalbegriff aufs engste zusammenhängt; doch kann darauf an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Man muß aber die Frage aufwerfen, ob die genannte Konvergenzaussage für das Verhalten der Natur überhaupt zutreffend ist. Es könnte nämlich sein, daß die Steigerung in der Wahrscheinlichkeit der Vorausberechnung zwar sehr weit, aber nicht beliebig weit getrieben werden kann, daß also für die Wahrscheinlichkeit der Vorausberechnung eine Grenze auftritt, die vor der Gewißheit liegt. Gerade hieran sieht man die Notwendigkeit einer scharfen Formulierung des Konvergenzvorgangs; für die idealisierte Aussage wird die Möglichkeit einer solchen Erweiterung kausaler Bestimmtheit von vornherein abgeschnitten. Dies ist eine große Gefahr, denn es muß als eine grundsätzlich empirische Frage angesehen werden, welcher Art der Konvergenzvorgang ist. Mit Rücksicht auf diese Möglichkeit ist vom Verfasser[2]) eine Theorie des Kausalzusammenhangs entwickelt worden, in welcher der Determinismus aufgegeben worden ist und durch einen Wahrscheinlichkeitszusammenhang der Welt ersetzt wird; das Geschehen in der Welt ist danach nicht mehr einem abschnurrenden Uhrwerk vergleichbar, sondern viel eher einem ständigen Würfelspiel verwandt, derart, daß jeder Schritt des Geschehens einen neuen Wurf bedeutet.

Es ist nun von großer Bedeutung, daß diese ursprünglich aus philosophischen Untersuchungen hervorgegangene Konzeption in der neuesten Physik ihre Realisierung findet, denn man muß die neuerdings von Heisenberg und Bohr begründete sogenannte Ungenauigkeitsrelation als eine Ausfüllung des geschilderten begrifflichen Rahmens ansehen, wie dies neuerdings auch von Born[3]) erkannt worden ist. Wir wollen auf den hier in Frage stehenden physikalischen Sachverhalt kurz eingehen. Die Probleme, um die es sich hier handelt, sind erwachsen aus der sogenannten Quantenmechanik. Die Schwierigkeiten und Widersprüche, welche die Bohrsche Theorie des Atoms trotz ihrer großen Erfolge mit sich gebracht hatte, führten zu zwei unabhängig voneinander entstandenen neuen Theorien des Atominnern. In der auf Heisenberg zurückgehenden und von ihm in Gemeinschaft mit Born und Jordan entwickelten Matrizenmechanik wurde ein mathematischer Apparat geschaffen, welcher die Gesetzlichkeiten des Atomaufbaus unter Verzicht auf ein Modell, auf ein anschauliches Bild also, zu erfassen vermochte. Der zweite, von Schrödinger gefundene Weg, die sogenannte Wellenmechanik, versuchte dagegen, das Innere des Atoms durch Wellenvorgänge zu beschreiben, und gelangte damit ebenfalls zu Gesetzlichkeiten, die mit den empirischen Befunden hervorragend übereinstimmten. Merkwürdigerweise jedoch konnte die Deutung, welche Schrödinger ursprünglich seinem Ansatz gab, nicht aufrechterhalten werden. Er hatte an Stelle des den Kern umkreisenden punktförmigen Elektrons die elektrische Ladung auf ein größeres Raumgebiet in der Umgebung des Kerns verteilt gedacht und glaubte, daß wellenförmige Schwingungen dieser elektrischen Wolke das Wesen des Atominnern ausmachten[4]). Diese Vorstellung stieß auf Schwierigkeiten bei der Ausdehnung auf Atome mit mehreren Elektronen, also auf alle Elemente vom Wasserstoff aufwärts, weil sich diese Wellenvorgänge nicht im dreidimensionalen Raum, sondern in höherdimensionalen Parameterräumen abspielen sollten. Da sich trotz dieser begrifflichen Schwierigkeiten die Schrödingerschen Formeln hervorragend bewährten, wurde von Born eine neue Deutung der Schrödingerschen Wellenvorgänge gegeben: danach betreffen diese nicht Schwankungen der elektrischen Dichte, sondern Schwankungen einer Wahrscheinlichkeit. Es ist sehr merkwürdig, wie hier die Schrödingersche Funktion ψ (bzw. die aus ihr abgeleitete Größe $\bar{\psi} \cdot \psi$), die ursprünglich einem realen Ding, einer elektrischen Dichte, zugeordnet wurde, jetzt zur quantitativen Erfassung eines begrifflichen Gebildes, einer Wahrscheinlichkeit, verwandt wird; das hierin zum Ausdruck kommende Herantasten an die Naturzusammenhänge, das Experimentieren mit Begriffen sozusagen, ist charakteristisch für die gegenwärtige Arbeitsweise der Physik. Nach Born soll also das Elektron seine körnchenartige Natur behalten, und nur die Wahrscheinlichkeit, mit der es einen Ort in der Umgebung des Kerns erreicht, wird durch die Schrödingersche Wellenfunktion dargestellt. Die neuen Wellengesetze erscheinen also mit einemmal als statistische Gesetze; und so ist der Begriff des statistischen Gesetzes, wie man ihn vorher, in der kinetischen Theorie der Materie, nur für Makrovorgänge benutzte, plötzlich in die Mikrovorgänge eingedrungen.

Bedeutet diese Tatsache zwar bereits einen Schritt vom kausalen zum statistischen Weltbild, eben weil der Mikrovorgang selbst als statistischer aufgefaßt wird, so bliebe hier grundsätzlich zunächst doch wieder der gleiche Ausweg offen, welcher in der Thermodynamik benutzt wurde. Die statistische Gesetzlichkeit des Atominnern könnte ein Provisorium sein und in späterer Zeit einmal durch strenge Gesetzlichkeit ersetzt werden. Das könnte sein; aber die oben gegebenen Erörterungen zum Kausalproblem lehren uns, daß dies nicht der Fall sein muß. Es ist vielmehr durchaus denkbar, daß der Steigerung der Wahrschein-

[2]) Die Kausalstruktur der Welt und der Unterschied von Vergangenheit und Zukunft, Ber. d. Bayer. Akad. math.-phys. Kl. 1925, S. 133.

[3]) Naturwiss. 17, 117 [1929].

[4]) Ztschr. angew. Chem. 41, 351 [1928].

lichkeit im Kleinen Grenzen gezogen sind, die vor der Gewißheit liegen. Freilich würde man das nicht behaupten dürfen, wenn man weiter keinen Anhaltspunkt hätte als das bisherige Fehlen einer genauen Theorie des Atominnern. Das Entscheidende ist aber gerade, daß in der Heisenbergschen Matrizenmechanik nicht aus solchen negativen Gründen geschlossen wird, daß vielmehr positive Gründe für die Existenz einer Genauigkeitsgrenze im Kleinen angeführt werden.

Diese Gründe hängen mit den Erscheinungen zusammen, welche bei dem Zusammentreffen von Lichtwellen und Elektronen eintreten. Es ist ja bekannt, daß Lichtwellen und Elektronen ähnlich wie Massenteilchen zusammenstoßen und dabei Rückstoßerscheinungen auftreten, in welchen sich Geschwindigkeit des Elektrons und Frequenz des Lichtes ändern (Compton-Effekt). Da nun jede Ortsbestimmung eines Elektrons nur erfolgen kann, wenn das Elektron „gesehen", also mit Lichtwellen bestrahlt wird, so wird jede Beobachtung des Elektrons von Stoßerscheinungen begleitet sein. Heisenberg erkannte, daß deshalb der folgende Zusammenhang gilt: Wählt man zur Beobachtung kurzwelliges Licht, so ist zwar die Ortsbestimmung genau, aber wegen des auftretenden starken Rückstoßes die Bestimmung des Impulses entsprechend ungenau; wählt man dagegen langwelliges Licht, so wird zwar die Impulsbestimmung genau, aber die Ortsbestimmung wegen der auftretenden Beugungserscheinungen entsprechend ungenau. Heisenberg formulierte diesen Gedanken als sogenannte Ungenauigkeitsrelation: man kann nur entweder den Ort oder den Impuls eines Teilchens mit beliebiger Genauigkeit bestimmen. Der Steigerung der Meßgenauigkeit sind also Grenzen gesetzt, die Genauigkeit im Kleinen bleibt auf Zellen im Parameterraum von der Größenordnung der Planckschen Konstante h beschränkt, und der Konvergenzvorgang der kausalen Analyse findet eine Grenze, die vor der Gewißheit liegt.

Damit ist also der Fall eingetreten, den die erkenntnistheoretische Analyse des Kausalbegriffs als möglich vorausgesehen hatte. Die empirische Forschung lehrt, daß die erkenntnistheoretisch als möglich erkannten Grenzen kausaler Bestimmtheit in der Wirklichkeit vorliegen. Die Entscheidung zwischen kausalem und statistischem Weltbild ist zugunsten der Statistik gefallen. Man kann nicht sagen, daß es ein Mangel an Kenntnissen wäre, der zu solchem Verzicht auf strenge Kausalität führt; es ist vielmehr ein sehr positives Wissen, die in der Quantenmechanik konzentrierten mathematischen und empirischen Zusammenhänge, die zu dieser Entscheidung geführt haben. Natürlich kann man nicht sagen, daß diese Entscheidung absoluten Charakter trüge; sie hat selbst nur empirischen Charakter, gilt also selbst nur mit Wahrscheinlichkeit. Darin liegt aber kein Widerspruch. Es ist eine logisch zulässige Aussage, wenn man behauptet: es gilt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß strenge Kausalität im Kleinen nicht gilt.

Hat diese Entscheidung für unser theoretisches Wissen von der Natur, für unser erkenntnistheoretisches Weltbild die allergrößte Bedeutung, so muß man sich doch darüber klar sein, daß sie für unser praktisches Verhalten der Natur gegenüber so gut wie gar keine Konsequenzen besitzt. Denn nur die Vorgänge im Kleinen sind in ihrer Wahrscheinlichkeit an Grenzen gebunden, die eine Vorausbestimmung ernstlich unmöglich machen; Massenvorgänge dagegen — und das sind alle makroskopischen Vorgänge — erfolgen durch die Häufung der Einzelfälle mit so großer Wahrscheinlichkeit der Vorausberechnung, daß für sie die praktisch übrigbleibende Unsicherheit nicht größer ist als bei jedem andern Auftreten des Wahrscheinlichkeitsbegriffs auch. Wir wissen, daß jährlich eine bestimmte Zahl von Eisenbahnunfällen eintritt, und fahren trotzdem getrost mit der Bahn; derart kleine Wahrscheinlichkeiten vernachlässigen wir im Leben stets. Die Quantenmechanik vermag in das makroskopische Geschehen nicht mehr Unsicherheit hineinzutragen, als sie schon in der kinetischen Gastheorie vorlag. Sie zwingt uns nur zum Verzicht auf das Ideal, daß hinter der wahrscheinlichkeitsgesteuerten Welt der beobachtbaren Erscheinungen die strenge Welt kausalbestimmter, nie ganz zu erkennender objektiver Abläufe steht. Aber diese verschlossene strenge Welt hat uns nie etwas genutzt, und wir dürfen sie aufgeben wie einen Traum, der wohl unser Gefühlsleben, nicht aber den Zusammenhang unserer Wahrnehmungserlebnisse je beeinflußt hat. Auf diesen Zusammenhang aber kommt es letztlich für uns an, und in ihn münden alle erkenntnistheoretischen Probleme ein. [A. 45.]

Neuere Fragen der chemischen Kinetik.

Von Dr. GERTRUD KORNFELD, Privatdozent an der Universität Berlin.

(Eingeg. 15. März 1929.)

Die Grundlagen der Theorie des Ablaufs chemischer Reaktionen in verdünnten Systemen sind auch heute noch die von Guldberg und Waage[1]) 1867 zuerst ausgesprochenen und von van 't Hoff[2]) systematisch weiterentwickelten Vorstellungen: Entsprechend den Ergebnissen der kinetischen Gastheorie muß die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion zwischen zwei oder mehreren Stoffen der Zahl der Zusammenstöße der reagierenden Partikel und mithin ihrer Konzentration proportional sein.

Wenn man etwa die Bildung von Jodwasserstoff aus seinen Elementen betrachtet: $J_2 + H_2 = 2HJ$, so lautet die Formel, die die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration in jedem Augenblick darstellt:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x).$$

Hierin bedeutet x die Konzentration des gebildeten Jodwasserstoffs zur Zeit t, dx/dt die Änderung dieser Konzentration in einem kleinen Zeitraum, a und b sind die Anfangskonzentrationen der reagierenden Gase, k ist eine Proportionalitätskonstante, die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Gleichung für bimolekulare Reaktionen analog ist die Gleichung für monomolekulare Reaktionen, etwa für den Zerfall des Stickstoffpentoxyds

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x).$$

Das bedeutet, daß ein bestimmter Bruchteil des Gases in der Zeiteinheit zerfällt, daß also die absolute Konzentrationsänderung der jeweiligen Konzentration proportional ist. Die Gleichungen für tri- und höhermolekulare Reaktionen enthalten entsprechend die Abhängigkeit von den Konzentrationen von drei und mehr Stoffen, doch gibt es nur wenige bekannte Fälle, für die sie gelten. Wird nun der Umsatz bei einer Reaktion messend

[1]) Ostwalds Klassiker Nr. 104.

[2]) Studien zur chemischen Dynamik, 1896.

verfolgt, so kann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bestimmt werden, entweder aus den Gleichungen in der hier gegebenen Differentialform, wenn die Konzentrationsänderung in den zur Messung gebrauchten Zeiträumen gering ist, oder aus ihrer integrierten Form, wenn die Konzentrationsänderung im einzelnen Zeitraum relativ groß ist. Das ist eine empirische Bestimmung, aus den Ansätzen ist von vornherein nichts über die Größe der Konstanten zu ersehen, und die Erfahrung zeigt, daß diese Größe von Reaktion zu Reaktion völlig verschieden ist. Eine Verknüpfung dieser Größe etwa mit der Energiebilanz einer Reaktion erscheint völlig sinnlos, wenn wir an eine so stark exotherme Reaktion wie die Wasserbildung aus den Elementen denken, die bei Zimmertemperatur überhaupt nicht stattfindet. Es erhebt sich also die Frage, auf welchem Wege es überhaupt möglich ist, etwas über die Größe der Konstanten auszusagen.

Wenn wir, gemäß dem Ausgangspunkt unserer Betrachtungen, verlangen, daß die Geschwindigkeit einer Reaktion der Zahl der Zusammenstöße der reagierenden Partikel proportional sein soll, so sehen wir, daß diese Proportionalitätskonstante einen unwahrscheinlich kleinen Wert annimmt, wenn man die reagierenden Teilchen mit den Molekülen der reagierenden Substanzen gleichsetzt, denn die Zahl der Zusammenstöße, die ein Molekül im Gasraum unter Normalbedingungen erfährt, beträgt etwa 10^9 in der Sekunde, jedes Molekül erhielte somit schon nach 10^{-9} Sekunden Gelegenheit zur Reaktion, die dann — wenn man die Proportionalitätskonstante gleich 1 setzt — mit explosiver Geschwindigkeit verlaufen müßte. Von Arrhenius[3]) stammt nun eine Vorstellung, die diese Schwierigkeit behebt, indem sie fordert, daß zum Eintritt der Reaktion eine bestimmte Aktivierungsenergie notwendig ist. Die Reaktion kann demnach nur an „aktiven" Molekeln stattfinden, die sich vor ihrer Umgebung durch einen höheren Energiegehalt auszeichnen und die nur in sehr geringer Anzahl vorhanden sind. Diese Vorstellung ist vor allem auch für den Ablauf monomolekularer Reaktionen einleuchtend, bei denen es sonst gar nicht zu verstehen wäre, weshalb in jedem Zeitabschnitt nur ein Bruchteil der Moleküle zur Reaktion gelangt. Die Zahl der Moleküle, die eine bestimmte Aktivierungsenergie haben, wird im Temperaturgleichgewicht durch die Verteilungsfunktion von Maxwell-Boltzmann gegeben. Danach haben bei einer bestimmten Temperatur nicht alle Moleküle den gleichen Energiegehalt, wohl aber wird die Mehrzahl der Moleküle Energiebeträge haben, die nicht stark voneinander verschieden sind. Daneben gibt es aber auch Moleküle, deren Energiegehalt wesentlich geringer ist, und andere, deren Energiegehalt beträchtlich höher liegt. Der Bruchteil der Moleküle mit dem Energiegehalt ε ist für die absolute Temperatur T durch den Ausdruck $e^{-\frac{N\varepsilon}{RT}}$ gegeben. Hierin ist e die Basis der natürlichen Logarithmen, N die Zahl der in einem Mol enthaltenen Moleküle und R die Gaskonstante. Soweit diese Energiebeträge als innere Energie vorhanden sind, müssen wir nach unseren heutigen Vorstellungen erwarten, daß sie quantenhaft verteilt sind; wir werden also die „aktiven" Zustände der Moleküle mit Anregungszuständen gleichsetzen, wie sie uns aus dem optischen bzw. ultraroten Spektralgebiet bekannt sind. Es kann aber bei manchen Reaktionen auch vorkommen, daß statt angeregter Moleküle andere reaktive Gebilde die Umsetzung bedingen, wie etwa freie Atome.

Die Frage nach der absoluten Größe der Reaktionsgeschwindigkeit enthält also als erstes Teilproblem die Feststellung, welche Gebilde die Träger der Reaktion sind, wie zahlreich sie vorhanden sind und in welchen Einzelprozessen sie den Reaktionsablauf verursachen. Die Beantwortung dieser Frage ist in vielen Fällen heute möglich, und zwar wesentlich auf Grund von Erkenntnissen, die bei photochemischen Reaktionen gewonnen wurden. Als zweites Teilproblem ist die Frage nach der Ausbeute der Einzelprozesse zu betrachten, also etwa, wie viele Zusammenstöße der reaktiven Gebilde auch wirklich zum Reaktionserfolg führen. Auch hier haben Photochemie und Atomphysik die Wege gewiesen.

Die Möglichkeit, bei Lichtreaktionen auf Grund des photochemischen Äquivalentgesetzes die Zahl der zunächst vorhandenen reaktiven Gebilde genau zu bestimmen, war für das erste Teilproblem entscheidend wichtig, denn dieses aus der Planckschen Quantentheorie von Einstein[4]) abgeleitete Gesetz sagt aus, daß jedes absorbierte Elementarquantum der Strahlung einen Primärprozeß auslöst. Da nun die Zahl der umgesetzten Moleküle bei vielen photochemischen Prozessen weitaus größer ist — bei der Vereinigung von Chlorknallgas im Licht hat sie den 10^4- bis 10^5fachen Wert —, hat Bodenstein[5]) zur Deutung dieser Unstimmigkeit den Begriff der Kettenreaktion eingeführt, und dieser Begriff hat sich für das Verständnis der photochemischen Reaktionen sowohl als auch der Dunkelreaktionen außerordentlich bewährt. Seine Anwendung ist um so fruchtbarer, je genauer man über den Primärvorgang orientiert ist; bei photochemischen Reaktionen kann man auf Grund der Theorie von J. Franck[6]) in vielen Fällen aus spektralen Daten mit Sicherheit den Primärvorgang angeben und auf diese Weise zwischen verschiedenen Mechanismen entscheiden.

Als Beispiel einer solchen Kettenreaktion sei hier die Bildung von Bromwasserstoff aus seinen Elementen angeführt, weil diese Reaktion in allen Einzelheiten weitgehend untersucht ist. Sie ist nur insofern kein ganz treffendes Beispiel, als hier die Kettenlänge recht kurz ist. Die Vereinigungsgeschwindigkeit von Bromwasserstoff im Dunkeln bei Temperaturen von 200—300° wurde von Bodenstein und Lind[7]) untersucht und von K. F. Herzfeld[8]), M. Polanyi[9]) und J. A. Christiansen[10]) unabhängig voneinander in der gleichen Weise gedeutet. Im Einklang mit dieser Deutung steht die spätere Untersuchung von Bodenstein und Lütkemeyer[11]) über die Bildungsgeschwindigkeit im Licht bei 218°. Die Bruttoformeln für die Reaktionsgeschwindigkeit im Dunkeln und im Licht sind gleich, nur die Konstanten k′ sind verschieden:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k' \frac{[H_2]\sqrt{[Br_2]}}{1 + k\frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

[3]) Ztschr. physikal. Chem. 4, 226 [1889].

[4]) Ann. Physik Chem. 37, 832 [1912].

[5]) Ztschr. physikal. Chem. 85, 329 [1913]; ferner „Kettenreaktionen", Berl. Akad.-Ber. 1928, S. 490.

[6]) Zusammenfassender Bericht von H. Sponer, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften VI, 75 [1927].

[7]) Ztschr. physikal. Chem. 57, 168 [1906].

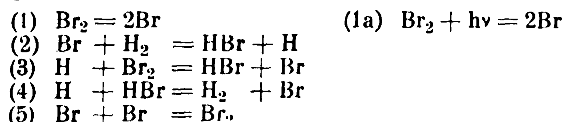
[8]) Ztschr. Elektrochem. 25, 301 [1919].

[9]) Ebenda 26, 50 [1920].

[10]) Dansk. Vid. Math. Phys. Medd. I, 14 [1919].

[11]) Ztschr. physikal. Chem. 114, 208 [1924].

Sie werden durch folgenden Mechanismus befriedigend gedeutet:



(1) $Br_2 = 2Br$ (1a) $Br_2 + h\nu = 2Br$
(2) $Br + H_2 = HBr + H$
(3) $H + Br_2 = HBr + Br$
(4) $H + HBr = H_2 + Br$
(5) $Br + Br = Br_2$

Von diesen Reaktionen bedeutet (1) die thermische Bromdissoziation, die merklich erst bei höheren Temperaturen auftritt, und (1a) die Spaltung des Broms durch Lichtabsorption, (2) die Reaktion des Bromatoms mit Wasserstoff, die endotherm ist und daher auch erst bei höheren Temperaturen merklich werden kann, während die beiden folgenden Reaktionen wahrscheinlich bei jedem Zusammenstoß auftreten, so daß das nach (2) verschwindende Bromatom immer neu gebildet wird und erst durch Rekombination (Gleichung 5) verschwindet. Wegen der kleinen Ausbeute von (2) kann die Kette nicht lang werden, wie dies bei der Vereinigung von Chlorknallgas der Fall ist, wo der Mechanismus sonst wohl ganz ähnlich ist. Doch die Reaktion $Cl + H_2 = HCl + H$ ist exotherm und kann — dies sei vorweggenommen — bei jedem Zusammenstoß stattfinden, so daß die Möglichkeit der Chloratome, zu rekombinieren, dagegen verschwindend klein wird. Die Zahl der Kettenglieder wäre dann noch größer, als sie in Wirklichkeit gefunden wurde, wenn nicht die Wasserstoffatome mit Spuren vorhandenen Wasserstoffs unter Wasserbildung reagierten, so daß jede durch ein Lichtquant angeregte Kette schließlich mit der Bildung eines Wassermoleküls endet. Die zahlenmäßige Übereinstimmung zwischen absorbierten Lichtquanten und gebildeten Wassermolekülen hat E. Cremer[12]) experimentell sichergestellt. In analoger Weise hat Bäckström[13]) bei Autoxydationen die Bildung von Kettenreaktionen nachgewiesen — Ketten bis zu 50 000 Gliedern — und die Wirksamkeit der negativen Katalysatoren auf das Abbrechen der Ketten zurückführen können. Er konnte auch zeigen, daß die Kettenbildung im Dunkeln wie im Licht eintritt. Solche Kettenreaktionen können nun auch dadurch zum Stillstand kommen, daß die Wand die reaktiven Punkte absorbiert, und man erhält dann, wie Semenoff[14]) bei der Oxydation des Phosphors zuerst gezeigt hat, das merkwürdige Resultat, daß die Möglichkeit der Reaktion von der Gefäßdimension abhängt. Nach Egerton[15]) beruht ebenso die Wirksamkeit der „Klopffeinde" im Explosionsmotor, die eine vorzeitige Explosion verhindern sollen, auf dem bei ihrer Reduktion entstehenden feinen Metallstaub, der als „Wand" wirkt. Auf die Rolle, die Kettenreaktionen in der Leuchtgasflamme spielen, haben Bonhoeffer und Haber[16]) hingewiesen, doch ist es in allen zuletzt angeführten Fällen nicht sicher, ob es sich um Ketten der gleichen Art handelt, wie sie zuerst besprochen worden waren: Reaktionsfolgen, bei denen durch Entstehung eines reaktiven Produktes die Bildung immer neuer Reaktionen eingeleitet wird; denn neben diesen „Stoffketten" kennen wir auch „Energieketten", wie sie von Christiansen und Kramers[17]) zuerst angenommen wurden, Reaktionsfolgen, bei denen das Reaktionsprodukt nicht mit einem weiteren Molekül des Ausgangsprodukts zur Umsetzung kommt, sondern nur seine Energie an dieses überträgt und es dadurch zur Reaktion aktiviert. Die Einführung dieses Begriffs geschah, um eine Schwierigkeit zu beheben, die sich bei der quantitativen Betrachtung monomolekularer Gasreaktionen ergeben hatte. Wie eingangs dargelegt wurde, sollen für deren Ablauf nur „aktive" Moleküle maßgebend sein, deren Zahl durch die Größe $e^{-\frac{N_2}{RT}}$ bestimmt ist. Man kann dann aus dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen die Aktivierungsenergie berechnen und daraus wieder die absolute Zahl der aktiven Moleküle. Vergleicht man nun die Zahl der durch Zusammenstöße in der Zeiteinheit aktivierbaren Moleküle mit der Zahl der reagierenden, so ergibt sich die Unstimmigkeit, daß die letztere Zahl um vieles größer ist. Es hat sehr viele Erklärungsversuche dafür gegeben, die aber fast durchweg unbefriedigend sind; eine quantitative Ausarbeitung hat vor allem die Vorstellung gefunden[18]), daß durch eine hohe Zahl der Freiheitsgrade der komplizierten Moleküle die Zahl der aktivierbaren Stöße so gesteigert sein kann, daß die Unstimmigkeit nicht mehr besteht. Von Rice und Ramsperger[19]) und L. S. Kassel[20]) sind die Versuche von Hinshelwood[21]) und seinen Mitarbeitern über den Übergang des monomolekularen Zerfalls in bimolekularen bei niederen Drucken von Methyläther, Äthyläther und Propionaldehyd nach dieser Theorie ausgewertet worden. Doch gerade diese Versuche bringen einen entscheidenden Einwand gegen die Vorstellung, daß die Energieübertragung nach der Maxwellschen Verteilung erfolgt, denn dann müßte die Zahl der aktivierenden Stöße vom Totaldruck der Gase abhängen, während das Experiment eine Abhängigkeit der Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck des reagierenden Gases zeigt. Diesen spezifischen Einfluß vermag nun die obenerwähnte Energiekette von Christiansen und Kramers zu deuten. Danach gibt das Zerfallsprodukt seine Energie sofort wieder an ein Molekül des reagierenden Stoffes ab, es wird also die Energie nicht der Maxwellschen Verteilung entsprechend dissipiert, sondern direkt für den Fortlauf der Reaktion verwendet. Dies erfordert die Annahme einer großen Spezifität der Energieübertragung, und für die quantitative Übereinstimmung ist auch noch die Vorstellung nötig, daß die Energieübertragung zwischen bestimmten Molekülen auf Entfernungen möglich ist, die um Größenordnungen den aus gaskinetischen Vorstellungen errechneten Moleküldurchmesser übertreffen[22]).

Mit dieser Frage kommen wir in das Gebiet des zweiten Problems, von dem eingangs die Rede war, dem der Ausbeute bei den einzelnen Elementarvorgängen. Für die Energieübertragung hat sich schon bei den Versuchen von Franck und Cario[23]) über sensibilisierte Fluorescenz gezeigt, daß ein angeregtes Atom um so leichter seine Energie einem anderen überträgt, je genauer die Quantensprünge der beiden in energetischer

[12]) Ztschr. physikal. Chem. 128, 285 [1927].

[13]) Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst. 6, Nr. 15 u. 16.

[14]) Ztschr. Physik 46, 109 [1928].

[15]) Ber. der. Réunion de chimie physique, Paris 1928, Sonderband des Journ. de Chimie physique 1929.

[16]) Ztschr. physikal. Chem. 137, 263 [1928].

[17]) Ebenda 104, 451 [1923]. Für einen speziellen Fall wurde diese Annahme schon 1916 von Bodenstein vorgeschlagen (Ztschr. Elektrochem. 22, 53).

[18]) J. A. Christiansen, Proceed. Cambridge Phil. Soc. 23, 438 [1926]. Lewis und Smith, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1508 [1925].

[19]) Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1617 [1927].

[20]) Journ. physical Chem. 32, 225 [1928].

[21]) Proceed. Roy. Soc., London, Serie A, 113, 221 [1926]; 114, 84 [1927]; 115 215 [1927].

[22]) G. Kornfeld, Ztschr. physikal. Chem. 131, 97 [1927]; ferner: Ber. d. Réunion de chimie physique Paris 1928, Sonderband des Journ. de Chimie physique 1929.

[23]) Ztschr. Physik 17, 202 [1923].

Übereinstimmung sind, und Beutler und Josephy[24]) konnten zeigen, daß diese Häufigkeit sehr empfindlich selbst kleinen Energiedifferenzen gegenüber ist. Daß bei Annäherung an genaue Übereinstimmung der Energie die Häufigkeit so zunimmt, daß der Wirkungsquerschnitt den gaskinetischen tatsächlich um Größenordnungen übertrifft, geht aus Versuchen von Schütz[25]), Datta[26]) und neuerdings von Beutler[27]) hervor. Theoretisch wurde dieses Ergebnis von Nordheim[28]) abgeleitet und ganz kürzlich, nach den neuen Methoden der Wellenmechanik, von Kallmann und London[29]) bestätigt.

Während nun für diesen Elementarvorgang das überraschende Ergebnis gegenüber den klassischen Vorstellungen in der Kinetik eine unter Umständen aufs Vielfache gesteigerte Ausbeute war, liegt der Fall bei dem einfachen Vorgang der Atomrekombination gerade umgekehrt. Für diesen Fall hatte man früher ohne weiteres angenommen, daß jeder Zusammenstoß erfolgreich sei.

M. Polanyi hatte nun zunächst darauf hingewiesen, daß die große innere Energie, die das neugebildete Molekül infolge der freiwerdenden Rekombinationswärme hat, es zu einem sehr unstabilen Gebilde machen muß, und gleiche Gedankengänge hatten auch K. F. Herzfeld und J. A. Christiansen vertreten. Von Born und Franck[30]) ist diese Folgerung streng aus der Erhaltung des Energie- und Impulssatzes einerseits und der Quantelung der inneren Energie andererseits abgeleitet worden. Nur wenn ein weiteres Atom oder Molekül beim Stoß als dritter Partner zugegen ist und die Überschußenergie aufheben kann, wird die Rekombination zum Erfolg führen — wenn man von den seltenen Fällen absieht, wo bei der Rekombination die Überschußenergie ausgestrahlt wird. Diese „Dreierstoßtheorie" schien mit den geläufigen Vorstellungen zunächst unvereinbar, direkte experimentelle Beweise oder Gegenbeweise waren aber nicht leicht zu erbringen, da ja auf alle Fälle die Rekombinationsgeschwindigkeit zu groß ist, um bequem meßbar zu sein. Bodenstein[31]) gelang es nun auf einem Umweg, die Vereinigungsgeschwindigkeit der Bromatome zu bestimmen, und zwar aus der oben besprochenen Bromwasserstoffbildung. Die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich nämlich für die Dunkelreaktion zu $k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}$ und für die Lichtreaktion zu $k_2\sqrt{\frac{k_{1a}}{k_5}}$, wobei die Konstanten nach den Nummern der Gleichungen beziffert sind. $\frac{k_1}{k_5}$, das Verhältnis der thermischen Dissoziations- und Rekombinationsgeschwindigkeit, ist aber auch gleich der Gleichgewichtskonstante K der thermischen Dissoziation, die ebenfalls experimentell ermittelt wurde, und es sind so alle Daten gegeben, um die Konstante k_5 der Wiedervereinigung zu bestimmen. Es ergab sich, daß nur etwa jeder 800ste Stoß erfolgreich war. Die durch die Dreierstoßtheorie geforderte Abnahme der Rekombinationsgeschwindigkeit mit sinkendem Totaldruck wurde in späteren Arbeiten von G. Jung und W. Jost[32]) gefunden und auch wiederum der spezifische Einfluß verschiedener Zusatzgase entsprechend der Spezifität der Energieübertragung. Spätere Untersuchungen anderer Forscher an atomarem Wasserstoff zeigen ein analoges Ergebnis, ebenso wie die Arbeiten von Polanyi und seinen Mitarbeitern über die Bildung von Alkalihalogeniden unter Flammenreaktion[33]). In letzteren Arbeiten wurde auch noch die Ausbeute bei einer weiteren Gruppe von Reaktionen bestimmt, die darin als eigentliche Elementarreaktionen bezeichnet wurden, nämlich der Reaktion eines Atoms mit einem Molekül unter Substitution. Hierfür scheint die Regel zu gelten, daß die Reaktion von der einen Seite ohne jede Aktivierungswärme verläuft und in entgegengesetzter Richtung mit einer Aktivierungswärme, die der Wärmetönung der Reaktion entspricht. Für die Reaktionen (3): $H + Br_2 = HBr + Br$ und (4): $H + HBr = H_2 + Br$ hatten Bodenstein und Jung[34]) aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses k_3/k_4 bei der Bromwasserstoffbildung den gleichen Schluß gezogen.

Es gibt noch eine Reihe von Fragen auf diesem Gebiete, deren Lösung von theoretischer sowohl wie von experimenteller Seite angebahnt ist; die hier angeführten Ergebnisse der modernen Kinetik bedeuten jedenfalls einen wichtigen Schritt auf dem Wege zur Beantwortung der quantitativ gestellten Frage nach den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten. [A. 43.]

[24]) Naturwiss. 15, 540 [1926].
[25]) Ztschr. Physik 35, 260 [1925]; 48, 67 [1928].
[26]) Ebenda 37, 625 [1926].
[27]) Vortrag im Gauverein Berlin der Dtsch. Physikal. Gesellsch., Januar 1929.
[28]) Ztschr. Physik 36, 496 [1926].
[29]) Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, 2, 207 [1929].
[30]) Ztschr. Physik 31, 411 [1925].
[31]) Bodenstein und Lütkemeyer, a. a. O.
[32]) G. Jung und W. Jost, Ztschr. physikal. Chem. 1929, Abteilung B. W. Jost, ebenda 1929, Abteilung B.
[33]) Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, 1, 3, 21, 30, 62, 68 [1928].
[34]) Bodenstein und Jung, ebenda 121, 127 [1926].

Neuere Forschungen über Diffusion und elektrische Leitfähigkeit fester Salze.

Von Privatdozent Dr. Wilhelm Jander, Würzburg.

(Eingeg. 28. Februar 1929.)

Während man in früheren Jahren die Kristalle als Gebilde ansah, in denen die Kristallbausteine, Ionen, Atome oder Moleküle fest an bestimmte Gitterpunkte gebunden seien und höchstens um diese Schwingungen ausführen könnten, war man später gezwungen, diesen Standpunkt aufzugeben. Den ersten Anstoß dazu dürften wohl die Erfahrungen gegeben haben, die man beim Erhitzen von Metallen und Legierungen, besonders solchen, die deformiert waren, machte. Weit unterhalb des Schmelzpunktes können diese ihr Kristallgefüge verändern, sie rekristallisieren. Dann fand man Ähnliches auch bei Salzen. Es gesellten sich die Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit fester Salze hinzu, aus denen erst qualitativ, dann quantitativ hervorging, daß fast alle typischen Salze den Strom unter Massentransport leiten. Weiter gelang der Nachweis, daß auch Salze, die Mischkristalle miteinander bilden, bei geeigneten Temperaturen ineinander zu diffundieren vermögen. In jüngster Zeit kam schließlich das Gebiet der Reaktionen im festen Zustande hinzu, deren Erforschung ergab, daß sehr viele Stoffe bei Abwesenheit jeglicher Flüssigkeiten in Reaktion treten können. Alle diese Erscheinungen mußten zu dem Schluß führen, daß die Bausteine des Kristalls befähigt sind, unter dem Einfluß einer bestimmten Kraft zu wandern, also Platzwechsel auszuführen. Die genaue Verfolgung aller dieser Vor-

gänge hat die Kenntnis über den Kristallzustand sehr erweitert, und man ist befähigt, Aussagungen zu machen, die sowohl wissenschaftlich als auch technisch von hohem Interesse sind.

Während über die Reaktionen im festen Zustande im letzten Jahre vom Verfasser ein Fortschrittsbericht geliefert wurde (1)*), soll an dieser Stelle das wichtige Gebiet der Diffusion und elektrischen Leitfähigkeit fester Salze zusammenfassend behandelt werden, ein Gebiet, das gerade in letzter Zeit eingehend bearbeitet wurde. Dabei soll weniger Wert auf eine alles erfassende Literaturzusammenstellung, als vielmehr auf eine kritische Wiedergabe des gefundenen Tatsachenmaterials und der daraus gewonnenen Theorien gelegt werden.

Die Art der Elektrizitätsleitung (2).

Bevor irgendwelche Schlüsse aus der Leitfähigkeit gezogen werden können, ist der Nachweis notwendig, ob in den einzelnen Salzen Ionen- oder Elektronenleitung vorliegt. Gerade dieser Nachweis stößt auf recht erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Die einzige genaue Methode besteht in der Bestimmung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes. Gilt dieses quantitativ, so liegt reine Ionenleitung vor, fehlen jegliche Elektrolysenprodukte, so hat man es mit Elektronenleitung zu tun, während gemischte Leitung sich zwar durch Abscheidungen an den Elektroden kundtut, die aber geringer sind, als dem Faradayschen Gesetz entspricht. Von anderen Methoden wäre noch besonders die von G. C. Schmidt (3) angewandte, der Ionen- oder Elektronenemission erhitzter Salze im Vakuum, zu nennen. Es hat sich herausgestellt, daß die Salze den Teil, Elektron oder Ion, emittieren, mit dem sie die Elektrizitätsleitung durchführen. Alle weiteren Verfahren, wie auch z. B. die Aufnahme der Stromspannungskurve und damit der Nachweis etwaiger Polarisationserscheinungen (4) können uns über die Natur der Elektrizitätsleitung nur Hinweise geben. Sie sind deshalb stets vorsichtig aufzunehmen, da sehr leicht Fehlschlüsse daraus gezogen werden können (5).

Bei der Prüfung des Faradayschen Gesetzes ist besonders darauf zu achten, daß man von reinsten Substanzen ausgeht und jede Selbstverunreinigung während der Elektrolyse verhindert. Am gefährlichsten dabei sind die leicht auftretenden Metallbrücken zwischen den Elektroden. Das sich abscheidende Metall setzt sich sehr häufig nicht als feste Schicht auf der Kathode ab, sondern es wächst in feinen Fäden und Dendriten in den Salzkristall bis zur Anode. Solche Metallbrücken, die schon innerhalb weniger Sekunden nach Stromschluß entstehen können, täuschen natürlich einen ganz falschen Leitfähigkeitscharakter vor. Unter Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaßregeln ist besonders von Tubandt und Mitarbeitern (5) eine große Anzahl von Salzen untersucht worden. Dabei wurden manche Salze, die früher häufig den metallischen Leitern zugerechnet wurden, als Ionenleiter erkannt, wie z. B. α-Ag_2S und α-Cu_2S, während andere, bei denen man mit Bestimmtheit reine Ionenleitung erwartet hätte, Elektronenleiter sind. In nachstehender Tabelle ist eine Zusammenstellung derjenigen Stoffe wiedergegeben, deren Leitungscharakter als gesichert angesehen werden kann. [Literatur: Tubandt (5), Frers (28), Friedrich (4), Joffé (20), Phipps (8), Schmidt (3); Zusammenfassung: Smekal (6).]

*) Literatur am Schluß der Arbeit.

Reine Ionenleiter:

Kationenleiter: NaCl, NaBr, $NaNO_3$, KCl, KBr, KNO_3, α,β-CuJ, α-Cu_2S, AgCl, AgBr, α,β-AgJ, $AgNO_3$, α-Ag_2S, $Sb_2S_3 . 3Ag_2S$, $Sb_2S_3 . Ag_2S$, $As_2S_3 . 3Ag_2S$, TlCl, TlBr, TlJ, $Al(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$.

Anionenleiter: $CuCl_2$, $SrCl_2$, BaF_2, $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaJ_2, PbF_2, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2.

Gemischte Leiter: CuCl, β-CuBr, γ-CuJ, β-Cu_2S, β-Ag_2S.

Elektronenleiter: PbS, CdS, MoS_2, Sb_2S_3, SnS.

Außer den genannten Verbindungen dürften alle Haloide, Nitrate und wohl auch Sulfate der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, ebenso das LiH (7), zu den reinen Ionenleitern zu rechnen sein. Dagegen ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die Oxyde und Sulfide der Erdalkalimetalle, ferner die meisten anderen Oxyde und Sulfide der Schwermetalle, wie CuO, PbO, NiO, ZnS, HgS, zu den Elektronenleitern zu zählen sind (3). Die meisten Nitride und Carbide werden ebenfalls dieser Gruppe zugehören (9).

Während bei den Flüssigkeiten Anion und Kation sich ziemlich gleichmäßig am Strom beteiligen und die Überführungszahlen nur zwischen 0,2 und 0,8 schwanken, wurde bei der Ionenleitung der Kristalle gefunden, daß im wesentlichen nur ein Ion, Kation oder Anion den Elektrizitätstransport durchführt, daß also die Überführungszahl 1 ist. In der obigen Tabelle sind die Kationenleiter und Anionenleiter getrennt aufgeführt. Die gemischten Leiter sind mit ihrem Ionenanteil Kationenleiter. Scharf läßt sich aber diese Grenze nicht ziehen. Man hat neuerdings auch bipolare Leitung gefunden. So beteiligt sich beim NaCl, das bis 500° praktisch reiner Kationenleiter ist, oberhalb dieser Temperatur das Cl-Ion mehr und mehr am Stromtransport (8). Auch das PbJ_2 besitzt bipolare Leitfähigkeit.

Aus diesen Befunden geht zunächst qualitativ hervor, daß im Kristallgitter das eine Ion fester gebunden sein muß als das andere. Dabei hat sich bis jetzt als ausnahmslos gültige Regel herausgestellt, daß bei Salzen aus verschiedenwertigen Ionen stets das niederwertige lockerer im Kristallverband ist (4). Bei gleichwertigen Ionen wird der Elektrizitätstransport hauptsächlich durch das Kation getätigt, es muß also dieses leichter aus dem Kristallgitter herausgelöst werden können als das Anion.

Die spezifische Ionenleitfähigkeit kann bei einzelnen Stoffen enorm große Beträge annehmen. So wurde sie beim α-AgJ bei 145° zu 1,31 rez. Ohm und bei 252° zu 2,64 rez. Ohm gemessen, eine Größe, wie man sie nur bei den allerbesten Leitfähigkeiten wässeriger Lösungen antrifft. Ähnliches findet man z. B. auch beim Ag_2S, Cu_2S, während dagegen die meisten anderen Salze im allgemeinen sehr große Widerstände besitzen, die häufig erst kurz unterhalb des Schmelzpunktes bequem meßbare Beträge annehmen.

Über die Elektronenleitung bei Salzen, die hier nur sehr kurz behandelt werden kann, ist folgendes zu sagen (6): Tritt sie auf, so bedeutet das zunächst nichts anderes, als daß die Ablösearbeit eines Elektrons von irgendeinem Atom oder Ion kleiner ist als die Arbeit, die notwendig ist, um ein Ion aus dem Kristallgitter zu lösen. Das wird selbstverständlich in erster Linie bei solchen Verbindungen sein, die sich nicht aus Ionen aufbauen, sondern im Kristall ein Atom- oder Molekülgitter besitzen. Man findet sie aber auch bei typischen Ionengittern, wie z. B. bei den Erdalkalioxyden und -sulfiden. Daraus sieht man, daß es nicht angängig ist, ohne weiteres aus dem Leitfähigkeitscharakter auf den Verbin-

dungstyp zu schließen, wie es zum Teil versucht worden ist.

Die Diffusion.

Eng mit dem elektrischen Leitvermögen verknüpft ist das Diffusionsvermögen der Ionen im Kristall. Es ist ja leicht einzusehen, daß ein Ion, wenn es in einem Kristall unter der Wirkung einer elektrischen Spannung zu wandern vermag, auch zur Selbstdiffusion, d. h. zum inneren Platzwechsel neigen wird. Nun ist die direkte Bestimmung der Selbstdiffusion in den meisten Fällen unmöglich. Der einzige Weg besteht bei ganz wenigen Substanzen in der Anwendung der von Hevesy (10) benutzten radioaktiven Methode, wobei dem betreffenden Element oder Verbindung, wie Blei oder Bleichlorid, ein radioaktives Isotop zugesetzt und dessen Diffusion gemessen wird. Man ist demnach auf indirekte Verfahren angewiesen. Zwei Wege stehen dabei zur Verfügung, die Berechnung aus der elektrischen Leitfähigkeit und die Bestimmung der Diffusion eines zugesetzten Fremdstoffes, das mit dem Hauptsalz Mischkristalle bildet. Bei dem letzteren Verfahren, das bei Salzen besonders von Braune (11), Hevesy (12, 13) und Tubandt (14) ausgearbeitet wurde, zeigte es sich zunächst, daß überall da, wo die elektrische Leitfähigkeit meßbar ist, leicht Diffusion eintritt. In der folgenden Tabelle finden sich die bis jetzt untersuchten Systeme aufgetragen, wobei bei den Salzpaaren, die mit einem Kreuz versehen sind, die Diffusion jedes Salzes in einem großen Überschuß des anderen, bei den ohne Kreuz dagegen nur die Diffusion des an zweiter Stelle genannten in einem Überschuß des zuerst geschriebenen gemessen wurde.

1. Salze mit einem gemeinsamen Ion:
   α-AgJ+α-CuJ+, α-AgJ—LiJ, AgBr—NaBr, AgBr—LiBr, AgCl—CuCl, AgCl—NaCl, α-Ag_2S—α-Cu_2S+, Ag_2S—Ag_2Se, Cu_2S—Cu_2Se, CuBr—AgBr.
2. Reziproke Salzpaare:
   $2AgJ+Cu_2S \rightleftharpoons 2CuJ+Ag_2S$; $2AgBr+Cu_2S \rightleftharpoons 2CuBr+Ag_2S$; $2AgCl+Cu_2S \rightleftharpoons 2CuCl+Ag_2S$; $2AgJ+Cu_2Se \rightleftharpoons 2CuJ+Ag_2Se$.

Aus dem erforschten Tatsachenmaterial läßt sich folgendes entnehmen:

1. Auf die Diffusion in Mischkristallen lassen sich die allgemeinen Diffusionsgesetze anwenden und damit die Diffusionskoeffizienten, D, berechnen.

2. Die Diffusion wird fast nur von einer Ionenart ausgeführt; diese ist die gleiche wie bei der elektrischen Leitfähigkeit. Deshalb tritt leicht meßbare Diffusion nur bei solchen Kombinationen ein, bei denen die Ionenleitung durch die nicht gemeinsamen Ionen erzeugt wird. Man findet aber auch stets eine sehr geringe Diffusion des anderen Ions, das sich praktisch nicht an der Elektrizitätsleitung beteiligt. So konnte Hevesy (10) einen geringen Platzwechsel des Pb im $PbCl_2$ feststellen, obwohl das Salz ein reiner Anionenleiter ist. Aus den Messungen Braunes (11) ergibt sich, daß in Silber- und Kupfersulfid auch das S-Ion etwas beweglich sein muß, denn er fand, daß der Diffusionskoeffizient des Se-Ions in Ag_2S bei 571° etwa $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ qcm/Tag beträgt, während sich D von Cu-Ion im Ag_2S bei der gleichen Temperatur zu 6,11 qcm/Tag, also rund fünf Zehnerpotenzen mehr errechnet. Im Cu_2S liegen die Verhältnisse ähnlich. Wenn man bedenkt, daß Cu-Ion dem Ag-Ion und Se-Ion dem S-Ion ähnlich ist, und daß deshalb die Selbstdiffusion von Ag′ und S″ im Ag_2S in derselben Größenanordnung liegen wird, so erkennt man, daß die Bestimmung des Diffusionsvermögens ein viel feineres Mittel zur Ermittlung des Unterschiedes des inneren Platzwechsels beider Ionenarten ist als die des elektrischen Leitvermögens.

3. Die Selbstdiffusion läßt sich aus der Fremddiffusion nur dann ohne weiteres der Größenordnung nach angeben, wenn das zugesetzte Fremdion sehr große Ähnlichkeit mit dem zu bestimmenden Ion hat. Dann kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit sagen, daß D der Selbstdiffusion ungefähr gleich D der Fremddiffusion sein wird. Es können aber auch sehr große Unterschiede auftreten, besonders wenn das Fremdion wenig Ähnlichkeit mit dem Hauption besitzt. Hier kann man aber den wahren Wert der Selbstdiffusion berechnen, wenn man die Leitfähigkeit der reinen Salze und des Mischkristalls, in dem man die Diffusion vorgenommen hat, und den Anteil, den jedes Ion zum Elektrizitätstransport in dem betreffenden Mischkristall beiträgt, kennt. Es konnte von Tubandt (14) gezeigt werden, daß dann

$$D_{\text{Selbstdiffusion}} = D_{\text{Fremddiffusion}} \cdot \frac{1-m}{1-n} \cdot \frac{k_0}{k}$$

ist. 1—m bedeutet dabei die Konzentration des Fremdions in Molenbrüchen, 1—n die Überführungszahl desselben, k_0 die spezifische Leitfähigkeit des reinen Hauptsalzes, also des Salzes, das im großen Überschuß vorhanden ist, und k die des betreffenden Mischkristalles. Mit Hilfe dieser Gleichung konnte Tubandt bei einer Reihe von Salzen die Selbstdiffusion bestimmen. Während z. B. D von Na-Ion im Silberchlorid bei 238° etwa $3{,}5 \cdot 10^{-6}$ qcm/Tag und D von Cu-Ion bei der gleichen Temperatur $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ qcm/Tag beträgt, demnach um vier Zehnerpotenzen verschieden ist, errechnet sich die Selbstdiffusion des Ag-Ion zu $0{,}9 \cdot 10^{-4}$ qcm/Tag bzw. $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ qcm/Tag aus der obigen Formel, Werte, die nahe übereinstimmen.

4. Die Selbstdiffusion, die nach 3 berechnet ist, stimmt der Größenordnung nach überein mit dem Wert, den man durch Berechnung aus der Leitfähigkeit erhält. Es ist in wässeriger Lösung bekanntlich

$$D = \frac{R \cdot T}{N} \cdot B$$

(B = Beweglichkeit des Teilchens = Geschwindigkeit unter der Wirkung der Kraft 1, die sich ohne weiteres aus der Leitfähigkeit und der Überführungszahl der Ionen ergibt, N = Loschmidtsche Zahl). Überträgt man diese Gleichung auf Kristalle, so ist D gleich dem Selbstdiffusionskoeffizienten. Man findet z. B. für AgCl bei 238° $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ qcm/Tag, ein Wert, der mit dem obenberechneten übereinstimmt (14).

5. Bei den reziproken Salzpaaren tritt leicht Diffusion und damit also Reaktion im festen Zustande ein, wenn die beweglichen Ionen innerhalb jedes Salzpaares Mischkristalle bilden, wobei die Mischkristallbildung nicht lückenlos zu sein braucht. Im System Ag_2S + $2CuJ \rightleftharpoons 2AgJ + Cu_2S$ z. B. bilden Ag_2S mit Cu_2S und AgJ mit CuJ Mischkristalle, und die beweglichen Ionen sind $Ag^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot}$. Dabei stellt sich nun bei bestimmter Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht mit der Zeit ein, das von beiden Seiten erreicht wird, ein Befund, der zuerst vom Verfasser (15) kurz theoretisch behandelt, von Tubandt (14) dann aufgefunden wurde.

Die Abhängigkeit der Diffusion und des elektrischen Leitvermögens von der Temperatur.

Zur weiteren Erforschung der Salze im festen Zustande ist die Kenntnis des Temperaturkoeffizienten der Diffusion und des elektrischen Leitvermögens von ausschlaggebender Bedeutung. Ohne zunächst auf die innere

Struktur eines Kristalls näher einzugehen, muß sich allgemein folgende Gesetzmäßigkeit ergeben: Damit Ionenwanderung in einem Kristall eintreten kann, müssen einzelne Ionen eine solche Energie, E, besitzen, daß sie aus dem Gitterverband sich loslösen können. Nur diejenigen, die diese Energie oder eine größere besitzen, sind zur Ionenwanderung befähigt. Der Bruchteil aller dieser Ionen ergibt sich aus den Gesetzen der Maxwellschen Verteilung zu $C \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$. Daraus folgt, daß sowohl der Diffusionskoeffizient, D, als auch die spezifische Leitfähigkeit, k, von der Temperatur nach

$$D \text{ bzw. } k = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}$$

abhängen muß. In A steckt aber außer der Anzahl wanderungsfähiger Ionen auch die Wanderungsgeschwindigkeit. Da letztere sich mit der Temperatur nur wenig ändern wird, wird man A in erster Annäherung als konstant ansehen können, zumal geringe Veränderungen von A gegenüber den sehr starken der e-Funktion kaum ins Gewicht fallen. B ist in dem obigen Ausdruck gleich E/R und wird Auflockerungswärme genannt (16). Bei den Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit von D und k, die sehr häufig ausgeführt wurden (18, 19, 20, 21, 22), hat sich nun gezeigt, daß in nicht zu großen Temperaturintervallen die Formel gut stimmt. Sie versagt aber bei allen Stoffen, bei denen Messungen über sehr große Intervalle vorliegen. Trägt man nämlich log k in Abhängigkeit von 1/T auf, so erhält man nicht, wie die Theorie verlangt, eine Gerade, sondern, wie es Abb. 1 veranschaulicht, eine gebrochene Linie. Während mehrere Forscher (18, 19) statt der theoretischen Formel eine Interpolationsgleichung

$$k = Ce^{at}$$

benutzten, stellte Smekal (12) eine Gleichung mit zwei van 't Hoff-Gliedern auf:

$$K = A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} + A_2 e^{-\frac{B_2}{T}}$$

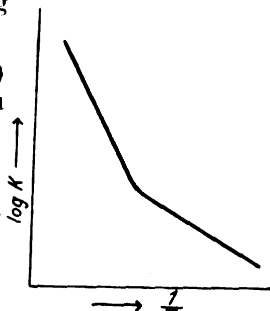


Abb. 1.

Die Deutung dieser Gleichung lautet, daß in jedem Kristall zwei verschieden fest gebundene Ionen mit den Energiegrößen B_1 und B_2 vorhanden sind. Die Anzahl der wanderungsfähigen Ionen ist ebenfalls verschieden, da A_1 und A_2 sehr große Unterschiede zeigen. Der Gedanke liegt natürlich zunächst nahe, daß das eine Glied der Formel dem Kation, das andere dem Anion zukommt (8). Dieses wird aber ausgeschlossen, da z. B. beim Bleichlorid bis zum Schmelzpunkt fast reine Anionenleitung vorliegt. Das Blei kann demnach hier nicht für ein Glied verantwortlich gemacht werden. Ähnlich liegt es bei den Natriumhalogeniden, wo zwar bei hohen Temperaturen bipolare Leitung eintritt, doch soll auch für den Leitfähigkeitsanteil der Na-Ionen allein die zweigliedrige Formel gelten (17). Es bleibt demnach nichts anderes übrig, als beide Glieder auf eine einzige Ionenart zu beziehen. Wie das zu geschehen hat, soll weiter unten auseinandergesetzt werden.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit und der Diffusion von der inneren Struktur.

Bei den bisherigen Betrachtungen war vorläufig vorausgesetzt worden, daß der innere Platzwechsel unabhängig von der Struktur des Kristalls sei, d. h. daß man dieselben Werte sowohl in einem Einkristall als auch in einem Vielkristall erhielte. Das ist aber sehr oft nicht der Fall. So fand z. B. Hevesy (23) bei $NaNO_3$ einen Unterschied des Leitvermögens um das 30- bis 50fache, Tammann und Vesci (19) an Alkalihalogeniden einen solchen bis zu 40%, und zwar leitet der Einkristall stets schlechter als eine Pastille aus einem Kristallkonglomerat. Auch das Diffusionsvermögen wird ähnliche Unterschiede aufweisen. An Salzen liegen zwar noch keine Messungen vor, dafür aber bei Metallen. So wurde von Hevesy und Obrutschowa (24) bei Blei gefunden, daß der Selbstdiffusionskoeffizient im Einkristall nur 10^{-8} qcm/Tag 2° unterhalb des Schmelzpunktes betrug, während ein Kristallkonglomerat einen solchen von 10^{-4} qcm/Tag besitzt.

Weiter wurde gefunden, daß schon sehr geringe Zusätze das Ionenleitvermögen der Kristalle außerordentlich erhöhen können, besonders wenn die Fremdzusätze keine Mischkristalle mit der Grundsubstanz zu bilden vermögen (5, 29). Dabei wurde außerdem festgestellt, daß die Leitfähigkeitserhöhung nur dem wanderungsfähigen Ion der Grundsubstanz zuzuschreiben ist. Man kann sich das am besten dadurch erklären, daß durch die Zusätze die Korngröße stark herabgesetzt wird und deshalb diese Erscheinung ebenso zu deuten ist wie der Unterschied der Leitfähigkeit beim Ein- und Vielkristall.

Theoretische Vorstellungen.

Es kommt nun darauf an, das gesamte Tatsachenmaterial unter eine vernünftige theoretische Vorstellung zu bringen und sie mit anderen Tatsachen zu vergleichen. Das gelingt, wenn man den Mechanismus des inneren Platzwechsels erklären kann. Hier liegen hauptsächlich zwei Theorien vor, die von Smekal (17) und die von Hevesy (13, 23). Andere, wie die von Frenkel (25) oder Braunbeck (26) haben sich nicht als richtig erwiesen und sollen deshalb hier nicht weiter behandelt werden. Während es zunächst den Anschein hatte, als ob die Theorie von Smekal im krassen Widerspruch zu der von Hevesy stände, hat sich später herausgestellt, daß die Grundgedanken beider richtig sind, und daß sie nur zwei verschiedene Vorgänge des inneren Platzwechsels betrachten.

Smekal nimmt an, daß ein Kristall, auch wenn er äußerlich als Einkristall anzusehen ist, kein Idealkristall ist, sondern daß er aus einer Unzahl von kleinen idealen Gitterblöcken besteht und von allerfeinsten Poren durchsetzt ist. Man kann sich das wohl am besten in der Weise vorstellen, daß der Realkristall aus einem Gittersystem besteht, in dem einzelne Gruppen von Gitterbausteinen entfernt sind. Die Abmessungen der entstandenen Gitterhohlräume können von molekularer Größenordnung sein, können aber auch zum Teil den Charakter eines labyrinthisch verzweigten amikroskopischen Spaltennetzes tragen. Smekal gelangte zu dieser Anschauung auf Grund der Tatsache, daß sich die mechanischen Eigenschaften der Kristalle, wie Festigkeit, Verformung oder elektrischer Stoßdurchschlag, nicht aus der allgemeinen Gittertheorie berechnen lassen. Diese sind um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als die theoretischen. So soll z. B. die Festigkeit eines Idealkristalls 100—1000fach größer sein, als beim Realkristall gefunden[1]).

Wenn ein Kristall eine große Anzahl von Poren enthält, müssen an diesen sich zahlreiche Ionen befinden, die, wie an einer äußeren Oberfläche, eine kleinere Auflockerungswärme benötigen, um aus dem Kristallverband herausgelöst zu werden, als die, die im Innern

[1]) Siehe dagegen Joffé (30), während Polanyi (31) für die Smekalsche Theorie Argumente herbeiführt.

eines Gitterblockes sitzen. Diese Energiegröße müßte der Größenordnung nach für die ersteren, die „Lockerionen", halb so groß sein wie für die letzteren, die „Gitterionen". Es ergibt sich weiter, daß auch die elektrische Leitfähigkeit und die Diffusion bei einseitiger Ionenwanderung von diesen beiden Gruppen durchgeführt werden muß. Damit ist auch die von Smekal aufgestellte Gleichung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit verständlich, die ja lautete:

$$K = A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} + A_2 e^{-\frac{B_2}{T}}.$$

Die Konstanten A_1 und B_1 sind dabei den Lockerionen, A_2 und B_2 den Gitterionen zuzurechnen. Für diese Theorie spricht, daß das Verhältnis der Auflockerungswärmen, $B_1 : B_2$, tatsächlich stets 0,4—0,5 beträgt, wie es verlangt wird. Weiter wurde A_2 sehr viel größer als A_1 gefunden, und zwar ist das Verhältnis $A_2 : A_1$ etwa 10^6. Das würde lauten, daß die Konzentration der Lockerionen ungefähr 10^{-6} beträgt. Schließlich konstatierte Smekal, daß die größere Leitfähigkeit eines Vielkristalls im Gegensatz zu der eines Einkristalls nur durch eine Vergrößerung von A_1 hervorgerufen ist, während A_2, B_1, B_2 bei Ein- und Vielkristall den gleichen Wert haben, d. h. die Anzahl der Lockerionen ist in einem Kristallitenkonglomerat größer als bei dem Einkristall.

Die Smekalsche Theorie hat sich bis jetzt bewährt bei den Alkalihalogeniden und ähnlichen Verbindungen, die sehr stark heteropolar sind und die bei gewöhnlichen Temperaturen zu den Isolatoren zu zählen sind. Bei diesen wird in der Hauptsache die Leitfähigkeit durch die Lockerionen bewerkstelligt. Außerdem gibt sie den Unterschied der Leitfähigkeit zwischen Ein- und Vielkristall gut wieder. Dagegen kann sie nicht die große Leitfähigkeit einer Reihe von Salzen, wie AgJ, Ag_2S, CuJ, erklären. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß hier die Beweglichkeit der Gitterionen bei Temperaturen nicht zu weit vom Schmelzpunkt entfernt so erheblich ist, daß der Beitrag, den die wenigen Lockerionen an der Leitfähigkeit liefern, völlig verschwindet. Das geht aus folgenden, von Blüh und Jost (27) herrührenden Überlegungen hervor: Nach Smekal ist die Konzentration der Lockerionen gleich 10^{-6}. Wird die Leitfähigkeit nur von diesen ausgeführt, so läßt sich aus dem spezifischen Leitvermögen und der Überführungszahl die Ionenbeweglichkeit berechnen. Für die oben genannten Salze findet man auf diese Weise im Feld 1 Volt pro Zentimeter Werte von etwa 10^3 cm/sec., Werte, die recht unwahrscheinlich sind. Weiter müßte die spezifische Leitfähigkeit sehr stark zunehmen, wenn man den Widerstand von Schichten mißt, die weniger als 10^6 Moleküllagen dick sind, da ja dadurch die Konzentration der Lockerionen vermehrt werden muß. Von Blüh und Jost (27) angestellte Versuche an AgJ-Schichten von 10^{-5} cm ließen aber keinerlei Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit erkennen, während nach der Smekalschen Theorie eine Erhöhung um das 1000fache hätte eintreten müssen. Die dem AgJ ähnlichen Substanzen, wie Ag_2S, CuJ, Cu_2S und andere werden sich genau so verhalten, d. h. also, die Lockerionenstruktur übt bei Temperaturen um 200° hier keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit aus. Das kann man auch schon daran sehen, daß bei den angegebenen Verbindungen ein Unterschied der Leitfähigkeit zwischen Ein- und Vielkristall nicht gefunden wurde.

Zur Erklärung des großen Leitvermögens der oben genannten Salze dienen die theoretischen Vorstellungen von Hevesy (13, 23): Danach sind im idealen Ionengitter nur beim absoluten Nullpunkt alle Ionen symmetrisch gelagert. Bei Entfernung von diesem treten immer größer werdende Schwingungen um die Ruhelage ein, wodurch sich Kation und Anion weitgehend nähern können. Bei einer solchen starken asymmetrischen Annäherung wird die Elektronenhülle des Anions zum Kation gezogen werden können, und zwar um so stärker, je deformierbarer das Anion und je deformierender das Kation ist, d. h., je geringer die Elektroaffinität von Kation und Anion ist. In solchen Fällen werden leicht Gebilde entstehen, die sich den neutralen Atomen nähern, und es wird an diesen Stellen ein Ion durch geringer gewordene elektrostatische Anziehungskräfte weniger fest gebunden sein. Es wird leicht zum Platzwechsel neigen. Daraus folgt, daß dieser bei Ionengittern dann am leichtesten eintreten wird, wenn das Salz aus einem leicht deformierbaren Anion und stark deformierenden Kation besteht. Sehr gut lassen sich diese Verhältnisse bei Silbersalzen verfolgen. Lagert man an das stark deformierende Silberion Anionen, die mehr und mehr deformierbar sind, der Reihe nach an, also etwa NO_3', Cl′, Br′, J′, S″, Te″, so steigt der Selbstdiffusionskoeffizient, den man aus der Leitfähigkeit oder aus der Diffusion von Cu¨ berechnet hat (s. oben), vom Nitrat zum Jodid stark an, um dann bis zum Tellurid ziemlich konstant zu bleiben (s. Abb. 2). Das Ag-Ion ist beim Übergang von Nitrat zum Jodid immer „unvollkommener" geworden. Geht man jetzt vom Ionengitter zum Atomgitter über, indem man die Reihe vom Tellurid fortsetzt über das Antimonid, Silber-Zinn-Verbindung, Goldmischkristalle zum reinen Silber, so findet man hier eine starke Abnahme des inneren Platzwechsels. Gehen wir also von der heteropolaren Verbindung successive zum Metall, so findet man stets den leichtesten inneren Platzwechsel bei den Übergangsgliedern, den unvollkommenen Ionenverbindungen bzw. den unvollkommenen metallischen Verbindungen. Ganz ähnlich verhalten sich auch die Anionen. Hier können wir successive vom Ionengitter zum Molekülgitter übergehen, wie z. B. bei der Reihe NaCl—$CdCl_2$—$PbCl_2$—$SbCl_3$—$AsCl_3$—$NbCl_5$—Cl_2. Auch hier ist der innere Platzwechsel bei den Übergangsgliedern ($PbCl_2$) am stärksten und nimmt nach beiden Seiten hin stark ab.

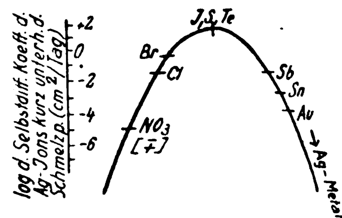


Abb. 2.

Zusammenfassend kann demnach über den Mechanismus der Elektrizitätsleitung und der Diffusion in festen Salzen folgendes ausgesagt werden: Die Größe des inneren Platzwechsels hängt von zwei Faktoren ab. 1. dem Bau der Realkristalle und der Anwesenheit von Lockerionen, und 2. von dem inneren Bau des Kristallgitters, der vom Größenverhältnis und den Deformationseigenschaften der Bausteine abhängig ist. Bei stark heteropolaren Verbindungen wird der innere Platzwechsel zum größeren Teil durch die Lockerionen bewerkstelligt, während bei den unvollkommenen Ionenverbindungen das ideale Gitter schon so aufgelockert ist und damit so große Selbstdiffusion zeigt, daß die Lockerionenstruktur völlig in den Hintergrund tritt. [A. 33.]

Literaturverzeichnis.

1. W. Jander, Ztschr. angew. Chem. 41, 73 [1928].
2. Siehe auch zusammenfassenden Bericht über dieses Kapitel bis zum Jahre 1924: Gudden, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften III, 116 [1924].

3. G. C. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **30**, 440 [1924]; Ann. Physik **75**, 337 [1924]; **80**, 588 [1926]; **82**, 664 [1927].
4. Friedrich und Mitarbeiter, Ztschr. Elektrochem. **32**, 566 u. 576 [1926]; Ztschr. Physik **45**, 449 [1927].
5. Tubandt und Mitarbeiter, Ztschr. physikal. Chem. **87**, 513 u. 543 [1914]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. **110**, 196 [1920]; **115**, 105 [1921]; **117**, 1 u. 48 [1921]; **160**, 222 u. 297 [1927]; **165**, 195 [1927]; Ztschr. Elektrochem. **26**, 358 [1920]; **29**, 313 [1923]; **31**, 84 [1925].
6. Smekal, Ztschr. techn. Physik 8, 561 [1927].
7. Peters, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **131**, 140 [1923].
8. Phipps und Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 112 [1926]; **50**, 2412 [1928].
9. Friedrich, Ztschr. Physik **31**, 813 [1925]; **34**, 637 [1925]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. **145**, 127 [1925].
10. v. Hevesy, Ztschr. Physik **2**, 148 [1920].
11. Braune, Ztschr. physikal. Chem. **110**, 147 [1924]; **112**, 271 [1924]; Ztschr. Elektrochem. **31**, 576 [1925].
12. v. Hevesy u. Rienäcker, Ann. Physik **84**, 674 [1927].
13. v. Hevesy, Ztschr. Elektrochem. **34**, 464 [1928].
14. Tubandt u. Mitarb., Ztschr. anorgan. allg. Chem. **166**, 27 [1927]; **177**, 253 [1928]; Ztschr. physikal. Chem. **129**, 69 [1927].
15. W. Jander, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **168**, 113 [1927].
16. Fischbeck, Ebenda **165**, 46 [1927].
17. Smekal, Physikal. Ztschr. **26**, 707 [1925]; **27**, 837 [1926]; Ztschr. Physik **36**, 288 [1926]; **45**, 869 [1927]; Ann. Physik **83**, 1202 [1927]; Ztschr. techn. Physik **7**, 535 [1926]; **8**, 561 [1927]; Ztschr. Elektrochem. **34**, 472 [1928]; Naturwiss. **10**, 799 [1922]; **16**, 262 u. 743 [1928]; Wien. Anz. 1928, Nr. 8 u. 11.
18. Benrath u. Mitarb., Ztschr. physikal. Chem. **64**, 693 [1908]; **77**, 257 [1911]; **96**, 474 [1920].
19. Tammann u. Vesci, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **150**, 355 [1926].
20. Joffé, Ann. Physik **72**, 461 [1923]; Ztschr. Physik **35**, 446 [1926].
21. v. Seelen, Ztschr. Physik **29**, 125 [1924].
22. v. Rautenfeld, Ann. Physik **72**, 617 [1923]; **75**, 848 [1924]; Ztschr. techn. Physik **5**, 524 [1924].
23. v. Hevesy, Ztschr. Physik **10**, 80 [1922]; Ztschr. physikal. Chem. **101**, 337 [1922]; **127**, 401 [1927].
24. v. Hevesy u. Obrutschewa, Nature **115**, 674 [1925].
25. Frenkel, Ztschr. Physik **26**, 137 [1924]; **35**, 652 [1926].
26. Braunbeck, Ztschr. Physik **38**, 549 [1926]; **44**, 684 [1927].
27. Blüh u. Jost, Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, **1**, 270 [1928].
28. Frers, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1693 [1924]; **60**, 864 [1927]; **61**, 377 [1928].
29. Ketzer, Ztschr. Elektrochem. **26**, 77 [1920].
30. Joffé, Physikal. Ztschr. **28**, 911 [1927]; Naturwiss. **16**, 744 [1928]; s. a. Bericht v. Jordan, Naturwiss. **16**, 460 [1928].
31. Polanyi, Naturwiss. **16**, 1043 [1928].

Fortschritte der anorganischen Chemie seit 1925.

Von Privatdozent Dr. WILHELM KLEMM, Hannover.

(Eingeg. 20. Februar 1929.)

Inhaltsübersicht:

Der heutige Zustand der wissenschaftlichen anorganischen Chemie ist durch zwei Dinge gekennzeichnet. Einmal ist sie zurzeit ein Wiederaufbaugebiet; führte sie doch von der Mitte des neunzehnten Jahrhunderts bis zur Jahrhundertwende neben der beherrschenden organischen Chemie ein sehr bescheidenes Dasein, und erst in jüngster Zeit hat sie sich wieder als gleichberechtigt durchgesetzt. Infolgedessen fehlen rein äußerlich — namentlich in Deutschland — vielfach Arbeitsmöglichkeiten und Mittel. Zum anderen aber ist die Forschungsrichtung zurzeit ganz uneinheitlich, denn in gewisser Weise befinden wir uns an einer Zeitwende bezüglich der Forschungs*ziele*. Nachdem etwa mit Berzelius die Analyse des von der Natur gegebenen Materials in qualitativer und zum großen Teil in quantitativer Beziehung in den wesentlichsten Zügen festgelegt war, bedeutete das 19. Jahrhundert, namentlich in seinen letzten Jahrzehnten, eine Zeit der Synthese und präparativen Feinarbeit, wie sie z. B. in der ungeheuren Zahl von Komplexverbindungen der 5. bis 8. Gruppe des periodischen Systems ihren augenfälligsten Ausdruck fand. Für diese Zeit war zunächst das Endziel die Reindarstellung irgendeiner Verbindung und die Aufklärung der „Konstitution“. Als dritte Periode kann man dann die Zeit der *messenden* anorganischen Chemie bezeichnen, wie sie jetzt sehr stark in den Vordergrund tritt. Das Bezeichnende dieser Richtung ist, daß sie auf sehr breiter Basis ruht; es vereinigen sich: der theoretische Physiker, der vielfach Problemstellung und Versuchsauswertung gibt; der Experimentalphysiker, der die Meßmethoden in ihrer prinzipiellen Form geliefert hat (die aber vielfach abgeändert werden müssen, vgl. S. 471); der physikalische Chemiker, der die Anwendung des Messens auf chemische Dinge überhaupt lehrt; als stets gern gesehene Freunde Mineraloge und Röntgenograph, die die Kenntnis der Kristallstrukturen vermitteln; schließlich der präparative und analytische Anorganiker, der für die Reindarstellung des Versuchsmaterials und die Prüfung auf Reinheit verantwortlich ist. Dementsprechend werden in diesem Referat theoretische und Versuchsergebnisse aus allen diesen Gebieten und von den verschiedenartigsten Forschungsstätten zu nennen sein, die oft recht weit ab von der „zünftigen“ anorganischen Chemie zu liegen scheinen, die der moderne Anorganiker aber zum mindesten in ihren wesentlichen Ergebnissen kennen muß.

In dem letzten Bericht[1]) waren die verschiedenen Formen der chemischen Bindung näher behandelt worden. Da hierfür eine Reihe wesentlicher neuer Gesichtspunkte entwickelt ist, soll in einem ersten Abschnitt dieses Thema in allgemeiner Form nochmals gestreift werden. In einem zweiten Abschnitt wird über anorganisch-chemische Messungen und ihre Auswertung in spezieller Form berichtet. In einem dritten Kapitel

[1]) W. Klemm, Ztschr. angew. Chem. 38, 1, 26 [1925].

schließlich werden Ergebnisse der präparativen Forschung behandelt werden[2]).

I. Allgemeines über Atom- und Molekülbau.

a) Atombau.

Die theoretischen Grundlagen der Vorstellungen über den Atombau, die natürlich für die Frage der chemischen Bindung von grundsätzlicher Bedeutung sind, haben durch die wichtigen Arbeiten von Heisenberg, Schrödinger und vielen anderen, in erster Linie deutschen Forschern über die sogenannte „Wellenmechanik" eine wesentliche Änderung und Erweiterung erfahren. Es erübrigt sich, an dieser Stelle auf diese schwer in allgemein verständlicher Form darzustellenden Dinge einzugehen, da A. Sommerfeld[3]) vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift die für den Chemiker wesentlichsten Punkte erörtert hat. Wichtig ist hier besonders die Feststellung, daß man ruhig mit dem Bohrschen Atommodell arbeiten darf, nur muß man sich klar sein, daß die zugrunde liegenden Vorstellungen in vielen Punkten viel zu speziell sind — z. B. die einzelnen diskreten Elektronenbahnen — und entsprechend modifiziert werden müssen. Näheres vgl. im Aufsatz von Sommerfeld.

b) Chemische Bindungsarten.

Allgemeines. Die Frage, wie sich die Atome zu den dem Chemiker geläufigen Molekülen bzw. Kristallgittern vereinigen, ist das Hauptverhandlungsthema der diesjährigen Tagung der Bunsengesellschaft gewesen und den Lesern dieser Zeitschrift in kurzen Zügen bekannt[4]).

Die in dem letzten Bericht gegebene Einteilung der verschiedenen Bindungsarten bleibt zwar, von einigen Erweiterungen abgesehen, bestehen, es scheint aber doch nützlich, zur Erleichterung des Verständnisses kurz die Haupttypen zu charakterisieren und die wichtigsten Fortschritte hervorzuheben. Dabei ist zu bemerken, daß das, was im folgenden mit Stichworten beschrieben wird, „Idealfälle" sind, denen im Abschnitt II das Ergebnis von Messungen an „Realstoffen" entgegengesetzt werden soll.

Einer Einteilung entsprechend, die u. a. von Grimm[5]) ausgebaut worden ist, unterscheiden wir[6]):

1. Salze (z. B. NaCl, CaO). Es sind dies Stoffe, die im festen Zustande „Ionengitter" und im Gaszustande aus Ionen aufgebaute Moleküle bilden, wobei in allen Fällen die Kräfte zwischen den Ionen sich durch einfache elektrostatische Ansätze wiedergeben lassen (im wesentlichen Coulombsche Anziehung, gegenseitige Abstoßung der Elektronenhüllen und Deformation[7])). Hier wäre als prinzipiell neu zweierlei zu erwähnen. Einmal gelang es A. Unsöld[8]), die „Abstoßungsexponenten", die in der Bornschen Gittertheorie eine wesentliche Rolle spielen, auf Grundlage der Quantenmechanik verständlich zu machen. Ferner verdanken wir L. Pauling eine Reihe wichtiger Arbeiten, auf die zum Teil später (vgl. II B 2 β) zurückzukommen sein wird. Von besonderem Interesse ist hier, daß Pauling[9]), ebenfalls auf wellenmechanischer Grundlage, die Störungen berücksichtigen konnte, die infolge der verschiedenen Größe von Anion und Kation auftreten. So fallen z. B. in der Reihe LiCl, NaCl, KCl, RbCl die Schmelz- und Siedepunkte nicht regelmäßig, wie man auf Grund des Ganges der Gitterenergien annehmen sollte, sondern man findet bei NaCl ein Maximum[10]).

2. Nichtmetallmoleküle (z. B. Cl_2, JCl, H_2O). Diese Verbindungen sind im Gegensatz zu den Salzen leicht flüchtig, im festen Zustande weich, leicht kompressibel und besitzen einen großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Alle diese Eigenschaften sprechen dafür, daß die zwischen den Molekülen wirksamen Kräfte klein sind; nach Debye[11]) handelt es

---

[2]) Die analytische Chemie wird hier nicht besprochen, da sie ein in sich geschlossenes Sondergebiet darstellt; ebenso sind folgende Themen, die kürzlich in dieser Zeitschrift zusammenfassend behandelt sind, gar nicht oder nur sehr kurz besprochen: Mittasch, Über Eisencarbonyl und Carbonyleisen, Ztschr. angew. Chem. 41, 827 [1928]. O. Hahn, Neuere Fortschritte der Elementen- und Isotopenforschung, ebenda 41, 516 [1928]. Katz, Röntgeninterferenzen von Flüssigkeiten als Ausdruck von Form und Gruppierung der Moleküle im flüssigen Zustand, ebenda 41, 329 [1928]. Ruff, Fortschritte in der Chemie des Fluors, ebenda 41, 737 [1928]. Scheibe, Fortschritte und Ziele der Absorptionspektroskopie, ebenda 41, 687 [1928]; Herlinger, Neuere Forschungen in der Geochemie, ebenda 41, 249 [1928]. Adickes, Neuere Arbeiten über Hydroxyde drei- und vierwertiger Elemente, ebenda 41, 1333 [1928]. Frankenburger, Neuere Forschungen auf dem Gebiete der heterogenen Katalyse, ebenda 41, 523, 561 [1928]. Sommerfeld, Theorie des periodischen Systems und Entwicklung der Wellenmechanik, ebenda 41, 1 [1928]. Jander, Neuere Forschungen über die Reaktionen im festen Zustande, ebenda 41, 73 [1928]. Herlinger, Neuere Theorie über die Konstitution der Silicate, ebenda 41, 488 [1928]. Roth, Fortschritte in der Thermochemie, ebenda 41, 397 [1928]. Physikalische Methoden im chemischen Laboratorium, ebenda 41, 507, 509, 555, 714, 757, 946, 1021, 1057 [1928]; 42, 189 [1929]. Foerster, Entwicklung der Vorstellungen über die Natur der Elektrolyte, ebenda 41, 1013 [1928].

[3]) A. Sommerfeld, Ztschr. angew. Chem. 41, 1, 881 [1928].

[4]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 880—889 [1928].

[5]) Vgl. z. B. den Artikel „Atomchemie" im Handbuch der Physik von Geiger u. Scheel, Bd. XXIV, S. 506.

[6]) Namentlich in den englisch sprechenden Ländern erfreut sich eine Einteilung, die auf Lewis, Langmuir u. Sidgwick zurückgeht, großer Beliebtheit; sie unterscheidet: 1. Elektrovalenz (entsprechend unserer Ionenbindung, z. B. im gasf. Na+Cl—). 2. Kovalenz (entsprechend unserer Atombindung, z. B. Cl : Cl); dabei spielt die Oktettregel eine große Rolle, d. h. die Annahme, daß die Elektronen nach Möglichkeit sich in vier Elektronenpaaren um ein Atom gruppieren. 3. Semipolare Bindung, bei der gleichzeitig eine Elektro- und eine Kovalenz vorkommt. Diese Annahmen sind namentlich in der organischen Chemie viel angewendet worden, insbesondere die Oktettregel; vgl. z. B. E. Müller, Ztschr. Elektrochem. 31, 143 [1925]; sie bedeuten dort im wesentlichen eine Umschreibung eines Bindestrichs durch ein Elektronenpaar. Für die anorganische Chemie liegen die Verhältnisse oft viel schwieriger, wie eine Meinungsverschiedenheit zwischen einigen Autoren über die Elektronenformeln der Bor-Verbindungen zeigt. Obwohl die neuere Quantenmechanik die Bildung von Elektronenpaaren als Ursache der Valenz theoretisch begründet, so erscheint doch ein großer Teil der bisher aufgestellten Elektronenformeln mehr reizvolle Spekulation als wirklich bedeutsame theoretische Erkenntnis.

[7]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 38, 2 [1925].

[8]) Ztschr. Physik 43, 563 [1927].

[9]) Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1036 [1928].

[10]) Bei den geringen Deformationswirkungen, wie sie bei den Alkalimetallhalogeniden auftreten, genügt nach Pauling die Berücksichtigung des Verhältnisses der Radien von Anion und Kation; in den Fällen, in denen die Deformationseinflüsse stärker sind, wird man sie zur Erklärung von Schmelz- und Siedepunkten heranziehen müssen; vgl. K. Fajans, Ztschr. Elektrochem. 34, 502 [1928].

[11]) Physikal. Ztschr. 21, 178 [1920]; es handelt sich um dieselben Kräfte wie bei den Edelgasen, vgl. Abschn. 5, S. 470.

sich um eine Influenzwirkung. Von ganz anderer Größenordnung sind dagegen die innerhalb eines Einzelmoleküls auftretenden Kräfte. Man braucht z. B. für den Vorgang $[Cl_2] \rightarrow (Cl_2)$, die Verdampfung von festem Chlor, nur 4,5 kcal, für die Aufspaltung von (Cl_2) in 2(Cl) dagegen 58,5 kcal. Im Innern des Moleküls treten entweder „Ionenbindungen" (dies gilt z. B. mit einiger Wahrscheinlichkeit für CCl_4[12]) oder „Atombindungen" auf, letztere z. B. in H_2 und Cl_2. Über das Wesen der Atombindung konnten im letzten Bericht nur Annahmen allgemeinerer Art gegeben werden bzw. für den $H_2{}^+$ ein spezielles Modell, das noch auf der Bohrschen Theorie beruhte. Auch hier hat die Wellenmechanik neue Wege gewiesen. Auf Grund von Arbeiten, an denen F. London[13]) hervorragend beteiligt ist, läßt sich etwa folgendes sagen: Beim Zusammentreten von Atomen zur Molekel wird dann eine Valenz abgesättigt, wenn die Zahl der symmetrisch verknüpften Paare von Elektronen vermehrt wird. Es kommt also gewissermaßen darauf an, daß möglichst viele „Zweierschalen" gebildet werden. Dies kann so geschehen, daß ein Elektron (bzw. mehrere Elektronen) vollkommen zum Anion übertritt (Ionenbindung) oder daß je ein Elektron von zwei verschiedenen Atomen zu einem beiden gemeinsamen Paar zusammentritt (Atombindung[14])). Man kommt so theoretisch zu einer Rechtfertigung der (S. 468; Anm. 6) erwähnten Vorstellung von Lewis (Kovalenz); vielfach entspricht ein symmetrisches Elektronenpaar einem „Bindestrich" der chemischen Formeln[15]). Nach dieser Vorstellung gibt es keine Verbindung NeH, weil hier kein Elektronenpaar gebildet werden kann, wohl aber z. B. Na_2[16]). Mit dieser Theorie ist also etwas Modellmäßiges über die Möglichkeit einer Atombindung an sich gesagt; ob unter bestimmten Bedingungen nun wirklich eine entsprechende Verbindung auftritt und wie stabil sie ist, das ist eine energetische Frage, die man entweder durch strenge, meist sehr umständliche Rechnung oder durch eine rohere Abschätzung auf Grund von Kreisprozessen beantworten kann[17]).

Recht wesentlich ist für Nichtmetallmoleküle, ob sie ein Dipolmoment besitzen (z. B. H_2O, HCl). Je stärker die Polarität[18]) ausgeprägt ist, desto mehr werden die Eigenschaften denen von Salzmolekülen ähnlich (vgl. auch II B 2 β u. γ).

[12]) Es liegt bisher kein zwingender Grund für die gelegentlich geäußerte Ansicht vor, daß im Innern aller leicht flüchtigen Moleküle „Atombindungen" auftreten; für CCl_4 scheint die Annahme von C^{4+} und $4Cl^-$ z. Z. am wahrscheinlichsten; Näheres vgl. II B 2 α.

[13]) Ztschr. Physik **46**, 455 [1928].

[14]) Eine Übersicht über die Behandlung des Problems gibt F. Hund, Ztschr. Elektrochem. **34**, 437 [1928].

[15]) Dementsprechend nimmt die Dissoziationswärme stark zu, wenn man von einer einfachen zur dreifachen Bindung übergeht; z. B. Cl_2 58,5 kcal, O_2 162,0 kcal, N_2 272,0 kcal, eine Tatsache, auf die, allerdings auf Grund unvollkommener Zahlenwerte, zuerst A. Eucken, Liebigs Ann. **440**, 110 [1924] hingewiesen hat.

[16]) Na_2 ist auch tatsächlich spektroskopisch im Na-Dampf nachgewiesen; vgl. die Zusammenfassung Ztschr. angew. Chem. **41**, 1023 [1928].

[17]) Es entspricht dem in vieler Weise der Wertigkeitsbegriff der Strukturchemie; S kann 6-wertig sein, betätigt aber vielen Elementen gegenüber diese Höchstwertigkeit nicht.

[18]) Von K. Fajans, Ztschr. Elektrochem. **34**, 502 [1928], wird vorgeschlagen, den Begriff „polar" bzw. „unpolar" nur im Sinne des Physikers zu gebrauchen zur Unterscheidung, ob das Molekül ein Dipolmoment hat oder nicht, dagegen die verschiedenen Bindungsarten zu bezeichnen als „Ionen"- und „Atom"-Bindung und hier den Begriff „polar" zu vermeiden.

3. Diamantartige Stoffe (z. B. $[C]_{Diamant}$, [SiC][19])). Unter besonders günstigen geometrischen Bedingungen kann sich die „chemische" (= Atom-)Bindung, wie sie z. B. zwischen den beiden Cl-Atomen in Cl_2 herrscht, nach allen Seiten unendlich weit fortsetzen; das ist, da zu einer solchen chemischen Bindung jedes der Atome normalerweise ein Elektron liefert, für tetraedrischen Aufbau dann möglich, wenn jedes Atom vier Außenelektronen besitzt (4. Gruppe). Man kommt dann zu Gittern, wie sie im Diamant und Silicium vorliegen: ebenso wie bei den Ionengittern, gibt es keine „Moleküle", sondern jeder Gitterpunkt ist von einem Atom besetzt; gemeinsam mit Nichtmetallen ist die Art der Bindung, die Bildung von Elektronenpaaren. Die Möglichkeit für das Zustandekommen von diamantartigen Gittern ist aber auch dann gegeben, wenn „durchschnittlich" von jedem Atom vier Elektronen geliefert werden, z. B. im AlN, bei dem Al drei, N fünf Elektronen zur Verfügung stellt. Ist dagegen die Summe der Außenelektronen von zwei Atomen nicht 8, dann ist das Diamant- bzw. das ganz ähnliche Würtzitgitter nicht möglich; dementsprechend sind $(N)_2$ $(5+5=10)$, CO $(4+6=10)$, NO $(5+6=11)$ usw. leicht flüchtige Gase.

4. Metalle. Man sieht leicht ein, daß man Salze dann zu erwarten hat, wenn Kationen mit verhältnismäßig[20]) geringer „Ionisierungsspannung" mit Anionen von hoher „Elektronenaffinität" zusammentreffen. Je edler das Kation wird und je weniger das Anion seine Elektronen festhält, um so stärker wird die Deformation sein[21]), d. h., das Herüberziehen eines oder mehrerer Elektronen vom Anion zum Kation. Überschreitet die Deformation einen gewissen Grenzbetrag, dann springt der Bindungsmechanismus um, man kommt zur wahren chemischen Bindung (diamantartige Stoffe und Nichtmetallmoleküle), bei denen im Idealfalle[22]) die Ionisierungsspannung von benachbarten Atomen gleich, und zwar recht groß ist. Ist sie dagegen zwar gleich aber klein, dann ergibt sich ein neuer Typus: die Metalle. Für diese wird schon recht lange angenommen, daß sie durch das Vorhandensein eines „Elektronengases" gekennzeichnet seien, oder spezieller nach Haber, Lindemann und anderen, daß Gitter von Metallionen und Elektronen ineinandergestellt seien. Grundsätzliche Schwierigkeit war dabei aber bisher, daß man auf Grund dieser Annahme die Eigenschaften von Metallen in keiner Weise richtig berechnen konnte und sehr widerspruchsvolle Ergebnisse erhielt. Dies liegt, wie Sommerfeld[23]) zeigen konnte, daran, daß man eine ungeeignete Statistik angewendet hatte. Behandelt man die Metalle auf der Grundlage der von Fermi neu entwickelten Statistik, so ergibt sich, daß das Elektronengas als entartet anzusehen ist; für eine Reihe von Fragen ist so schon jetzt Übereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung erzielt. Damit erhält man endlich für den metallischen Zustand eine brauchbare theoretische Grundlage, mittels deren die von den Metallen zu den

[19]) Grimm u. Sommerfeld, Ztschr. Physik **36**, 36 [1926].

[20]) Es kommt allerdings nur in wenigen Fällen vor, daß die Elektronenaffinität des Anions größer ist als die Ionisierungsspannung des Kations; die Energiebilanz wird in entscheidender Weise durch die Gitterenergie beeinflußt; vgl. den letzten Bericht Ztschr. angew. Chem. 38, 1 [1925].

[21]) Die sich dann oft durch Färbung zu erkennen gibt; vgl. z. B. E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 538 [1928].

[22]) Dieser ist streng nur bei gleichen Atomen möglich (Diamant, Cl_2).

[23]) Vgl. den sehr anschaulichen Vortrag Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1171 [1928].

Salzen überleitenden intermetallischen Verbindungen zu behandeln sein werden, deren Theorie vorläufig noch ganz in den Anfängen steckt; näheres II B 2 ε.

5. Edelgase. Als eine Gruppe für sich erscheinen schließlich die Edelgase, die wie Salze, diamantartige Stoffe und Metalle „Koordinationsgitter"[24]) besonders einfacher Art besitzen und bei denen die zwischenatomaren Kräfte von der gleichen Art sind wie zwischen zwei Cl_2-Molekülen (vgl. S. 468).

Eine gute Anschauung über die Unterschiede zwischen den einzelnen Bindungsarten liefert folgende Übersicht[25]), die allerdings nicht in allen Punkten ganz streng gilt[26]).

Charakterisierung der verschiedenen Bindungsarten.

Verbindungstypen		Salze	Metalle	Diamantartige Stoffe	Nichtmetallmolek.	Edelgase
Die Bausteine der Verbindungen sind:	geladen	←→				
	ungeladen		←	—	—	→
Beim Siedepunkt treten auf:	Atome		←	→		←→
	Moleküle	←→			←→	
Im Kristall sind innermolekulare und zwischenmolekulare Kräfte:	identisch: „Atom"-od. Ionengitter	←	—	→		←→
	verschieden: Molekülgitter				←→	
Die Kräfte sind:	gerichtet		←	—	→	
	nicht oder schwach gerichtet	←→				←→
Die Stoffe sind:	Leiter	←	—	→		
	Nichtleiter			←	—	→

II. Das Verhalten der Stoffe, beurteilt auf Grund von Messungen.

A. Die Durchführung der Messungen.

1. Allgemeines. Es liegt im Rahmen der S. 467 skizzierten Entwicklung, daß man in neuerer Zeit bei messenden Untersuchungen einfach gebaute Stoffe besonders bevorzugt; denn es erscheint, um ein Beispiel zu nennen, vielen Forschern zurzeit wichtiger, an möglichst einfachen Stoffen verschiedenartigster Konstitution allgemeine Gesetzmäßigkeiten über die Abhängigkeit des Dampfdrucks von anderen Faktoren über ein Gebiet von mehreren tausend Grad zu gewinnen, als etwa für eine große Zahl von sehr komplizierten organischen Verbindungen Feinheiten zu erfahren, die nur für ein Gebiet von wenigen hundert Grad Gültigkeit haben. Vielfach überträgt man allerdings Gesetze bzw. Regeln, die aus dem Verhalten von niedrig schmelzenden Substanzen gewonnen sind, ohne weiteres auch auf hochschmelzende Stoffe. Dieses z. B. beim Theorem der übereinstimmenden Zustände angewendete Verfahren erscheint nicht immer ganz unbedenklich. Gewiß stimmt, wie R. Lorenz und W. Herz[27]) gezeigt haben, das Verhältnis vom Schmelz- zum Siedepunkt bei den Alkalimetallhalogeniden mit dem bisher abgeleiteten statistischen Mittelwert für alle untersuchten Stoffe überein. Das berechtigt aber schließlich noch nicht zu allzu weitgehenden Folgerungen, die dann oft willkürlich erscheinen; so nimmt van Laar[28]) an, daß der Ausdehnungskoeffizient von Schmelzen der Alkalimetallhalogenide bei hohen Temperaturen ab(!)nimmt, weil sonst bei der Berechnung der kritischen Daten Schwierigkeiten entstehen. Man sollte mit derartigen Aussagen warten, bis irgendwelche bestimmten experimentellen Unterlagen vorliegen. Auch wird z. B. die Übertragung der Eötvösschen Regel auf Salzschmelzen von Jäger[29]), wohl dem besten Kenner der Oberflächenspannung, abgelehnt, und wie es scheint, mit Recht; ferner betonen Jäger und Kapma[30]) zwar, daß der einfache Verlauf vieler Eigenschaften von Salzschmelzen für deren einfachen Bau spricht, weisen aber nachdrücklich darauf hin, daß eine Diskussion der Frage, ob eine Salzschmelze zu hundert Prozent dissoziiert sei oder nicht, zurzeit überflüssig ist, weil man sie nicht entscheiden kann; selbstverständlich müssen in der Schmelze derartig starke Debye-Effekte vorhanden sein, daß alle auf Grund des Verhaltens von verdünnten Lösungen gezogenen Schlüsse ganz unsicher sind. Selbst die Berücksichtigung der Viscosität und der Vergleich der Waldenschen Produkte, $\Lambda \cdot \eta$ (Λ Leitfähigkeit, η Viscosität), wie er z. B. neuerdings von Walden, Ulich und Birr[31]) für einige niedrig schmelzende Pikrate durchgeführt ist, gibt noch keine wirklich auswertbaren Größen über den Dissoziationsgrad, da man über den Mechanismus des Leitvermögens nichts Bestimmtes weiß[32]). Daß andererseits der von diesen Autoren eingeschlagene Weg[33]), von den verdünnten über die konzentrierten Lösungen zu einem Verständnis der Schmelzen zu kommen, aussichtsreich ist, bedarf keines weiteren Hinweises; nur weiß man leider über stark konzentrierte Lösungen auch noch nicht sehr viel.

Den Chemiker interessieren nun viel weniger die Gesetzmäßigkeiten irgendeiner Eigenschaft, die bei einem Einzelstoff mit Variation der Bedingungen auftreten, als vielmehr die Änderungen, die man bei gesetzmäßiger Variation des Stoffmaterials beobachtet, also etwa beim Vergleich der Löslichkeit oder der Schmelzpunkte der Chloride über das ganze periodische System. Dabei muß nun aber Wert darauf gelegt werden, auch das Verhalten der „seltenen" Elemente zu erfassen, um das gewonnene Bild möglichst lückenlos zu gestalten. Gerade damit aber erhält die zunächst oft recht „physikalisch" aussehende Arbeit einen starken „chemischen" Einschlag, weil natürlich bei kostbaren Elementen nur eine gründliche Kenntnis des chemischen Verhaltens größere Verluste bei Reinigung und Aufbereitung ersparen kann.

2. „Physikalische" Reinheit. Bei der skizzierten Sachlage versteht es sich von selbst, daß neben die früher so stark betonten Messungen an wässerigen Lösungen[33a]) solche an den reinen Substanzen, sei es im gas-

[24]) Bei diesen ist jedes Ion oder Atom regelmäßig von Nachbarn umgeben; gleichartige Ionen (bzw. Atome) haben gleichartige Umgebungen.

[25]) Vgl. den Vortrag von Grimm, Ztschr. Elektrochem. 34, 434 [1928].

[26]) So leiten z. B. Salze meistens nur im geschmolzenen Zustande gut; fest sind sie zum mindesten bei tiefen Temperaturen fast durchweg Isolatoren. Auch die Frage der „gerichteten" Kräfte scheint, so z. B. bei den Metallen, nicht ohne weiteres zu beantworten zu sein.

[27]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **117**, 103 [1921].

[28]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **146**, 265 [1925].

[29]) Ebenda **101**, 1 [1927].

[30]) Ebenda **113**, 57 [1920].

[31]) Ztschr. physikal. Chem. **131**, 31 [1927].

[32]) Bestimmtere Annahmen äußert K. Fajans, Ztschr. Elektrochem. **34**, 444 [1928]; ein Beweis läßt sich hierfür jedoch noch nicht geben.

[33]) Vgl. auch Ergebnisse d. exakten Naturwissenschaften V, 125 [1926].

[33a]) Auf die sehr zahlreichen Untersuchungen über wässerige Lösungen starker Elektrolyte kann hier nicht eingegangen werden; vgl. dazu Foerster, Ztschr. angew. Chem. **41**, 1013 [1928].

förmigen, festen oder flüssigen Zustande, getreten sind. Dabei ist nun eine Reihe von Punkten hervorzuheben. Für den festen Zustand kann die Frage, ob die Substanz nicht nur „chemisch", sondern auch „physikalisch" rein ist, eine nicht unerhebliche Rolle spielen, wie insbesondere von Cohen und seiner Schule immer wieder mit großem Nachdruck betont wird. So konnten Cohen und Moesveld[34]) nachweisen, daß das auf üblichem Wege gewonnene CdJ_2 fast immer ein Gemisch von zwei Modifikationen ist und daß Dichteunterschiede bis zu 8% auftreten. So grundsätzlich wichtig und beachtenswert diese Hinweise sind, so liegt leider die Schwierigkeit darin, daß die Entscheidung der Frage, ob ein Stoff wirklich physikalisch rein ist, vielfach kaum zu führen ist. Zudem scheint, daß beim Cadmiumjodid ganz besonders ungünstige Verhältnisse vorliegen; in vielen anderen Fällen sind die Unterschiede, soweit sich überhaupt Anzeichen für Polymorphie bemerkbar machen, sehr viel kleiner (1% und weniger). Ein Grund, alle bisher gemessenen Werte als unbrauchbar zu verwerfen, liegt so lange nicht vor, als eine bescheidene Genauigkeit ausreicht und man sich die Möglichkeit größerer Fehler infolge von Polymorphie vor Augen hält. Bei Präzisionsmessungen wird die Frage natürlich entscheidend.

Für Flüssigkeiten und Gase glaubte man bisher eine derartige Metastabilität nicht zu berücksichtigen zu brauchen. Es ist jedoch in neuester Zeit vermutet worden, daß man bei Molekülen wie H_2 mit einer symmetrischen und einer antisymmetrischen Form rechnen müsse, je nach der „Eigenfunktion" der Kerne[35]), und daß bei tiefen Temperaturen das wahre Gleichgewicht sich erst nach langer Zeit einstellt, so daß auch hier die vorhandenen Messungen möglicherweise an metastabilen Gemischen gemacht sind[36]). Eine andere, sehr eigentümliche Feststellung ist beim He gemacht worden: dieser wirklich denkbar einfache Stoff, der als Gas einatomig ist und auch im festen Zustande vermutlich keine Moleküle bildet, kommt nach Keesom und Wolfke[37]) in zwei flüssigen Modifikationen vor.

Recht schwierig ist es, zu den Versuchen von Baker, Smits und anderen Stellung zu nehmen, betreffend die Änderungen der physikalischen Eigenschaften vieler Stoffe bei intensiver Trocknung; denn nur wenige Forscher haben den Mut, sich mit derartigen Jahre dauernden Versuchen zu befassen. Gelegentlich konnte gezeigt werden, daß die Reaktion der Stoffe mit dem Trocknungsmittel eine Rolle spielt. Thermodynamisch scheinen die Annahmen von Smits zum Teil sehr bedenklich.

3. Einiges über Versuchstechnik. Weiterhin ist bei den Messungen an reinen Substanzen ohne Lösungsmittel zu beobachten, daß wegen der Eigenschaften der zu untersuchenden Substanzen oft eine ganz spezielle Versuchstechnik notwendig ist. Insbesondere ist auf die Empfindlichkeit gegen Luft und Feuchtigkeit Rücksicht zu nehmen. Die Nichtbeachtung dieses Umstandes hat, wie K. Arndt und W. Kalass[38]) kritisieren, bei den Leitfähigkeitsmessungen von Jaeger und Kapma[39]), die nach einer originellen Methode durchgeführt und numerisch sehr genau sind, teilweise zu sehr erheblichen Fehlern geführt. Mustergültige Anordnungen zur Darstellung, Reinigung und Messung von luftempfindlichen, leichtflüchtigen Substanzen hat A. Stock ausgearbeitet; Apparaturen, die auf seine Vorschläge zurückgehen, sind fast in jedem Laboratorium zu finden; mit der Präzisionsschwebewaage haben Stock und Ritter[40]) neuerdings ein sehr brauchbares Instrument zur Messung der Dichte von sehr geringen Gasmengen angegeben. Für die Reindarstellung von höherschmelzenden Stoffen sind teilweise aus den Atomgewichtslaboratorien ausgezeichnete Vorschriften gegeben worden. Wie man in diese Anordnungen die Meßgefäße gleich einbaut, so daß das Präparat von der Darstellung bis zur Messung und Analyse überhaupt nicht mit Luft in Berührung kommt, haben u. a. W. Biltz und seine Mitarbeiter[41]) in zahlreichen Abhandlungen gezeigt. Besonders schwierig lagen die Verhältnisse bei der Bestimmung der Leitfähigkeit von geschmolzenem $ScCl_3$[42]), das erst bei 940° und nur unter Druck schmelzbar ist.

Für die weitere Kenntnis der Salzschmelzen wäre eine umfassende Untersuchung der Viscosität erwünscht; diese wurde von Dantuma[43]) im Jaegerschen Laboratorium für einige Salze nach einer sehr eingehend durchgearbeiteten Schwingungsmethode neu bestimmt; Dantuma kommt bei einer Kritik älterer Bestimmungen zu dem Ergebnis, daß diese fast durchweg wegen der verwendeten Methoden unzuverlässig sind. Die Viscosität von Gasen ist neuerdings von H. Braune und Mitarbeitern[44]) nach der Methode der schwingenden Scheibe gemessen worden; durch Verwendung von Aufhängefäden aus Quarz gelang es, Metalldämpfe bis 600° zu untersuchen. Für die Bestimmung der bisher noch fast ganz fehlenden refraktometrischen Daten von Salzschmelzen ist durch die von Wagner[45]) modifizierte Methode von Meyer und Heck ein Weg gewiesen; bei dieser Anordnung wird ein Prisma aus der Schmelze gebildet, deren horizontale Oberfläche die eine, ein am Boden eines schräggestellten Quarzgefäßes befestigter Spiegel die andere Begrenzungsfläche bildet.

Die Messung von Dichten und Ausdehnungskoeffizienten luftempfindlicher, geschmolzener Salze ist von Klemm und Rockstroh[46]) durch Verwendung von kleinen Quarz- bzw. Glasdilatometern durchgeführt worden. Ähnliche Pyknometer kann man auch für Flüssigkeiten, die sehr hohen Druck entwickeln (CO_2), benutzen[47]). Für die Bestimmung des kubischen

[34]) Ztschr. physikal. Chem. **94**, 471 [1920].

[35]) Vgl. Heisenberg, Ztschr. Physik **41**, 239 [1927].

[36]) Übersicht bei Giauque u. Johnston, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 3221 [1928]. — Anmerkung bei der Korrektur: Nach Bonhoeffer u. Harteck sowie Eucken (Naturwiss. **17**, 182 [1929]), wird die bei tiefen Temperaturen sehr langsam erfolgende Einstellung des Gleichgewichts zwischen den beiden Formen des H_2 durch Druck beschleunigt; man erhält dann z. B. in den spez. Wärmen recht erhebliche Unterschiede zwischen dem „metastabilen" Gemisch, das sich zunächst bildet, und einer durch 12¾tägiges Verweilen bei der Temperatur der flüssigen Luft dem Gleichgewicht nähergebrachten Mischung.

[37]) Compt. rend. Acad. Sciences **185**, 1465 [1927].

[38]) Ztschr. Elektrochem. **30**, 12 [1924].

[39]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **113**, 47 [1920].

[40]) Ztschr. physikal. Chem. A. **139**, 147 [1928].

[41]) Vgl. z. B. Ztschr. anorgan. Chem. **120**, 71 [1921]; **126**, 39 [1923]; **133**, 277 [1924] usw. sowie W. Klemm u. J. Rockstroh, ebenda **152**, 225 [1926]. W. Klemm, W. Tilk u. S. v. Müllenheim, ebenda **176**, 1 [1928].

[42]) W. Biltz u. W. Klemm, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **131**, 22 [1923]; vgl. auch die Messung von $InCl_3$, W. Klemm, ebenda **152**, 254 [1926].

[43]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **175**, 1 [1928].

[44]) Ztschr. physikal. Chem. **137**, 176, 447 [1928].

[45]) Ebenda **131**, 409 [1928].

[46]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **152**, 235 [1926].

[47]) Quinn, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2572 [1928].

Ausdehnungskoeffizienten luftempfindlicher kristallisierter Stoffe ist ebenfalls ein dilatometrisches Verfahren, mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit, anwendbar[48]). Sehr elegant ist das röntgenographische Verfahren von Becker[49]), das namentlich für hochschmelzende Metalle ausgebildet ist.

Prinzipiell große Schwierigkeiten ergeben sich bei allen den Operationen, bei denen die bei hohen Temperaturen nie ganz zu vermeidende Reaktion zwischen Substanz und kieselsäurehaltigen Gefäßmaterialien[50]) stört, so z. B. bei statischen Dampfdruckmessungen; außerdem kann bei hohen Temperaturen noch die Durchlässigkeit des Quarzes für Gase (z. B. Kohlenoxyd) erhebliche Schwierigkeiten verursachen[51]). Die dynamischen Dampfdruckbestimmungen sind zwar weniger empfindlich gegen Versuchsfehler[52]), verlangen aber die Kenntnis der Molekülgröße des Dampfes, die meist nicht leicht zu erlangen ist. Methoden zur Dampfdruckbestimmung bei hohen Temperaturen haben v. Wartenberg[53]) (Sieden gegen verschiedene Drucke, wobei die Temperatur der Schmelze gemessen wird) und Ruff[54]) gegeben, der die Gewichtsabnahme eines Tiegelchens mit der Substanz bei verschiedenen Drucken und Temperaturen bestimmt; sobald der Dampfdruck der Substanz größer ist als der Druck des vorgelegten Gases, so daß also der Stoff „siedet", wird der Gewichtsverlust in der Zeiteinheit erheblich größer sein als für den Fall, daß die Dampftension kleiner ist und die Substanz nur „verdunstet". Es war dabei von entscheidendem Wert, daß es Ruff[55]) gelang, durch systematische Untersuchung über „Plastizität" die Zahl der bei hohen Temperaturen brauchbaren Gefäßmaterialien erheblich zu vergrößern. Eine sehr elegante Mikromethode, Gleichgewichte bei sehr hohen Temperaturen zu messen, geben Preskott jr. und Hincke[56]). Die Verfasser maßen z. B. die Reaktion $4[C] + [ThO_2] = [ThC_2] + 2(CO)$, bei der zu jeder Temperatur ein bestimmter CO-Druck gehört. Der Ofen (für $T = 2000—2500^0$) bestand dabei aus einem Graphitrohr von 0,318 cm Durchmesser und 0,05 cm Wandstärke, das z. B. für 2500^0 mit 110 Amp. belastet wurde. Im Innern des Rohres befand sich eine kleine Pille aus einem ThO_2/C-Gemisch. Das Ganze war in einem Kölbchen von nur 100 ccm Inhalt untergebracht, das mit Wasser gekühlt wurde. Die Druckeinstellung erfolgte „dynamisch", indem Drucke an Kohlenoxyd vorgelegt wurden, die größer bzw. kleiner als der Gleichgewichtsdruck waren, und manometrisch die Druckänderung verfolgt wurde; es konnte dann auf den Gleichgewichtsdruck, bei dem die Änderung Null ist, interpoliert werden. Sehr hübsch ist dabei auch die Feststellung des Schmelzpunktes von ThC_2: beim Schmelzen wurde die Ofenwand benetzt und dadurch der Widerstand geändert. Leider ist ganz allgemein zu sagen, daß das Material an zuverlässig gemessenen Schmelzpunkten und namentlich Siedepunkten selbst bei den einfachsten Substanzen, wie ein Blick in die Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth lehrt, noch recht mager ist; so fehlen zuverlässige Angaben über die Siedepunkte der Erdalkalimetallhalogenide!

Ähnlich kärglich ist es mit Dichten und thermochemischen Daten bestellt; es fehlen insbesondere Angaben über die Dichten von leichtflüchtigen Substanzen im festen Zustande (z. B. $SiCl_4$, CH_4). Zwei Methoden sind zu ihrer Bestimmung vorgeschlagen: F. Simon und Kippert[57]) kondensieren bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs Sauerstoff über einer bekannten Menge des zu untersuchenden Stoffes (z. B. Ar) und messen das Volumen von fester Substanz und flüssigem Sauerstoff; die Menge an kondensiertem Sauerstoff wird dann durch Bestimmung des Gesamtgasvolumens von Substanz + Sauerstoff bei Zimmertemperatur ermittelt[57a]). Hengl ein[58]) und Mitarbeiter arbeiten gasvolumetrisch mit Wasserstoff; ihre Methodik ist im hannoverschen Institut bei zahlreichen, zum großen Teil unveröffentlichten Messungen mit gutem Erfolge benutzt worden. Über Thermochemie hat A. W. Roth[59]) in dieser Zeitschrift kürzlich berichtet. Für den Anorganiker scheint das Eiscalorimeter[60]) besonders wichtig, da es gestattet, mit sehr geringen Substanzmengen (bis zu 0,001 Mol.!) Reaktionen zu messen, die mehrere Stunden dauern; dabei ist die Genauigkeit leidlich. Freilich genügt wegen der allzu geringen Reaktionsgeschwindigkeit auch das Eiscalorimeter in vielen Fällen noch nicht, und man wird es in Kreisen der Anorganiker mit großer Freude begrüßen, wenn das von Kangro[61]) eingehend beschriebene Hochtemperaturcalorimeter gebaut und ausprobiert sein wird.

Weniger für die Messungen selbst als besonders für präparative Zwecke hinderlich kann der Gehalt von Gasen an Sauerstoff bzw. Wasser sein; zur Darstellung von sehr weitgehend sauerstofffreiem Stickstoff pressen Kautsky und Thiele[62]) das Gas durch eine Filterkerze in alkalische Hydrosulfitlösung und erreichen so eine extrem feine Verteilung des Gases in der Waschflüssigkeit. Sehr kleine Wassergehalte kann man nach der Methode von Halban und Siedentopf[63]) bestimmen, die das Temperaturgefälle in einem einseitig gekühlten Metallstabe benutzen, um den Taupunkt und damit den Wassergehalt sehr genau zu ermitteln.

Zwei methodisch originelle Versuche werden aus dem Tammanschen Institute mitgeteilt: die Verwendung des Geruchsinns zu Dampfdruckmessungen[64]) und, im Zusammenhang mit der Frage der Resistenzgrenzen von Legierungen, Beobachtungen über das Gedeihen von Bakterien zur Relativbestimmung sehr geringer Kupfer-

[48]) W. Klemm, W. Tilk u. S. v. Müllenheim, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **176**, 1 [1928].

[49]) Ztschr. Physik **40**, 37 [1927].

[50]) Eine völlige Aufklärung der hierbei erfolgenden Vorgänge wäre wünschenswert. Die Erklärung von Hönigschmidt, Ztschr. Elektrochem. 25, 94 [1919], entsprechend der Gleichung $4SeBr_3 + 3SiO_2 = 3SiBr_4 + 2Se_2O_3$, ist sicher nur eine erste Näherung.

[51]) Vgl. W. Biltz u. H. Müller, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **163**, 297 [1927].

[52]) Vgl. z. B. W. Biltz u. W. Fischer, ebenda **176**, 87 [1928].

[53]) Ztschr. Elektrochem. **27**, 568 [1921]; **28**, 384 [1922].

[54]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **117**, 147 [1921].

[55]) Ebenda **173**, 373 [1928].

[56]) Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2744 [1927].

[57]) Ztschr. physikal. Chem. **135**, 113 [1928]; eine andere dort gegebene Methode verlangt relativ große experimentelle Mittel und scheint auch aus anderen Gründen weniger empfehlenswert.

[57a]) Über eine ähnliche Methode s. Ruff u. Fischer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **179**, 172 [1929].

[58]) Ztschr. physikal. Chem. **117**, 285 [1925].

[59]) Ztschr. angew. Chem. **41**, 397 [1928].

[60]) Zusammenfassung über Erfahrungen mit dem Eiscalorimeter bei W. Biltz u. W. Fischer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **176**, 94 [1928].

[61]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 253 [1928].

[62]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **152**, 342 [1926].

[63]) Ztschr. angew. Chem. **40**, 661 [1927].

[64]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **172**, 407 [1928].

mengen im Wasser[65]). Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß O. Hahn[66]) und Mitarbeiter die Verwendung radioaktiver Methoden für chemische Messungen[67]) dadurch erweitert haben, daß sie die Oberflächen von gefällten Hydroxyden usw. durch ihr Emaniervermögen in bezug auf Emanationen verschiedener Lebenszeit charakterisiert haben.

B. Die Messungsergebnisse.

1. Gleichgewichte und Kinetik. Man kann drei große Ziele unterscheiden, die mit Messungen erreichbar sind: a) die Eigenschaften eines Elements oder einer Verbindung zu charakterisieren; b) die Lage eines Gleichgewichtes zwischen verschiedenen Elementen bzw. Verbindungen zu ermitteln, und schließlich c) die Art (Weg und Geschwindigkeit) festzustellen, wie sich dieses Gleichgewicht einstellt. Von diesen drei Zielen können wir auf c bei diesem Bericht verzichten, da c rein der physikalischen Chemie angehört; nur die Arbeiten von Polanyi u. a.[68]) aus dem Haber-Institut über Stoßreaktionen sollen wenigstens genannt werden, weil es hier durch eine raffinierte Versuchsmethodik gelungen ist, die Kinetik von äußerst schnell verlaufenden Reaktionen zu verfolgen. Diese Untersuchungen werden sicher eine große Zukunftsbedeutung haben.

Auch bezüglich b sei nur weniges hervorgehoben; die Untersuchungen sollen, soweit es sich im wesentlichen um Dissoziationsgleichgewichte handelt, unter 2 besprochen werden. Hingewiesen sei zunächst auf eine Untersuchung von W. Biltz, Fischer und Juza[69]), in der ein altes Problem bezüglich des Temperaturverlaufs der Chlorierung von Gold bzw. der Oxydation und Halogenisierung von Edelmetallen ganz allgemein gelöst worden ist. Schon seit längerer Zeit ist folgendes bekannt: Wird bei der Behandlung von Gold mit Chlor die Temperatur merklich über die Dissoziationstemperatur des AuCl gesteigert, so sinkt die fortgeführte Metallmenge alsbald bis auf einen kleinen Betrag; steigert man dagegen die Temperatur zur hellsten Glut, so nimmt die vom Chlor mitgeführte Goldmenge wieder zu. Die genannten Autoren fanden, daß diese Erfahrung der Praxis durchaus richtig ist. Man erhält bis 254° Sublimation von Goldtrichlorid; da die Reaktion $x[AuCl_3] = (AuCl_3)_x$ [70]) endotherm ist, steigt die im Gasraum befindliche $AuCl_3$-Menge mit der Temperatur; oberhalb 254° — bei dieser Temperatur ist der Chlorpartialdruck des festen $AuCl_3$ eine Atmosphäre — hat man als Bodenkörper AuCl; die Reaktion $x[AuCl] + x(Cl_2) = (AuCl_3)_x$ ist exotherm, d. h. die Goldmenge im Gasraum sinkt mit Steigerung der Temperatur. Oberhalb 282° ist nur noch Au als Bodenkörper vorhanden; im Gasraum bildet sich immer noch $(AuCl_3)_x$; da die Reaktion $x[Au] + {}^3/_2\,x(Cl_2) = (AuCl_3)_x$ stark exotherm ist, fällt die $AuCl_3$-Menge im Gasraum mit der Temperatur noch schneller ab. Oberhalb 475° schließlich wird die $AuCl_3$-Konzentration im Gasraum praktisch Null, dafür wird die von Au_2Cl_2 in der Gasphase merklich. Die Au_2Cl_2-Konzentration steigt sehr rasch mit der Temperatur, da die Reaktion $2[Au] + (Cl_2) = (Au_2Cl_2)$ stark endotherm ist. Zwar ist die entsprechende Reaktion, die festes Au_2Cl_2 liefert, schwach exotherm (+ 14 Cal.); da aber die Verdampfungswärme des Au_2Cl_2 sehr groß ist (—36 Cal.), erhält man für $2[Au] + (Cl_2) = (Au_2Cl_2)$ — 22 Cal. Die hier beobachtete Erscheinung, daß eine Reaktion bei der Bildung eines festen Reaktionsproduktes exotherm, bei der Entstehung derselben Verbindung als Gas wegen der hohen Verdampfungswärme endotherm wird, ist geeignet, viele Erscheinungen über die Verflüchtigung von Edelmetallen durch Gase bei Temperaturen oberhalb des Zerfallgebiets der betreffenden Verbindungen zu erklären[71]).

Ferner seien zwei Arbeitsreihen genannt, die große technische Bedeutung haben: Schenck und Mitarbeiter[72]) setzten ihre Untersuchungen über Hochofengleichgewichte fort und erzielten eine weitgehende Klärung; es ist jedoch im Rahmen dieses Berichtes nicht möglich, auf diese umfangreichen Arbeiten näher einzugehen (vgl. auch II. B. 3). Das technisch ebenfalls wichtige Gleichgewicht $ZnO + CO = Zn + CO_2$ ist in mehreren Laboratorien[73]) untersucht worden; besonders glücklich scheint der Weg, den Theiss eingeschlagen hat: die Gleichgewichte wurden durch Erhitzen in einer kleinen Quarzkirsche eingestellt, durch Abschrecken eingefroren, und die Zusammensetzung des Gases mikro-gasanalytisch ermittelt.

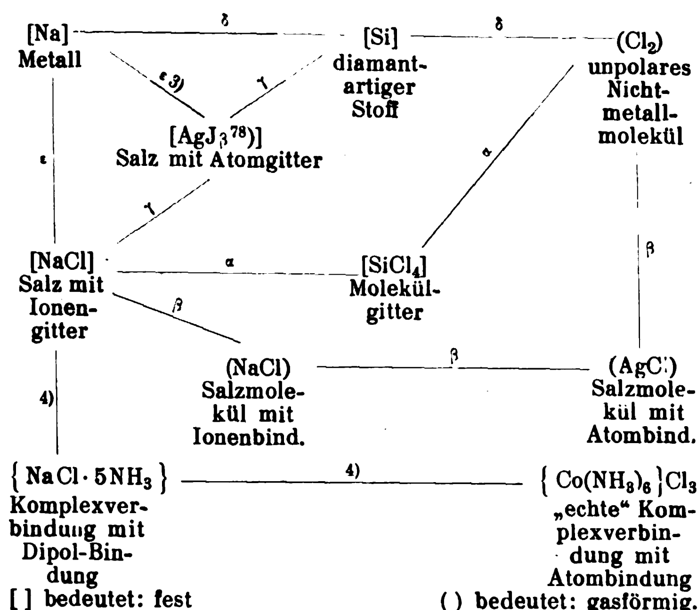
Bei homogenen Gasgleichgewichten ergab die Untersuchung der optischen Absorption von Wasserdampf bei hohen Temperaturen durch Bonhoeffer und Reichardt[74]) ein ziemlich unerwartetes Ergebnis: es zeigte sich, daß neben der bisher vorzugsweise betrachteten Reaktion $2H_2O = 2H_2 + O_2$ auch die Reaktion $2H_2O = 2OH + H_2$ zu einem beträchtlichen Umfange stattfindet; bei dem optimalen Gemisch ist bei 1 Atm. Gesamtdruck p_{OH} bei 1600° 8 mm Hg. Nach einer ganz ähnlichen optischen Methode bestimmte I. Wyneken[75]) die Dissoziation von $HgCl_2$-Dampf in $Hg + Cl_2$; das Gleichgewicht liegt hier bei so geringen Dissoziationsgraden ($\alpha = 3 . 10^{-3}$), daß es manometrisch nicht zu fassen wäre; die gefundene Hg-Konzentration ist in Übereinstimmung mit Berechnungen nach dem Nernstschen Wärmetheorem.

Von Reaktionen, die sich in kondensierten Systemen abspielen, sind Umsetzungen von festen Stoffen mehrfach zusammenfassend in dieser Zeitschrift[76]) behandelt worden. Gleichgewichte in Systemen, bei denen eine flüssige und eine feste bzw. zwei nicht mischbare flüssige Phasen reagieren — z. B. $Sn + PbCl_2 = SnCl_2 + Pb$ — sind an zahlreichen Beispielen im Institut von R. Lorenz untersucht worden, um ein von diesem Forscher auf Grund von thermodynamischen Überlegungen aufgestelltes, erweitertes Massenwirkungsgesetz zu prüfen, das auf diese Systeme anwendbar ist. Dieses Gesetz enthält fünf Konstanten, und man könnte vielleicht einwenden, daß sich Formeln mit soviel Konstanten schließlich jedem experimentellen Ergebnis anpassen lassen. Lorenz[77]) weist jedoch darauf hin, daß zwei Konstanten nach der Ableitung lediglich Volumgrößen sind und aus den Dichten der angewendeten Komponenten a priori gegeben sind; zwei weitere Kon-

[65]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 170, 288 [1928].
[66]) Liebigs Ann. 462, 174 [1928].
[67]) Vgl. den Vortrag von Paneth, Ztschr. angew. Chem. 35, 549 [1922] sowie 42, 189 [1929].
[68]) Ztschr. physikal. Chem. A 139, 75 [1928].
[69]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 176, 121 [1928].
[70]) x vermutlich 2.
[71]) Der hier durchgeführte Gedanke wurde zuerst von v. Wartenberg ausgesprochen.
[72]) Vgl. z. B. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 171, 239 [1928].
[73]) Maier u. Ralston, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 364 [1926]; Theiss, Ztschr. angew. Chem. 39, 1568 [1926]; Jellinek u. Potiechin, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173, 164 [1928].
[74]) Ztschr. physikal. Chem. A. 139, 75 [1928].
[75]) Ebenda 136, 146 [1928].
[76]) G. Tammann, Ztschr. angew. Chem. 39, 661, 689 [1926]. W. Jander, ebenda 41, 73 [1928].
[77]) Ztschr. physikal. Chem. A. 139, 1 [1928].

stanten sind Funktionen der Konstanten der van der Waalsschen Gleichung; man kann umgekehrt die gemäß den Gleichgewichtsmessungen in die Formel jeweils eingesetzten Werte mit den Konstanten der van der Waalsschen Gleichung für die betreffenden Stoffe vergleichen und findet nun, wie Lorenz zeigt, für die gegenseitige Attraktion der Komponenten $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ geringe Abweichungen zwischen den auf den beiden Wegen erhaltenen Werten; aus diesen kann man Schlüsse auf die spezifische Verwandtschaft der Stoffe des Systems ziehen. Freilich wird die Bestätigung dieses wichtigen Ergebnisses an mehr Material abzuwarten bleiben.

2. Die Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen. Das Hauptgewicht dieses Berichtes soll auf eine Besprechung der Ergebnisse gelegt werden, die bezüglich der Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen erzielt sind. Hierfür sei als eine Erweiterung der S. 470 gegebenen Zusammenstellung das nachfolgende Schema zugrunde gelegt, wobei namentlich die Übergänge zwischen den einzelnen Bindungsarten in den Vordergrund gerückt seien; die griechischen Buchstaben verweisen auf die nachstehenden Abschnitte.



a) Salze und flüchtige Halogenide. Am eingehendsten untersucht sind die Eigenschaften von Salzen, namentlich von Halogenverbindungen, und der Übergang zu flüchtigen Halogeniden[78a]). Um einen Überblick über die Messungsergebnisse zu geben, sind einige Eigenschaften in nachstehender Tabelle vereinigt, die die ersten vier Hauptgruppen des periodischen Systems umfaßt[79]).

In der folgenden Zusammenstellung bedeuten die unter jedem Verbindungssymbol stehenden Zahlen den kubischen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha \cdot 10^6$) im festen Zustand sowie den Schmelzpunkt (F); neben jedem Symbol steht das Mol.-Vol. (MV_{fl}) und die Äquivalentleitfähigkeit ($\mu/n = \varkappa/n \cdot MV_{fl}$) n = Wertigkeit) der Schmelze beim F. sowie der Siedepunkt (Kp); * bedeutet, daß der Stoff sublimiert; bzgl. der Zahlenwerte vgl. W. Biltz und W. Klemm, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 267, 295 [1926); W. Klemm, Ztschr. Elektrochem. 34, 523 [1928]; die in Klammern gesetzten Werte sind geschätzt.

LiCl 28,3 132 166 614° 1382°	BeCl₂ 52,7 113 < 0,05 416° (500°)	BCl₃ 72 (400) 0 −107° 12°	CCl₄ 92 (400) 0 24° 77°
NaCl 37,7 120 133,5 800° 1441°	MgCl₂ 56,6 74 56,6 712° 1412°[80])	*AlCl₃ 101 60 10⁻⁶ 194° 183°	SiCl₄ 102 (400) 0 −69° 57°
KCl 48,8 115 104 768° 1417°	CaCl₂ 53,9 67 51,9 774° (1500°)	*ScCl₃ 91 (55) 15 940° 940°	TiCl₄ 105 (400) 0 −25° 136°
RbCl 53,7 108 78,2 714° 1383°	SrCl₂ 58,7 (65) 55,7 873° (1500°)	YCl₃ 77,5 (50) 9,5 700° (1200°)	*ZrCl₄ nicht ≤ 90 schmelzbar sublimiert
CsCl 59,9 136 66,7 645° 1303°	BaCl₂ 66,3 60 64,6 960° 1562°[80])	LaCl₃ 77,8 48 29,0 860° (1400°)	*HfCl₄ ? ? ? sublimiert
			ThCl₄ 110 30 16 765° 922°

Ein Blick auf vorstehende Zusammenstellung lehrt, daß in ihr Stoffe von ganz verschiedenen Eigenschaften vereinigt sind: rechts oben leichtflüchtige „Molekül"-Verbindungen mit großem Ausdehnungskoeffizienten, die Nichtleiter sind, links und unten hochschmelzende, gut leitende Salze. Die Fragestellung sei: 1. Ist der Übergang sprunghaft oder allmählich? 2. Tritt ein etwaiger Sprung in allen Eigenschaften auf, und liegt eine etwaige Trennungslinie für alle Eigenschaften an der gleichen Stelle? Die Antwort auf 1. wird verschieden ausfallen, je nach den gewählten Kriterien. Am geeignetsten zum Vergleich wäre vielleicht mit Rücksicht auf die Ausschaltung der Temperatureinflüsse das Mol. Vol. bei T = O; wegen der fehlenden Messungen bei Molekülgittern sei von seiner Besprechung abgesehen, zumal auch durch die Verschiedenheit der Gittertypen die Glätte des Ergebnisses gestört werden würde. Viel deutlicher liegen die Dinge bei den Ausdehnungskoeffizienten im festen Zustand; hier stört das Fehlen experimenteller Werte für die leichtflüchtigen Stoffe viel weniger, da für diese ziemlich zuverlässig gilt: $\alpha \cdot (Kp + 273) = 0{,}1$[81]). Man erkennt, daß die hier stark gezeichnete Linie scharf trennt, es gibt nur ein Entweder-Oder; nur das $BeCl_2$ nimmt eine Mittelstellung ein. Schon beim Schmelzpunkt ist das Bild verwischt; durch den Einfluß der Temperatur werden die Übergänge weicher; so ist z. B. bezüglich des F. das $AlCl_3$ eher zu den Molekül- als zu den Ionengittern zu zählen. Betrachtet man die Schmelzen, so scheint bei den Leitfähigkeiten der Übergang durchaus sprunghaft zu sein; das ist aber nur scheinbar so, wie man namentlich bei $MgCl_2$ erkennt; dieses bildet mit $\mu/2 \sim 30$ durchaus ein Mittelglied[82]) gegenüber den stark dissoziierten Erdalkalimetallhalogeniden ($\mu/2 \sim 60$[83])) und dem $BeCl_2$,

[78]) Bzgl. AgJ vgl. Anm. 102, S. 477.

[78a]) Vgl. z. B. die Zusammenfassung bei Biltz u. Klemm, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 267, 295 [1926].

[79]) Es sind mit Absicht diese einfachen Verbindungen mit Edelgaskonfiguration des Kations gewählt worden, weil hier die Verhältnisse besonders übersichtlich sind; bei den Nebengruppen (z. B. Ag-Sn-Halogenide) mit Kationen mit 18 Außenelektronen ist wegen der starken Polarisationseinflüsse alles viel mehr verwischt; Verbindungen mit Kationen mit „unvollständiger" Außenschale ($MnCl_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$) sind noch wenig untersucht.

[80]) C. G. Maier, Bureau of Mines, Techn. Paper 360 [1925].

[81]) W. Klemm, Ztschr. Elektrochem. 34, 523 [1928].

[82]) Von vielleicht 50% dissoziiertem Anteil.

[83]) Die vielleicht nahezu zu 100% dissoziiert sind.

das praktisch überhaupt keine freien Ionen enthält. Diesen weichen Übergang findet man auch beim Mol. Vol. der Schmelzen; nach Kossel[84]) gilt, daß Molekülgitter (bzw. -schmelzen) verhältnismäßig weit-, Ionengitter (bzw. -schmelzen) verhältnismäßig engräumig sind; betrachtet man z. B. die 3. Gruppe, so erkennt man vom $AlCl_3$ (101 ccm) über das $ScCl_3$ (91 ccm) einen ganz allmählichen Übergang zum YCl_3 (77,5 ccm) und $LaCl_3$ (77,8 ccm); das würde bedeuten, daß die $ScCl_3$- und wohl auch die YCl_3-Schmelze einen merklichen Anteil an undissoziierten Ionen enthalten. Bemerkenswert ist, daß $AlCl_3$, das nach dem Ausdehnungskoeffizienten des Kristalls scharf zu den Ionengittern zu zählen ist und nach dem Schmelzpunkt auf der Grenze steht, nach den Eigenschaften der Schmelze deutlich zu den Molekülschmelzen zu zählen ist. Es tritt hier besonders schön hervor, daß Temperaturerhöhung zu einer Bevorzugung der Molekülform führt, wie man sie bei allen Verbindungen der Tabelle im Gaszustand vor sich hat. Dieser Einfluß wird besonders deutlich beim Siedepunkt; hier ist von einem sprunghaften Verhalten nicht mehr zu reden. Sehr deutlich zeigt sich dieser Temperatureinfluß auch darin, daß so viele Verbindungen, die an der Grenze stehen, sublimieren: für die Schmelztemperatur sind in erster Linie die Einflüsse des Gitters bestimmend, und im festen Zustande ist eben die hochschmelzende Ionenform auch dann noch beständig, wenn die Schmelze schon teilweise oder ganz aus Molekülen besteht. Wir können also die gestellten Fragen so beantworten: es gibt eine scharfe Grenze mit sprunghaftem Übergang, aber nur für den festen Zustand; in der Schmelze haben wir stets ein Nebeneinander von Ionen und Molekülen; je höher die Temperatur ist, um so mehr sind die letzteren bevorzugt; dementsprechend ist die Schärfe des Sprunges bei allen den Eigenschaften verlorengegangen, bei denen der Einfluß der Schmelze eine Rolle spielt: Schmelzpunkt; Leitfähigkeit, Molekularvolumen und Ausdehnungskoeffizient der Schmelze; Siedepunkt.

Es ist mit Absicht dieses Beispiel breit behandelt und mit Zahlen belegt worden, um zu zeigen, daß man nicht auf Grund von irgendwelchen beliebigen Eigenschaften schließen darf, es gäbe sprunghafte Änderungen, und auf Grund von anderen, alle Übergänge seien weich[85]).

Es ist nun vielfach[86]) ohne weiteres als selbstverständlich angenommen worden, daß in leicht flüchtigen Isolatoren wie BCl_3 die B—Cl-Bindung eine Atombindung ist[87]). Dies kann so sein, wir wissen es aber nicht. Es ist z. B. auch die Auffassung möglich, daß CCl_4 aus C^{4+} und $4Cl^-$ aufgebaut ist und daß die Eigenschaften durch die völlige Umhüllung des Kations durch die Anionen, die mangelnde Möglichkeit einer „Verzahnung"[88]) zu erklären sind; dabei würde zwar durch die hier mögliche einseitige Deformation die Festigkeit der CCl-Bindung verstärkt, ohne daß aber der Übergang eines Cl-Elektrons zum C angenommen werden müßte. Ein Sprung im Charakter der Bindung würde dann erst zwischen CCl_4 und Cl_2 anzunehmen sein.

[84]) Ztschr. Physik **1**, 401 [1920].

[85]) Diese Tatsache ist bei den Diskussionen der Bunsentagung nicht immer scharf zum Ausdruck gekommen.

[86]) So versucht R. Samuel, Ztschr. Physik **49**, 95 [1928], auf dieser Grundlage eine Deutung der Atomrefraktion bei unpolarer Bindung.

[87]) Vgl. Anm. 12, S. 469.

[88]) Vgl. z. B. W. Kossel, Ztschr. Physik **1**, 401 [1920]; W. Biltz u. W. Klemm, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **152**, 267 [1926]; W. Fajans, Ztschr. Elektrochem. **34**, 443 [1928].

Den wesentlichsten Einfluß scheinen jedenfalls die geometrischen[88a]) Verhältnisse zu haben; es wird später (vgl. II B 2 γ) gezeigt werden, daß da, wo zwar ein Wechsel der Bindungsart wahrscheinlich ist, nicht aber radikale Änderungen der geometrischen Verhältnisse stattfinden (z. B. AgBr-AgJ[89]), eine sprunghafte Änderung von Schmelzbarkeit, Leitfähigkeit im festen Zustande bzw. „Platzwechselkonstante" usw. nicht erfolgt.

In den Refraktionswerten findet Fajans[90]) beim Übergang von LiCl (Refraktion des $Cl^- = R_{Cl} = 7{,}4$) über das $BeCl_2$ und BCl_3 ($R_{Cl} = 6{,}97$) zum CCl_4 ($R_{Cl} = 6{,}61$) und schließlich zum Cl_2 ($R_{Cl} = 5{,}82$) einen kontinuierlichen Abfall des R_{Cl}; dabei ist zu bedenken, daß Cl_2 sicher eine Atombindung, LiCl Ionenbindung besitzt. Da ein Sprung fehlt, scheint es, daß sich eine Änderung im Charakter der Bindung (sei es zwischen $BeCl_2$ und BCl_3 oder zwischen CCl_4 und Cl_2) in den Refraktionswerten nicht immer ausdrückt, sondern daß diese zu den Eigenschaften gehören können, die sich, unbeschadet eines Wechsels im Bindungsmechanismus, allmählich ändern; dazu kommt, daß die Refraktionswerte durch sehr viele Faktoren bestimmt werden, so daß nicht immer sicher zu erkennen ist, welcher Einfluß überwiegt.

Wenn so die Refraktionswerte wohl vorläufig zur Unterscheidung von „Bindungsarten" nur mit gewisser Vorsicht zu benutzen sind, so können sie doch andererseits sehr wichtige Hinweise auf die Beeinflussung des ganzen Elektronengebäudes ergeben, solange der Bindungstypus derselbe bleibt; wir verweisen hier, der Platzersparnis halber, auf die Ausführungen des letzten Berichtes und den Vortrag Fajans[91]).

Wohl noch feiner als aus der Refraktion kann man derartige Schlüsse aus den Verschiebungen der Röntgenabsorptionskanten ziehen, die von Stelling[92]) für eine Reihe von Verbindungen untersucht worden sind; insbesondere interessieren hier seine Messungen an Cl-haltigen Stoffen. Die Lage der Absorptionskante gibt bekanntlich die Energie, die notwendig ist, um ein Elektron des betreffenden Niveaus aus dem Atomverband zu entfernen, d. h. die Festigkeit seiner Bindung. Wenn man nun, etwa beim Vergleich der Alkalimetallchloride, systematische Verschiebungen mit Atomgewicht und Gittertypus beobachtet, so sind diese besonders wertvoll, weil man nicht, wie bei der Refraktion, die Änderung des ganzen Elektronengebäudes, sondern die eines einzigen Quantenzustandes ermittelt. Die für die Alkali- und Erdalkalimetallsalze gefundenen Ergebnisse sind sehr überzeugend; je kleiner das Kation wird, um so mehr wird das K-Niveau verzerrt; lagert man aber an das Kation, etwa Li^+, Wasser an, dann wirkt es wie ein sehr großes Kation und verzerrt kaum noch; Näheres im Original.

Besonders schön ist an der Methode auch, daß man die verschiedenen Bindungszustände des Chlors in Komplexverbindungen unterscheiden kann. Man erhält z. B. im $CrCl_3$, $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ zwei Ab-

[88a]) Ähnliche geometrische Gründe sind wohl auch für die sprunghafte Änderung der Sauerstoff-Volumwerte (vgl. auch Anm. 104) verantwortlich zu machen, die Krauss und Schrader (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **176**, 385 [1928]) bei den Oxyden des Ru und Os finden.

[89]) Da die Koordinationszahl dabei von 6 auf 4 sinkt, können die geringfügigen Unterschiede, die beobachtet sind, auch damit erklärt werden.

[90]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 510 [1928].

[91]) Ebenda.

[92]) Ztschr. Physik **50**, 506 [1928].

sorptionskanten, von denen die eine nahezu konstante Wellenlänge hat, bei $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ dagegen nur eine, und zwar ist diese von etwa der gleichen Wellenlänge wie bei RbCl oder KCl. Daraus muß man schließen, daß das Cl in der letzten Verbindung, wie dies auch die Wernersche Anschauung ist, wirklich Ion ist, dagegen in den drei anderen Verbindungen (auch im $CrCl_3$!, ferner auch im $NiCl_2$ und $CuCl_2$) nicht! Vielleicht geben die zur Zeit nach mündlicher Mitteilung von Herrn Stelling in Angriff genommenen Untersuchungen auch eine ähnlich klare Entscheidung bezüglich der Bindungsart im CCl_4 (vgl. oben). Wenn es gelänge, auch für die L- und M-Serien ein recht umfassendes Material zu sammeln, so würde dies außerordentlich wertvoll sein.

Mit der Beibringung derartiger Unterlagen würden dann auch die Zusammenhänge zwischen Auflockerungszustand und Farbe viel klarer zu erkennen sein als jetzt; die Betrachtungen über Farbe leiden ja sehr darunter, daß man schlecht übersehen kann, welchen speziellen Vorgängen im Atom der die Farbe bedingende Absorptionsakt entspricht. Denn Farbe heißt ja doch nur, daß irgend zwei Terme, die kombinieren können, eine solche Energiedifferenz besitzen, daß das resultierende $h \cdot \nu$ einer Wellenlänge im sichtbaren Gebiet entspricht. Infolgedessen vermittelt vorläufig die Farbe noch nicht sehr viel für eine tiefere Erkenntnis[93]). Nur für einzelne sehr einfache Fälle, z. B. die Lichtabsorption einiger Halogenidlösungen, ist jetzt schon eine der Rechnung zugängliche Deutung möglich; es läßt sich nämlich z. B. für Chlorid-, Bromid- und Jodid-Lösungen zeigen, daß diese Absorption dem Übergang eines gelösten Cl^- (bzw. Br^- oder J^-) in ein Halogenatom entspricht[94]). Andererseits soll natürlich der große Wert der Untersuchung der Lichtabsorption nicht verkannt werden, wenn es sich darum handelt, über den Molekularzustand in Lösungen Auskunft zu erhalten, wie es in den Arbeiten von Hantzsch, Ley, Halban[95]) und Scheibe[96]) u. a. angestrebt wird. Insbesondere über den Zustand konzentrierter Säurelösungen sind so wertvolle Aufschlüsse erhalten worden. So sei hier darauf hingewiesen, daß man nach Hantzsch[97]) in wasserfreier Salpetersäure Nitroniumnitrat anzunehmen hat, ein Gedanke, der experimentell gestützt ist und viel für sich hat.

Einfacher als im ultravioletten und sichtbaren Spektralgebiet werden die Verhältnisse im ultraroten (vgl. z. B. die Untersuchungen von Cl. Schaefer), wo man im wesentlichen nur noch die Schwingungen der Kerne gegeneinander zu berücksichtigen hat; das experimentell bisher z. T. schwer zugängliche Gebiet wird möglicherweise durch den Raman-Effekt (d. h. dem Compton-Effekt im sichtbaren Gebiet) leichter zu erfassen sein. Näher kann hierauf nicht eingegangen werden.

β) Ionen- und Atombindung bei binären Gasmolekülen. Es ist nicht weiter verwunderlich, daß man über den Aufbau von Salzmolekülen im Gaszustande noch nicht viel weiß; denn wegen der für ihre Untersuchung notwendigen hohen Temperaturen sind die experimentellen Schwierigkeiten sehr groß. Es ist daher sehr erfreulich, daß neuere Arbeiten von Franck und Mitarbeitern hier wenigstens ein experimentelles Kriterium über die Frage des Bindungszustandes geschaffen haben. Wie bereits ausführlich in dieser Zeitschrift[98]) dargestellt worden ist, konnte aus den Bandenspektren geschlossen werden, daß beim Zerfall des Moleküls, der durch allmähliche Erhöhung der Schwingungsenergie der Kerne hervorgerufen wird, Cl_2 und ähnliche Stoffe mit Atombindung ein normales und ein angeregtes Atom bilden; NaCl (mit Ionenbindung) dagegen kann auf zwei verschiedene Arten zerfallen: einmal genau wie Moleküle mit Atombindung und außerdem in zwei normale Atome. Das Merkwürdige ist nun, daß auch Verbindungen wie AgCl sich wie Cl_2, nicht wie NaCl verhalten; Franck schließt dementsprechend, daß der Bindungsmechanismus bei AgCl und Cl_2 der gleiche ist, bei beiden also Atombindung vorliegt. Gegen dieses Ergebnis sträubt sich der Chemiker zunächst, da ihm die Auffassung Ag^+Cl^- für AgCl-Gas geläufig ist. Auch von physikalischer Seite[99]) sind Bedenken geltend gemacht worden, ob man aus so brutalen Eingriffen, wie es die Dissoziation ist, wirklich auf Feinheiten des Molekülbaues schließen dürfe; man könne doch ohne Zerstörung des Moleküls die Polarität durch Messung des Dipolmoments bestimmen. Nun gilt aber wohl auch hier, daß die Unterscheidung Atombindung und Ionenbindung einerseits und polar und nichtpolar andererseits[100]) zwei verschiedene Dinge betrifft; es kann wohl ein Molekül „polar" sein und trotzdem „Atombindung" besitzen. Der Bindungsmechanismus dürfte das sein, für das es, genau wie es früher in bezug auf die Gitteranordnung ausgeführt ist, nur ein Entweder-Oder gibt; innerhalb dieses Rahmens kann nun die Polarisation ein Ionenmolekül so verzerren, daß das Dipolmoment kleiner wird, als starren Kugeln entspräche; im AgCl-Molekül dagegen wird nach Bildung des die Bindung verursachenden gemeinsamen Elektronenpaares das zurückbleibende Ag^+ viel weniger auf diese Bindungselektronen einwirken als das Cl^+, so daß dadurch eine starke Polarität zu erwarten ist[101]).

γ) Ionengitter und diamantartige Stoffe. Ähnliches wie für Gasmoleküle gilt auch für den Übergang zwischen Ionen- und Atombindung bei kristallisierten Stoffen, d. h. von Ionen- zu diamant-

[93]) Trotzdem die Farbe eine theoretisch recht undurchsichtige Angelegenheit ist, gibt es doch einige empirische Regeln über den Zusammenhang zwischen Farbe und anderen Eigenschaften (vgl. z. B. die Zusammenfassung von W. Biltz, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **127**, 169 [1923]), die sich im allgemeinen bewähren. Einer strengen Prüfung halten sie allerdings meist nicht stand. So sind, um ein Beispiel herauszugreifen, paramagnetische Verbindungen im allgemeinen auch gefärbt; aber das schwarze PrO_2 ist viel weniger stark magnetisch als das hellgrüne Pr_2O_3! Zwar ist das dunkelrotbraune $SmBr_2$ stärker magnetisch als das hellgelbe $SmBr_3$; andererseits läßt sich aber mit großer Sicherheit voraussagen, daß das weiße $EuCl_2$ viel stärker magnetisch ist als das rosa gefärbte $EuCl_3$. Ähnliches ließe sich von anderen derartigen empirischen Regeln sagen. Eine wirkliche Aufklärung über die Zusammenhänge zwischen Farbe und anderen Eigenschaften wird erst auf Grund eines nach verschiedenen Richtungen hin erweiterten Versuchsmaterials möglich sein.

[94]) Franck u. Scheibe, Ztschr. physikal. Chem. **139**, 22 [1928].

[95]) u. [96]) Zusammenfassender Vortrag, Ztschr. Elektrochem. **34**, 489, 497 [1928].

[97]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1933 [1927].

[98]) Vgl. den Bericht von Rabinowitsch, Ztschr. angew. Chem. **41**, 555, 1021 [1928].

[99]) Z. B. Debye, Ztschr. Elektrochem. **34**, 519 [1928].

[100]) Vgl. dazu die Anmerkung 18, S. 469.

[101]) Vgl. dazu auch die Schilderung der Verhältnisse im Kristall für Ionengitter und diamantartige Stoffe S. 468/69; die Bedingungen für das „Umklappen" der Ionen- in die Atombindung bei Gasmolekülen sind natürlich ähnliche, wie sie S. 468/69 für Ionengitter und diamantartige Stoffe geschildert sind.

artigen Gittern. Grimm und Sommerfeld[102]) haben als Kriterium für die letzteren das Auftreten des Diamant- bzw. Würtzit-Gitters bezeichnet. Eine wesentlich vertiefte Einsicht liefern die Untersuchungen von Goldschmidt[103]) über Gitterabstände in Kristallen[104]). Goldschmidt geht bei seinen ausgedehnten wichtigen Untersuchungen von dem für die heutige Forschung so kennzeichnenden Grundsatz aus, sich auf möglichst einfache Typen zu beschränken und bei diesen durch systematische Variation die Gesetzmäßigkeiten zu erfassen, die durch die Größe der Ionen, ihre Ladung und ihre Polarisationseigenschaften bedingt sind. Dabei erweckt Goldschmidt den Braggschen Versuch, aus den Gitterabständen die Größe der Ionenradien zu berechnen, neu, vermeidet aber den Fehler Braggs, beliebige Verbindungen miteinander zu vergleichen, sondern beschränkt sich streng auf „kommensurable" Strukturen. Die dabei erhaltenen Werte sind, um ein Zahlenbeispiel zu geben, für eine Horizontale nachstehend verzeichnet.

	O^{-2}	F^{-1}	Ne	Na^{+1}	Mg^{+2}	Al^{+3}	Si^{+4}	P^{+5}	S^{+6}
Go.	1,32	1,33	~1,52	0,98	0,78*	0,57	0,39	0,3 bis 0,4	0,34
P.	1,40	1,36	—	0,95	0,65	0,50	0,41	0,34	0,29
Gr.	0,87	0,74	0,61	0,52	0,44	0,40	0,36	--	—

Die erste Spalte enthält die von Goldschmidt empirisch gefundenen, die zweite von Pauling[105]) auf wellenmechanischer Grundlage und die dritte von Grimm und Wolff[106]) auf Grund des Bornschen Gittermodells unter vereinfachenden Aufnahmen berechnete Werte. Es kommt dabei weniger auf die absoluten Werte an — die Grimmschen sind „Raumerfüllungs-" und nicht „Raumbeanspruchungszahlen" und dementsprechend erheblich kleiner — als vielmehr auf den Gang; die Grimmschen entsprechen am besten den theoretischen Erwartungen, daß nämlich, in Anbetracht der gleichen Elektronenzahl und Konfiguration, der Radius mit steigender Kernladung fällt. Dieser Gang findet sich bei Goldschmidt ebenfalls vom Na^{+1} bis zum S^{+6}, dagegen liegt bei Ne ein Maximum, F^{-1} und O^{-2} sind nahezu gleich. Es liegt dies offenbar daran, daß die Edelgaswerte nur aus den Kristallen der Edelgase — mit sehr geringer Gitterenergie — gewonnen werden können, d. h. daß hier der Quotient aus „Raumbeanspruchung" und wirklicher „Raumerfüllung" ein sehr großer ist; je höher die Gitterenergie wird, um so mehr wird der Quotient fallen, so daß also die Werte für O^{-2}, Mg^{+2}, Al^{+3} usw. relativ klein, für F^-, Na^+ und besonders Ne verhältnismäßig groß erscheinen. Ähnliche Gründe sind wohl auch dafür maßgebend, daß die Partikelabstände sich nicht genau additiv aus den Ionengrößen ergeben, sondern daß geringe systematische Abweichungen, gewissermaßen zweiter Ordnung, auftreten[107]). Ändert sich der Gittertypus derart, daß die Zahl der entgegengesetzt geladenen Ionen, die ein Ion umgeben, kleiner wird[108]), so verringern sich auch die Ionenradien gesetzmäßig. Dies wird von Fajans[109]) und von van Arkel[110]) sowohl auf die geringere gegenseitige Beeinflussung der umhüllenden Ionen als auch besonders auf die stärker werdende Polarisation zurückgeführt. Parallel damit geht, daß mit fallender Koordinationszahl auch die Ausdehnungskoeffizienten erheblich kleiner werden[111]). Weiterhin läßt sich nach Gold-

[102]) Ztschr. Physik 36, 36 [1926]. Danach gehört z. B. AgJβ zu den diamantartigen Stoffen. Gegen diese Annahme ist z. T. lebhafter Widerspruch erhoben worden. Referent will durchaus die Frage nach der Bindungsart des AgJβ nicht als geklärt ansehen, bemüht sich aber, zu zeigen, 1. daß die Tatsachen sich auf Grund der Auffassung, daß AgJ Diamanttypus besitzt, darstellen lassen, und 2., daß mit einem Wechsel der Bindungsart bei den meisten Eigenschaften gar keine sprunghaften Änderungen verbunden zu sein brauchen.

[103]) Zusammenfassungen Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1263 [1927]; Ztschr. Elektrochem. 34, 453 [1928]. Goldschmidt weist darauf hin, daß geometrischer Gittertypus und Bindungsart zwar zweifellos durch gesetzmäßige Beziehungen verknüpft sind, daß jedoch eine eindeutige Zuordnung z. Zt. noch nicht möglich ist.

[104]) Neben dieser Volumchemie Goldschmidts ist noch eine andere Raumchemie des festen Zustandes, die eine Erweiterung und Erneuerung der Koppschen Regel darstellt, namentlich von W. Biltz und Mitarbeitern (Zusammenfassung Nachr. d. Gött. Ak. d. Wiss., math.-phys. Kl. 1926; Liebigs Ann. 453, 259 [1927]), ferner auch von Moles u. a. ausgearbeitet worden. Biltz geht nicht von dem Kristallfeinbau aus, sondern berechnet das Molvol. additiv aus den Atomräumen der Komponenten, wobei alles auf $T = 0$ bezogen wird; dabei muß allerdings vielfach in Verbindungen das halbe Atomvolumen eingesetzt werden, z. B. bei H, O und den Metallen der Hauptgruppen. Es ist außerordentlich merkwürdig, daß man im allgemeinen, unabhängig von der Bindungsart, mit demselben Atomvolumen rechnen kann; z. B. gilt Cl ~ 16,5 sowohl für Cl_2 wie für NaCl und CCl_4. Der Vorteil dieser Methode ist der, daß man zunächst keine Annahmen über den Gitterbau zu machen braucht und doch ziemlich richtige Werte erhält; die meist nicht sehr großen Abweichungen lassen sich dann nach Biltz zu Schlüssen über die Konstitution benutzen. Ein Nachteil ist der, daß man zwar phänomenologisch ein anschauliches Bild erhält, daß es dagegen schwer ist, die Ergebnisse zu deuten, wenn man von den Gittermodellen ausgeht, weil in den Volumwerten nicht nur die Radien der Ionen bzw. Atome, sondern auch der ganze unausgefüllte Zwischenraum enthalten ist, der bei CH_4, Cl_2 usw. sicher einen sehr erheblichen Bruchteil des Gesamtvolumens ausmacht. Der Experimentator wird es aber begrüßen, daß man jetzt für die meisten Verbindungen, soweit sie nicht besondere Ausnahmefälle darstellen, mit einer Lizenz von wenigen Prozent — meist noch genauer — das Volumen voraussagen kann; die weitere experimentelle Forschung wird auch die Wege weisen, diese Vorhersage noch genauer zu gestalten.

Auf eine Diskussion des Molekularvolumens — allerdings im geschmolzenen Zustand — kommt letzten Endes auch der Parachor von Sugden (Journ. chem. Soc. London 125, 1177 [1924]) heraus, bei dem der Einfluß der Temperatur auf die Dichte durch ein Korrekturglied, das die Oberflächenspannung enthält, berücksichtigt wird. Die von S. vielfach sehr weit getriebene Unterscheidung zwischen Kovalenz und semipolarer Bindung (vgl. Anm. 6, S. 468) hält Referent für zu schematisch, um wirklich fruchtbar zu sein. Neuerdings benutzt S. (z. B. Journ. chem. Soc. London 27, 1780 [1927]) auch direkt das Molvol. bei $T = 0$.

[105]) Journ. Amer. chem. Soc. 49, 765 [1927].

[106]) Ztschr. physikal. Chem. 119, 254 [1926].

[107]) Daneben führt nach Pauling, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1036 [1928], auch das Verhältnis der Ionenradien zu gewissen Störungen; vgl. S. 468.

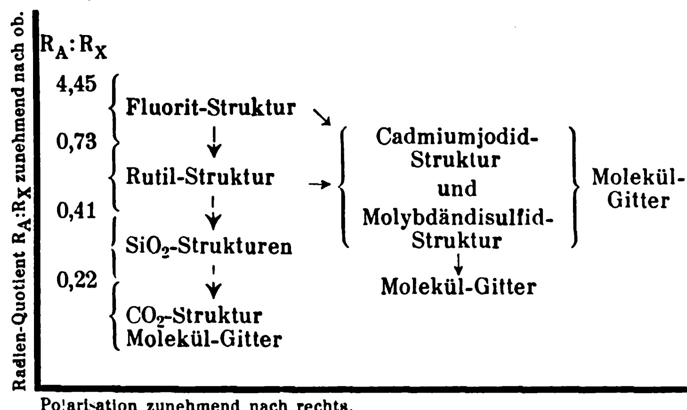
[108]) Z. B. fällt diese Zahl, von Goldschmidt als Koordinationszahl bezeichnet, von CsCl zum AgCl und CuCl von 8 auf 6 und 4, am kleinsten (nämlich 1) ist sie beim Zusammenstoß zweier Atome im Gaszustande; dementsprechend sind die auf Grund von Viscositätsmessungen ermittelten „kinetischen" Radien der gasförmigen Atome erheblich kleiner (20 %) als die den Gitterabständen entsprechenden; vgl. Braune, Basch u. Wentzel, Ztschr. physikal. Chem. 137, 447 [1928].

[109]) Ztschr. Krystallogr. Mineral. 66, 339 [1928].

[110]) Ztschr. Physik 50, 648 [1928].

[111]) W. Klemm, Ztschr. Elektrochem. 34, 523 [1928].

schmidt — im Anschluß an Betrachtungen von Magnus[112]) — zeigen, daß man auf Grund von zwei Annahmen: 1. daß Anion und Kation sich stets berühren, und 2. daß eine möglichst hohe Koordinationszahl angestrebt wird, die Grenzwerte berechnen kann, innerhalb deren gewisse Strukturen beständig sind. Die Erfahrung bestätigt die Richtigkeit dieser Grenzquotienten, solange man die Ionen als starre Kugeln auffassen kann; müssen die Polarisationseigenschaften in erheblichem Umfange berücksichtigt werden, so ändern sich die Zahlen etwas; auch treten einige neue Typen auf. Das nachstehende Schema für Verbindungen vom Typus AX_2 (z. B. MgF_2, CO_2 usw), das wohl ohne weiteres verständlich ist, charakterisiert die Verhältnisse.



Es sei erläuternd zu dieser Zusammenstellung bemerkt, daß es sich bei CdJ_2 und MoS_2 um sogenannte „Schichtengitter" handelt, die gewissermaßen in einer Kristallrichtung Molekülgitter, in zwei anderen Ionengitter sind; Näheres bei F. Hund[113]), wo sich ähnliche Betrachtungen auf energetischer Grundlage finden.

Für die diamantartigen Stoffe interessiert nun besonders die Feststellung von Goldschmidt, daß die Partikelabstände in „isosteren" Verbindungen gleich sind, wenn man Diamant-Zinkblende-Gitter betrachtet, nicht aber bei typischen Ionenverbindungen. Der Sinn des hier für Kristalle gebrauchten Ausdruckes „isoster" geht aus der nachfolgenden Tabelle hervor, in der die jeweils isosteren Verbindungen durch Klammern verbunden sind[114]).

Natriumchlorid-Struktur				Zinkblende-Diamant-Struktur			
„Valenzeinheit"		Partikelabstand r	Härte	„Valenzeinheit"		Partikelabstand r	Härte
	Ionengitter				Atomgitter		
1	NaF	2,310	3,2	1	AgJ	2,811	1,5
2	MgO	2,104	6,5	2	CdTe	2,799	2,8
	ungeklärt, ob Atom- oder Ionengitter			3	InSb	2,793	3,8
				4	SnSn	2,79	—
3	ScN	2,23	7-8				
4	TiC	2,23	8—9				

Aus der Tabelle erkennt man deutlich 1. den Abfall von r mit steigender „Valenzeinheit" (vgl. unten) bei Ionengittern (NaF—MgO); 2. die Konstanz bei AgJ—Sn und 3. die Abseitsstellung von ScN und TiC, die zwar kein tetraedrisches Gitter besitzen, aber wohl trotzdem zu den Atomgittern zu rechnen sind.

Gegen die Zuordnung des AgJ zu den diamantartigen Stoffen ist von seiten der Chemiker lebhafter Widerspruch erhoben worden[114a]), die Einwände geben aber keinen wirklich entscheidenden Grund zur Ablehnung dieses Vorschlages von Grimm und Sommerfeld. Denn nach Goldschmidt gilt auch hier das S. 476 über Gasmoleküle Gesagte: stellt man sich vor, daß in das Elektronengitter des Diamants einmal das +7wertige Jod und ferner das +1-wertige Ag eingelagert ist, so ist klar, daß das letztere verhältnismäßig schwach gebunden ist und als schwächste Bindungsstelle die Festigkeit des ganzen Gitters bestimmt; dementsprechend sind die Eigenschaften des AgJ — trotz des anderen Bindungstypus — in bezug auf Härte (Näheres weiter unten) usw. viel ähnlicher einem Ionengitter (wie AgCl, AgBr) als etwa dem Diamanten, bei dem alle Bausteine, die in das Elektronengitter eingelagert sind, vier positive Ladungen tragen. Andererseits sind ja auch die Eigenschaften von AgCl und AgBr, die gewissermaßen die letzten gegenüber dem Diamanttypus eben noch beständigen Ionengitter darstellen, wegen der hohen Polarisationswirkungen in ihren Eigenschaften von denen idealerer Ionengitter (wie NaCl) schon stark verschieden. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß ein Übergang von den Ionengittern zu diamantartigen Stoffen — und ebenso von Metallen zu diamantartigen Stoffen und von Ionengittern zu Metallen — nur in sehr wenigen Eigenschaften zu sprunghaften Änderungen zu führen scheint, in den meisten physikalischen Konstanten dagegen nahezu kontinuierlich verläuft (vgl. auch S. 474 und II. B 2 δ). Es ist also für den Chemiker nicht so sehr wichtig festzustellen, wo der Übergang in der Bindungsart nun wirklich stattfindet; dagegen ist stets zu berücksichtigen, daß infolge der Polarisation die meisten der realen Stoffe Eigenschaften aufweisen, die einer Mittelstellung zwischen beiden Grenzfällen entsprechen.

Es ist hier vielleicht der Ort, einige allgemeine Bemerkungen über die Härte einzufügen. Friederich[115]), dem wir eine Reihe wertvoller Untersuchungen über Carbide, Nitride usw. verdanken, hat das bisherige Material in einer Monographie zusammengestellt. Ihm verdankt man die wichtige Erkenntnis, daß es für die Härte wesentlich auf die beteiligten „Valenzeinheiten" ankommt, ohne daß der Bindungstypus besonders stark hervortritt (vgl. auch die vorstehende Tabelle); was unter Valenzeinheit zu verstehen ist, ist für Ionengitter ohne weiteres klar; bei Atomgittern könnte man es in dem oben für AgJ angegebenen Sinne als die kleinste Ladung bezeichnen, die bei den in das Elektronengitter eingebauten positiv geladenen Atomresten vorkommt.

δ) Metalle und diamantartige Stoffe. Man kann sich kaum größere Verschiedenheiten denken, als sie bei den Elementen Lithium, Beryllium, Bor, Kohlenstoff und Stickstoff oder in der Reihe Natrium bis Phosphor vorkommen, obwohl diese Elemente im periodischen System so nahe beieinander stehen. Über den Sprung bei Kohlenstoff bis Stickstoff (vgl. S. 469/70); der Übergang von den typischen Metallen (z. B. Na) zu den nichtmetallischen Elementen der vierten Gruppe (z. B. Si) ist noch recht wenig erforscht; man könnte in dem Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit, das an einzelnen Stellen sprunghafte Änderungen zeigt, ein Kriterium für einen Wechsel in der Bindungsart sehen;

[112]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 124, 289 [1922].
[113]) Ztschr. Physik 34, 833 [1925].
[114]) Der Begriff „isoster" ist zuerst von Langmuir für Gasmoleküle mit gleicher Gesamtelektronenzahl (z. B. CO und N_2) gebraucht worden; diese Verbindungen zeigen nahezu identische physikalische Eigenschaften.
[114a]) Vgl. auch Anm. 102.
[115]) Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem. 18, Heft 12 [1926].

dabei ist aber zu bedenken, daß zwischen SiC und TiC und zwischen AlN und ScN[116]) ebensolche sprunghaften Übergänge vom schlechten Leiter zum metallischen Leiter erfolgen, ohne daß in anderen Eigenschaften sehr große Änderungen zu erkennen sind. Friederich und Sittig[117]) weisen darauf hin, daß die Schmelzpunkte sowohl der binären Verbindungen (z. B. LiCl, BeO, BN, CC) wie auch der Elemente von der ersten zur vierten Gruppe ziemlich regelmäßig ansteigen, ohne merkliche Diskontinuität. Offenbar ist auch hier die Zahl der Elektronen, die an der Bindung beteiligt sind, wichtiger als die Art der Bindung selbst.

ε) Metalle → Salze. Hier wären die von der Forschung etwas stiefmütterlich behandelten intermetallischen Verbindungen zu besprechen. Für diese war schon im letzten Bericht darauf hingewiesen, daß sich durchaus Anzeichen für Polarität finden, sowohl nach dem Verhalten in flüssigem NH_3[118]) wie nach den Wanderungserscheinungen, die man bei der Elektrolyse ohne Lösungsmittel findet[119]). Auch in bezug auf Härte, Sprödigkeit usw. stehen die intermetallischen Verbindungen zum Teil den Salzen sehr viel näher als den weichen, duktilen Metallen. Thermochemisch[120]) zeigte sich, daß die Bildungswärmen teilweise ziemlich groß und mit denen von Salzen durchaus vergleichbar sind; im Gegensatz dazu scheinen sich metallische Lösungen, wie sie z. B. im Messing vorliegen, ohne merkliche Wärmeentwicklung zu bilden[121]). Bezüglich der intermetallischen Verbindungen zeigte sich nach Biltz ein Einfluß elektrochemischer Art: die Bildungswärmen sind um so größer, je unedler die Komponenten sind; es ist dabei nicht nötig, daß die Differenz der chemischen Charakters besonders groß ist, wesentlich ist nur die Häufung unedler Komponenten. Dieses Ergebnis wurde neuerdings von Biltz und Meyer[122]) an einer Reihe von Amalgamen bestätigt.

Sehr bedeutungsvoll für das Problem der intermetallischen Verbindungen sind die Untersuchungen von Westgren und Phragmen[123]). Diese Forscher untersuchten insbesondere solche Systeme, in denen die einzelnen „Verbindungen“ eine sehr große gegenseitige Löslichkeit zeigen, und führen an, daß es bei solch großen Konzentrationsbezirken gleicher Struktur unzweckmäßig sei, überhaupt eine bestimmte Verbindung anzunehmen; sie nennen das ganze Gebiet „Phase“. Bei solchen Phasen findet man nun teils große, teils geringe Konzentrationsbreiten; oft liegt innerhalb einer solchen Phase gar keine Verbindung einfacher Zusammensetzung. Weiter ist festgestellt, daß die gleichen Phasen, wie man sie in den Systemen Cu/Zn, Ag/Zn, Au/Zn findet, auch in den Systemen Cu/Al, Cu/Sn, Ag/Al und Ag/Sn auftreten, aber mit einer offenbar gesetzmäßigen Verschiebung der atomprozentischen Zusammensetzung. Ein solches Verhalten ist schwer zu verstehen, wenn man die Auffassung über die Bindung bei Ionengittern auf diese Verhältnisse überträgt; Westgren und Phragmen nehmen an, daß nicht das Verhältnis der Atome für die Zusammensetzung der Phasen maßgebend ist, sondern das Verhältnis zwischen Atomen und Valenzelektronen; so gilt z. B. für die einander sehr ähnlichen Phasen CuZn, Cu_3Al und Cu_5Sn, wie schon Hume Rothery[124]) erkannt hatte, daß dieses Verhältnis durchweg 2 : 3 ist. Oft sind die Verhältniszahlen aber viel komplizierter.

Ein sehr wesentlicher Faktor bei der Beurteilung des chemischen Zustandes von Legierungen ist die Härte. Nun stört dabei aber oft, daß man bei den üblichen Bestimmungsmethoden auch Gleiteffekte und ähnliches mitmißt. Mehl und Mair[125]) untersuchten daher für eine Reihe von Legierungen, meist feste Lösungen, die Kompressibilitäten, um so eine der chemischen Affinität entsprechende „chemische“ Härte zu messen, gegenüber der „physikalischen“, in der auch noch die Gleitwiderstände einbegriffen sind. Die Kompressibilität war durchweg bei Legierungen kleiner, als der Mischungsregel entspricht, jedoch waren die Unterschiede bei weitem nicht so groß wie in der Härte; getemperter und abgeschreckter Stahl zeigten dieselbe Kompressibilität.

Zu der vielfach diskutierten Frage der namentlich von Tammann untersuchten „Einwirkungsgrenzen“, d. h. des Umstandes, daß bei gewissen Konzentrationen von Mischkristallen sprunghafte Änderungen des elektrochemischen Verhaltens beobachtet werden, brachten Borelius, Johansson und Linde[126]) den Nachweis, daß vielfach bei niederer Temperatur die von Tamman geforderte geordnete Anordnung vorhanden ist, bei höherer dagegen nicht.

(Fortsetzung folgt.) [A. 30.]

[116]) Friederich u. Sittig, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **143**, 293; **144**, 169 [1925].
[117]) Ebenda **145**, 251 [1925].
[118]) Kraus, Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1216 [1922].
[119]) Kremann, Ztschr. physikal. Chem. **110**, 559 [1924].
[120]) W. Biltz, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **134**, 37 [1924].
[121]) Mehl u. Mair, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 55 [1928].
[122]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **176**, 23 [1928].
[123]) Letzte Veröffentlichung Ztschr. anorgan. allg. Chem. **175**, 90 [1928].
[124]) Journ. Inst. Metals **35**, 313 [1926].
[125]) Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 55, 73 [1928].
[126]) Ann. Physik Chem. (4) **78**, 439 [1925]; **82**, 449 [1927]; **86**, 291 [1928]. Vgl. dazu aber auch Le Blanc, Richter u. Schiebold, Ann. Physik Chem. (4) **86**, 929 [1928], die im System Au/Cu die Tammannschen Voraussagen nicht bestätigt fanden.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten

in Göttingen am 8. und 9. Februar 1929.

Vorsitzende: Komppa, Helsingfors, Walden, Rostock, Pfeiffer, Bonn, Borsche, Frankfurt, Roth, Braunschweig, Wibaut, Amsterdam.

W. A. Roth, Braunschweig: a) *„Zur Thermochemie metallurgisch wichtiger Reaktionen.“*

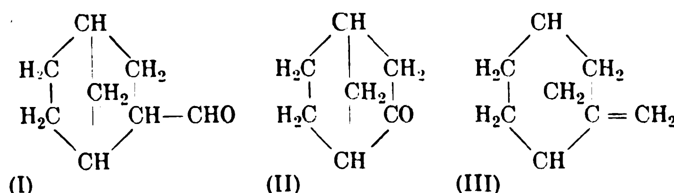
Die Bildungswärmen der Eisen-, Mangan- und Nickelverbindungen sind nur ungenau bekannt. Im Braunschweiger Institut für physikalische Chemie werden die Zahlen mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft neu bestimmt (Dr. O. Doepke, Dipl.-Ing. D. Müller, Dr. Grau, Dr. Chall, Dr. Umbach). Die Methoden sind: Verbrennung in der Bombe unter genauer Analyse der Ausgangs- und der Reaktionsprodukte, bei endothermen Reaktionen unter Zusatz einer genau definierten Hilfssubstanz (nicht Zuckerkohle!), ferner Lösen in Salzsäure oder Fluorwasserstoffsäure in einem bei 50 oder 100° arbeitenden Calorimeter. Es ergibt sich, daß sehr viele Werte in der Literatur falsch oder unsicher, meistens zu klein sind (Bildungswärme von Al_2O_3, SiO_2, Mn_3O_4, Mn_3C). Andere wie die von Fe_3C und Ni_3C sind sogar der Größenordnung nach falsch. Aus den bisher vorliegenden Werten ergeben sich einfache Zusammenhänge zwischen der Bildungswärme und der Ordnungszahl benachbarter Elemente. Die Arbeit wird fortgesetzt, die erste Veröffentlichung erfolgt voraussichtlich im Frühjahr, wenn einige Hilfsbestimmungen erledigt sind. — Diskussion: Biltz.

b) *„Die Zersetzungswärme der flüssigen Stickstoffwasserstoffsäure“* ist nicht genau bekannt. Berthelot leitete sie aus der Neutralisationswärme von N_3H, aq mit NH_3, aq, der Lösungs- und Verbrennungswärme von festem N_4H_4 für eine verdünnte

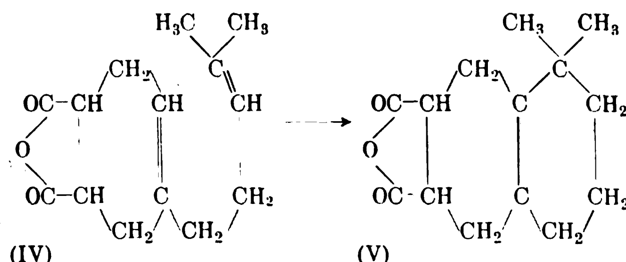
wässerige Lösung ab; die Zahlen schwanken je nach der Berechnungsart um etwa — 55 kcal pro Mol. herum. Die Lösungswärme der flüssigen reinen Säure ist unbekannt, aber voraussichtlich klein. Vortr. versuchte mit Dr.-Ing. F. Müller das schwierige Problem auf anderem Wege zu lösen: organische flüssige Derivate werden verbrannt ($C_6H_5 . N_3$ und $N_3 . CH_2 . COO . C_2H_5$; Präparate von Lindemann, Braunschweig), von der Verbrennungswärme werden die ziemlich genau bekannten „Wärmewerte" der Gruppen C_6H_4 bzw. $CH . COO . C_2H_5$ sowie die Verbrennungswärme von ½ (H) abgezogen. So resultieren für die Zersetzungswärme der reinen, flüssigen Säure größere Werte zwischen 60 und 70 kcal pro Mol. — Diskussion: Klemm.

O. Diels, Kiel (in Gemeinschaft mit K. Alder): *„Überführung von „Dienen" in Terpene, Campher und heterocyclische Systeme."*

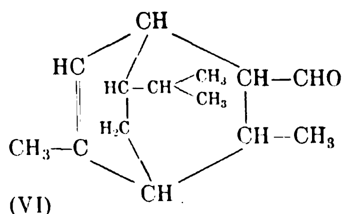
O. Diels und K. Alder haben vor etwa einem Jahr berichtet, daß es gelingt, die Anhydride ungesättigter Säuren, sowie ungesättigte Aldehyde an „Diene" der verschiedensten Art anzulagern, wodurch eine große Zahl hydroaromatischer Synthesen ermöglicht wurde. Diese Untersuchung ist auf breitester Basis fortgesetzt worden und hat zu theoretisch und praktisch wichtigen Ergebnissen geführt. So ist es gelungen, ausgehend von dem nach der neuen Methode leicht zugänglichen Endomethylen-2,5-hexahydrobenzaldehyd (I) zum Norcampher (II) und zum Norcamphen (III) zu gelangen:



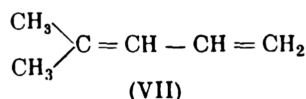
Ferner konnte die Richtigkeit der jetzt geltenden Myrcen-Formel durch Darstellung eines Anlagerungsproduktes mit Maleinsäureanhydrid (IV) und dessen Isomerisation zu einem Naphthalinderivat (V) streng bewiesen werden:

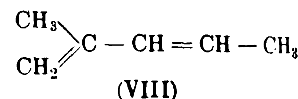


Die Anlagerung von Acrolein oder Crotonaldehyd an alle möglichen Butadiene führt zu einer großen Zahl von Abkömmlingen des Tetrahydrobenzaldehyds, die sich leicht zu den entsprechenden Derivaten des Hexahydrobenzaldehyds hydrieren lassen und für zahlreiche Synthesen wertvolle Ausgangsmaterialien schaffen. Selbst an kompliziertere Diene, wie α-Phellandren, lassen sich Aldehyde wie Acrolein oder Crotonaldehyd mit Leichtigkeit anlagern, obwohl dabei Systeme mit aus 2 C-Atomen bestehenden Brücken gebildet werden, z. B.:



Daß die Addition sich im allgemeinen in 1,4-Stellung abspielt, hat sich in einigen Fällen streng beweisen lassen. Das Studium der Anlagerung ungesättigter Aldehyde an Hexadiene hat dazu geführt, das Kapitel dieser Kohlenwasserstoffe einer experimentellen Kritik zu unterwerfen. Dabei hat sich mit aller Schärfe feststellen lassen, daß ein bisher als 1,1-Dimethylbutadien (VII) aufgefaßter Kohlenwasserstoff in Wahrheit 2,4-Dimethylbutadien (VIII) ist:



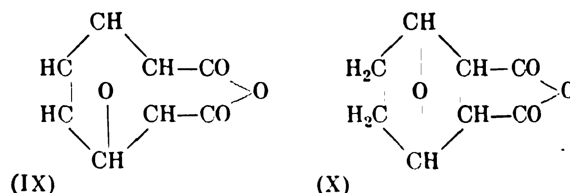


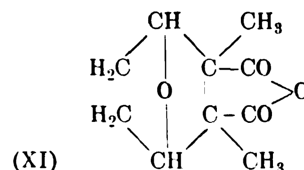
Es ist dies eine offenbar besonders begünstigte Anordnung, da auch verschiedene andere, in der Literatur beschriebene Vorgänge zu diesem „Dien" führen.

Das Studium der Produkte, die durch Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an Cyclopentadien und Cyclohexadien und darauf folgende Hydrierung sich bilden, die also eine Endomethylen- resp. Endoäthylen-Brücke enthalten, hat zu dem überraschenden Ergebnis geführt, daß die daraus leicht zu gewinnenden trans-Säuren — im Gegensatz zur trans-Hexahydrophthalsäure — keine Anhydride zu bilden vermögen. Man kann sich am Modell davon überzeugen, daß für die beiden genannten Fälle in der Tat durch die feste Verankerung des Cyclohexanringes durch die eingebaute Brücke eine räumliche Näherung der Carboxyle, die die Vorbedingung für die Wasserabspaltung bildet, nicht möglich ist, während beim einfachen Cyclohexanring eine spannungsfreie Form existiert, wo eine derartige Annäherung stattfindet. — Es werden also durch diese Beobachtung die modernen Anschauungen über die Struktur des Cyclohexanringes auf eine experimentell gesicherte Grundlage gestellt.

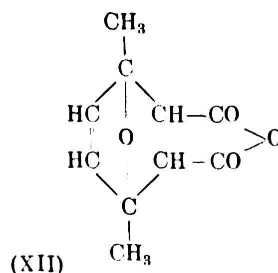
Schließlich wurden die bei den einfachen Dienen studierten Anlagerungsreaktionen auch auf heterocyclische Systeme ausgedehnt und hierbei beim Furan und Pyrrol interessante Ergebnisse gewonnen.

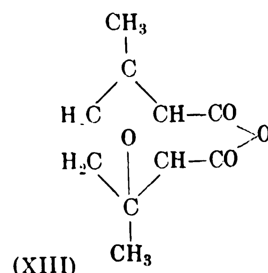
Furan und Maleinsäureanhydrid treten zusammen zu einem Produkte (IX), das sich leicht hydrieren läßt zu einem Stoffe

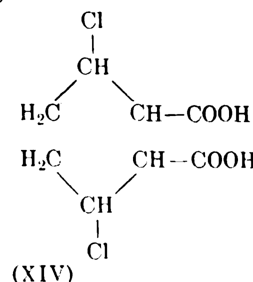


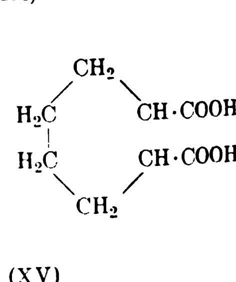


(X), der sich vom Cantharidin (XI) nur durch das Fehlen von 2 CH_3-Gruppen unterscheidet und ein „Norcantharidin" vorstellt. Durch Addition von Dimethyl-Furan an Maleinsäureanhydrid wird ein Produkt (XII) gewonnen, das sich durch Hydrierung in „Isocantharidin" (XIII) überführen läßt:



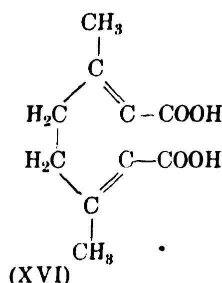




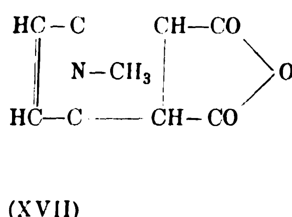


Interessant ist die Aufspaltung von „Norcantharidin" und „Isocantharidin" durch Salzsäure. Im ersten Falle entsteht eine Dichlorhexahydrophthalsäure (XIV), die sich leicht zur Hexahydrophthalsäure (XV) reduzieren läßt. Beim „Isocantharidin"

verläuft die Aufspaltung durch Salzsäure anders. In diesem Falle wird direkt Dimethyldihydrophthalsäure (XVI) gebildet, die sich zu der entsprechenden bereits bekannten Dimethylphthalsäure oxydieren läßt.



(XVI)



(XVII)

Auch N-Methylpyrrol liefert mit Maleinsäureanhydrid ein charakteristisches Additionsprodukt, und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß auch in diesem Falle die Addition in 1,4-Stellung verläuft und zur Verbindung XVII führt. — Die neuen Synthesen gewähren uns einen interessanten Einblick in die Werkstatt der Natur, denn offenbar wird nach denselben Prinzipien eine Unzahl von Stoffen gebildet, die im pflanzlichen und tierischen Organismus vorkommen. — Diskussion: Windaus, Skita, Ruzicka, Walden, Roth, Komppa, Orthner.

W. Borsche, Frankfurt: *„Über Pseudomethysticin und die katalytische Hydrierung des Methysticins."*

Diskussion: Hückel, Skita, Windaus, Wibaut, Walden.

H. J. Watermann, Delft: *„Die Wasserstoffzahl."*

Die Entwicklung der technischen Hydrierungsprozesse hat uns immer mehr dazu gebracht, Methoden auszuarbeiten, welche uns über die Natur der Ungesättigtkeit der Reaktionsprodukte Auskunft geben können. Die allgemein üblichen Halogenzahlen, obwohl sie bei fetten Substanzen oft ziemlich genaue Resultate geben, genügen nicht immer. Man hat mit zahlreichen Abweichungen zu tun, z. B. Nebenreaktionen, die Bildung von „Kohle", und die Substitution. Schließlich haben wir in mehreren Fällen mit Gleichgewichten zu tun, worüber noch vor kurzer Zeit eine ausführliche Arbeit von van der Steur[1]) erschienen ist. Das Studium der Gleichgewichtskonstante ist besonders interessant, da es uns in vielen Fällen über die Struktur der ungesättigten Verbindungen unterrichten kann. Andererseits lehrt das Studium dieser Gleichgewichte, wie verwickelt der bei der Halogenzahlbestimmung stattfindende Reaktionsmechanismus ist. Deshalb wird es wichtig sein, wenn man über eine Methode verfügt, bei welcher wenigstens mehrere der hier genannten Nebenreaktionen nicht stattfinden können. Bei der Bestimmung der Wasserstoffaddition wird man keine Beschwerde haben mit Abscheidung von Kohle und mit Substitutionserscheinungen. Viele der bekannten Forscher, welche sich mit der katalytischen Hydrierung beschäftigt haben, bestimmten dann auch Wasserstoffzahlen. An erster Stelle ist hier die Arbeit Bedfords zu nennen[2]), der eine quantitative Methode zur Bestimmung des verbrauchten Wasserstoffs ausgearbeitet hat. Er arbeitete mit Ölsäure, welche er unter Verwendung von auf Bimsstein gefälltem metallischem Nickel katalytisch hydrierte. Später haben auch Paal, Willstätter und Skita[3]) sich mit einer quantitativen Bestimmung der Wasserstoffaddition beschäftigt. Grün[3]) beschreibt eine Methode, wobei er Palladiumkohle als Katalysator verwendete, während sein flüssiges Medium gereinigtes Paraffinöl war. Persönlich habe ich über seine Methoden keine Erfahrungen. Unsere Absicht war, eine Methode auszuarbeiten, wobei wir den Wasserstoffverbrauch auch für Substanzen, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine höhere Dampfspannung haben, messen könnten. Das Prinzip unserer Methode ist außerordentlich einfach: wir bringen ein gemessenes Volumen Wasserstoff in das Hydrierungsgefäß, und nach der katalytischen Hydrierung pumpen wir den unverbrauchten Wasserstoff in eine Meßbürette. Bei der Ausarbeitung dieser Methode, wobei mich Dipl.-Ing. J. N. J. Perquin und H. A. van Westen tatkräftig unterstützten, haben wir zahlreiche Fehlerquellen umgehen müssen, z. B. Okklusion von Wasserstoff und sogar von Sauerstoff durch die Katalysatormetalle. Wir benutzten Palladiumkohle, wobei nicht nur das Metall selbst, sondern auch der Katalysatorträger Gas zu adsorbieren vermag. Diese Untersuchungen (Journ. Soc. chem. Ind. **47**, 363 T [1928]) haben bis jetzt sehr günstige Resultate geliefert. Unter unseren Versuchsbedingungen gab Cyclohexan eine Wasserstoffzahl von 0, auch Benzol gab 0, Amylen die theoretische Wasserstoffzahl. Diese Hydrierungen geschahen bei gewöhnlicher Temperatur, wobei unsere Methode den Vorteil hat, daß man die Reaktionsprodukte nach der Hydrierung isolieren kann. Die eigentliche Eichung geschah mittels einer von Dr.-Ing. S. H. Bertram rein dargestellten Elaidinsäure[4]). Auch mit mehreren Fettsäuren wurden einige Versuche gemacht. Für die genaue Beschreibung der Einzelheiten der Methode sei auf die Veröffentlichungen im Journ. Soc. chem. Ind.[5]) verwiesen. — Diskussion: Wibaut.

L. Ruzicka, Utrecht: *„Über die Stereoisomerie des Dekalinringes bei Sesquiterpenen."* — Diskussion: Hückel, Windaus, Walden.

J. H. de Boer, Eindhoven: *„Adsorption an Salzschichten."*

Früher wurde schon über die Adsorption von Jod an Calciumfluorid berichtet (vgl. Ztschr. angew. Chem. **41**, 846 [1928]). Die Adsorption entsteht dadurch, daß die Ionen der Kristalloberfläche das Jod polarisieren. Da die entstandene Dipolschicht eine zweite binden kann, diese eine dritte usw., entsteht Adsorption in mehrmolekularen Schichten. Die Isothermen von Jod an Calciumfluorid gehorchten der theoretisch abgeleiteten Formel

$$\ln \frac{\pi}{\pi_0} = C \cdot K_1^{n-1}$$

wo π der Dampfdruck, n die Anzahl adsorbierter Schichten, π_0 der Druck des gesättigten Dampfes, C und K_1 Konstanten sind. Aus der Größe von C folgt die Energie, mit der die erste Schicht gebunden wird. Fortsetzung der Experimente mit BaF_2 zeigte, daß auch hier die Isothermen in erster Näherung durch obenstehende Formel wiedergegeben werden konnten; die Energie war aber größer, was vielleicht bedeutet, daß bei diesen Salzen die Fluorionen sich an der Außenseite der Oberfläche befinden.

Die Isothermen von Jod auf $BaCl_2$ konnten nicht mehr durch obenstehende Formel wiedergegeben werden. Nun ist diese Formel auch nur eine erste Näherung. Besser ist die Dreikonstantenformel

$$\ln \frac{\pi}{K_3 \pi_0} = K_2 K_1^n$$

Die Konstante K_3 rührt von dem Unterschied in den Verdampfungswärmen her zwischen der adsorbierten Substanz (totale Energie der Adsorption, vermindert um die Polarisationsenergie) und derselben Substanz in nicht adsorbiertem Zustand. Mit dieser Formel sind die Verhältnisse bei $BaCl_2$ jetzt gut zu beschreiben, die Konstante $K_3 = 1,45$. Auch bei CaF_2 ist eigentlich diese Formel besser als die Zweikonstantenformel; $K_3 = 1,10$. Die Adsorption von Argon an Zinnsäure (G. F. Hüttig und R. Juza, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **177**, 313 [1928]) wird durch die Dreikonstantenformel ebenfalls sehr gut wiedergegeben.

In Übereinstimmung mit der größeren Energie der Bindung bei BaF_2 ist das Maximum der Lichtabsorption noch weiter ins Ultraviolette verschoben als bei CaF_2. — Diskussion: Biltz, Tammann, Henglein, Fricke.

W. Klemm, Hannover (gemeinsam mit K. Meisel und H. U. von Vogel): *„Über die Sulfide der seltenen Erden."*

Verfasser haben die Sulfide von La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Er und Yb sowie die Disulfide von La und Ce dargestellt. Der

[1]) J. P. K. v. d. Steur, Dissertation Delft 1928, Jodgleichgewichtskonstante von Fetten und Fettsäuren.

[2]) F. Bedford, Über die ungesättigten Säuren des Leinöles, Dissertation Halle 1906.

[3]) Vgl. A. Grün, Analyse der Fette und Wachse, Berlin 1925, S. 188.

[4]) S. H. Bertram, Dissertation Delft 1928: Bereitung und Untersuchung von Ölsäuren.

[5]) 2. Mitteilung: H. I. Waterman, S. H. Bertram and H. A. van Westen, The application of the hydrogen value to unsaturated fatty acids. (Wird innerhalb kurzer Zeit erscheinen.)

geeignetste Weg zur Herstellung der Sulfide ist die Chlorierung der Oxyde im Chlor-Chlorschwefel-Strom und Behandlung der erhaltenen pulverförmigen Chloride mit H_2S-Gas bei 600—900°; für die Disulfide ist der Weg über das Sulfat vorzuziehen.

Die Molekularvolumina fallen, ganz wie bei den Oxyden, vom La_2S_3 bis zum Sm_2S_3; Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten, daß die Diagramme dieser Reihe untereinander sehr ähnlich sind; vielleicht sind diese Sulfide isomorph; vom Dy_2S_3 bis zum Yb_2S_3 steigen die Mol.-Volumina, im Gegensatz zu dem Verhalten der Oxyde und in Übereinstimmung mit den Chloriden, wieder an; jeder Stoff zeigte dabei ein individuelles Diagramm.

Magnetische Messungen zeigten, daß im Gegensatz zu vielen Schwermetallsulfiden hier der Magnetismus von Oxyd und Sulfid nahezu gleich ist; nur zeigte sich durchweg bei den Sulfiden eine um 0,5 bis 1 höhere Magnetonenzahl (nach Weiß). Der Magnetismus der Sulfide und Disulfide war gleich; LaS_2 und CeS_2 sind also, wie bereits ihr Entdecker, W. Biltz, angenommen hatte, Polysulfide entsprechend $La_2S_3 \cdot S$ und $Ce_2S_3 \cdot S$.

Bei den Sulfiden der Cer-Gruppe zeigte sich mehrfach mit geringen Oxydgehalten eine auffällige Veränderung der Farbe; so ist Pr_2S_3 dunkelbraun gefärbt, bei Anwesenheit von 5% Oxyd dagegen citronengelb; das Röntgenbild dieser gelben Form ist gänzlich anders als das der braunen. — Diskussion: Wedekind.

E. Jänecke, Heidelberg: „*Über die Löslichkeit von Ammonbicarbonat in Wasser bis zum Schmelzpunkt.*"

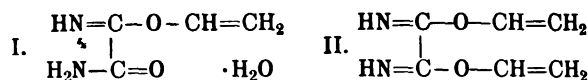
Im Forschungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie in Oppau wurden bereits vor einigen Jahren genaue Löslichkeitsuntersuchungen von Ammonbicarbonat gemacht. Die Methode bestand in der Feststellung der Temperatur, bei der gewogene Mengen Salz und Wasser in zugeschmolzenem Rohr gerade keinen Bodenkörper mehr hatten. Bis 60° wurden die Versuche in einem langsam erwärmten durchsichtigen Thermostaten ausgeführt, wobei die Röhrchen über Kopf geschüttelt wurden. Oberhalb 60° erfolgte die Messung in einem Metallblock, wobei die Verflüssigung durch einen Schlitz beobachtet wurde. Die gefundenen Zahlenwerte führten zu einer genauen kontinuierlichen Kurve, die im Bild gezeigt wurde und sich bis zum reinen Bicarbonat, das bei 108° kongruent schmilzt, erstreckt. Auf die falschen Löslichkeitswerte von Terres wurde hingewiesen. Entgegen anderen Salzen könnte in vorliegendem Falle die Darstellung über 100 % hinausgeführt werden, wobei wasserärmere Gemische (Carbaminsäure) auftreten.

Aus Dampfdruckmessungen ergaben sich Siedekurven bei konstantem Druck. So ergibt sich für Atmosphärendruck eine Siedekurve, die vom reinen Wasser bei 100° zu niederen Temperaturen bei den Lösungen führt und bei etwa 60° die Siedetemperatur der gesättigten Lösung erreicht. Also Siedepunkterniedrigung des Wassers auf Zusatz von Salz, veranlaßt durch den hohen Dampfdruck dieses Salzes im Gegensatz zu anderen Salzen. Vortr. erwähnte, daß auch schon seit mehreren Jahren das ganze System CO_2—NH_3—H_2O weitgehend untersucht wurde mit teilweise anderem Ergebnis, als sie Terres fand, und hofft, bald darüber berichten zu können. — Diskussion: Roth, Tammann.

W. Kangro, Braunschweig: „*Über die Einwirkung von Chlor auf Eisenoxyde.*" — Diskussion: Henglein, Wedekind, Roth.

W. Langenbeck, Münster: „*Neue organische Katalysatoren.*"

Metallfreie organische Katalysatoren sind bisher nur in geringer Zahl bekannt. Die erste Beobachtung stammt von Liebig, der im Jahre 1859 fand, daß Dicyan von wäßrigen Acetaldehyd-Lösungen katalytisch glatt zu Oxamid hydratisiert wird. Der Mechanismus dieser Reaktion war noch nicht aufgeklärt. Vortr. konnte als Zwischenverbindung einen kristallisierten Stoff von der Formel $C_4H_8O_3N_2$ isolieren, der beim Erhitzen mit Wasser in 1 Mol. Oxamid und 1 Mol. Acetaldehyd zerfällt. Die Verbindung ist sehr empfindlich gegen Alkalien, weniger gegen Säuren, sie verhält sich also gerade umgekehrt wie die bisher bekannten Amid-Aldehyd-Verbindungen, bei denen die Aldehydgruppe am Stickstoff des Amids angreift. Hieraus und aus dem analogen Verhalten der Iminophenyläther ist zu schließen, daß die Zwischenverbindung ein Oxalimino-vinyläther der Formel I ist.



Damit steht in Übereinstimmung, daß nur solche Aldehyde, die Enolformen bilden können, hydratisierend auf Dicyan wirken, ferner die merkwürdige Tatsache, daß die Umsetzung nicht in schwach saurem Medium gelingt. Die Wasserstoffionen wirken antikatalytisch auf die Enolisierung des Aldehyds.

Alle Anzeichen sprechen dafür, daß als primäres Zwischenprodukt der Oxalimino-divinyläther (II) gebildet wird.

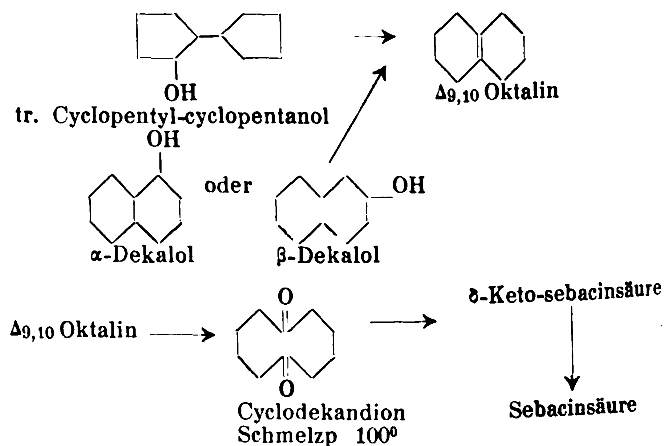
Die Wirksamkeit der organischen Katalysatoren ist sehr spezifisch auf die Struktur der Substrate eingestellt, ähnlich wie man es bei den Enzymen beobachtet. — Diskussion: Feist, Walden.

W. Hückel, Freiburg: „*Wasserabspaltung aus alicyclischen Alkoholen.*"

Die Geschwindigkeit der Wasserabspaltung aus einem alicyclischen Alkohol hängt sehr von der Konfiguration des Alkohols ab. Es zeigt sich, daß diejenigen Alkohole, die in Nachbarstellung zur Hydroxylgruppe einen Substituenten tragen, besonders zur Abspaltung von Wasser neigen, wenn Hydroxyl und Substituent in cis-Stellung stehen, d. h. H und OH sich in trans-Stellung befinden. Die Toluolsulfosäureester solcher cis-Alkohole werden durch Kochen in methylalkoholischer Lösung oft überraschend schnell in ungesättigten Kohlenwasserstoff und Toluolsulfosäure gespalten, während die Ester der trans-Alkohole selbst bei tagelangem Kochen in Methylalkohol kaum verändert werden.

Die durch Wasserabspaltung entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe besitzen auch dann, wenn kein Alkohol vom Pinakolintypus vorliegt, nicht immer dasselbe Kohlenstoffgerüst wie das Ausgangsmaterial. So gibt zwar das rasch Wasser abspaltende cis-o-Cyclohexyl-cyclohexanol, Schmp. 63°, mit Zinkchlorid oder Kaliumbisulfat fast reines Cyclohexyl-cyclohexen, während die trans-Verbindung, Schmp. 52°, ebenso lange mit Zinkchlorid behandelt, nur etwa 75% desselben Kohlenwasserstoffs neben etwa 25% des isomeren Cyclohexyl-methyl-cyclopentens ⬡—CH_2—⬠ liefert. Die von Schrauth und Görig gefundenen Isomerien des Bicyclohexans finden so ihre Erklärung als Strukturisomerien.

Einen ganz anderen Weg schlägt die Isomerisation bei der Wasserabspaltung aus dem trans-o-Cyclopentyl-cyclopentanol mittels Zinkchlorid ein. Selbst unter milden Bedingungen (1 Std., 150°) entsteht im wesentlichen $\Delta_{9,10}$-Oktalin, das, auch auf anderem Wege gewonnen, durch sein blaues Nitrosochlorid, Schmp. 91°, charakterisiert und durch Abbau mit Ozon in seiner Konstitution sichergestellt wurde:



Diskussion: Ruzicka, Schoeller, Pfeiffer.

A. Skita, Hannover (gemeinsam mit F. Keil): „*Über eine Synthese des Ephedrins und verwandter Aminoalkohole.*"

Der Vortrag erscheint als Originalarbeit demnächst in dieser Zeitschrift. — Diskussion: Bruch.

P. Walden, Rostock: *„Über das elektrische Leitvermögen binärer Salze in nichtwässerigen Lösungsmitteln.“*

Auf Grund des Verhaltens in wässerigen Lösungen gilt gegenwärtig die Ansicht, daß „die Salze der Alkalien, des Ammoniums, des Thalliums und Silbers mit einbasischen Säuren in verdünnten Lösungen bei äquivalenten Konzentrationen gleich stark, und zwar ... weitgehend dissoziiert sind“ (Nernst, Theor. Chemie, 581 [1921]). Diese binären Salze werden daher als typische Repräsentanten der starken Elektrolyte betrachtet, und sie bilden die bekannten Ausnahmen des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes. Ihnen gegenüber stehen die schwachen Elektrolyte, die ihre molekulare Leitfähigkeit λv beim Verdünnen im Sinne des Massenwirkungsgesetzes ändern. An der Hand eines ausführlichen Kurvenmaterials zeigt nun Vortr. erstens, wie diese genannten typischen starken Salze der Alkalien und der alkylierten Ammoniumbasen im Verdünnungsgebiet $v = 20 - 32 - 1024$ Liter in Wasser und wasserähnlichen Medien (z. B. Methyl- und Äthylalkohol) einen nahezu parallelen Verlauf der λv-Kurven haben, d. h. eine nahezu gleiche Änderung des Leitvermögens mit zunehmender Verdünnung aufweisen, wie aber zweitens das Bild sofort sich gänzlich ändert, wenn man z. B. Aceton als Lösungsmittel wählt, indem alsdann die vorher gleich starken Salze sich in die Gruppe der starken und der schwachen binären Salze scheiden: als starke Salze können z. B. die Jodide der Alkalimetalle und die Salze der tetra-alkylierten Ammoniumbasen angesprochen werden, während LiCl, $AgNO_3$, mono-, di- und trialkylierte Ammoniumsalze eine ganz anders geartete λv-Kurve zeigen und wie typische schwache Elektrolyte sich verhalten. Namentlich sind es die Chloride, indem z. B. das Salz $N(C_2H_5)_2H \cdot HCl$ in Aceton eine Dissoziationskonstante $k = 5{,}5 \times 10^{-6}$ berechnen läßt. Wählt man Lösungsmittel mit noch kleineren Dielektrizitätskonstanten, z. B. Äthylenchlorid (D.-K. = 10), so erweisen sich auch die Pikrate der mono-, di- und trialkylierten Ammoniumbasen als schwache Elektrolyte; das Salz $N(C_3H_7)_3 \cdot HOC_6H_2(NO_2)_3$ gibt für $v = 1207$ bis 30 510 eine Dissoziationskonstante $k = 4{,}5 \times 10^{-8}$ (bei 25°). Erniedrigt man noch weiter die Dissoziationskonstante, indem man z. B. Dichloräthylen (D.-K. 6,7) als Ionisierungsmittel wählt, so läßt sich sogar auf ein typisches binäres starkes Salz, z. B. $N(C_5H_{11})_4 \cdot ClO_4$, als tetraalkyliertes Ammoniumsalz, im Verdünnungsgebiet $v = 40\,000$ bis 500 000, das Massenwirkungsgesetz anwenden, indem $k = 0{,}84 \times 10^{-5}$ resultiert. Gleichzeitig tritt eine Differenzierung in den k-Werten der tetraalkylierten Salze je nach dem Kation und Anion zutage.

Im Gebiete der schwachen Ionisatoren oder der sogenannten „Isolatoren“ verhalten sich demnach die typischen starken binären Salze wie schwache Elektrolyte, und unter Verwendung des klassischen Dissoziationsgrades $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda \infty}$ hat das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz $k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ Geltung. — Diskussion: Biltz, Wibaut, Jänecke, Fricke.

H. Ulich, Rostock: *„Schwache Salze, Säuren und Basen in nichtwäßrigen Lösungen.“*

Zur Klärung der Frage, in welcher Form die nichtleitenden Anteile sogenannter „schwacher Salze“ (vgl. diese Ztschr. 41, 1075 u. 1141 [1928]) in der Lösung vorliegen, wurden einige Versuche vorgenommen, über die kurz berichtet wird. So zeigten Partialdruckmessungen an Lösungen von Hydrochloriden aliphatischer Amine in Äthylenchlorid, daß diese höchstens zu wenigen Prozent in freie Säure und Basen zerfallen sind, während der Leitfähigkeitsausfall 99% und mehr beträgt. Es liegen also über 90% dieser Stoffe zwar in Form einer Verbindung, aber nicht elektrolytisch dissoziiert vor. An Lösungen schwacher Pikrate ließ sich eine verringerte Farbtiefe nachweisen, aus der hervorgeht, daß der undissoziierte Anteil schwächer gefärbt ist als das freie Pikration. Es stimmen diese neuen Beobachtungen vollständig überein mit der aus schon länger bekannten Messungen anderer Eigenschaften dieser Lösungen (Leitfähigkeit, kryoskopisches Verhalten, Dielektrizitätskonstante) gezogenen Schlußfolgerung, daß für die schwachen Salzlösungen das Auftreten undissoziierter Salzmoleküle charakteristisch ist. Vermutlich nehmen die Salze organischer Amine in ähnlicher Weise eine Zwischenstellung zwischen polarer und kovalenter Bindung ein, wie viele Schwermetallsalze (TlCl, $CdSO_4$ usw.). Es wird weiter die Frage berührt, von welchen Faktoren die Stärke oder Schwäche eines Salzes, d. h. seine geringere oder größere Neigung zur Bildung undissoziierter Moleküle, abhängt, insbesondere, ob ein Einfluß der Stärke oder Schwäche der das Salz aufbauenden Säure oder Base festzustellen ist. Ein solcher Zusammenhang scheint nicht zu bestehen, denn es sind z. B. die Pikrate einer gegebenen Base stets erheblich stärkere Salze als die Chloride, obwohl auch in nichtwässerigen Lösungsmitteln die Chlorwasserstoffsäure die Pikrinsäure aus ihren Salzen auszutreiben vermag und somit rationellerweise als die stärkere Säure definiert werden muß. Titriert man z. B. in Aceton oder Äthylenchlorid usw. die Lösung eines schwachen Pikrats mit einer HCl-Lösung, so beobachtet man einen Sturz der Leitfähigkeit bis zu einem kleinen Bruchteil des Ausgangswertes: die stärkere Säure treibt die schwächere aus, und gleichzeitig geht das stärkere Salz (Prikrat) in das schwächere (Chlorid) über. Es wird auf die Analogie dieses Vorganges mit gewissen, auch in wässeriger Lösung bekannten Reaktionen hingewiesen, z. B. auf den Vorgang $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$, bei dem ebenfalls das stärker dissoziierte Hydroxoniumchlorid in das schwächer dissoziierte Zinkchlorid übergeht. Es steht eben bei den Verbindungen unsicheren Valenzcharakters („halbpolar“ oder „polar mit starker Ionendeformation“) die Stärke der Affinität in keinem einfachen Zusammenhang mit der Neigung zur Ionisierung. — Diskussion: Biltz, Walden.

F. Krauß, Braunschweig: *„Die Reduktion von Verbindungen des III- oder IV-wertigen Rutheniums durch Wasserstoff bei gleichzeitiger Belichtung mit ultravioletten Strahlen“* (nach Versuchen mit E. Bruchhaus).

In die bekannte, braune, III- und IV-wertiges Ruthenium enthaltende Lösung, hergestellt durch Behandeln von Ruthenium-(VIII)-oxyd mit Salzsäure oder durch Lösen von Rutheniumhydroxyd in dieser, wird eine Uviollampe der Firma Schott & Gen., Jena, eingetaucht und gleichzeitig Wasserstoff eingeleitet. Nach einigen Stunden entfärbt sich die Lösung und wird wasserklar bzw. ganz hell orangegelb. Titriert man diese Lösung nach dem Vorgange von Gall mit Manganat, so werden 4 Äq. verbraucht; das Ruthenium scheint in der Lösung also zweiwertig vorzuliegen, da nach den Angaben von Gall die Oxydation bis zum Ru^{VI} geht. Aus der Lösung entsteht mit Kalilauge ein weißes, sich schnell schwarz färbendes Hydroxyd, und mit Cäsiumchlorid ein gelbes, kristallines Komplexsalz. Die beiden Verbindungen werden zurzeit untersucht. — Diskussion: Remy, Kangro.

H. Schlubach, Hamburg: *„Absorptionsmessungen im Ultraviolett mit Thermosäule und ihre Anwendung auf Probleme der Zuckerchemie.“*

Der allgemeinen Anwendung der Thermosäule für Absorptionsmessungen im Ultraviolett stand bisher die zu geringe Genauigkeit und Zuverlässigkeit dieser Methode entgegen. Durch Steigerung der Konstanz der Lichtquelle (Quecksilber-Quarzlampe), durch Anwendung einer hochempfindlichen Thermosäule sowie eines hochempfindlichen Galvanometers in Juliusscher Aufhängung gelang es Prof. Goos im Physikalischen Staatsinstitut Hamburg, die Methode so weit zu vervollkommnen, daß sie an Genauigkeit den bisher gebräuchlichen nicht nachsteht. Eine ausführliche Beschreibung der Methode wird demnächst durch Goos gegeben werden.

Die Methode wurde benutzt, um eine Reihe von Fragen der Zuckerchemie zu prüfen. Von P. Niederhoff ist in wässeriger Lösung freier Zucker eine starke Absorptionsbande bei etwa 280 $\mu\mu$ beobachtet und aus der Ähnlichkeit dieser Bande mit der beim Aceton festgestellten der Schluß gezogen worden, daß die Zucker in der wässerigen Lösung teilweise in der Aldehydform enthalten sind. Von verschiedenen Forschern ist darauf hingewiesen, daß dieser Befund wahrscheinlich auf Verunreinigungen des Beobachtungsmaterials zurückzuführen ist. Diese Annahme wurde bestätigt. Während z. B. gewöhnliche Handelsglucose die von Niederhoff beobachtete Bande zeigt, verliert sie die selektive Absorption nach mehrfacher Reinigung vollständig. Zur weiteren Bestätigung dieses Befundes wurde ein von Levene beschriebener Pentamethyl-

äther der Glucose untersucht, der sicher die Aldehydgruppe enthält. Er weist eine sehr starke Absorption im Ultraviolett auf, während der isomere gewöhnliche Pentamethyläther der Glucose nur eine durch die Anhäufung der Methylgruppe bedingte verhältnismäßig geringe Verstärkung der allgemeinen Absorption im Ultraviolett zeigt. Ein Gehalt an Aldehydform beim freien Zucker sollte sich also durch eine starke Ultraviolettabsorption bemerkbar machen, was nicht der Fall ist.

Um die Frage zu prüfen, ob in Lösung freier Zucker auch h-Form anzunehmen ist, wurde untersucht, ob sich die n-Formen der Zucker von den h-Formen durch ihre Absorptionsspektren unterscheiden lassen. Zu diesem Zwecke wurden die Spektren von n-Pentamethylglucose und h-Pentamethylglucose miteinander verglichen. Entsprechend ihrer größeren Labilität zeigt die letztere auch eine größere Absorption. Allein der Unterschied gegenüber der Absorption der n-Pentamethylglucose ist so gering, daß auf diesem Wege eine sichere Erkennung der h-Form neben der n-Form nicht möglich erscheint. — Diskussion: Roth, von Werder, Micheel, Lindemann, Orthner.

A. E. van Arkel, Eindhoven: *„Über die Abscheidung von Metallen und Verbindungen aus der Gasphase."*

Wenn man einen Metalldraht in dem Dampf einer dissoziierbaren Verbindung bestimmter Metalle, z. B. eines Chlorids, erhitzt, schlägt sich auf dem Draht das Metall nieder. Nach diesem Prinzip konnte z. B. Wolfram rein dargestellt werden, indem man einen Wolframdraht in WCl_6-Dampf elektrisch auf 1500° erhitzt, und das gebildete Chlor wieder auf Wolframpulver einwirken läßt. In einigen Fällen gelingt der Prozeß noch besser, wenn man noch ein flüchtiges Reduktionsmittel zugibt, oder ein Gemisch von Reduktionsmittel und Dampf der Metallverbindung über einen erhitzten Draht leitet.

Im allgemeinen wird es vorteilhaft sein, eine sehr leicht spaltbare Verbindung zu verwenden; Ti, Zr, Hf, Th konnten also erst dargestellt werden, nachdem als flüchtige Verbindung die Jodide gewählt wurden.

Die nach diesem Verfahren dargestellten Metalle sind oft sehr rein und dann auch meistens sehr duktil. Zr läßt sich, so dargestellt, zu dünnen Drähten ausziehen.

Verwendet man als Ausgangsdraht einen Einkristall, so schlägt sich oft das Metall darauf als Einkristall nieder, auch dann, wenn Kernmaterial und anwachsendes Metall bezüglich ihrer Kristallstruktur ganz verschieden sind. Einen Einkristall bekommt man z. B., wenn Zr oder Titannitrid auf einem Wolframeinkristall anwächst.

Auch allerhand Verbindungen kann man nach diesem Verfahren darstellen. So z. B. TiN, indem man ein Gemisch von $TiCl_4$, H_2 und N_2 über einen erhitzten W-Draht streichen läßt. So sind weiter dargestellt: ZrN, TiC, VC, TaC, ZrS_2, $ZrSe_2$ usw. Von diesen Verbindungen sind TiN und ZrN besonders interessant, weil sie einerseits metallische Eigenschaften zeigen, andererseits sich den reinen heteropolaren Verbindungen anschließen. Diese seltene Vereinigung von Eigenschaften hängt möglich mit dem ungesättigten Charakter dieser Verbindungen zusammen, indem das TiN einen alkaliähnlichen Komplex bildet, zwei abgeschlossene Elektronenschalen mit einem einzigen Valenzelektron. — Diskussion: Roth, Wedekind, Walden, Vogel, Henglein.

H. Remy, Hamburg: *„Aus der Chemie der Komplexverbindungen."*

Einen erheblichen Fortschritt in der Aufklärung der Ursachen der koordinativen Bindung, die zur Bildung von Komplexen führt, verdanken wir Kossel, der 1916 zeigte, daß vom Boden seiner sich auf Berzelius und Abegg gründenden Valenztheorie aus auch die Bildung von Koordinationsverbindungen begreiflich wird. Während Kossel sich mit dieser grundsätzlichen Feststellung begnügte, erzielte 1922 Magnus einen besseren Anschluß an die Erfahrung durch Berücksichtigung des Verhältnisses der Radien von Zentralion und angelagerten Ionen. Die, auf der Braggschen Vorstellung von den Atom- und Ionenbereichen in Kristallen fußend, von V. Goldschmidt abgeleiteten Ionenradien gestatten unter Beiseitelassung des von Magnus gebrauchten etwas allgemeinen Begriffes der „energetischen Hinderung" die Bildungsenergien für heteropolar gebaute Moleküle (einschließlich komplexer Ionen) vom Boden der Kosselschen Theorie aus zu berechnen. Diejenigen Moleküle werden als die stabilsten betrachtet, denen die maximalen Bildungsenergien zukommen. Sie brauchen nicht immer höchstsymmetrisch gebaut zu sein.

Man erhält in Übereinstimmung mit der Erfahrung z. B. das Ergebnis, daß die meisten vierwertigen Elemente Halogenen gegenüber koordinativ 6-wertig sind, daß aber C koordinativ 4-wertig und Silicium Fluor gegenüber koordinativ 6-wertig, dagegen den übrigen Halogenen gegenüber koordinativ 4-wertig ist. Besonders zur Prüfung der Theorie geeignet sind solche Fälle, in denen wechselnde Koordinationszahlen auftreten. Es kommen dann die Komplexe am häufigsten vor, für welche die Kosselsche Theorie die maximalen Bildungsenergien liefert.

Systematische Untersuchungen über die ungefähren Existenzgebiete von Chlorosalzen des Fe^{III}, Bi^{III} und Cu^{II} bestätigten dies. Z. B. wurden die Komplexe:

	$[CuCl_3]'$	$[CuCl_4]''$	$[CuCl_5]'''$	$[CuCl_6]''''$
in	15,6%	75,0%	9,4%	0%

von 32 untersuchten Fällen in Salzen erhalten. Diese Zahlen laufen entsprechend wie die berechneten Bildungsenergien der gleichen Komplexe, welche betragen:

1,63 1,66 1,35 $0{,}77 \times e^2 \times 10^8$.

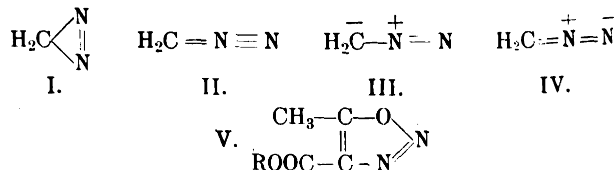
Entsprechende Ergebnisse wurden früher an Chloroferriaten und Chlorobismutiaten erhalten. Wesentlich für den Vergleich der Bildungsenergien mit den Häufigkeiten ist, daß die systematischen Untersuchungen sich auf Komplexsalze erstrecken, in denen das Komplexion mit einem großvolumigen Partner zusammengetreten ist. Hierdurch und durch Variation des Partners wird dessen Einfluß auf die Gitterbildungsenergie und Löslichkeit möglichst weitgehend eliminiert. Die gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den aus den berechneten Bildungsenergien der Komplexionen erschlossenen Häufigkeiten des Vorkommens der verschiedenen Komplexe läßt erhoffen, daß man vom Boden der Kosselschen Theorie aus innerhalb gewisser Grenzen Voraussagen über die Art und Beständigkeit von Komplexsalzen wird machen können. — Diskussion: Pfeiffer, Biltz, van Arkel, Klemm, de Boer, Ulich, Walden.

H. Rheinboldt: *„Über die Choleinsäuren."* — Diskussion: Borsche, Pfeiffer, Fricke, Langenbeck.

J. P. Wibaut, Amsterdam: *„Über Stickstoffkohlen."* — Der Vortrag erscheint als Originalarbeit demnächst in dieser Zeitschrift. — Diskussion: Roth, Biltz.

H. Lindemann, Braunschweig: *„Über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen."*

Für die aliphatischen Diazoverbindungen hat Curtius Dreiringstruktur (I) vorgeschlagen; Angeli und Thiele dagegen nehmen die offene Formel II an. Vom Standpunkt der Oktetttheorie ist II unmöglich; sie ist durch III mit semipolarer Doppelbindung oder IV mit drittelpolarer Dreifachbindung zu ersetzen:



Für einen Teil der Diazoverbindungen, z. B. den Diazoacetessigester, kommt außerdem noch die von Wolff empfohlene Formel V in Betracht, nach der diese Stoffe als Oxdiazole aufzufassen wären.

Die Parachorbestimmung erweist für alle elf untersuchten Diazoverbindungen die Unhaltbarkeit der Bilder II und V. Die von Wolff als „Diazoanhydride" bezeichneten Verbindungen sind normale aliphatische Diazoverbindungen der Formel I. Für die einfachsten Diazokörper vom Typus des Diazomethans oder Diazoessigesters dagegen scheint offene Struktur gemäß III oder IV in Frage zu kommen. Die Untersuchung ist in dieser Beziehung noch nicht abgeschlossen. — Diskussion: Reclaire, Wibaut, Windaus, Walden, Reddelien, Ulich, Biltz.

W. Schicke, Hann. Münden (nach Arbeiten von E. Wedekind und W. Schicke): *„Neuere Untersuchungen über Githagenin."*

Wedekind und Krecke isolierten aus dem reifen Samen der Kornrade ein Sapogenin, dem sie den Namen Githagenin gaben. Sie ermittelten seine Zusammensetzung zu $C_{28}H_{44}O_4$. Von den vier Sauerstoffatomen gehört eines einer Ketogruppe an, und zwei weitere sollten als sekundäre Alkoholgruppen im Molekül vorhanden sein; das vierte Sauerstoffatom wurde, da es sich durch keine charakteristische Reaktion nachweisen ließ, in ätherartiger Bindung angenommen. Durch Oxydation mit Chromsäure erhielten Wedekind und Krecke eine Monocarbonsäure der Formel $C_{28}H_{42}O_5$, die sie als Diketomonocarbonsäure auffaßten. Sie nannten sie Githaginsäure.

Die von Wedekind und Schicke wiederholte Oxydation des Githagenins mit Chromsäure lieferte eine Säure, die bei der Analyse Werte ergab, die die Formel $C_{29}H_{42}O_6$ wahrscheinlich machten. Die Richtigkeit dieser Formel wurde durch die Analyse ihres Methylesters bestätigt. Durch den Verbrauch von 2 Mol. Alkali in der Hitze (1 Mol. in der Kälte) wurde in der Githaginsäure das Vorhandensein einer Lactongruppe nachgewiesen. Die beiden restlichen Sauerstoffatome ließen sich durch die Bildung eines Dioxims als Ketonsauerstoff nachweisen. Die Githaginsäure ist also eine Diketo-lacton-monocarbonsäure.

Das Githagenin selbst entspricht der Formel $C_{29}H_{44}O_4$. Es verbraucht in der Hitze 1 Mol. Alkali, enthält also ebenfalls eine Lactongruppe. Ein Sauerstoffatom gehört einer Ketogruppe und ein weiteres einer sekundären Alkoholgruppe an. Das Githagenin ist ein gesättigtes Monooxy-oxo-lacton. Es läßt sich ableiten von einem Kohlenwasserstoff der Formel $C_{29}H_{50}$ und enthält wahrscheinlich in seinem Molekül fünf hydrierte Ringe.

Der Übergang des Githagenins in die Githaginsäure wird so gedeutet, daß im Githagenin die Alkohol- oder die Ketogruppe in Nachbarstellung zu einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom steht, welches zwei Ringen gemeinsam ist. Unter Ringöffnung entsteht aus einer dieser Gruppen das Carboxyl, während das tertiär gebundene Kohlenstoffatom in die Ketogruppe übergeht.

Bei der Oxydation des Githagenins mit Kaliumpermanganat wurde eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Dicarbonsäure der Formel $C_{28}H_{42}O_5$ erhalten, die den Lactonring nicht mehr enthält. Sie wurde Githagolsäure genannt und entsteht aus dem Githagenin, wahrscheinlich unter Kohlendioxyd- und Wasserabspaltung.

Brandl erhielt bei Abbauversuchen durch Alkalischmelze aus dem noch zuckerhaltigen „Sapogenin" eine Dicarbonsäure — die Agrostemmasäure —, der er die Zusammensetzung $C_{30}H_{50}O_4$ zuerteilte. Bei der Wiederholung der Alkalischmelze des Githagenins wurde nun eine Säure gewonnen, die in ihren Eigenschaften mit den von Brandl für die Agrostemmasäure angegebenen übereinstimmte, jedoch eine Monocarbonsäure war und bei der Analyse Werte ergab, die auf die Formel $C_{25}H_{38}O_4$ stimmten. Man kann die Bildung dieser Säure verstehen, wenn man annimmt, daß sich die Lactongruppe im Githagenin in δ-Stellung in einer Seitenkette befindet. Durch die Alkalischmelze wird unter Verlust von vier Kohlenstoffatomen die Agrostemmasäure gebildet. Ob diese Auffassung richtig ist, werden weitere Versuche bestätigen müssen.

Das Githagenin scheint in naher chemischer Beziehung zu zwei anderen Endsapogeninen zu stehen: zu dem von Aoyama aus der Chamellia japonica isolierten Sapogenin der Formel $C_{29}H_{44}O_5$, einem Dioxy-oxo-lacton, und zu dem von Windaus, Hampe und Rabe näher untersuchten Endsapogenin der Quillajasäure, einer Dioxy-oxo-monocarbonsäure. — Diskussion: Ruzicka.

L. Orthner, Karlsruhe: *„Über Praktikumserfahrungen a) mit Halbmikromethoden der organischen Elementaranalyse; b) mit organisch-katalytischen Präparaten."*

Über beide Themen erfolgt demnächst eingehende Veröffentlichung in Buchform (Verlag Chemie). Zu a): Siehe auch H. ter Meulen: „Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse" (Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1927). Zu b): Siehe Ztschr. angew. Chem. 2, 40—42 [1929]. — Diskussion: Götz, Wibaut.

O. Schmitz-Dumont, Bonn: *„Über die Polymerisation des Indols."*

Die polymerisierende Wirkung anorganischer Katalysatoren wurde beim Indol studiert. Bei der Polymerisation mittels Chlor- und Bromwasserstoffsäure ist der Polymerisationsverlauf zunächst von der Konzentration abhängig. Konzentriertere Säure (4,5 Mol. im Liter) verwandelt Indol in Diindol. Mit steigender Verdünnung bildet sich mehr und mehr Triindol. Bei Anwendung von Fluorwasserstoffsäure mit 4,5 Mol. HF im Liter entsteht nur Triindol. Hieraus muß geschlossen werden, daß nicht die molare Konzentration der Halogenwasserstoffsäure, sondern die Wasserstoffionenkonzentration den Polymerisationsverlauf bestimmt; denn die angewandte Fluorwasserstoffsäure besitzt eine bedeutend geringere Wasserstoffionenkonzentration als eine Chlorwasserstoffsäure gleicher Mol.-Konzentration. Der Polymerisationsverlauf ist außerdem von der Temperatur abhängig. Temperaturerhöhung begünstigt die Entstehung von Triindol, während bei Temperaturerniedrigung die Ausbeute an Diindol steigt. Die Polymerisationsprodukte werden stets in Form der Hydrohalogenide erhalten. Aus dem Hydrochlorid oder -bromid des Diindols konnte das bisher noch unbekannt gewesene Diindol dargestellt werden. Seine Eigenschaften stehen mit einem dimolekularen Indol vollkommen im Einklang. Für das Eintreten der Polymerisation ist der Umstand entscheidend, daß Indol mit den katalytisch wirkenden Halogenwasserstoffsäuren keine stabilen Salze bildet.

Zinntetrachlorid, das auf gewisse Äthylenlückensysteme stark polymerisierend wirkt, bildet mit Indol lediglich eine Additionsverbindung, ohne daß Polymerisation erfolgt. Das schwächer addierende Zinntetrabromid vermag dagegen mit Indol keine stabile Molekülverbindung zu bilden. Wohl entsteht allmählich eine Zinntetrabromidverbindung; sie enthält jedoch kein unverändertes Indol mehr, sondern Polymerisationsprodukte. Triindol konnte daraus in guter Ausbeute gewonnen werden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß für die polymerisierende Wirkung der untersuchten Katalysatoren eine lockere Addition zwischen polymerisationsfähigem System und Katalysator Vorbedingung ist. Die Polymerisation unterbleibt, wenn die Stärke der Nebenvalenzbindung zwischen Katalysator und polymerisationsfähiger Verbindung ein Maximum überschritten hat.

Diese Anschauung wird noch durch die Tatsache gestützt, daß sich Zinntetrachlorid als Katalysator aktivieren läßt, indem man die primär entstehende Additionsverbindung in einem dissoziierenden Medium löst. Infolge der Lockerung der Nebenvalenzbindung tritt sofort Polymerisation ein. — Diskussion: Langenbeck, Wibaut.

J. R. Katz, Amsterdam: *„Beitrag zur Kenntnis der wirklichen Form der Moleküle der hochgliedrigen Kohlenstoffringe."*

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Ernannt wurden: Dr. A. Gompf, Reg.-Chemiker der Öffentlichen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel, Speyer, und Dr. W. Jürgens, Reg.-Chemiker der Landwirtschaftlichen Kreis-Versuchs-Station, Speyer, zu Oberreg.-Chemikern.

Prof. Dr. A. Sommerfeld, München, Direktor des Instituts für theoretische Physik, wurde von der amerikanischen Akademie der Wissenschaften zum Mitglied gewählt.

Gestorben ist: Dr. M. Kleinstück, Chemiker, Dresden, vor kurzem.

Ausland. Ernannt: Chemiker Dr. G. Engi, Delegierter des Verwaltungsrats der Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, von der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, zum Doktor der technischen Wissenschaften E. h. in Anerkennung seiner großen Verdienste um die schweizerische Chemie und die schweizerische chemische Technik.

Dr. G. Lunde, Direktor des Forschungslaboratoriums der Norwegischen Konservenindustrie, Stavanger, erhielt beim 50jährigen Jubiläum der „Gesellschaft zur Förderung der Norwegischen Fischereien" die Medaille der Gesellschaft für seine Arbeiten über Jod in Seefischen.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Gruppentheorie und Quantenmechanik. Von Hermann Weyl. 288 S. S. Hirzel, Leipzig 1928. Brosch. 20,— M., geb. 22,— M.

Um es offen einzugestehen: eine volle Würdigung dieses Werkes könnte nur ein Fachmathematiker bringen. Indessen kann vielleicht ein zwischen den Lagern Stehender eine Brücke schlagen vom Ufer der reinen Abstraktion zu dem der fortschrittlich interessierten Praxis.

Was hier geboten wird, ist mehr als eine bloße Zusammenschrift eines geistigen Forschungsgebietes, das im Laufe dreier Jahre einen unerhörten Aufschwung genommen hat; es ist eine fein durchdachte Neuschöpfung geworden. Ursprünglich als Vorlesung über Gruppentheorie gedacht, ist es erst unter dem Zwange der Verhältnisse zu einem Brevier modern-physikalischen Denkens geworden. Um so erstaunlicher die Leistung. Freilich stellt es an den Leser höchste Ansprüche, und es steht zu erwarten, daß mancher Wißbegierige es nach vergeblichem Anlaufe beiseite legen wird. Aber andrerseits vermag es demjenigen, dem es Ernst ist um das Verständnis unserer geistigen Entwicklung, viel Genuß zu bereiten, vorausgesetzt, daß er den Sinn für abstrakt-mathematische Lehren besitzt.

In fünf Kapiteln, die abwechselnd mathematische und physikalische Dinge in den Vordergrund stellen, werden behandelt: die Geometrie des affinen und dimensionalen Raumes und der Matrizenkalkul, als das Handwerkszeug; der wichtigste Begriff, der das ganze Buch beherrscht, der der „Abbildung", wird hier in eingehender Weise erläutert. Danach folgen die Theorien de Broglies und Schrödingers; hier tritt das Anschauliche, das beiden zugrunde liegt, etwas in den Hintergrund, was vielleicht zu bedauern ist, sich aber aus der Einheitlichkeit der Konzeption erklärt. So wird gleich von vornherein die Intensität $\psi\bar{\psi}$ als relatives Wahrscheinlichkeitsmaß eingeführt, eine Interpretation, die erst wesentlich später hineingetragen wurde. Eine Besprechung der Diracschen Theorie der Wechselwirkung zwischen Atom und Strahlung beschließt das Kapitel. Bisher handelt es sich fast ausschließlich um die Behandlung einer Korpuskel; um zur Vielheit zu gelangen, ist das Gerüst zu erweitern. Dies geschieht in der Theorie der Gruppen, die durch mehrere Beispiele klargestellt wird. Nun erfolgt ihre Anwendung auf die Quantenmechanik: die Drehungsgruppe führt sofort zum Impulsmoment, das jedoch nunmehr in zwei Bestandteile zerfällt, den Impuls der Bahnbewegung und den „Spin". Damit sind die azimutale und innere Quantenzahl festgelegt. Es folgt die Deutung der Termstrukturen der Atome, wobei indessen nur auf das Grundsätzliche eingegangen wird, alles Systematische aber unterbleibt. Die Lorenzgruppe und die Gruppe der Vertauschungen führen zur Feinstruktur (fast genau wie in der alten Sommerfeldschen Theorie) bzw. zum Paulischen Prinzip. Endlich wird die Kinematik eines Atomsystems als Abelsche Drehungsgruppe ermittelt. Das letzte Kapitel endlich führt die Molekülbildung auf die symmetrische Permutationsgruppe zurück. Mit alledem ist der Beweis erbracht, daß die Gruppe in ihrer mannigfachen Form das adäquate Darstellungsmittel der Mechanik der Quanten darstellt.

So schwer zugänglich dem Fernerstehenden diese Dinge sein mögen, so scheint eine zukünftige Physik ohne sie nicht mehr möglich; dem Chemiker aber öffnen sie die Augen über das Wesen seiner Materie, über das periodische System, die Molekülbildung, die Valenz, vorausgesetzt, daß er sie lesen will und — kann. *Bennewitz.* [BB. 326.]

Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen. Von W. Grotrian. Sammlung „Struktur der Materie", Bd. VII. XIII + 245 Seiten Text und X + 168 Seiten Figuren. Verlag Julius Springer, Berlin 1928. Preis RM. 34,—; geb. RM. 36,40.

Wie die bisher erschienenen sechs Bände der von Born und Franck herausgegebenen Sammlung „Struktur der Materie in Einzeldarstellungen", ist auch der vorliegende VII. Band von einem Mitarbeiter verfaßt worden, der zu den führenden Forschern auf dem Gebiete gehört, das den Gegenstand der Behandlung bildet. Ohne die anschauliche graphische Darstellung ist das Studium der Spektren heute kaum denkbar; und die jetzt allgemein angenommene Art dieser graphischen Darstellung stammt in erster Reihe vom Verfasser dieses Buches selbst. Man kann behaupten, daß für jeden, der Material über die Atomzustände und Übergänge zwischen ihnen braucht, nur dasjenige aus der spektroskopischen Originalliteratur unmittelbar verständlich und nützlich ist, was in Form eines Termschemas verarbeitet worden ist. Diese Termdarstellungen waren bis jetzt teils über zahlreiche Zeitschriftenartikel verstreut, teils fehlten sie in den Originalarbeiten ganz. Die Zusammenstellung von Grotrian ist daher von allen Seiten auf das lebhafteste begrüßt worden und wird in vielen Laboratorien zu dem meistgebrauchten Nachschlagewerk werden. Die Klarheit und Sorgfalt, mit der die Schemata ausgearbeitet und dargestellt sind, ist als vorbildlich zu bezeichnen.

Der Verfasser hat sich mit der Zusammenstellung der graphischen Darstellungen nicht begnügt, sondern auch ausführliche Erläuterungen zu diesen Figuren geschrieben, so daß das ganze Werk in zwei Bände geteilt werden mußte, einen Text- und einen Figurenband. Der Text ist zwar nach der Reihenfolge der Figuren geordnet, bildet aber in Wirklichkeit eine vollständige, elementare Einführung in die Term- und Spektrallehre. Diese ausgezeichnet klare und einfache Darstellung wird allen, die die Figuren benutzen wollen, ohne von vornherein mit der Spektroskopie und Atomtheorie vertraut zu sein, von größtem Nutzen sein. Vom Standpunkt der Spektralforscher, denen der Textband vielfach nützlich, der Figurenband aber einfach unentbehrlich ist, wäre es vielleicht zu begrüßen, wenn der Verlag sich dazu entschließen könnte, den Figurenband auch einzeln abzugeben; denn die vortrefflichen Bücher der Sammlung „Struktur der Materie" sind leider nicht billig.

Die einzige Enttäuschung, die man bei der Benutzung des Buches von Grotrian erlebt, besteht in seiner Beschränkung auf Atome mit ein bis drei Valenzelektronen. Es ist sicher ein sehnlicher Wunsch aller Fachgenossen, daß sich der Verfasser entscheiden möge, auch den komplizierteren Spektren eine analoge Darstellung zu widmen. Im Vorwort meint der Verfasser zwar, daß die graphische Darstellung in komplizierten Fällen versagt; er deutet aber selbst an, wie man durch Kombination von Figuren und Tabellen dem Übel abhelfen kann. Auch in den einfachsten Spektren läßt sich das gesamte Wellenlängenmaterial in einem Termschema nicht vollständig unterbringen; bei komplizierteren Spektren wäre zwar eine noch größere Selbstbeschränkung nötig, damit die Figuren übersichtlich bleiben; doch wäre auch eine bloße Zusammenstellung aller bekannten Termschemata und ihrer gegenseitigen Beziehungen, ohne Eintragung von Spektrallinien, von ungemeiner Wichtigkeit für die physikalische — und auch für die chemische Forschung.

E. Rabinowitsch, Berlin-Dahlem. [BB. 348/49.]

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung. Von Richard Lorenz. 176 S. Leopold Voß, Leipzig 1927. Geb. RM. 14,50; geh. RM. 12,50.

Nachdem der Verfasser eine lange Reihe von Jahren dem Studium des Gleichgewichts in geschmolzenen Metallen und Salzen gewidmet hat, gibt er hier eine Monographie über den Gegenstand, die die historische Entwicklung berücksichtigt, dabei naturgemäß die eigenen Leistungen in ausführlicherer Weise darstellt. Das Thema ist zur Zeit recht aktuell; es gibt wenig Kulturstaaten, in denen heute nicht daran gearbeitet würde. Da ist es natürlich, daß sich Schulen bilden, die sich gegenseitig Konkurrenz machen; weniger selbstverständlich ist es, daß auch Polemiken daraus entstanden sind. Denn tatsächlich bestehen über die Grundlagen heute keine Unklarheiten mehr; nur die Form ist es, die diese Schulen scheidet. Lorenz geht den Weg, daß er die Thermodynamik gleich zu Anfang verknüpft mit einer als zweckentsprechend erkannten Zustandsgleichung, nämlich der van der Waals — van Laarschen. Ebenso wie diese über das ideale Gasgesetz hinausgeht, bildet sein so erhaltenes Massenwirkungsgesetz eine Erweiterung des gewöhnlichen. Dieser Weg ist naheliegend und, wie sich zeigt, durchaus gangbar; die angeführten Beispiele zeigen, daß er auch erfolgreich ist. Natürlich hängt die Grenze seiner Tragweite von der Zulässigkeit der eingeführten Vereinfachungen ab. Namentlich für praktische Zwecke verdient somit der hier gewiesene Weg Beachtung. Da die Kenntnis dieses Gebietes dem heutigen Chemiker, namentlich dem Metallurgen, dringend nottut, kann dieser Band zur Lektüre nur empfohlen werden, besonders deshalb, weil er trotz mancher Rechnungen keine Anforderungen an abstrakt-mathematische Kenntnisse stellt. *Bennewitz.* [BB. 351.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Rheinland-Westfalen, Ortsgruppe Münster i. W.

1. Prof. Dr. A. Kratzer, Münster i. W., am Freitag, den 3. Februar 1928, abends 8.30 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Institutes der Universität: *„Neue Wege der Atomphysik.“*

Am Beispiele der Ausstrahlung des anharmonischen Oszillators weist der Ref. auf die Zusammenhänge und Verschiedenheiten hin, die sich bei einer Darstellung nach der klassischen Physik, nach der Bohrschen Quantentheorie und nach der Erfahrung (Systematik der Bandenspektren) ergeben. Der Umstand, daß die Strahlungsamplituden sich bequem in einem zweifach unendlichen Schema anordnen lassen, legt die Vermutung nahe, daß die einzig sichere Aussage, die sich über den Oszillator und schließlich über jedes strahlungsfähige System machen läßt, die Angabe dieses Matrix-Schemas mit den zugehörigen Schwingungszahlen ist. Tatsächlich zeigt die Durchrechnung, daß sich in allen Fällen Übereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung erzielen läßt, wenn man die Gleichungen der Atommechanik als Matrizengleichungen auffaßt. Das Nichterfülltsein des kommutativen Gesetzes für die Matrizenmultiplikation gibt eine einfache Formulierung der Quantenbedingung (Heisenbergsche Vertauschungsregel). Wesentlich ist, daß die Gesetze der Atommechanik nicht Beziehungen zwischen den einzelnen meßbaren Größen sind, sondern solche zwischen der Gesamtheit der möglichen Messungsergebnisse. An die Stelle der Matrizengleichungen, die ein System von unendlich vielen gewöhnlichen Differentialgleichungen darstellen, kann mathematisch eine partielle Differentialgleichung treten, die Schrödingersche Wellengleichung, deren Eigenlösungen die Quantenzustände liefern. Die Quantelung erscheint hier — abgesehen von der Einführung der Dimensionsgröße h in die Gleichung — nicht mehr künstlich aufgepfropft, sondern ebenso natürlich wie die Festlegung der Eigenschwingungen einer Saite. Schrödinger faßt dabei den Massenpunkt (Elektron) in Fortbildung der de Broglieschen Hypothese als Schwebungsmaximum eines Wellenpaketes auf; er verteilt also den Massenpunkt auf den ganzen Raum, wobei das Quadrat der Wellenfunktion $|\psi|^2$ die Dichte mißt. Demgegenüber läßt Born die Korpuskel als solche bestehen und deutet $|\psi|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte für die Existenz der Korpuskel in der betreffenden Volumeinheit. Unabhängig von der Deutung bietet die Schrödingersche Differentialgleichung den Vorteil, daß sie die weitgehende mathematische Vorarbeit über das Aufsuchen der Eigenlösungen partieller Differentialgleichungen zu verwenden gestattet, so daß Heisenbergsche und Schrödingersche Atommechanik zwar äquivalent sind, die Schrödingersche Formulierung aber rechnerisch den Vorzug verdient. —

2. Geheimrat Prof. Dr. phil. Dr. med. h. c. R. Schenck, Münster i. W., am Freitag, den 15. Juni 1928, abends 8.30 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Institutes: *„Der Einfluß von Zuschlägen auf die Eisengleichgewichte und seine Beziehung zu den gemischten Katalysatoren.“* Der Inhalt des Vortrages deckte sich im wesentlichen mit der inzwischen erschienenen Publikation von Rudolf Schenck: *„Die Eigenschaften der metallischen Mischkatalysatoren und ihre Abhängigkeit von den chemischen Gleichgewichten“* in Heft 3 der im Verlag der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft erscheinenden Publikationsreihe „Deutsche Forschung. Aus der Arbeit der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.“ Zu dem allseitig mit lebhaftestem Interesse aufgenommenen Vortrag waren auch eine Reihe Vertreter der auswärtigen chemischen und Metallindustrie erschienen.

Diskussion: Dr. Kuß, Ludwigshafen, Prof. Fricke, Dr. Langenbeck und der Redner. Nachsitzung im Civilklub.

3. Privatdozent für Physiologie, Dr. H. H. Weber, Münster in Westf., am Donnerstag, den 5. Juli 1928, abends 8.30 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Institutes: *„Die Unabhängigkeit der Eiweißhydratation von der Eiweißionisation.“*

Vorgänge, die biologische Arbeitsleistung erklären sollen, müssen je nach der Art dieser Arbeitsleistung bestimmte spezielle energetische Vorbedingungen erfüllen. Allgemein aber müssen sie einen hohen Nutzeffekt (50—100%) mit großer Kraft des Arbeit liefernden Vorganges (5—12 Atm.) verbinden. Nach Untersuchungen an wasserarmen Gelen ist die Hydratation lyophiler Kolloide ein Vorgang, der diesen Bedingungen genügt (Katz u. a.). Man hat deshalb vielfach Hydratationsarbeit von Eiweißkörpern als die Quelle vitaler Arbeitsleistungen angesehen. Dies setzt voraus, daß die Hydratation der Proteine sehr starker und rascher Änderungen fähig ist, etwa bei Übergang eines Organs von Ruhe zur Arbeit und umgekehrt. Derartige Veränderlichkeit glaubt man gefunden zu haben in der Zunahme und Abnahme der Eiweißhydratation mit der Ionisierung und Entionisierung des Proteins (Wo. Pauli). Die Abhängigkeit der Hydratation von der Ionisation ist erschlossen aus der Abhängigkeit der Wasseraufnahme durch Eiweiß vom Ionisationsgrad des Proteins. Diese Wasseraufnahme ist aber auch recht ungezwungen erklärbar rein osmotisch entsprechend den Donnangesetzen (z. B. Jaques Loeb). Eine rein osmotisch bedingte Quellung von Eiweißkörpern genügt aber auf keinen Fall den energetischen Vorbedingungen, die bei Erklärung vitaler Arbeit zu berücksichtigen sind. Es muß also entschieden werden, ob die gesteigerte Wasseraufnahme ionisierter Eiweißphasen tatsächlich auf einer gesteigerten Hydratation der Eiweißionen gegenüber dem elektroneutralen Eiweiß beruht. Hierfür sind Methoden anzuwenden, die eine osmotische Wasseraufnahme nicht anzeigen — und zwar:

1. Die Messung des nichtlösenden Raumes von Eiweißmolekülen einerseits — Eiweißionen andererseits.
2. Die Messung der Volumänderung des Gesamtsystems (Eiweiß + Wasser) bei der Ionisierung und Entionisierung.
3. Die Messung der Ionisierungs- und Entionisierungswärme.

Der nichtlösende Raum für ein indifferentes Kristalloid ist in der Lösung eines hydratisierten Kolloids größer als das Eigenvolumen des Kolloids, und zwar — etwas roh ausgedrückt — um das Volumen des Hydratationswassers. Es wurde nun der nichtlösende Raum in Serumalbuminlösung (lyophiles Protein) und Serumglobulinlösung (lyophobes Protein) nach der Methode der Gleichgewichtsdialyse gemessen. Hierbei wurde als indifferentes Kristalloid Glucose in einer so hohen Konzentration (15—30%) verwandt, daß, wie näher belegt wird, der sehr geringe Betrag durch Eiweiß adsorbierter Glucose die Bestimmung des nichtlösenden Raumes praktisch nicht mehr fälscht. Es ergibt sich nun, daß dieser nichtlösende Raum vom Ionisationsgrad des Proteins (zwischen p_H 7,2 und 1,5) vollkommen unabhängig ist und für das Gramm Albumin 1 ccm, für das Gramm Globulin 1,3 ccm beträgt. Da das Kolloideigenvolumen für das Gramm etwa 0,7 ccm beträgt, hält sich die Größe des so bestimmten Hydratationsmantels auf 50% (Albumin) — 90% (Globulin) des Eigenvolumens. Dagegen zeigen die demonstrierten Kurven des osmotischen Drucks und der Viscosität — in denselben Versuchen gleichzeitig gemessen — die bekannte p_H-Abhängigkeit. Eine in geeigneter Anordnung (bei variiertem Druck niedriger Albuminkonzentration) bestimmte und darum nach Einstein auf das Volumen der dispersen Phase umrechenbare Viscositätskurve ergibt ein Micellarvolumen für das Gramm Serumalbumin von 1,5 ccm am isoelektrischen Punkt und z. B. von 10,7 ccm am Viscositätsmaximum bei p_H 2,5. Die Menge des Micellarwassers ist also offenbar aus osmotischen Gründen (Donnangleichgewicht) vom Ionisationsgrad des Proteins sehr abhängig und zum wenigsten bei stark ionisiertem Eiweiß außerordentlich viel größer als die des Hydratationswassers.

Nach der heute üblichen wissenschaftlichen Anschauung sollte man eine Volumkontraktion des Gesamtsystems (Eiweiß + Wasser) bei der Ionisierung erwarten, falls dieser Vorgang mit einer Hydratationssteigerung verbunden ist. Dieser Erwartung liegt die Auffassung zugrunde, daß Volumenkontraktion bzw. Dilatation ausschließlich durch Hydratation bzw. Dehydratation veranlaßt wird. Es wird an reichem Kurvenmaterial gezeigt, daß auch andere Faktoren (Beeinflussung der Kohäsion der Wasserteilchen?) nicht unerhebliche Änderungen des Gesamtvolumens der Lösung bewirken können. Doch gilt dies nur für hochkonzentrierte Lösungen starker Elektrolyte. Dagegen spielen, wie belegt wird, bei Eiweiß- und Aminosäurelösungen (ebenso Glycerin-, Glucose-, Äthylalkohollösungen) herauf bis zu 1 normaler Konzentration diese Faktoren keine Rolle. Man kann also infolgedessen in den benutzten Eiweiß- und Aminosäurelösungen ($^1/_5$—1 n) die bei der Ionisierung

auftretende Volumenänderung als einwandfreies Maß der Hydratationsänderung ansehen, die mit der Ionisierung verbunden sind. Es ergibt sich, daß die Ionisierung von isoelektrischem Albumin, Globulin, α-Alanin und Glykokoll durch Mischung mit Säure oder Lauge in einem geeigneten Dilatometer das Gesamtvolumen nicht verkleinert, sondern vergrößert. Die Volumzunahme bei Ionisierung einer Valenz ist für alle vier Stoffe fast gleich. Sie beträgt bei der Alkaliionisierung eines Millinormaläquivalents 18 bis 23 cmm, bei der Säureionisierung 7 bis 9 cmm. Falls man die untersuchten Stoffe wieder isoelektrisch macht, tritt eine neue Volumänderung ein. Ihr Betrag ist gerade so groß, daß die Summe der Volumänderung bei der Ionisierung und der nachfolgenden Entionisierung genau 21 cmm ausmacht. Dies aber ist die Volumerweiterung, die bei der Vereinigung eines Millimols $H^{\cdot}$ mit einem Millimol OH' auftritt. Nun bildet sich bei der Ionisierung und nachfolgenden Entionisierung eines Millinormaläquivalents der genannten Elektrolyten tatsächlich ein Millimol Wasser entsprechend den Formulierungen

A) 1. Ampholyt + $H^{\cdot}$ = Ampholyt$^{\cdot}$
2. Ampholyt$^{\cdot}$ + OH' = Ampholyt + H_2O

B) 1. Ampholyt + OH' = Ampholyt$'$ + H_2O
2. Ampholyt$'$ + H_2O + $H^{\cdot}$ = Ampholyt + H_2O.

Da die in diesem Ionisierungskreisprozeß auftretende Volumänderung von 21 cmm durch die Wasserbildung quantitativ erklärt ist, müssen sich die Ampholyten am Schluß in demselben Hydratationszustand befinden wie am Anfang, die bei der Ionisierung aufgetretenen Hydratationsänderungen also bei der Entionisierung rückgängig gemacht sein. Das ist bei Aminosäuren selbstverständlich, bei den Eiweißkörpern insofern bemerkenswert, als sie vielfach (Globulin) nach solchem Ionisierungskreisprozeß andere Löslichkeitsverhältnisse zeigen als vorher. Die geänderte Löslichkeit scheint demnach nicht auf einer Änderung der Globulinaffinität zum Wasser zu beruhen, sondern der einzelnen Globulinteilchen zueinander. Die Hydratationsänderungen bei der Ionisierung sind offenbar gering und darum schwer in ihrer Richtung zu beurteilen. Die Volumerweiterung bei der Ionisierung zeigt, daß das System bei diesem Vorgang dehydratisiert wird. Dieser Schluß ist nicht auf die einzelnen Ampholytteilchen zu übertragen. Bei der Ionisierung durch Säure verschwinden nämlich (entsprechend den oben gegebenen Formulierungen) $H^{\cdot}$, bei der Ionisierung durch Alkali OH'. Ihr Hydratwasser wird also frei. Dies genügt qualitativ und, wie näher ausgeführt wird, wahrscheinlich auch annähernd quantitativ zur Erklärung der mit der Ionisierung verbundenen Volumdilatation. Der Hydratationsgrad der Ampholytteilchen dürfte sich demnach auch bei der Ionisation nicht wesentlich ändern. Die etwaigen geringfügigen Änderungen müssen für 1 g Eiweiß ungefähr 10mal kleiner sein als für 1 g Aminosäure, da sie — beurteilt nach der Volumdilatation — gleich sind für das Normaläquivalent Eiweiß und Aminosäure, während das Äquivalentgewicht der Eiweißkörper ungefähr 10mal so groß ist wie das der Aminosäuren.

Für die thermodynamische Beurteilung liegen bereits die Daten von O. Meyerhof vor. Nach den Untersuchungen von Katz dürfte die Hydratationswärme ein annähernd quantitatives Maß für die Hydratation von Eiweißkörpern sein. Die Wärme bei der Ionisierung von Aminosäuren und Eiweißkörpern ist nun sehr gering, häufig Null. Dies spricht gegen das Auftreten irgendwie nennenswerter Hydratationsenergie bei diesem Vorgang, sogar wenn man diese Wärme ganz als Hydratationswärme auffassen will. Sie wird in Wirklichkeit aber allgemein als die Wärme der Reaktionen angesehen, die bei der Ionisierung zwischen den Amino- und Carboxylgruppen des Ampholyten und den zugeführten $H^{\cdot}$ und OH' stattfinden. Genau wie die Volumänderung ist auch die Wärmetönung auf das ionisierte Normaläquivalent für Aminosäuren und Eiweißkörper gleich bzw. fast gleich. Thermochemie, Messung des nichtlösenden Raums und der Volumänderung zeigen in gleicher Weise auf das bestimmteste die Unabhängigkeit der Eiweißhydratation von der Ionisation und entziehen damit allen Hydratationserklärungen biologischer Arbeit den Boden. Die Gleichheit der Hydratationsverhältnisse bei hochmolekularen Proteinen und einfachen Aminosäuren weist den Eiweißkörpern genau wie in ihrem Dissoziationsmechanismus, so auch in ihren Beziehungen zum Lösungsmittel eine Stelle unmittelbar neben den Aminosäuren zu. Eiweißionen verhalten sich dem Wasser gegenüber wie Riesenionen vom Typus der Aminosäuren.

Diskussion: Geh.-Rat Schenck, Prof. Rosemann, Prof. Krummacher, Prof. Ley, Prof. Fricke und der Redner.

4. Priv.-Doz. Dr. Langenbeck, Münster i. W., am Mittwoch, dem 30. Januar 1929, abends 8.30 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Institutes: *„Über neue organische Katalysatoren.“*

Als organische Katalysatoren werden Kohlenstoffverbindungen bezeichnet, die katalytisch wirksam sind und deren Konstitution, im Gegensatz zu derjenigen der Enzyme, verhältnismäßig einfach und bekannt ist. Vortr. bespricht die Untersuchungen von Willstätter, Warburg, Wieland, Kuhn u. a. über metallhaltige organische Katalysatoren, dann eigene Arbeiten über metallfreie Katalysen. Liebig fand im Jahre 1859, daß aliphatische Aldehyde in wäßriger Lösung das Dicyan glatt in Oxamid verwandeln, und entdeckte damit den ersten organischen Katalysator. Als Zwischenverbindung bei dieser Reaktion konnte jetzt ein kristalliner Stoff isoliert werden, der nach Analyse und Verhalten ein Oxalimino-monovinyläther ist. Damit stimmt überein, daß die Umsetzung nur mit solchen Aldehyden gelingt, die Enole zu bilden vermögen.

Diskussion: Geh.-Rat Schenck, Prof. Groß, Prof. Krummacher, Prof. Ott, Prof. Fricke, Dr. H. H. Weber und der Redner.

5. Prof. Dr. Ernst, Münster i. W., am Donnerstag, dem 21. Februar 1929, abends 8,30 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Institutes: *„Über die Struktur des Pentaerythrits. Ein Beitrag zur Raumchemie des vierwertigen Kohlenstoffes.“*

Durch Darlegung der von H. Mark und K. Weißenberg durchgeführten Strukturbestimmung der Pentaerythritkristalle[1]) wurde gezeigt, wie bei Kenntnis der Raumgruppe auf die Gestaltung des Pentaerythritmoleküls und dessen Kohlenstoffatome geschlossen werden kann. Die Entscheidung darüber, ob dem Molekül des Pentaerythrits bzw. einzelner seiner Kohlenstoffatome die pyramidale oder quadratisch-bisphenoidische Gestaltung zukommt, hängt wesentlich davon ab, welcher Kristallklasse die Pentaerythritkristalle zuzuordnen sind. Es sind im Verlauf der Entwicklung der Pentaerythritfrage auf Grund von morphologischen, pyroelektrischen, piezoelektrischen und röntgenographischen Untersuchungen die Klassen C_{4v}, C_4 und S_4 den Pentaerythritkristallen zugeschrieben worden, von welchen die beiden ersten eine pyramidale, die letzte eine quadratisch-bisphenoidische Gestaltung des Pentaerythritmoleküls bzw. einzelner seiner C-Atome bedingen.

Unter Heranziehung noch im Gange befindlicher, z. T. auch schon veröffentlichter morphologischer, optischer und röntgenographischer Untersuchungen an Pentaerythritkristallen durch H. Mark, G. v. Susich und E. Ernst[1]) wurde dargelegt, daß auch die zuletzt den Pentaerythritkristallen zugewiesene Kristallklasse S_4 nicht sicher feststeht. Es sind von den genannten Beobachtern an Pentaerythritkristallen, die auf verschiedene Weise gezüchtet worden sind, manche Erscheinungen angetroffen worden, die zwar teils für die Klasse S_4, z. T. aber auch für C_4 sprechen. Andere Erscheinungen wieder lassen erkennen, daß man es bei den seither untersuchten Wachstumskörpern des Pentaerythrits nicht nur mit zwei, sondern, wie schon Schleede und Hettich vermutet haben, mit einer größeren Zahl von gesetzmäßig verwachsenen Individuen zu tun hat, die zusammen einen quadratischen Körper vortäuschen. Analoges morphologisches, optisches und röntgenographisches Verhalten der pseudoquadratischen, monoklinen, meist stark verzwillingt auftretenden Ferrocyankaliumkristalle machen es wahrscheinlich, daß auch die Einkristalle des Pentaerythrits einer niedrigsymmetrischen, einer rhombischen oder monoklinen Klasse zuzuordnen sind. Ein Entscheid über die Gestaltung des Moleküls des Pentaerythrits und seiner Kohlenstoffatome wird nur dann zu treffen sein, wenn es gelingt, Einkristalle dieser Substanz zu züchten und deren Kristallklasse einwandfrei festzustellen.

Diskussion: Geh.-Rat Schenk, Prof. Kratzer, Prof. Ott, Prof. Fricke und der Redner.

[1]) Zusammenfassende Literatur s. H. Mark u. G. v. Susich, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **69**, 105—117 [1928].

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

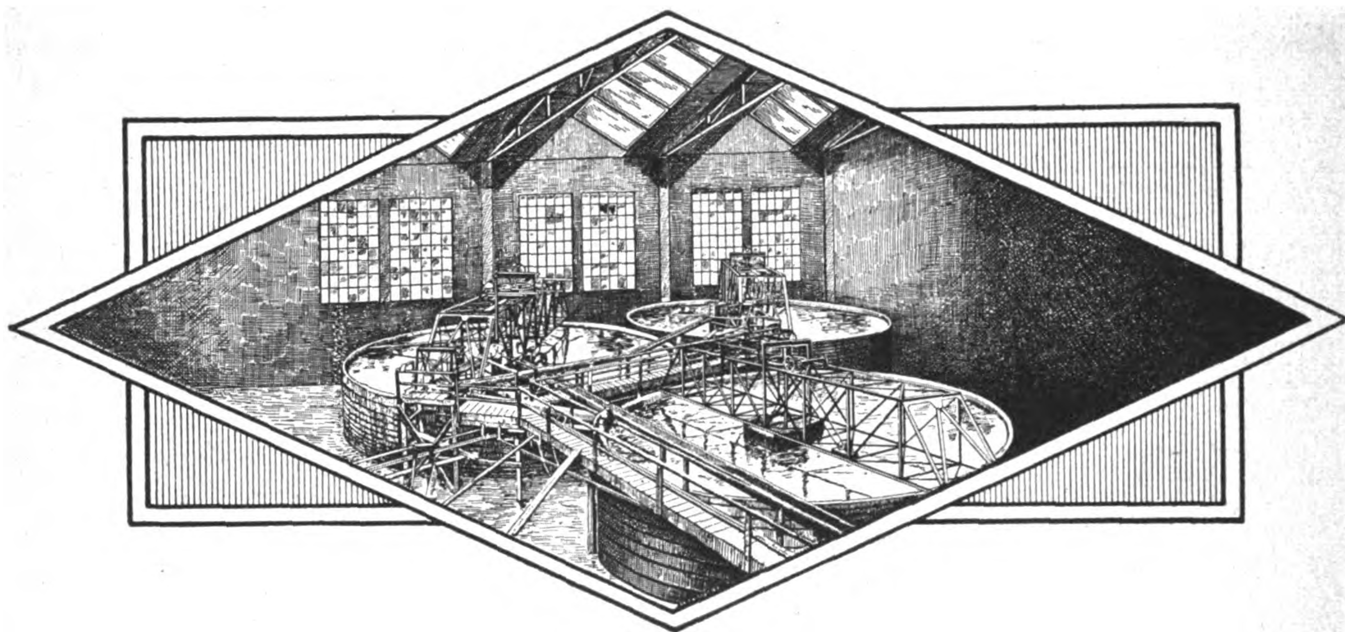
	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 20 **18. MAI 1929 * SEITE 489—540** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:



DORR-GEGENSTROM-DEKANTATION

D. R. P.

DAS WIRTSCHAFTLICHE VERFAHREN

FÜR DIE CHEMISCHE INDUSTRIE
ZUR HERSTELLUNG VON:

PHOSPHORSÄURE
TONERDEHYDRAT
BLANC FIXE
ÄTZNATRON
BICHROMAT
LITHOPONE
U. A. M.

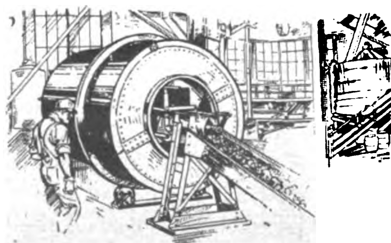
KOMPLETTE LAUGEREIANLAGEN ZUR ZINKELEKTROLYSE

Verlangen Sie unverbindliche Information über Ihr spezielles Problem!

Dorr Gesellschaft m. b. H.

Berlin W 62 Kielganstrasse 1

DORR-RÜHRWERKE
DORRCO-FILTER



DORR-KLASSIERER
DORR-KLÄRBECKEN

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 489—540 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 37 | 18. Mai 1929, Nr. 20

Kristallbaufehler und physikalisch-chemische Eigenschaften.

Von Prof. Dr. ADOLF SMEKAL,
Direktor des Institutes für theoretische Physik. Halle a. d. Saale.

(Eingeg. 17. April 1929.)

Inhalt: 1. Technisch beeinflußbare und technisch unbeeinflußbare Festkörpereigenschaften. — 2. Kristalleigenschaften und Kristallgitter; die technisch unbeeinflußbaren Kristalleigenschaften sind Gittereigenschaften, aber nicht die beeinflußbaren Eigenschaften. — 3. Zusammenhang der letzteren mit Kristallbaufehlern. Alle wirklichen Kristalle enthalten „Lockerstellen". Ihre Sichtbarmachung trotz amikroskopischer Kleinheit. — 4. Kristalle verschiedener Herstellungsart haben systematisch verschiedene Lockerstellenanzahlen und tatsächlich auch die zu erwartenden Eigenschaftsunterschiede. Jeder Änderung einer technisch beeinflußbaren Eigenschaft entspricht gleichzeitig auch eine solche bei jeder anderen dieser Eigenschaften. — 5. Kristallbaufehler und Festigkeitseigenschaften. — 6. Kristallbaufehler und Mechanismus der Ionenleitung in Festkörpern. — 7. Folgerungen hieraus für alle mit Diffusionsvorgängen verknüpften physikalisch-chemischen Vorgänge: Mischkristallbildung, Entmischung, Pulverreaktionen, Rekristallisation usw. Kristallbaufehler und aktive Zentren katalytisch wirkender Oberflächen. Schluß.

1. Zwei Gruppen von Festkörpereigenschaften. Wenn man die verschiedenartigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der kristallisierten Festkörper einander gegenüberstellt, so gewahrt man bei näherem Zusehen zwei Eigenschaftsgruppen, deren Unterscheidungsmöglichkeit bisher noch wenig bemerkt, noch weniger aber in ihren Ursachen systematisch ergründet worden ist. Die spezifische Wärme eines Festkörpers oder die Bildungswärme einer festen chemischen Verbindung sind Stoffkonstanten, denen gewissermaßen eine absolute Bedeutung zukommt: sie sind unabhängig davon, ob man einen Einkristall oder einen Vielkristall untersucht, ob das Material in größtmöglicher Reinheit vorliegt oder mäßig verunreinigt, ob der Kristall oder das Kristallhaufwerk mechanisch ungestört war oder durch Bearbeitung bildsame Verformungen erlitten hat. Betrachtet man dagegen etwa die Festigkeitseigenschaften oder die chemische Angreifbarkeit eines Festkörpers, so ist allgemein bekannt, daß deren Maßzahlen von Korngröße, Verunreinigungsgehalten und vorangegangener plastischer Deformation im stärksten Maße abhängig sein können. Offenbar läßt sich von jeder Festkörpereigenschaft angeben, welchem von diesen beiden Eigenschaftstypen sie beizuzählen ist, so daß damit eine Unterscheidung gewonnen wird, der völlig allgemeine Bedeutung zukommt. Worin besteht nun das Wesentliche der benutzten Unterscheidungsmerkmale?

Kornverfeinerung, chemische Verunreinigung und bildsame Verformung sind Mittel zur Beeinträchtigung der Regelmäßigkeit der einkristallinen Molekularstruktur. Es sind also Struktureinflüsse, deren Auswirkung auf die Festkörpereigenschaften wir näher ins Auge fassen müssen. Die praktisch „strukturunempfindlichen" Eigenschaften bilden gewissermaßen den ruhenden Pol in der Erscheinungen Flucht: sie sind mit der chemischen Beschaffenheit des festen Stoffes bereits unabänderlich vorgegeben, demnach von seiner individuellen Vorgeschichte unabhängig. Bei den „strukturempfindlichen" Eigenschaften dagegen können selbst minimale Verunreinigungen und Wachstumsunterschiede, sowie die geringsten plastischen Deformationen schon größenordnungsmäßige Verschiedenheiten zur Folge haben; die Vorgeschichte des Festkörpers ist hier von einschneidendster Wirksamkeit.

Die Eigenart der betrachteten Gegensätze hat in der Entwicklung der Chemie und Physik in Wissenschaft und Technik übrigens die deutlichsten Spuren hinterlassen. Die wissenschaftliche Entwicklung hat sich vorwiegend dem Studium der struktur„unempfindlichen" Festkörpereigenschaften zugewendet, als dem einfacher zu beherrschenden Tatsachengebiet, und hat hier bereits einen gewissen Abschluß zu erzielen vermocht. Systematisch-wissenschaftliche Untersuchungen über struktur„empfindliche" Eigenschaften, wie etwa die vorerwähnten Beispiele der Festigkeit oder chemischen Angreifbarkeit, haben dagegen vielfach erst im letzten Jahrzehnt eingesetzt; die Fachwissenschaft hatte die Bearbeitung solcher Fragen ursprünglich völlig der freien Empirie des zur praktischen Leistung berufenen Technikers überlassen, dem sie nun entscheidend verdienstliche Vorarbeit dankt. In der Tat mußte gerade der Techniker hierin ein einzigartiges Betätigungsfeld vorfinden: Die struktur„unempfindlichen" Festkörpereigenschaften, wenn einmal ermittelt, sind für ihn nur feststehende Gegebenheiten, die „empfindlichen" Eigenschaften dagegen konnte er vermöge ihrer Variabilität durch geeignete Herstellungs- und Bearbeitungsverfahren innerhalb weiter Grenzen seinen Absichten gefügig machen. So sind die technischen Probleme etwa der Veredlung der metallischen Werkstoffe in bezug auf ihre Kohäsionseigenschaften oder ihre Korrosionsbeständigkeit in gewissen Grundzügen bereits vor dem Beginne der systematisch-wissenschaftlichen Bearbeitung praktisch gelöst worden. Um so wichtiger und zeitgemäßer muß es uns demnach dünken, nun auch zu einem tieferen Verständnis dieser Zusammenhänge vorzudringen.

2. Kristalleigenschaften und Kristallgitter. Die Röntgenstrahlen-Interferenzen haben, wie bekannt, zu der Erkenntnis geführt, daß die Molekularbausteine der Kristalle in regelmäßigen hochsymmetrischen Raumgittern angeordnet sind; praktisch dieselben Raumgitter findet man bei der Röntgendurchleuchtung mäßig verunreinigter oder plastisch verformter Einkristalle, sowie bei der Untersuchung der Kristallkörner des vielkristallinen Materials. Die Raumgitterstruktur an sich ist demnach den „unempfindlichen" Kristalleigenschaften beizuzählen. Obgleich die einheitlich-regelmäßige Ausbildung dieser Struktur durch Übergang vom Einkristall zum Vielkristall, durch Einlagerung von Fremdatomen oder durch Plastizierung örtlich hin und wieder unterbrochen, gestört werden muß, immer sind doch noch einheitlich-regelmäßig gebildete Kristallteile vorhanden, die allesamt dieselbe Gitterstruktur wie der ursprüngliche Einkristall aufweisen und daher wohl auch sonst so wie dieser beschaffen sein müssen. Diese Unzerstörbarkeit

der Gitterstruktur an sich hat von Anfang an den Versuch nahegelegt, die Gesamtheit der Kristalleigenschaften auf ihr Vorhandensein zurückzuführen.

Um diese Ansicht prüfen zu können, muß man zunächst annehmen, daß der chemisch reinste, vollkommenst gewachsene Einkristall ein ideal-regelmäßiges Kristallgitter besitzt, denn nur die Eigenschaften einer solchen, absolut regelmäßigen Molekularanordnung sind bisher der rechnerischen Behandlung zugänglich. Diese v. Laue-Bornsche Gittertheorie hat tatsächlich eine große Zahl von Einkristalleigenschaften qualitativ und meist auch quantitativ befriedigend wiederzugeben erlaubt. Überblickt man diese Erfolge der Gittertheorie: chemischer und thermischer Energieinhalt, Elastizität, Wärmeausdehnung, Kristalloptik usw., so erkennt man, daß es sich ausschließlich um die oben struktur„unempfindlich" genannten Eigenschaften handelt. Man hat zwar versucht, auch struktur„empfindliche" Einkristalleigenschaften gittertheoretisch wiederzugeben, aber durchweg ohne Erfolg: Elastizitätsgrenzen und Zerreißfestigkeiten werden hundert- bis tausendmal zu hoch, elektrische Ionenleitung, Diffusion und die damit verknüpfte chemische Reaktionsfähigkeit kommen millionenmal zu langsam heraus; Plastizität, Spaltbarkeit, langwellige, lichtelektrische Empfindlichkeit, Phosphorescenzeigenschaften — all dies bleibt im wesentlichen sogar überhaupt unerklärlich. Nur die metallische Elektrizitätsleitung und die Wärmeleitung der Festkörper werden wenigstens angenähert richtig wiedergegeben.

Gehen wir nun zu den Eigenschaften chemisch und mechanisch gestörter Ein- wie Vielkristalle über, so finden wir einen Erfolg der Gittertheorie bei den „unempfindlichen" Kristalleigenschaften überraschenderweise auch hier noch, und es ist gerade ihre „Unempfindlichkeit", mit der dies zusammenhängt. Der gestörte Kristall — und auch der Vielkristall läßt sich bei Rücksichtnahme auf alle Eigenschaftsanisotropien als „gestörter" Kristall auffassen — besitzt ja sicherlich kein ideales Kristallgitter mehr, so daß die Gittertheorie, streng genommen, hier gar nicht weiter anwendbar ist. Wir haben indes schon oben angemerkt, daß im gestörten Kristall stets eine sehr große Menge von Kristallteilen mit identisch gebauter einheitlich-regelmäßiger Gitterstruktur vorliegt. Bezeichnen wir diese Kristallbausteine, die am Aufbau solcher einheitlicher Gittergebiete in genau derselben Art beteiligt sind wie die Bausteine des idealen Einkristalls, als „Gitterbausteine", alle andersartig gelagerten, weil energetisch sicherlich weniger stark gebundenen, als „Lockerbausteine" des Kristalls. Solange die Gesamtzahl der Lockerbausteine genügend klein ist gegenüber jener der Gitterbausteine, wird die Gittertheorie auf die einzelnen ideal gebauten Kristallteile ebenso anwendbar sein wie auf den ungestörten Einkristall: die Gittergebiete besitzen allesamt die gleiche Elastizität, spezifische Wärme, Wärmeausdehnung usw. wie der ungestörte Kristall, auch ihre Energieinhalte addieren sich zu dem des ungestörten Einkristalls. Wir sind demnach berechtigt, alle diese Eigenschaften für den gestörten Kristall ebenso wie für den ungestörten Kristall als reine „Gittereigenschaften" anzusprechen. Alle struktur„unempfindlichen" Kristalleigenschaften sind also reine Gittereigenschaften.

Auch wenn man vom Mißerfolg der Gittertheorie gegenüber den „empfindlichen" Einkristalleigenschaften ganz absehen wollte — schon die „Empfindlichkeit" dieser Eigenschaftsgruppe schließt ganz allgemein eine rein gittertheoretische Erklärung aus. Um die mitunter größenordnungsmäßige Veränderung „empfindlicher" Eigenschaften bereits nach Vornahme ganz geringfügiger mechanischer Störungen auf gittertheoretischem Wege verständlich zu machen, müßte man sie mit Veränderungen der Gitterstruktur oder der „Gitterbausteine" in Verbindung bringen können. Die (schon öfter versuchte) Annahme solcher Veränderungen wird aber höchst einfach widerlegt durch die gleichzeitige Unveränderlichkeit der „unempfindlichen" Eigenschaften! Als reine Gittereigenschaften versichern uns gerade diese Eigenschaften aufs Überzeugendste von der Unveränderlichkeit der Wirksamkeit der weitaus überwiegenden Menge der Gitterbausteine. Die struktur„empfindlichen" Eigenschaften können also keine reinen Gittereigenschaften sein. Damit ist zugleich die wesentliche Erkenntnis erreicht, daß die Erfolglosigkeit der Gittertheorie gegenüber diesen Eigenschaften keineswegs als Mangel der Gittertheorie betrachtet werden darf.

3. Struktur„empfindliche" Kristalleigenschaften und Kristallbaufehler. Bietet also die Gittertheorie kein geeignetes Fundament für ein Verständnis der „empfindlichen" Kristalleigenschaften, so muß man sich um eine neue Grundlage hierfür umsehen. Es liegt nahe, vor allem auch danach zu fragen, wie die fundamentale Variabilität dieser Eigenschaften zustande kommt. Ändern wir das Ausmaß der Abweichungen vom Einkristallbau eines „gestörten" Kristalles ab, dann ändern sich gleichsinnig auch alle seine „empfindlichen" Eigenschaften. Der Mechanismus dieser Eigenschaften muß also sicherlich mit dem Vorhandensein solcher „Störungen" ursächlich zusammenhängen. Während man nun im „gestörten" Kristall dieses Vorhandenseins sicher ist, hätte man von vornherein beim reinsten, vollkommensten Einkristall aber gerade das Gegenteil erwartet. Erst die ausdrückliche Annahme bzw. Behauptung, daß selbst der reinste, vollkommenste Einkristall kein „Idealkristall" sei, daß auch der schönste „Realkristall" ein gewisses Ausmaß von Kristall„fehlern" besitzt, kann uns ermöglichen, eine einheitliche Deutung der „empfindlichen" Eigenschaften sowohl für den ungestörten, als auch für den gestörten Kristall auf die Existenz von „Abweichungen" vom idealen Gitterbau zurückzuführen[1]).

Nach dieser Voraussetzung besteht der reale Einkristall aus ideal gebauten Gitterbereichen, zwischen denen hin und wieder eine „Abweichung" vom Idealgitterbau", eine „Lockerstelle", auftritt: die Idealgitterbereiche sind aus „Gitterbausteinen" zusammengesetzt, die Lockerstellen enthalten „Lockerbausteine". Als einfachstes Modell einer Lockerstelle kann man sich einen amikroskopischen Hohlraum denken, entstanden durch Freibleiben einiger Gitterpunkte: die Lockerbausteine bilden dann die Begrenzungen solcher Hohlräumchen, sind also je nach deren Gestalt mit Oberflächen-, Kanten- und Eckbausteinen des Kristallgitters gleichzusetzen. Natürlich sind auch andere typische Lockerstellenarten denkbar, etwa infolge Fehllagerung oder Fehlbindung von Kristallbausteinen; dann können einzelne ideal gebaute Gitterbereiche des Kristalls gegenüber ihren Nachbarn auch als Ganzes fehlgelagert sein und charakteristische Fehlorientierungen aufweisen. Diese letztere Form von „Abweichungen"

[1]) A. Smekal, Physikal. Ztschr. **26**, 707 [1925]; **27**, 837 [1926]; Vortrag am Volta-Kongreß zu Como, 1927, Kongreßakten Bd. 1, S. 181, Bologna 1928.

vom Idealgitterbau wird namentlich immer dann zu gewärtigen sein, wenn Lockerstellen durch zufällige oder beabsichtigte Einlagerung verunreinigender Fremdatome zustande kommen; da solche Atome kaum jemals in das umgebende Kristallgitter hineinpassen, wird eine von ihnen ausgehende „Keilwirkung" auf die anliegenden Gitterbereiche unausbleiblich sein.

Das tatsächliche ausnahmslose Vorhandensein von Lockerbausteinen im Innern der vollkommensten bisher untersuchten Kristalle konnte, nachdem einmal die Fragestellung erkannt war, auf Grund einer ganzen Reihe von Methoden experimentell sichergestellt werden. Am direktesten hat hiervon der Nachweis überzeugt, daß ein temperaturunabhängiger Bruchteil von etwa 0,1‰ aller Kristallbausteine durchsichtiger Kristalle andersartige Absorptionseigenschaften besitzt als die große Menge der Gitterbausteine, wobei diese besondere Art von Kristallbausteinen durch merklich lockerere Elektronen gekennzeichnet ist als die Gitterbausteine[2]). Den sinnfälligsten Nachweis aber vermitteln die Färbungseigenschaften einer größeren Anzahl von Kristallen bei Bestrahlung mit Ultraviolett, Röntgen- oder Radiumstrahlung, seitdem erkannt worden ist, daß die Entstehung dieser Färbungen nicht mit den Gitterbausteinen zusammenhängt, sondern die Anwesenheit von Bausteinen mit lockerer gebundenen Elektronen zur Voraussetzung hat[3]). Die Färbungen registrieren damit gewissermaßen die vorhandenen Lockerstellen und machen sie dem Auge unmittelbar sichtbar — ihre Tragweite geht damit weit über jene des vorzüglichsten Ultramikroskopes hinaus. Diese Färbungsmethode konnte daher systematisch dazu benutzt werden, Änderungen der Anzahl und Qualität von Lockerstellen verfolgbar zu machen[4]), wovon sogleich einige Beispiele zu besprechen sein werden.

Nachdem so unsere Voraussetzung — die Existenz von Lockerbausteinen auch im ungestörten Einkristall — als richtig erwiesen ist, kommt es darauf an, zunächst allgemein nachzuweisen, daß Lockerbausteine und „empfindliche" Kristalleigenschaften auch wirklich miteinander zusammenhängen. Dies ist auf zweierlei Weise möglich, ohne den Mechanismus dieser Eigenschaften in allen Einzelheiten klarstellen zu müssen. Einerseits sollte der Vergleich von Einkristallen gleicher chemischer Beschaffenheit, aber mit verschieden zahlreichen Lockerbausteinen auch verschiedene Maßzahlen der „empfindlichen" Kristalleigenschaften zutage fördern — und dies nur bei den empfindlichen Eigenschaften. Andererseits müßte gleichzeitig mit jeder Änderung einer empfindlichen Eigenschaft auch eine solche einer beliebigen anderen empfindlichen Eigenschaft nachweisbar sein, da eine Lockerstellenänderung als Ursache der ersteren auch die letztere beeinflussen sollte. Beide Prüfungsmöglichkeiten fordern das Bestehen einer Reihe von Erscheinungen, die bislang unbekannt und vielfach gar nicht für möglich gehalten worden waren. Die experimentelle Untersuchung hat indessen in allen bisher geprüften Fällen den Folgerungen unserer theoretischen Überlegungen recht gegeben und die vorausgesagten Beziehungen auch wirklich aufgefunden.

[2]) Siehe A. Smekal, Physikal. Ztschr. **27**, 837 [1926], auf Grund von Absorptionsmessungen von B. Gudden und R. Pohl, Ztschr. Physik 1921—1926.

[3]) A. Smekal, Wien. Anz. **1926**, 195.

[4]) A. Smekal, ebenda **1927**, 22, 46; sowie Como-Vortrag, a. a. O.

4 Kristallisationsbedingungen und „empfindliche" Kristalleigenschaften. Die Aufgabe, Einkristalle gleicher chemischer Beschaffenheit mit verschieden zahlreichen Lockerbausteinen herzustellen, besitzt sowohl prinzipielle wie technische Bedeutung. Das technische Interesse wird sich an den Wunsch knüpfen, die empfindlichen Kristalleigenschaften innerhalb noch weiterer Grenzen verändern zu können, als dies bislang durch chemische und mechanische Bearbeitung möglich ist. Die grundsätzliche Frage aber hängt auf das engste zusammen mit jener nach der Ursache der Entstehungsweise der Lockerstellen.

Bedenkt man die außerordentliche Langsamkeit der inneren Diffusion in Festkörpern, so ist es von vornherein wahrscheinlich, daß die Lockerstellenbildung zugleich mit der Kristallentstehung vor sich geht. Das Kristallwachstum ist nun, wie jeder Molekularvorgang, eine statistische Erscheinung. Die Bausteine des wachsenden Kristallgebäudes führen Wärmeschwingungen aus, die an Oberflächen, Kanten und Ecken, den Örtlichkeiten der Stoffanlagerung, noch wesentlich unregelmäßiger erfolgen als im Kristallinnern. Ein herankommendes Teilchen wird daher neben der Möglichkeit der von der Gittertheorie erwarteten „korrekten" Anlagerung an einem Gitterpunkt stets auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzen für Nichtanlagerung oder Fehlanlagerung. Erfolgt das Wachstum genügend langsam und bei möglichst tiefer Temperatur — also etwa aus Dampf oder Lösung — dann werden die meisten so entstehenden örtlichen Unregelmäßigkeiten schließlich wieder ausgeglichen werden. Wählen wir dagegen die Temperatur möglichst hoch — Wachstum aus der Schmelze — dann werden zahlreiche solche Unregelmäßigkeiten auftreten und im Falle möglichst rascher Stoffanlagerung auch weitest gehend „fixiert" werden können. Hohe Kristallbildungstemperatur und schnelles Wachstum sollten daher zahlreichere Lockerstellen ergeben als Tieftemperatur und langsamste Stoffanlagerung.

Der Vergleich zwischen künstlich aus dem Schmelzflusse gezogenen Kristallen der Alkalihalogenide (absol. $T = 1000^0$—1100^0) und natürlichen oder künstlichen Lösungskristallen dieser Stoffe ($T = 300^0$) mittels der obenerwähnten Färbungsmethode hat in der Tat gezeigt, daß die ersteren vielleicht zehnmal mehr Lockerbausteine besitzen als die letzteren[5]). Die vermutete Ursache der Lockerstellenbildung wird dadurch nicht nur bestätigt, sondern auch sehr eindrucksvoll der statistische Charakter des Kristallwachstums in Evidenz gesetzt. Die Erscheinung kann gewissermaßen als „gefrorene Brownsche Molekularbewegung" aufgefaßt werden, im Gegensatz zu den analogen, nicht fixierbaren Schwankungsvorgängen in Gas oder Flüssigkeit.

Vergleicht man nun die Eigenschaften der erwähnten Schmelzflußkristalle mit jenen der Lösungskristalle, so findet man bei den ersteren ein bis zu tausendmal größeres Ionenleitvermögen mit geändertem Verhalten bei hohen elektrischen Feldstärken, ferner ein geringeres Wärmeleitvermögen, sowie Anzeichen von geringerer mechanischer Kohäsion und größerer Lichtzerstreuung; alle diese Verschiedenheiten betreffen empfindliche Kristalleigenschaften, wogegen bei den unempfindlichen keinerlei Unterschiede beobachtet sind[6]).

[5]) A. Smekal u. F. Quittner, Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. (3) **9**, 37 [1928].

[6]) A. Smekal u. F. Quittner, a. a. O., sowie Ztschr. Physik **1929**.

Eine willkommene Ergänzung zu diesen bisherigen Ergebnissen liefert die kürzliche Feststellung von Boas und Schmid, daß die Schubfestigkeit metallischer Schmelzflußkristalle mit deren Wachstumsgeschwindigkeit in gesetzmäßiger Weise veränderlich ist[7]).

Die Ergebnisse des zweiten allgemeinen Weges zur Prüfung eines ursächlichen Zusammenhanges zwischen empfindlichen Kristalleigenschaften und Lockerstellen seien im folgenden ohne weitere Einzelheiten aufgezählt. Er konnte bestätigt werden an den erwarteten Beziehungen zwischen: plastischer Verformung und innerer lichtelektrischer Empfindlichkeit[8]), Rekristallisation und innere lichtelektrische Erregung[9]), Rekristallisation und Wiederkehr „druckzerstörter" Phosphorescenz[10]), Ionenleitung und plastische Verformung[11]), Rekristallisation und Ionenleitung[12]), lichtelektrische Wirkung und Ionenleitvermögen[13]) usw.

5. Kristallbaufehler und Festigkeitseigenschaften. Nachdem die zugrunde gelegten Anschauungen durch geeignete experimentelle Feststellungen nunmehr ausreichend allgemein belegt erscheinen, seien noch Betrachtungen über den Mechanismus einzelner besonderer „empfindlicher" Kristalleigenschaften hinzugefügt.

Die Existenz von Lockerstellen auch im vollkommensten Realkristall liefert zunächst eine einfache qualitative Begründung für den vorhin erwähnten Unterschied zwischen gittertheoretischer und erfahrungsmäßiger Zerreißfestigkeit. Bekanntlich wirkt jede Kerbe, jedes Loch, festigkeitserniedrigend, indem am Kerbgrunde — je nach dessen Krümmungsverhältnissen — wesentlich höhere Materialspannungen entstehen, als der äußeren Belastung des Probekörpers bei Abwesenheit von Loch oder Kerbe an deren Orte entsprechen würden. Wenn die „wahre" Zerreißfestigkeit am Kerbgrunde überschritten wird, dann wird durch die außen vorhandene kritische Belastungsgrenze eine niedrigere „Zerreißfestigkeit" gewissermaßen vorgetäuscht. Beim Zerreißvorgang des Realkristalles liegen die Dinge ganz ebenso, nur daß die festigkeitserniedrigenden Kerben, die in seinem Inneren vorhandenen Lockerstellen, hier im allgemeinen nicht wahrnehmbar sind, so daß die äußere makroskopisch bestimmte Belastungsgrenze zunächst als „echte" Materialfestigkeit angesehen werden mußte. Insofern man stets mit dem Auftreten von Lockerstellen rechnen muß, ist sie jedoch nur die „technische" Zerreißfestigkeit makroskopisch dimensionierter Zerreißproben. Die „wahre" Zerreißfestigkeit ist nachweislich identisch mit der gittertheoretischen Zerreißfestigkeit und wird beim Zerreißen des Realkristalles an einer Reihe von Lockerstellenbegrenzungen überwunden, aber die große Zahl und Kleinheit der Lockerstellen bewirkt, daß sie makroskopisch nicht direkt in Erscheinung zu treten vermag.

Das Auftreten bestimmter, kristallographisch orientierter Zerreißebenen (Spaltebenen) setzt dabei eine charakteristische statistische Ordnung der Lockerstellen im Kristall voraus, die offenbar mit der Orientierungsabhängigkeit des Kristallwachstums zusammenhängt und auf Grund dieser z. B. für die Würfelspaltbarkeit des Steinsalzes in der Tat plausibel gemacht werden kann[14]). Sowohl die ältere gittergeometrische Theorie der Spaltbarkeit[15]) als auch gittertheoretische Versuche hatten dagegen unüberwindliche Schwierigkeiten angetroffen.

Ähnliche Bedingungen wie bei der Entstehung der Spaltebenen sind für die Bildung von Gleit- und Zwillingsebenen maßgebend, auf der die plastische Verformungsfähigkeit der Kristalle beruht. Die Beteiligung der Lockerstellen an der Gleitebenenbildung sowie die Überwindung der gittertheoretischen Materialfestigkeit daselbst konnte mittels der obenerwähnten Färbungsmethode unmittelbar gezeigt werden[16]). Die Folgen der plastischen Verformung für den Feinbau des Realkristalles äußern sich in einer sprunghaften Vermehrung der Lockerbausteine und gleichzeitiger Zunahme der Fehlorientierungen der ideal gebauten Gitterbereiche in den plastizierten Kristallteilen. Durch die Zunahme der Orientierungsstörungen tritt eine Art gegenseitiger „Selbstsperrung" der ideal gebauten Gitterbereiche ein, welche eine weiter gehende Ausnutzung ihrer hohen gittertheoretischen Kohäsion ermöglicht und die Gleitung längs der gebildeten Gleitebenen zum Stillstand bringt. Die damit entstandene Widerstandsvermehrung gegen weiteres Gleiten, die sogenannte „Verfestigung", sollte dann höchstens bis zur Größenordnung der gittertheoretischen Festigkeit hinaufgesteigert werden können, was in der Tat zutreffend ist. Wir müssen es uns versagen, hier auf die nähere Begründung aller Einzelheiten und die Besprechung weiterer Folgerungen und Übereinstimmungen mit dem Tatsachenmaterial einzugehen[17]).

6. Der Mechanismus der Ionenleitung in Festkörpern. Als zweites Beispiel für eine empfindliche Kristalleigenschaft mögen die Gesetzmäßigkeiten der elektrolytischen Leitung in Festkörpern besprochen werden, die von besonderem chemischem Interesse sind und auch eine Reihe wichtiger physikalisch-chemischer Folgerungen zulassen.

Nachdem es lange Zeit hindurch nicht möglich gewesen war, ein allgemein gültiges Temperaturgesetz für die Elektrizitätsleitung in Ionenkristallen anzugeben, gelang es — zunächst auf empirischem Wege — dieses Gesetz für unipolare Leiter in der (für regulär kristallisierende Stoffe geschriebenen) Form

$$k = A_I \cdot e^{-E_I/T} + A_{II} \cdot e^{-E_{II}/T}$$

aufzufinden[18]); hierin stellt k die spezifische Leitfähigkeit und T die absolute Temperatur dar, E_I und E_{II} ($> E_I$) bedeuten zwei für jeden Stoff charakteristische Energiestufen (gemessen in Kelvingraden), A_I und A_{II} sind zwei Konstanten, deren Verhältnis für die zumeist

[7]) W. Boas u. E. Schmid, Ztschr. Physik 54, 16 [1929].

[8]) A. Smekal, Wien. Anz. 1927, 22, 46; Como-Vortrag, a. a. O.; K. Przibram, Wien. Ber. (IIa) 136, 43, 435 [1927].

[9]) K. Przibram, Wien. Anz. 1929, Nr. 1.

[10]) A. Smekal, Ztschr. techn. Physik 7, 535 [1926]; Physikal. Ztschr. 27, 837 [1926].

[11]) A. Smekal, Ztschr. techn. Physik 8, 561 [1927]; Z. Gyulai u. D. Hartly, Ztschr. Physik 51, 378 [1928]; F. Quittner u. A. Smekal, Ztschr. physikal. Chem. B. 3, [1929]; D. Hartly, Diss. Szeged 1929.

[12]) A. Smekal, Wien. Anz. 1928, 62; Naturwiss. 16, 262 [1928]; F. Quittner u. A. Smekal, Ztschr. physikal. Chem. B. 3, [1929].

[13]) Nachweis der Existenz eines „lichtelektrischen Sekundärstromes" in gewissen belichteten Kristallen durch B. Gudden und R. Pohl.

[14]) Mit Benutzung der Theorie des idealen Kristallwachstums von W. Kossel, Leipziger Vorträge 1928, S. 1; vgl. A. Smekal, Ztschr. Physik 1929.

[15]) Siehe H. Tertsch, Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont. (A), 1929, 79. [16]) A. Smekal, Wien. Anz. 1927, 22, 46.

[17]) Vgl. etwa A. Smekal, Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72, 667 [1928]; Metallwirtschaft 7, [1928]; „Kohäsion der Festkörper", im Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik, herausgegeben von F. Auerbach und W. Hort, Bd. IV (im Erscheinen).

[18]) A. Smekal, Como-Vortrag, a. a. O.; Ztschr. techn. Physik 8, 561 [1927].

benutzte Pastillenform der Leiter praktisch universell zu $A_{II}/A_{I} \sim 10^6$ gefunden wird. Ist der Leiter bipolar, dann hat man nach bisheriger Erfahrung für den Leitfähigkeitsanteil von Kation und Anion je einen solchen Formelausdruck anzusetzen. — Hätte man für eine bestimmte, im elektrischen Strome wanderungsfähige Ionenart nur eine eingliedrige Formel

$$k = A \cdot e^{-E/T}$$

erhalten, dann wäre ihre Deutung nach van 't Hoff bzw. Rasch und Hinrichsen ganz einfach die folgende: Die Abtrennung eines wanderungsfähigen Ions der betrachteten Art aus dem Kristallgitter möge den Energieaufwand E erfordern, der hin und wieder durch die spontanen thermischen Energieschwankungen im Kristallinnern geleistet werden kann. Ist N die Gesamtzahl dieser Ionen im Kubikzentimeter, dann ist die Anzahl der jeweils „dissoziierten" Ionen im Kristall nach Boltzmann

$$N \cdot e^{-E/T};$$

besitzt jedes dieser Ionen im elektrischen Einheitsfelde die wenig temperaturveränderliche Wanderungsgeschwindigkeit B und ist ε die Ionenladung, dann bewirken diese Ionen ein spezifisches Leitungsvermögen

$$k = N \cdot \varepsilon \cdot B \cdot e^{-E/T},$$

so daß man mit $A = N . \varepsilon . B$ tatsächlich die eingliedrige Leitfähigkeitsformel gewonnen hat. Wie ist es nun aber zu verstehen, daß das allgemein gültige empirische Temperaturgesetz zwei solcher Glieder für jede einzelne Ionenart aufweist?

Die Aufklärung dieses Sachverhaltes ergibt sich sofort, sobald man schon weiß, oder aber selbständig annimmt, daß im Kristall außer den viel zahlreicheren „Gitterionen" auch noch „Lockerionen" vorhanden sind. Jede chemische Ionenart kommt dann im Kristall mindestens in zwei verschieden gelagerten Sorten vor, denen natürlich auch verschiedene „Ablösungsarbeiten" E zukommen müssen: Die Gitterionen sind in großer Anzahl (N_{II}) vorhanden und fest gebunden (E_{II}), die Anzahl (N_{I}) der für die Stromleitung nutzbaren Lockerionen muß bedeutend geringer sein, und ebenso ihre Bindungsfestigkeit (E_{I}). Man sieht, daß dies genau dem empirischen Sachverhalt entspricht, der überdies auch noch $B_{I} \sim B_{II}$ nahelegt. Untersucht man das Leitvermögen von Kristallen gleicher Bauart, bestehend aus verschieden stark geladenen und verschieden stark deformierbaren Ionen, so läßt sich leicht voraussehen, welche Ionenarten am Gesamtleitvermögen des Stoffes bevorzugt Anteil haben und welchen Gang die „Ablösungsarbeiten" E_{I} und E_{II} mit den Ioneneigenschaften aufweisen müssen; auch alle diese Folgerungen stimmen mit den beobachteten Tatsachen lückenlos überein[19]).

Die vorstehenden Ergebnisse liefern vom Mechanismus der Elektrizitätsleitung in ionenleitenden Realkristallen das folgende Bild. Bei genügend tiefen Temperaturen kommt in der Leitfähigkeitsformel allein das „Lockerionenglied" (I) in Betracht, hier werden die Leitungsionen demnach praktisch allein durch Lockerbausteine geliefert. Nach hinreichender Temperatursteigerung wird allmählich auch das „Gitterionenglied" (II) merklich; die Anzahl der aus den ideal gebauten Gitterbereichen des Realkristalls herrührenden Leitungsionen wird in zunehmendem Maße neben den Lockerleitungsionen fühlbar, übertrifft diese schließlich und kann in Schmelzpunktnähe so beträchtlich werden, daß die Mitwirkung der Lockerleitungsionen schließlich fast völlig belanglos wird. Wie man sieht, muß es für jeden[20]) festen Leiter zwei charakteristisch verschiedene Temperaturgebiete geben, die durch eine Übergangszone miteinander zusammenhängen. Im Hochtemperaturgebiet überwiegender „Gitterionenleitung" sollte das Ionenleitvermögen weitgehend „unempfindlich" gegen Struktureinflüsse sein, im Tieftemperaturgebiete praktisch ausschließlicher „Lockerionenleitung" dagegen sehr „empfindlich", da jede Änderung der Anzahl, Größe und räumlichen Verteilung der Lockerstellen hier eine Änderung von N_{I} und B_{I} hervorrufen muß, wogegen N_{II} wegen $N_{II} \gg N_{I}$ praktisch stets konstant anzusehen ist. Vergleicht man das Leitvermögen von Ein- und Vielkristallen oder untersucht den Einfluß von Verunreinigungen, so findet man tatsächlich, daß in der Leitfähigkeitsformel A_{II}, E_{I} und E_{II} unverändert bleiben, A_{I} jedoch mit zunehmender „Störung" des Einkristallbaues zunimmt[21]). Auch bei plastischer Verformung erweist sich das Lockerionenleitvermögen in hohem Maße als „empfindlich", ebenso gegen Temperung oder vorübergehende Berührung mit Lösungsmitteln[22]), wogegen das Gitterionenleitvermögen unbeeinflußt bleibt[23]). Die mit der plastischen Verformung einhergehende Verfestigung zieht insbesondere auch beträchtliche Abnahmen der Bindungsfestigkeit E_{I} eines Teiles der Lockerionen nach sich, die als Folge der vorhin beschriebenen „Selbstsperrung" idealer Gitterbereiche des verformten Kristalls vorauszusehen waren und auch die Besonderheiten der Rekristallisationsvorgänge verständlich machen[24]).

7. Weitere physikalisch-chemische Folgerungen. Im wesentlichen dasselbe Temperaturgesetz wie die Ionenleitung befolgt auch die Selbst- und Fremddiffusion in Festkörpern, wie insbesondere aus der Feststellung von Tubandt und Jost zu entnehmen ist, daß das spontane Diffusionsvermögen von Leitungsionen sich aus dem elektrischen Leitvermögen zutreffend ableiten läßt und umgekehrt[25]). Auch für die Diffusionsvorgänge unelektrischer Teilchen sind danach bei nicht allzu hohen Temperaturen allein die Lockerbausteine der Realkristalle maßgebend, und damit auch für alle auf Diffusionsvorgängen beruhenden verwickelteren Erscheinungen[26]), wie das Zusammenbacken mechanisch gerührter Kristallpulver[27]), die Reaktion zwischen pulverförmigen festen Stoffen[28]), die Bildung von Mischkristallen durch Diffusion[29]), die spontane Entmischung unterkühlter Mischkristalle[30]), die chemische

[19]) A. Smekal, Ztschr. Elektrochem. 34, 472 [1928], ferner vorige Anmerkung.

[20]) Für die etwas verwickelteren Verhältnisse bei polymorphen Substanzen vgl. man Ztschr. Elektrochem. 34, 472 [1928]; 474 ff.

[21]) Vgl. Anm. 18 und 19.

[22]) F. Quittner u. A. Smekal, Ztschr. physikal. Chem. B. 3 [1929]; Z. Gyulai u. D. Hartly, Ztschr. Physik 51, 378 [1928].

[23]) A. Joffé u. E. Zechnowitzer, Ztschr. Physik 35, 446 [1926].

[24]) A. Smekal, Wien. Anz. 1928, 62; Naturwiss. 16, 262 [1928]; F. Quittner u. A. Smekal, a. a. O.; D. Hartly, Diss. Szeged 1929.

[25]) W. Jost, Diss. Halle 1926. C. Tubandt, H. Reinhold u. W. Jost, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 177, 253 [1928].

[26]) A. Smekal, Wien. Anz. 1928, 62; Naturwiss. 16, 262 [1928].

[27]) G. Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 126, 119 [1923]; 149, 21 [1925].

[28]) Vgl. die Untersuchungen von Hedvall, Tammann, Jander u. Fischbeck, z. B. G. Jander, Ztschr. angew. Chem. 41, 73 [1928].

[29]) C. Tubandt u. H. Reinhold, Ztschr. physikal. Chem. 140, 291 [1929].

[30]) Siehe A. Smekal, Mitt. Wien. Mineral. Ges. 1928.

Angreifbarkeit fester Stoffe, die Rekristallisationsvorgänge. In der Tat weisen alle diese Erscheinungen die charakteristische „Empfindlichkeit“ gegenüber Strukturänderungen auf, die danach theoretisch zu erwarten war. Durch plastische Verformung werden — mitunter sehr erheblich — beeinflußt: das Sintern von Kristallpulvern[31]), die Pulverreaktionen[32]), die Mischkristallbildung[33]), die Entmischungsvorgänge[34]), der chemische Angriff[35]); vielfach ist auch, wie bei der Korrosion oder der Rekristallisation[36]), der merkliche Einfluß geringster Verunreinigungsgehalte wohlbekannt. Auf die allgemeine Tragweite des Diffusionsmechanismus, insbesondere für das Problem der Mischkristallbildung, kann hier nicht näher eingegangen werden. Bemerkt sei nur, daß das Vorhandensein der Lockerstellen eine, wenn auch mitunter nur bis zu 0,1—1‰ gehende allgemeine Mischbarkeit der festen Stoffe voraussehen läßt, was auch von sämtlichen einschlägigen neueren Erfahrungen bestätigt wird.

Die Existenz von Kristallfehlern im Innern der Realkristalle ist nach dem Gesagten für eine Reihe chemischer Vorgänge wesentlich mitbestimmend, die im Sinne von Kohlschütter als „topochemische Reaktionen“ aufzufassen sind. Unter geeigneten Umständen scheinen derartige Vorgänge, von den Lockerstellen im Kristallinnern ausgehend, sogar eine weitgehende Dispergierung des Realkristalles in mehr oder minder ideal gebaute Kristallteile bewirken zu können[37]). Die Unterscheidung von Gitterbausteinen und Lockerbausteinen des kristallisierten Stoffes besitzt aber auch eine besondere Bedeutung für seine Oberflächeneigenschaften. Kanten- und Eckbausteine stellen eine besondere energiereiche Art von Oberflächenbausteinen dar, die nach unserer Bezeichnungsweise in ihrer Gesamtheit als Lockerbausteine aufzufassen sind. Solche besonders energiereichen Bausteine finden sich nach unseren Betrachtungen über die Entstehung der Lockerstellen nicht nur an der Oberfläche eines zu einem beliebigen Zeitpunkt in seinem Wachstum gehemmten Kristallgebäudes — sie müssen nach unseren Ausführungen über das Zerreißen und die plastische Verformung von Realkristallen auch an Spaltebenen und freigelegten Gleitflächen der Kristalle vorhanden sein, also an Festkörpern mit Oberflächen von ganz beliebiger Entstehungsgeschichte. Findet an solchen Oberflächen Adsorption statt, so wird diese bei den energiereichsten Lockerbausteinen ihren Anfang nehmen und durch besonders hohe Adsorptionswärmen nachweisbar sein. Tatsächlich hat das Studium der Adsorptionserscheinungen, und insbesondere deren Bedeutung für die heterogene Katalyse, zu dieser Wahrnehmung geführt und durch die Hypothese der Existenz besonderer „aktiver Zentren“ an den Oberflächen zu erklären gesucht[38]). Man sieht, daß die Notwendigkeit dieser Annahme sich aus der Existenz und der Entstehungsweise von Lockerstellen im Inneren der Realkristalle ganz von selbst ergibt.

Zusammenfassung.

Unter den technisch anwendbaren Festkörpereigenschaften sind diejenigen von größtem Interesse, deren Ausmaße durch geeignete mechanische oder chemische Bearbeitung innerhalb gewisser Grenzen verändert und damit den Wünschen des Technikers angepaßt werden können. Im vorstehenden Aufsatz werden die gemeinsamen molekulartheoretischen Grundlagen aller dieser „beeinflußbaren“ Eigenschaften aufgezeigt. Sie beruhen auf der experimentell gesicherten Tatsache, daß alle wirklichen Kristalle — und damit auch die Kristallkörner der Werkstoffe — Abweichungen vom ideal regelmäßigen Kristallbau aufweisen, deren Entstehung mit dem statistischen Charakter des Kristallwachstums zusammenhängt. Werden diese „Lockerstellen“ durch Änderung der Kristallisationsbedingungen, chemische Verunreinigung oder mechanisch-plastische Bearbeitung verändert, dann verändern sich gleichzeitig auch alle jene Festkörpereigenschaften, deren Mechanismus mit dem Bestehen der Lockerstellen zusammenhängt; die übrigen, allein vom Kristallgitterbau abhängigen Eigenschaften dagegen bleiben unverändert.

Der ursächliche Zusammenhang mit den Lockerstellen wird für die mechanischen Festigkeitseigenschaften sowie für die elektrische Ionenleitung fester Stoffe eingehender belegt, das Bestehen der Lockerstellen mit allen Arten von topochemischen Reaktionsvorgängen an Festkörpern in Verbindung gebracht. Die Oberflächenlockerstellen sind insbesondere wesensgleich mit den bei der heterogenen Katalyse gefundenen „aktiven Zentren“ der Katalysatorwirkung. [A. 68.]

[31]) Zahlreiche Untersuchungen von T. v. Hagen, F. Sauerwald, A. Geller, B. Garre.

[32]) B. Garre, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **163**, 43 [1927].

[33]) L. Vegard, Ztschr. Physik **5**, 393 [1921]; **42**, 1 [1927].

[34]) Beispiel: Beschleunigung von Vergütungsvorgängen durch bildsame Verformung, ferner „mechanisch-chemische Deformation“ bei der Gesteinsmetamorphose, s. Anm. 30.

[35]) Zum Beispiel: J. Czochralski u. E. Schmid, Ztschr. Metallkunde **20**, 1 [1928].

[36]) H. Widmann, Ztschr. Physik **45**, 200 [1927].

[37]) V. Kohlschütter, insbes. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **105**, 61, 142 [1918]; **111**, 213 [1920].

[38]) Siehe etwa den Bericht von W. Frankenburger, Ztschr. angew. Chem. **41**, 523, 561 [1928].

Fortschritte der anorganischen Chemie seit 1925.

Von Privatdozent Dr. Wilhelm Klemm, Hannover.

(Eingeg. 20. Februar 1929.) (Fortsetzung und Schluß.)

Inhaltsübersicht (Vgl. Teil 1.*)

3. Eigenschaften, die auf Abweichungen vom „idealen“ Kristallbau zurückgehen.

Bisher war im wesentlichen von Eigenschaften die Rede, die befriedigend von der Theorie des Kristallbaues widergegeben werden, auch wenn man vom „Einkristall“ zum „Polykristall“ übergeht; das ist z. B. für thermische und viele optische und elastische Eigenschaften der Fall. Dagegen erfahren Festigkeit und Plastizität, Leitvermögen für Wärme und Elektri-

*) Ztschr. angew. Chem. **42**, 467 [1929].

zität sowie Diffusionsvorgänge u. a. merkliche Änderungen bei jeder Beeinträchtigung des einkristallinen Gitterbaus. Von diesen Dingen seien nur Leitfähigkeits- und Diffusionsvorgänge behandelt. Seitdem v. Hevesy[127]) festgestellt hat, daß beim Übergang vom Einkristall zum Vielkristall eine Leitfähigkeitszunahme auftritt, ist über den Zusammenhang zwischen den „Lockerstellen" im Kristall und der Leitfähigkeit sehr viel nachgedacht worden; die sich zum Teil anfänglich sehr widersprechenden Ansichten haben sich allmählich etwas geklärt; man findet den derzeitigen Stand in Vorträgen von v. Hevesy und Smekal[128]) zusammengefaßt.

Besonders interessiert hat wohl in diesem Zusammenhang immer die „einseitige" Wanderung der Ionen, wie sie in den vorbildlichen Experimentalarbeiten von Tubandt[129]) und seinen Mitarbeitern untersucht worden ist und auch durch Diffusionsmessungen[130]) bestätigt werden konnte. Die Deutung ergibt sich nach Reis[131]) und Fajans[132]) aus Deformationsvorstellungen: Am leichtesten sind die Verhältnisse zu übersehen, wenn — z. B. infolge eines Risses — eine Oberfläche im Innern des Kristalls vorhanden ist. An dieser wird bei verschiedener Ladung der Ionen der höher geladene bzw. bei gleicher Ladung der stärkst deformierbare[133]) Gitterbestandteil stärker festgehalten, so daß die anderen Ionen als leichter beweglich wandern[133a, 136]). Es ist in diesem Zusammenhange sehr interessant, daß man bei Natriumchlorid bei höherer Temperatur[134]) sowie bei den Bleihalogeniden beim Jodid (nicht beim Chlorid und Bromid![135]) „bipolare" Leitung findet: beim Natriumchlorid ist der Unterschied der Deformierbarkeiten der beiden Ionenarten nicht sehr groß, beim PbJ_2 wird durch die starke Deformierbarkeit des J^- die doppelte Ladung des nur wenig polarisierbaren Pb^{++} nahezu ausgeglichen.

Ein sehr hübsches Beispiel, wie man vom „idealen" Ag-Ion (AgF) über das stark deformierte Ag-Ion (AgBr) zum stark deformierten Atom (AgJ) und schließlich über immer metallischer werdende intermetallische Verbindungen zum „idealen" Atom, dem reinen Ag, kommt, zeigt der von v. Hevesy gegebene[137]) Verfolg der „Platzwechselkonstante" (= Diffusionskonstante) des Ag: diese Konstante ist beim AgF sehr klein, steigt stark bis zum AgJ bzw. Ag_2S und fällt dann wieder über das Ag_3Sb, Ag_4Sn zum Ag. Ähnliches gilt für Cl^- in der Reihenfolge NaCl, $CdCl_2$ (Maximum), Cl_2, also von der Ionen- zur Atombindung.

Daß die Deformation nicht nur, wie eben besprochen, für die durch Ionen bedingte Leitfähigkeit große Bedeutung hat, sondern auch für die lichtelektrischen Erscheinungen[138]), ist bereits früher erörtert worden. Auch über Elektronenleitfähigkeit in Kristallen, die nicht durch Licht ausgelöst wird, ist eine Reihe von wertvollem Material gesammelt, dessen zusammenfassende Besprechung aber noch verfrüht erscheint.

Auch die Phosphorescenz ist eng mit der Abweichung vom idealen Gitterzustand verknüpft; ein besonderes Beispiel hierfür fand kürzlich Tiede[139]): BN, das im Graphittypus kristallisiert, kann nur durch Einlagerung von Graphit phosphorescenzfähig gemacht werden; AlN (Diamantgitter) nur durch das ebenfalls im Diamanttypus kristallisierende Si. In beiden Fällen wird also ein isomorphes Element in geringer Menge eingelagert und so das Gitter gestört[139a]).

Auf eine andere Art der Abweichung vom Idealkristall hat Hüttig[140]) hingewiesen. Auf Grund zahlreicher eigener[141]) und fremder[142]) Untersuchungen an Oxyden und namentlich Hydriden betont Hüttig, daß das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen nur ein Grenzgesetz sei, das erfüllt sein würde, wenn nicht neben den richtenden Kräften im Kristall die Wärmebewegung wirksam wäre, die die Ordnung stört und dazu führt, daß eine Anzahl von Atomen, die für jede Atomart verschieden ist, heimatlos zwischen den gittermäßig geordneten Atomen umherirrt. Es ergibt sich ein Gleichgewicht; bei tiefen Temperaturen gilt das Proportionsgesetz nahezu streng, bei hoher Temperatur sind namentlich dann oft erhebliche Abweichungen zu vermerken, wenn die Atome sehr verschieden sind (z. B. NaH.)

Während in diesen Arbeiten die Gültigkeit der Stöchiometrie in gewisser Weise eingeschränkt wird, neigt man bei gewissen, insbesondere amorphen Hydroxyden, die man eine Zeitlang nur kolloidchemisch behandelt hatte, neuerdings wieder dazu, bestimmte Verbindungen anzunehmen. Näheres siehe in der Zusammenfassung von Adickes[143]).

4. An- und Einlagerungen von Dipolen bei Kristallgittern. Vielleicht wird der eine oder der andere Leser nach den bisherigen Ausführungen unter dem Eindruck stehen, daß dies doch schon sehr weit abseits von der Chemie liege. Die Kenntnis der behandelten Zusammenhänge ist aber notwendig, um in das Wesen der Reaktionsfähigkeit, also eine rein chemische Angelegenheit, tiefer einzudringen. Man hat namentlich der An- und Einlagerung von Dipolen (mit permanentem elektrischen Moment, z. B. NH_3, H_2O, H_2S) und von leicht deformierbaren Molekülen (mit induzierbarem Moment) bei Kristallgittern experimentell wie theoretisch große Beachtung geschenkt. Bezüglich der Anlagerungs-, d. h. Adsorptionsvorgänge an

[127]) Ztschr. Physik 10, 80 [1922].

[128]) Ztschr. Elektrochem. 34, 463, 472 [1928]. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß nach Smekal auch bei Ionengittern grundsätzlich Elektronenleitfähigkeit möglich ist, so daß man aus der Art des Leitvermögens nicht ohne weiteres auf die Bindungsart schließen darf.

[129]) Zahlreiche Arbeiten in der Ztschr. anorgan. allg. Chem.

[130]) Versch. Arb. von Tubandt sowie H. Braune, Ztschr. Elektrochem. 31, 576 [1925].

[131]) Ztschr. Physik 44, 353 [1927].

[132]) Ztschr. Krystallogr. Mineral. 66, 346 [1928].

[133]) Die Rolle der Ladungsgröße betont Friederich, Ztschr. Elektrochem. 32, 576 [1926].

[133a]) Neben diesen „irreversiblen" Störungen gibt es noch „reversible", die durch Temperatureinflüsse verursacht sind und sich nicht so leicht modellmäßig behandeln lassen.

[134]) Tubandt u. Jost, Ztschr. Elektrochem. 34, 482 [1928]. Phipps u. Leslie, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 472 [1928].

[135]) Tubandt nach Smekal, Ztschr. Elektrochem. 34, 472 [1928].

[136]) Eine ganz ähnliche Erklärung über die einseitige Leitfähigkeit in Atomgittern (CuCl, AgJ) gibt Goldschmidt, Ztschr. Elektrochem. 34, 463 [1928]; vgl. S. 479 über Härte.

[137]) Ztschr. Elektrochem. 34, 463 [1928].

[138]) Vgl. den letzten Bericht, Ztschr. angew. Chem. 38, 4 [1925].

[139]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1568 [1928].

[139a]) Allzu ähnlich darf das eingelagerte Ion nicht sein; das Nachleuchten des $CaWO_4$ wird durch geringe Mengen AsO_4''' verursacht, nicht aber durch das ähnliche MoO_4''; Schleede u. Tien-Huan Tsao, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 763 [1929].

[140]) Hochschulwissen 4, 261 [1927].

[141]) Zahlreiche Arbeiten in der Ztschr. anorgan. allg. Chem.

[142]) Vgl. z. B. die Untersuchungen von R. Schenck, W. Biltz, A. Simon u. a.

[143]) Ztschr. angew. Chem. 41, 1333 [1928].

Gitteroberflächen, soll auf die sehr große Zahl von Arbeiten über aktive Kohle usw. nicht eingegangen werden, da man dabei nur in den seltensten Fällen wirkliche Modellrechnungen ausführen kann. Dagegen sei auf Arbeiten von de Boer[144]) hingewiesen, in denen die Absorption des leicht deformierbaren J_2 an CaF_2-Oberflächen usw. theoretisch und experimentell in sehr eleganter Weise untersucht werden und gezeigt wird, wie die Absorption durch Polarisationseffekte zu deuten ist. Es ist interessant, daß das Lichtabsorptionsmaximum solcher Jodschichten recht ähnlich liegt wie bei KJ_3; offenbar ist auch im J_3^- das J_2 durch einen Polarisationseffekt an das J^- gebunden[145]).

Ebenfalls eingehend untersucht sind die Einlagerungen von Dipolen in Kristallgitter. Ein großes Material hat im Laufe der letzten zehn Jahre W. Biltz[146]) mit seinen Mitarbeitern zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen, soweit es sich um Ionengitter[147]) handelt, ein Ansteigen der Beständigkeit der Ammoniakate, wenn man bei gleichem Anion in den Vertikalen von unten nach oben geht (z. B. $CsCl < LiCl$). In den Horizontalen steigt die Beständigkeit mit der Wertigkeit ($NaCl < MgCl_2 < AlCl_3$); an der Grenzlinie der S. 474 gegegebenen Zusammenstellung ist also für Chloride, die Ionengitter bilden, ein Maximum der Beständigkeit. Bei gleichem Kation steigt die Beständigkeit in der Reihe Cl-Br-J[148]). Dieses Ergebnis läßt sich nach Biltz und Grimm[149]) verstehen, wenn man die NH_3-Einlagerung in zwei Teilvorgänge zerlegt: bei der Anlagerung des Dipols an das Kation wird Energie geliefert, bei der für die Einlagerung notwendigen Aufweitung muß Arbeit gegen die Gitterkräfte geleistet werden. Während man diese Aufweitungsarbeit aus Gittervorstellungen zufriedenstellend berechnen kann, macht die Deutung der Anlagerungsarbeit zunächst Schwierigkeiten. Man sollte durchweg erwarten, daß Hydrate (Dipolmoment des H_2O $\mu = 1{,}7 \cdot 10^{-18}$) stabiler sind als Ammoniakate ($\mu_{NH_3} = 1{,}44 \cdot 10^{-18}$). Das stimmt oft, z. B. bei den Li-Halogeniden; oft ist es aber auch umgekehrt, z. B. bei $BeCl_2$, AgCl. Zur Erklärung ist ein, wie es scheint, sehr glücklicher Gedanke von van Arkel und de Boer[150]) durchgeführt, die darauf hinwiesen, daß nicht nur die permanenten Dipole zu berücksichtigen sind, sondern auch die mit der Anlagerung an das Kation verbundene Deformation. Der induzierte Anteil wächst mit der Feldstärke des Kations, wird also bei hochgeladenen kleinen Kationen (Be^{++}) und solchen, die keine Edelgashülle besitzen (Ag^+), sehr groß sein. Da NH_3 leichter deformierbar ist als H_2O, versteht man leicht, warum beim AgCl die Ammoniakate beständig sind, während man Hydrate nicht kennt; der induzierte Dipol ist hier wesentlicher als der permanente.

Diese Polarisation kann so weit gehen, daß ein oder mehrere Elektronen des angelagerten Moleküls vollkommen in das Elektronengebäude des Kations herübergezogen werden; das entspräche vollkommen dem Übergang der Ionen- in die Atombindung (vgl. S. 470). Solch ein Umschlagen der Bindungsart wird natürlich zu sehr bedeutenden Änderungen im Gesamtelektronenaufbau führen; da es sich vorzugsweise bei „Wernerschen" Komplexen findet, d. h. bei Kationen mit unvollständiger Außenelektronenschale, die magnetisch sind, wird mit dieser Änderung der Bindung auch eine Verschiebung des Magnetismus verbunden sein; so sind $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ und $K_4[Fe(CN)_6]$ diamagnetisch, $K_3[Fe(CN)_6]$ paramagnetisch. Welches aber nun der wirkliche Elektronenaufbau solcher diamagnetischer Komplexe ist und welches die Bedingungen für das Verschwinden des den freien Kationen eigenen Paramagnetismus sind, ist trotz vielfacher Versuche noch nicht sicher geklärt[151]).

Eine ähnliche Änderung des Bindungsmechanismus findet sich zwischen Stoffen wie $CHCl_3$ (Atombindung), die leicht flüchtig sind und keine Neigung zeigen, HCl abzugeben, und $PbCl_2 \cdot HCl$, bei dem das HCl als Dipol nur ganz lose gebunden ist. Es ist nun sehr interessant, daß man im Institut von Dennis[152]) beim Germanium einen allmählichen Übergang gefunden hat: $GeHCl_3$ ist ein typisches Chloroform, $GeJ_2 \cdot HJ$ gibt den Halogenwasserstoff sehr leicht ab. Es wäre interessant, zu prüfen, ob sich hier etwas darüber aussagen läßt, ob bei diesem Übergang ein sprunghafter Wechsel der Bindungsart stattfindet.

Die bisherigen Betrachtungen über Ammoniakate und Hydrate betrafen die Einlagerung in Ionengitter. Bezüglich des Verhaltens von Molekülgittern liegt eine Untersuchung von Biltz und Keunecke[153]) vor über Thiohydrate, d. h. Additionsverbindungen mit H_2S. Bei Molekülgittern beobachtet man ein ganz anderes Verhalten als bei Ionengittern; die Beständigkeit fällt vom Chlorid zum Jodid sowie in den Vertikalen ($CCl_4 < SiCl_4 < TiCl_4$). Auf diese Weise erreicht auch bei den Molekülgittern die Stabilität ein Maximum bei der S. 474 gezeichneten Grenzlinie; hier treffen also besonders beständige Anlagerungsverbindungen von Ionen- und Molekülgittern zusammen. Es war daher nicht unerwartet, daß man bei allen Al-Halogeniden, von denen $AlCl_3$ ein Ionengitter, $AlBr_3$ und AlJ_3 Molekülgitter bilden, sehr beständige Ammoniakate fand[154]). Merkwürdig ist aber, daß alle Monammine gleiche Eigenschaften haben und sich sehr wahrscheinlich von der Molekülform ableiten; es geht also beim Chlorid bei der NH_3-Anlagerung ein Übergang von der Ionen- in die Molekülform vor sich.

Leider fehlen, wenn man von einigen Komplexsalzen des $NiCl_2$[155]) und CoJ_3[156]) absieht, für die Ammoniakate noch Aussagen über die Gitteranordnung auf Grund von Röntgenmessungen, z. B. darüber, wie-

[144]) Metallwirtschaft 7, 657 [1928]. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 37, 237 [1928].

[145]) Neuerdings kommt de Boer auf Grund des Verhaltens bei der Adsorption zu der Annahme, daß im CaF_2 u. BaF_2 die F-Ionen sich auf der Oberfläche befinden und die Adsorption bestimmen.

[146]) Zusammenfassung Ztschr. anorgan. allg. Chem. **130**, 93 [1923].

[147]) Über Molekülgitter siehe weiter unten.

[148]) Bei den Halogeniden der Nebengruppen (AgCl, AgBr, AgJ; CuCl usw.) kehrt sich die Reihenfolge um, da die Deformation, die bei der Einlagerung überwunden werden muß, vom Chlorid zum Jodid wächst.

[149]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **145**, 63 [1925].

[150]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 593 [1928].

[151]) Es sind auch Versuche angestellt worden, das Verhalten aller Komplexverbindungen so zu deuten, als ob stets gemeinsame Elektronen zwischen Kation und Dipol vorhanden seien, selbst bei $BeCl_4 \cdot 4NH_3$ oder $Ar \cdot 6H_2O$. Diese einseitige Schematisierung wird dem Verhalten der letztgenannten Verbindungen nicht gerecht.

[152]) Brewer, Journ. physikal. Chem. **31**, 1817 [1927].

[153]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **147**, 171 [1925].

[154]) W. Klemm u. E. Tanke, Ztschr. angew. Chem. **41**, 611 [1928].

[155]) Scherrer u. Stoll, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **121**, 319 [1922].

[156]) Henschel u. Rinne, Ber. Sächs. Ges. Wiss., math.-physikal. Kl. **79**, 17, I [1927]. Wyckoff u. McCutcheon, Amer. Journ. Science [SILLIMAN] **13**, 223 [1927]. Meisel u. Tiedje, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **164**, 223 [1927].

viel NH_3 „in erster Sphäre[157])" gebunden sind, wie die merkwürdigen „gebrochenen" Verbindungszahlen (2⅔, 5½ usw.) zu erklären sind, die man selbst bei den Alkalimetallhalogeniden findet. Besonders weiß man für die Molekülgitter noch nicht mit Sicherheit, ob sich der Dipol zwischen die Moleküle einlagert oder unter Abdrängung der Anionen an das Zentralatom tritt; eine Reihe von Gründen scheint für das letztere zu sprechen.

III. Präparatives.

Neben der messenden hat die darstellende anorganische Chemie in der Berichtszeit außerordentliche Fortschritte zu verzeichnen, über die zu berichten eine um so größere Freude ist, als die deutsche Wissenschaft hervorragend an dieser Entwicklung beteiligt ist. Natürlich kann aus der Fülle des Materials nur einzelnes herausgegriffen werden.

a) Entdeckung und Darstellung neuer Elemente.

An erster Stelle ist hier die Entdeckung des Masuriums und Rheniums durch das Ehepaar W. und I. Noddack und Berg[158]) zu nennen. Für diese Entdeckung ist die Arbeitsweise bezeichnend: Verbindung von präparativer Anreicherung und röntgenographischer Analyse. Die zuerst mitgeteilten, geringen experimentellen Unterlagen begegneten vielfach noch Zweifeln, zumal die Art der Anreicherung chemisch nicht recht durchsichtig war; andererseits tauchten bald von verschiedenen Seiten Mitteilungen auf, daß man die Eka-Mangane und dazu noch das Eka-Jod und Eka-Cäsium auch entdeckt habe. Es ist still geworden von diesen „Auch-Entdeckungen", aber auch die Zweifler sind verstummt, seitdem W. und I. Noddack zunächst 0,12 g, jetzt über 1 g sehr reines Re-Metall dargestellt und wichtige chemische und physikalische Eigenschaften ermittelt haben. Wenn sich auch die Reindarstellung als leichter herausgestellt hat, als man vielleicht erwartet hatte[159]), so bedeutet doch die Aufarbeitung der sehr großen Mengen Ausgangsmaterials, die die Autoren fast restlos allein, nur mit Hilfe weniger Arbeiter, durchgeführt haben, an sich schon eine sehr große Leistung. Von den physikalischen Eigenschaften ist namentlich auf den sehr hohen Schmelz- und Siedepunkt hinzuweisen; chemisch scheint das Auftreten eines Oxydes Re_2O_8 besonders auffällig[160]). Da man mit den Eka-Manganen eine ganz neue Gruppe von Elementen kennenlernt, die eine ebenso große Mannigfaltigkeit des chemischen Verhaltens zeigen dürften, wie ihre — in vieler Beziehung noch recht schlecht durchforschten — Nachbarn im periodischen System, so kann man nur wünschen, daß die Arbeiten über Rhenium und Masurium von allen Seiten nach Kräften unterstützt werden.

Auch die Reindarstellung des Protactiniums durch A. v. Grosse[161]) im Laboratorium von O. Hahn stellt einen bemerkenswerten Fortschritt dar. Namentlich sei auf die Art hingewiesen, wie v. Grosse die Verschiedenheit im chemischen Verhalten von Pa und Ta aus dem periodischen System ableitete und seiner präparativen Arbeit zugrunde legte. Gerade wegen dieses Unterschiedes verdient Protaktiniumm nicht nur das Interesse der radioaktiven Forschung, sondern auch der systematischen anorganischen Chemie.

Weniger sicher als bei diesen drei Elementen sind die Ergebnisse, die bisher über das Element 61, das noch fehlende seltene Erdmetall, erzielt sind. An drei Stellen glaubt man es entdeckt zu haben, in Amerika[162]), Italien[163]) und Deutschland[164]). Die Reindarstellung wird außerordentlich schwierig sein, da das Element sehr selten zu sein scheint und die Trennung der seltenen Erden an sich schon sehr mühevoll ist. Außerdem ist der Anreiz nicht sehr groß; die Eigenschaften des Elementes 61 sind aus denen seiner Nachbarn so sicher zu interpolieren, daß ein besonderes wissenschaftliches Interesse, wie bei den Eka-Manganen und dem Protactinium, eigentlich nicht besteht. Natürlich wäre es ein gewisser Triumph, wenn auch das letzte der wohl überhaupt darstellbaren Elemente isoliert wäre.

Nicht so glücklich sind die Versuche zur Element-Umwandlung gewesen. Beim Hg (→ Au[165])) sind Spuren von Verunreinigungen, die äußerst schwer zu entfernen sind, der Grund zum Fehlschluß[166]) gewesen. Beim Versuch, Wasserstoff in Helium umzuwandeln[167]), brachte die unerwartet große Durchlässigkeit von Glas für Helium eine zunächst übersehene Fehlerquelle, die aber bald von den Autoren selbst erkannt wurde[168]). Beim Pb (→ Tl und Hg)[169]) liegen ebenfalls eindeutige positive Beweise nicht vor; auch hier spielen wohl Spuren von Verunreinigungen mit.

Sind diese Versuche auch in bezug auf die gesuchte Elementumwandlung erfolglos gewesen, so waren sie doch nicht vergeblich; denn sie führten zur Vervollkommnung der analytischen Methoden und zu einer Erkenntnis von Verunreinigungsquellen, die man früher unterschätzt hatte.

b) Nachweis und Trennung von Isotopen.

Bekanntlich ist bei vielen Elementen mit der „Reindarstellung" im üblichen chemischen Sinne die Trennungsmöglichkeit noch nicht erschöpft, da viele Elemente Gemische von Isotopen sind. Der Nachweis der bei den verschiedenen Grundstoffen auftretenden Isotopen ist durch die experimentelle Meisterschaft von Aston für eine große Anzahl von Elementen schon geführt. Die Verfeinerung der Meßmethodik drückt sich wohl am augenfälligsten darin aus, daß die erreichte Genauigkeit (1 : 10 000)[170]) nahezu die der modernen Atomgewichtsbestimmung erreicht. Besonders wesentlich ist, daß durch diese neuen Messungen — unter Mitbenutzung von einigen chemisch bestimmten Atomgewichten — der Nachweis geführt werden konnte, daß die Atomgewichte der „Einzelisotopen" fast durchweg von der Ganzzahligkeit abweichen, bzw. — was noch wichtiger ist — daß

---

[157]) Einen Schluß kann man vielleicht für die Lithiumhalogenide aus den Valenzisobaren ziehen; vgl. Biltz u. Hansen, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **127**, 15 [1923].

[158]) Naturwiss. **13**, 567 [1925].

[159]) Die Aufarbeitung ist der des Molybdäns sehr ähnlich; von diesem läßt sich Rhenium durch die bekannte Molybdän-Phosphorsäure-Reaktion verhältnismäßig leicht trennen.

[160]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 627, 629 [1928]; Ztschr. angew. Chem. **41**, 1356 [1929]; Naturwiss. **17**, 93 [1929].

[161]) Naturwiss. **15**, 766 [1927]; Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 233 [1928].

[162]) Harris, Yntema u. Hopkins, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1594 [1926].

[163]) Rolla u. Fernandes, Gazz. chim. Ital. **56**, 435 [1926].

[164]) R. J. Meyer, Schumacher u. Kotowski, Naturwiss. **14**, 771 [1926]. Dehlinger, Glocker u. Kaupp, ebenda **14**, 772 [1926].

[165]) Miethe, Naturwiss. **13**, 635 [1925]. Nagaoka, Journ. Physique Radium (6) **6**, 209 [1925].

[166]) Wie Haber, Jaenicke u. Matthias, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **153**, 153 [1926] gezeigt haben.

[167]) Paneth u. Peters, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2039 [1926].

[168]) Paneth, Peters u. Günther, ebenda **60**, 808 [1927].

[169]) Smits, Nature **114**, 609 [1924].

[170]) Aston, Proceed. Roy. Soc., London, Serie A, **115**, 487 [1927].

sie weder ganzzahlige Vielfache von H noch von He sind. Aus dem Grade der Abweichung, dem „Packungsanteil", kann man Schlüsse auf die Stabilität der Atomkerne ziehen; denn die Bildung der Atome aus den Wasserstoff- bzw. Heliumkernen geschieht ja unter Abgabe von Energie, und dem entspricht nach der Relativitätstheorie eine Verringerung der Masse. Dieser Packungsanteil steigt bis zum Krypton und fällt dann wieder bei den schwereren Elementen; die Atome mit hoher Ordnungszahl sind also weniger stabil als die mit niedriger, was ja auch der Häufigkeit ihres Vorkommens entspricht. Sehr wichtige Schlüsse auf die Stabilität der Kerne kann man auch aus den Zertrümmerungsversuchen von Rutherford einerseits, Kirsch, Petterson und Stetter andererseits ziehen; hierauf kann jedoch nicht näher eingegangen werden.

Experimentell fast noch schwieriger als der Nachweis von Isotopen ist ihre präparative Trennung, die in vollem Umfange noch bei keinem Element geglückt ist. Erreicht ist nur in einigen wenigen Fällen eine geringe Verschiebung des Verhältnisses der beiden Isotopen. Besonders hervorgehoben sei die in diesem Sinne zu verstehende „Trennung" der Kalium-Isotopen, die v. Hevesy und M. Lögstrup[171]) durch „ideale" Destillation geglückt ist, weil dabei der Nachweis erbracht wurde[172]), daß die noch immer rätselhafte Radioaktivität des Kaliums dem Isotop mit dem Atomgewicht 41 zuzuschreiben ist.

c) Darstellung von bekannten Elementen.

Auch die Reindarstellung von Elementen, die man längst in Verbindungen kennt, im metallischen Zustande ist oft experimentell sehr schwer durchzuführen. Es seien hier einige Beispiele angeführt, bei denen moderne Hilfsmittel dort zum Ziele führten, wo sich früher sehr erhebliche Schwierigkeiten ergeben hatten. So berichten Suhrmann und Clusius[173]) über ein elegantes Verfahren, Alkalimetalle durch thermische Zersetzung der Azide zu gewinnen. Da man diese Salze umkristallisieren kann, erhält man sehr reine Metalle, die — und das kann für einzelne Zwecke sehr wichtig sein — sicher frei von Wasserstoff sind. Ähnlich ist die Methode von de Boer, Clausing und Zecher[174]), die dem Alkalichlorid, z. B. CsCl, $Ba(N_3)_2$ zugeben und erhitzen; dabei entsteht Ba + CsCl und daraus Cs, das sich leicht abdestillieren läßt.

Die Darstellung von wirklich reinem Beryllium-Metall war bis vor ganz kurzem noch nicht gelöst; erst in allerjüngster Zeit gelang dies Stock[175]) durch Elektrolyse eines Gemisches von BeF_2 und BaF_2. Der angewendete Kunstgriff war der, die Temperatur bei der Elektrolyse so hoch zu halten, daß das Metall von vornherein flüssig abgeschieden wurde; bei dem verwendeten Gemisch war bei der erforderlichen Temperatur von etwas über 1300° die Verdampfung noch nicht allzu stark.

Auf eine sehr elegante Weise lassen sich nach einer zuerst von Koref, Hoffmann und Fischvoigt[176]) sowie von van Arkel[177]) angewendeten Methode Elemente wie Si, Ti, Zr, Hf, Th usw. rein gewinnen: man zersetzt den Dampf der Halogenide an einem dünnen, hoch erhitzten Wolframfaden; das Metall schlägt sich dann auf der Wolframseele ab[178]) und ist sehr rein[179]). Die so hergestellten Metalle haben ganz andere mechanische und elektrische Eigenschaften als die auf anderen Wegen erhaltenen, nahezu ganz reinen Produkte; gerade die letzten Zehntelprozent Verunreinigungen haben also sehr großen Einfluß. Durch entsprechende Beimengungen zu den Gasen lassen sich so auch Nitride, Carbide, Sulfide, Selenide, Phosphide usw. gewinnen.

Über die Reindarstellung von Uranmetall (99,31% U; nur 0,03% O) berichten Goggin, Cronin, Fogg und James[180]), welche Uranchlorid mit einem geringen Überschuß von Ca im Vakuum reduzierten.

d) „Sub"- und „Super"-Verbindungen.

Die systematische Untersuchung von „Sub"- und „Super"-Verbindungen ist in vieler Beziehung reizvoll: die Verbindungen sind meist sehr reaktionsfähig und bieten eine große Zahl von Problemen, die mit dem Vorhandensein nicht abgeschlossener Außenelektronenschalen zusammenhängen; sie sind dementsprechend oft gefärbt und magnetisch. Freilich erfordert ihre Darstellung in leidlichem Reinheitsgrade oft einen hohen Aufwand an experimentellen Mitteln, die erst die Neuzeit geschaffen hat. So kann es z. B. nicht wundernehmen, daß innerhalb der Berichtszeit über die Darstellung und die Eigenschaften einer derartigen Subverbindung, des $SmCl_2$, von drei Stellen berichtet ist[181]); die nicht 3-wertigen Verbindungen der seltenen Erden bieten ja deshalb ein so großes Interesse, weil man aus ihrem Auftreten und ihrer Beständigkeit darauf schließen kann, welche Elemente in der 3-wertigen Form besonders stabile Elektronenkonfigurationen besitzen; bisher konnte dies aus der 2-Wertigkeit von Sm und Eu und der 4-Wertigkeit von Tb für das Gd^{+++} bewiesen werden[182]).

Sehr interessante, ungesättigte Halogenide des Ta beschreiben Ruff und Thomas[183]), nachdem Ruff früher auch ungesättigte Chloride des Ti und Zr dargestellt hatte. Eine nähere Untersuchung dieser Verbindungen ist sehr erwünscht, denn es ist in derartigen Fällen meist äußerst schwierig festzustellen, wieweit wirkliche Verbindungen vorliegen oder ob feste Lösungen und dergleichen eine Rolle spielen[184]).

Eine in bezug auf systematische Fragen sehr interessante Gruppe stellen die ungesättigten Verbindungen von Ga, In, Ge, Sn dar; von diesen sind die Halogenverbindungen des In(I) und In(II) systematisch von W. Klemm[185]) untersucht worden. Eine

[171]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 171, 1 [1928].

[172]) M. Biltz u. H. Ziegert, Physikal. Ztschr. 29, 197 [1928].

[173]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 52 [1926].

[174]) Ebenda 160, 128 [1927].

[175]) Stock, Praetorius u. Prieß, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1571 [1925].

[176]) Ztschr. Elektrochem. 28, 511 [1922].

[177]) Physica 3, 76 [1923].

[178]) Vgl. van Arkel u. de Boer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 148, 345 [1926]; Hölbling, Ztschr. angew. Chem. 40, 655 [1927].

[179]) In vielen Fällen gewinnt man Einkristalle!

[180]) Ind. Engin. Chem. 18, 114 [1926].

[181]) Jantsch, Rüping u. Kunze, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 161, 210 [1927], haben als erste $SmCl_2$ von 98%iger Reinheit erhalten; vgl. ferner Prandtl u. Kögl, ebenda 172, 265 [1928]. Klemm u. Rockstroh, ebenda 176, 181 [1928].

[182]) Klemm u. Rockstroh, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 176, 181 [1928].

[183]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 148, 1 [1926].

[184]) Es soll hier nicht auf die Fälle eingegangen werden, in denen man die Nichtexistenz von „Verbindungen" festgestellt hat (meist röntgenographisch); solches gilt z. B. für die Suboxyde von Tl, Pb, P, Ni und Au_2O.

[185]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 252 [1926]; 163, 225. 235, 240 [1927].

merkwürdige Erscheinung wurde dabei bei den Ammoniakaten des InCl beobachtet: bei der Einwirkung von NH_3 zerfällt InCl in $In + InCl_3$-Ammoniakat; baut man dieses Ammoniakat bis zum $InCl_3 . 3NH_3$ ab, so erhält man dieselben Isothermen wie beim $InCl_3$ allein; entzieht man aber noch mehr Ammoniak, so läßt schon die Farbe erkennen, daß sich InCl wieder zurückbildet; dementsprechend erhält man höhere Zersetzungsdrucke als bei $InCl_3$ ohne Gegenwart von Metall; aus der Druckdifferenz läßt sich die Wärmetönung der Reaktion $InCl_3 + 2In = 3InCl$, die um wenige Calorien positiv ist, richtig berechnen[186]. Eine Reihe weiterer In-Verbindungen, namentlich Oxyde und Sulfide, sind von Thiel und Luckmann[187]) dargestellt und untersucht worden. Eine fühlbare Lücke ist durch die Darstellung von GeF_2, $GeBr_2$ und GeJ_2[188]) im Dennisschen Laboratorium[189]) ausgefüllt worden; es sind Verbindungen von den physikalischen Eigenschaften der Sn(II)-Halogenide; bemerkenswert ist der leichte Zerfall in Metall und Tetrahalogenid[190]).

Sehr interessant sind die Verbindungen des Mn(I), Fe(I), Co(I) und Ni(I), die Manchot und Mitarbeiter[191]) dargestellt haben; freilich lehnen Reihlen, v. Friedolsheim und Oswald[192]) die Formulierungen, die Manchot für derartige Komplexverbindungen mit 1-wertigem Metall gegeben hat, ab; ohne zu dieser Meinungsverschiedenheit Stellung zu nehmen, sei doch darauf hingewiesen, daß auch in den Cyanidlösungen, die Grube, Lieder und Schächterle[193]) durch elektrolytische Reduktion erhalten haben, sicher Ni(I) und Co(I) enthalten war.

Bei den Superverbindungen ist zu unterscheiden, ob es sich wirklich um höhere Wertigkeit handelt oder nur um den Ersatz von O^{-2} durch O_2^{-2}. Letzteres ist der Fall bei den „Persäuren" der Elemente der fünften Gruppe; von diesen wurde von J. Meyer und Pawletta[194]) die sogenannte „Pervanadinsäure" als $[V(O_2)]_2(SO_4)_3$ aufgeklärt; über Persäuren des U, Nb und Ta haben Sieverts und Müller[195]) berichtet. Ebenso gehören hierin wohl die „Persalpetersäure[196])" und zum Teil neu untersuchte Superoxydhydrate von Mg, Ba usw.

Dagegen scheinen die „Silber-Perverbindungen" wirklich Ag^{++}- zu enthalten, wenigstens spricht die Isomorphie von $AgS_2O_8 . 4C_5H_5N$ mit $CuS_2O_8 . 4C_5H_5N$ dafür[197]). Da diese 2-Wertigkeit des Silbers Interesse für die Systematik hat, wäre ein weiterer Beweis, der sich magnetisch leicht erbringen läßt, erwünscht[197a]).

[186]) Entsprechendes gilt auch für das System $HgCl—NH_3$ und $HgBr—NH_3$.

[187]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **172**, 353 [1928].

[188]) $GeCl_2$ ist noch nicht mit Sicherheit bekannt; vgl. Dennis, Orndorff u. Tabern, Journ. physical. Chem. **30**, 1049 [1926].

[189]) Dennis u. Laubengayer, Ztschr. physikal. Chem. **130**, 520 [1927]. Brewer u. Dennis, Journ. physical Chem. **31**, 1526 [1927].

[190]) Auch die niederen Halogenide von Ga und In zerfallen leicht in Metall und Trichlorid.

[191]) Zahlreiche Arbeiten in den Ber. Dtsch. chem. Ges.

[192]) Liebigs Ann. **465**, 72 [1928].

[193]) Ztschr. Elektrochem. **32**, 561 [1926].

[194]) Ztschr. angew. Chem. **39**, 1284 [1926]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. **161**, 321 [1927]; Ztschr. physikal. Chem. **125**, 49 [1927].

[195]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **173**, 297 [1928].

[196]) Pollak, ebenda **143**, 143 [1926].

[197]) Barbieri, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2424 [1927]; vgl. ferner W. Hieber u. F. Mühlbauer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2149 [1928].

[197a]) Anm. bei der Korrektur: Vf. konnte inzwischen zeigen, daß die Komplexverbindungen des Ag(II) mit Pyridin und Phenanthrolin tatsächlich den gleichen Para-Magnetismus wie die entsprechenden Cu(II)-Salze zeigen; Ag_2O_2 dagegen scheint diamagnetisch zu sein und verhält sich demnach magnetisch wie ein Superoxyd.

e) Optisch aktive Verbindungen und Stereochemie.

Die Untersuchungen bewegten sich in zwei Richtungen. Einmal konnten von einigen Elementen, die in der Nähe des C stehen, erstmalig optisch aktive Verbindungen erhalten werden, so vom B[198]) und Al[199]). Auch beim Cu(II) wurden optisch aktive Verbindungen hergestellt, die vielleicht aber den echten Komplexsalzen (vgl. S. 27) zuzurechnen sind[201]); Schlesinger[202]) hatte bereits cis-trans-Isomerie beim Cu(II) festgestellt.

Ferner wurde durch Reihlen und Nestle[203]) die Frage aufgerollt, ob man wirklich bei den isomeren Platosalzen cis-trans-Isomerie und Lagerung der Liganden in einer Ebene anzunehmen habe. Auf Grund von Mol.-Gewichtsbestimmungen in flüssigem Ammoniak glaubten die Verfasser nämlich, annehmen zu müssen, daß die Transverbindungen Dimere der Cisverbindungen seien, und daß diesen Tetraederaufbau zukomme. Durch Untersuchungen von Grünberg[204]), Hantzsch[205]) und Krauß[206]) ist diese Annahme aber als unhaltbar nachgewiesen.

Während hier die Beurteilung auf Grund des Verhaltens in flüssigem Ammoniak versagte, scheint ein anderer Schluß, den Reihlen und Zimmermann[207]) auf Grund der Tensionsanalyse mit flüssigem Ammoniak zogen, sehr glücklich und fruchtbar: daß man nämlich für viele komplexe Cyanide, bei denen sowohl das Kation wie auch das Komplexzentralatom Schwermetalle sind, „Polymerisation" anzunehmen habe. Darunter ist hier zu verstehen, daß etwa im $Ni_2[Fe(CN)_6]$ Ni und Fe sowohl im Komplex als auch außerhalb desselben vorkommen, so daß man schreiben könnte $(Ni,Fe)_2[(Fe,Ni)(CN)_6]$; auch theoretisch läßt sich, wie W. Biltz[208]) zeigte, dieses Verhalten verstehen.

f) Basische und amin-basische Salze.

Die präparative Darstellung von wirklich definierten basischen Salzen ist meist schwer und nur in wenigen Fällen mit Erfolg durchgeführt, so daß bis jetzt fast jede systematische Kenntnis über dieses Gebiet fehlt. Die Schwierigkeit liegt meist darin, daß man irgendwelche undefinierten Gemische erhält, deren Untersuchung meistens nicht viel ergibt. Es ist daher eine wichtige Feststellung, daß die entsprechenden Salze, die an Stelle von OH NH_2 enthalten, die man also als aminbasische Salze bezeichnen kann, viel leichter in definierten Verbindungen zu erhalten sind. Derartige Salze konnten z. B. vom Beryllium von Bergstrom[209]) ohne Schwierigkeiten erhalten werden; es wird vielleicht lohnend sein, um die Kenntnis über die basischen Salze zu erweitern, zunächst diesen experimentell leichter zu handhabenden amin-basischen Salzen einige Aufmerksamkeit zu schenken. Dieser relativen Beständigkeit der amin-basischen Salze entspricht,

[198]) Boeseken u. Mys, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 758 [1925].

[199]) Wahl, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 399 [1927].

[201]) Comm. Phys. Math. Helsingfors **IV**, Nr. 14 [1927].

[202]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1877 [1925].

[203]) Liebigs Ann. **447**, 211 [1926].

[204]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **157**, 299 [1926].

[205]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2761 [1926].

[206]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **165**, 73 [1927].

[207]) Liebigs Ann. **451**, 75 [1926].

[208]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**, 161 [1928].

[209]) Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 652 [1928].

daß Ammoniakate vielfach viel weniger zur Ammonolyse neigen als die entsprechenden Hydrate zur Hydrolyse; so konnten Tiede, Thimann und Seusse[210]) $AlCl_3 . NH_3$ ohne Schwierigkeiten destillieren[211]), während ein solcher Versuch beim Hydrat ganz hoffnungslos sein würde.

g) Edelgase.

Das alte Problem, Verbindungen der Edelgase zu erhalten, ist mehrfach in Angriff genommen worden. Erfolgreich waren die Versuche, Hydrate nachzuweisen; eine Zusammenfassung darüber findet man in der Monographie von Schroeder[212]) über die Geschichte der Gashydrate. Sehr unbestimmt sind dagegen Angaben über Helide, die man bei Manley[213]), Boomer[214]) und Morrison[215]) findet; Paneth und Peters[216]) haben keine Anzeichen für die Bildung von Heliden finden können.

h) Carbide, Silicide, Nitride.

Diese Stoffgruppe ist leider bisher verhältnismäßig wenig bearbeitet worden und demgemäß noch wenig erforscht; es liegt dies zum großen Teil daran, daß die experimentellen Schwierigkeiten wegen der zur Darstellung erforderlichen hohen Temperaturen sehr große sind. Man erkennt diese Schwierigkeiten sehr deutlich aus den Arbeiten von Wöhler über das Calcium-silico-cyanamid und -silico-cyanid, $CaSiN_2$ und $Ca(SiN)_2$[217]); sehr elegant ist die Methode, wie Franck und Hochwald[218]) die Azotierungswärme von CaC_2 zur entsprechenden Verbindung des C, dem $CaCN_2$, gemessen haben. Die Silicide des Ca und Si untersuchten Wöhler und Schliephake[219]) durch thermische Analyse; man fand CaSi, $CaSi_2$, wahrscheinlich existiert auch Ca_2Si; beim Mg wurden Mg_2Si und MgSi nachgewiesen. Die Schwierigkeiten beim Arbeiten mit Siliciden usw. verlangen zum Teil so umfangreiche Hilfsmittel, daß man sie in den meisten Hochschullaboratorien nicht durchführen kann; so ist es nicht merkwürdig, daß eine Anzahl von wichtigen Untersuchungen aus Laboratorien der Großtechnik stammen, besteht doch wegen der Bedeutung der Carbide usw. für metallographische Fragen in der Technik großes Interesse für diese Stoffe. So berichten z. B. Friederich und Sittig[220]) über eine große Zahl von zum großen Teil erstmalig rein dargestellten Carbiden und Nitriden[221]). Besonders bemerkenswert sind die zum Teil extrem hohen Schmelzpunkte (TaC und NbC schmelzen bei 4100° absolut, Graphit dagegen „schon" bei 3845°[222]). Die wichtigen theoretischen Schlüsse aus diesen Arbeiten sind schon früher referiert (s. S. 478). Ebenfalls aus einem technischen Laboratorium stammen Untersuchungen über die W-Carbide[223]).

Eine ganz eigenartige Kohlenstoffverbindung findet man beim Kalium[224]): Trägt man im Vakuum in das geschmolzene Metall Graphit ein, so wird dieser in wenigen Sekunden vom Kalium vollständig durchdrungen, bläht sich stark auf und zerfällt. Auf eine elegante Weise wurde die Wärmetönung bestimmt zu 1,500 Cal./Mol. C (in viel K). Aus der Schmelzkurve ergibt sich, daß 1 Mol. C dem Erstarrungsvorgang 0,25 Mol. K entzieht; aus Dampfdruckmessungen ergeben sich Anzeichen für „stufenweise Adsorption" entsprechend KC_{16}, KC_8, KC_4. Es würde sich lohnen, diese Verhältnisse nach verschiedenen Richtungen weiter zu verfolgen.

i) Verbindungen des Si, N, P, S, Se und Te, die möglicherweise Atombindungen enthalten.

Gewissermaßen als Übergang zur organischen Chemie mit ihren ausgeprägten Atombindungen kann man einige Verbindungen der in der Nachbarschaft des Kohlenstoffs stehenden Elemente rechnen. Hier spielt schon bei den Elementen selbst der „Molekülbau" im Kristall eine große Rolle, der zu einer großen Reichhaltigkeit der auftretenden Modifikationen führt. Allein drei neue Schwefelformen hat Korinth[225]) im Linckschen Laboratorium entdeckt, und auch bei Phosphor fanden Vorländer, Selke und Kreiß[226]) bei —68° eine Umwandlung der optisch-isotropen Modifikation in eine stark doppelbrechende; es ist wohl nicht besonders auffallend, daß eine solche bei dem vermutlich auch im festen Zustande viel kleinere Moleküle bildenden Stickstoff ausblieb[227]); fester Stickstoff ist von — 210 bis — 253° optisch anisotrop. Über die der organischen Chemie sehr nahestehenden „aliphatischen" (Si- und B-Wasserstoffe) und „aromatischen" (Siloxen-) Verbindungen des Silicium und Bor sind ebenfalls eine Reihe bemerkenswerter Untersuchungen mitgeteilt[227a]); da diese Arbeiten aber in ihren wesentlichen Ergebnissen schon im letzten Bericht erwähnt sind, soll nicht näher auf sie eingegangen werden.

Sehr merkwürdig ist, daß immer wieder über recht einfache neue Verbindungen des Stickstoffs und Schwefels berichtet wird; so fanden Zintl und Kohn[228]) radikalartige Alkalisalze einer „hydrosalpetrigen" Säure H_2NO_2; das Na-Salz ist durch Reduktion von $NaNO_2$ in flüssigem Ammoniak durch Na als flockiger gelber Niederschlag leicht zu erhalten. Ebenso unschwer ist eine neue Verbindung $(SO_3)_2 . NO$, die man aus $NO + SO_3$-Dämpfen erhält, darzustellen, die von Manchot, König und Reimlinger[229]) entdeckt und untersucht wurde. Die Reichhaltigkeit der Schwefelchemie und die leichte gegenseitige Umwandlung der verschiedenen Verbindungen bringt aber andererseits sehr große Schwierigkeiten bei der näheren Untersuchung der z. T. auch technisch wichtigen Polythionsäuren usw., wie die Untersuchungen von Förster, Kurtenacker, Riesenfeld, Eschweiler usw. zur Genüge zeigen. Es ist hier in der Berichtszeit namentlich auch über den sicheren Nachweis und die quantitative Bestimmung der Säuren in den meist kom-

[210]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1568 [1928].
[211]) Dieses Verhalten wurde auch vom Verfasser bestätigt.
[212]) Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Stuttgart 1926.
[213]) Nature 115, 337 [1925].
[214]) Proceed. Roy. Soc., London, Serie A, 109, 198 [1925].
[215]) Proceed. Cambridge philos. Soc. 24, 268 [1928].
[216]) Ztschr. physikal. Chem., B 1, 253 [1928].
[217]) Ztschr. Elektrochem. 32, 420 [1926].
[218]) Ebenda 31, 581 [1925].
[219]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 151, 1 [1928].
[220]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 143, 293 [1925]; ebenda 144, 169 [1925].
[221]) Die Nitride sind allerdings wohl nicht ganz so rein wie die von van Arkel und de Boer (vgl. S. 498) dargestellten.
[222]) Ryschkewitsch und Merck, Ztschr. Elektrochem. 32, 42 [1926].
[223]) Skaupy, Ztschr. Elektrochem. 33, 487 [1928]. Becker, ebenda 34, 640 [1928].
[224]) Fredenhagen und Cadenbach, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 158, 249 [1927].
[225]) Ebenda 171, 312; 174, 57 [1928].
[226]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1802 [1925].
[227]) Vorländer und Keesom, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam 35, 671 [1926]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2088 [1926].
[227a]) Ohne daß freilich die atomtheoretischen Grundlagen der Bor-Chemie schon ganz geklärt wären (vgl. Anm. 6, S. 468).
[228]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 189 [1928].
[229]) Ebenda 59, 2672 [1926].

plizierten Gemischen schon viel erreicht, fast noch mehr bleibt aber aufzuklären. Auch physikalisch-chemische Untersuchungen haben noch nicht viel weiter geführt. Sie bestätigen den auf Grund von chemischen Erfahrungen schon längst gezogenen Schluß, daß die Dithionsäure abseits steht und daß die eigentlichen Polythionsäuren erst von der Trithionsäure an zu rechnen sind[230]). Als neues Glied der Reihe stellen Weitz und Achterberg[231]) die Hexathionsäure erstmalig dar. Schließlich sei hier noch einer Untersuchung von Strecker und Ebert[232]) über den Tellurstickstoff gedacht, die wegen der explosiven Eigenschaften dieses Stoffes sicher nicht leicht durchzuführen war.

j) Aktiver Stickstoff und Wasserstoff; Halogene.

Es ist unmöglich, die vielen Untersuchungen über aktiven Stickstoff hier wiederzugeben, die z. T. schwer miteinander in Einklang zu bringen sind. Vielleicht trifft die Ansicht von Kaplan und Cario[233]) das Richtige, die wegen der langen Lebensdauer und des Verhaltens gegen Katalysatoren annehmen, daß aktiver N atomar ist und daß die metastabilen Moleküle, die im aktiven Stickstoff nachgewiesen sind, unter dem Einfluß der Vereinigung der N-Atome zu Molekülen gebildet werden. Beim Wasserstoff ist ebenfalls die einatomige aktive Form durch eine Reihe von Untersuchungen nachgewiesen; dagegen hat sich die Annahme, daß auch H_3 darstellbar sei, experimentell noch nicht bestätigen lassen[234]).

Sehr wesentliche Ergebnisse sind in der Fluorchemie erzielt: Eine große Reihe von Verbindungen, über deren Existenzbedingungen man bisher nichts wußte, konnte dargestellt werden: so wurden ClF und NF_3 im Ruffschen Laboratorium entdeckt; OF_2 ist von Damiens sehr wahrscheinlich gemacht. Auch die Darstellung der höchsten Fluoride der Elemente der 8. Gruppe durch Ruff ist ein großer Fortschritt, und man darf sich mancherlei, namentlich auch für die Systematik, von der näheren Untersuchung dieser Verbindungen versprechen; da Ruff selbst in dieser Zeitschrift kürzlich über seine neuesten Untersuchungen berichtet hat[235]), erübrigt sich ein Eingehen auf diese wichtigen Arbeiten an dieser Stelle. Auch der Darstellung und Untersuchung des S_2F_2 durch Centnerszwer und Strenk[236]) sei gedacht, eines aus AgF und S zu gewinnenden Gases, das in seinen chemischen und physiologischen Eigenschaften dem S_2Cl_2 ähnlich ist; F. — 105,5; Kp. — 99°.

Auch beim Chlor konnte eine neue, einfach gebaute Verbindung entdeckt werden. Bodenstein, Harteck und Padelt[237]) beobachteten bei der photochemischen Zersetzung von ClO_2 die Bildung eines tiefbraunen Öles, das sich als Cl_2O_6 erwies; es ist viel schwerer flüchtig als die übrigen Cl-Oxyde (bei Zimmertemperatur ∾ 1 mm Dampfdruck) und erstarrt bei — 1° zu Kristallen, die etwa die Farbe des $K_2Cr_2O_7$ haben; daß es, insbesondere im Gemisch mit anderen Chloroxyden sowie bei der Berührung mit Wasser, Holz usw. heftig explodiert, ist bei einem Chloroxyd nicht weiter wunderzunehmen. [A. 30.]

230) Vgl. z. B. Christiansen, Ztschr. Elektrochem. 34, 638 [1928].

231) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 399 [1928].

232) Ebenda 58, 2527 [1926].

233) Nature 121, 906 [1928].

234) Schwab u. Seuferling, Ztschr. Elektrochem. 34, 654 [1928], konnten neuerdings durch einen eleganten, sehr empfindlichen Mikro-Nachweis zeigen, daß im Ozonisator geringe Mengen eines aktiven Wasserstoffs entstehen, jedoch kann es sich dabei nach Angabe der Autoren auch um atomaren Wasserstoff handeln.

235) Ztschr. angew. Chem. 41, 737 [1928].

236) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 914 [1925].

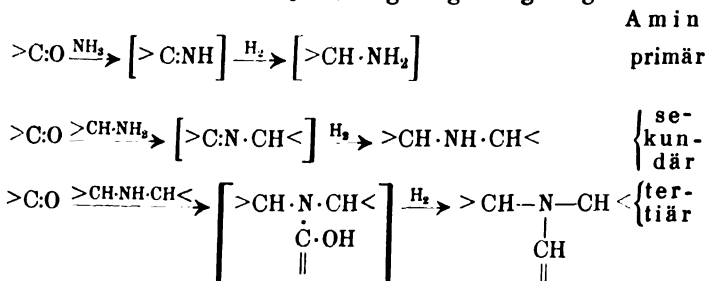
237) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 147, 233 [1925].

Über eine neue Synthese des Ephedrins und verwandter Aminoalkohole.

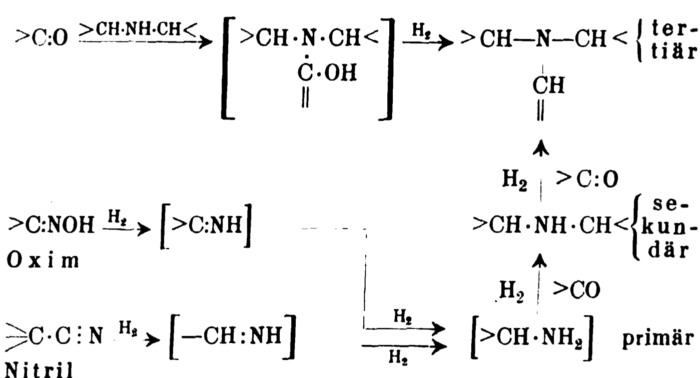
Von A. Skita, gemeinsam mit F. Keil.

Vorgetragen am 9. Februar 1929 auf der nordwestdeutschen Dozentenvereinigung in Göttingen.
(Eingeg. 22 März 1929.)

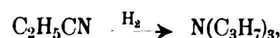
Während die Reduktionskatalyse mit Platinmetallen in saurer Lösung je nach der Menge und Dissoziationsfähigkeit der zugesetzten Säure eine Variation der Intensität der Wasserstoffaufnahme gestattet, welche für die Darstellung partiell- und totalhydrierter Stoffe wichtig geworden ist, hat die Platinkatalyse in ammoniakalischer oder basischer Lösung durch den Eintritt des Stickstoffs in die Reaktion oft eine überraschende Mannigfaltigkeit gezeigt.



So konnte ich bereits im Vorjahre in Bonn mitteilen, daß Carbonylverbindungen hierbei unter Überspringung mehrerer Zwischenstufen sekundäre Amine liefern, und kann heute noch hinzufügen, daß Carbonylverbindungen in den Anfangsgliedern hierbei — oft sogar als Hauptprodukt — tertiäre Amine bilden.



Dieser Reaktionsverlauf gilt in derselben Weise auch für die Oxime und Nitrile, von denen Hans Rupe für letztere die Bildung sekundärer Amine bei der Reduktion höhermolekularer Nitrile bereits festgestellt hatte. In Ergänzung zu diesen schönen Arbeiten Rupes haben wir gefunden, daß die aliphatischen Nitrile bis zum Butyronitril in guter Ausbeute

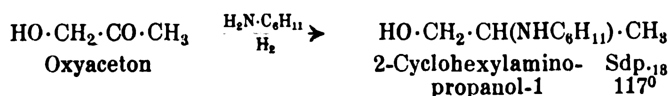


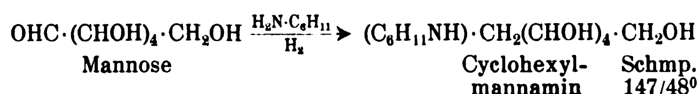
$$C_2H_5CN \xrightarrow{H_2} N(C_3H_7)_3,$$

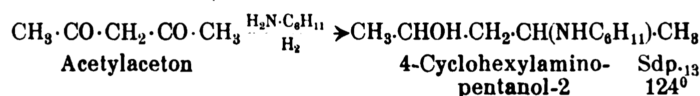
das Valeronitril, noch in Spuren bei der Reduktion tertiäre Amine ergeben, womit der Reduktionsmechanismus der Carbonylverbindungen mit dem der

Oxime und Nitrile endgültig als gleich verlaufend erkannt worden ist.

Es war nun wichtig, von den verschiedenen Carbonylverbindungen zunächst diejenigen der Reaktion zu unterwerfen, welche Aminoalkohole erwarten ließen. Zu diesem Zweck haben wir schon vor einiger Zeit das Oxyaceton in Gegenwart einer organischen Base katalytisch reduziert und hierbei den korrespondierenden Aminoalkohol erhalten. In derselben Weise gelang es auch, einige Aldosen, z. B. die Arabinose und die Mannose durch basische Reduktion in die entsprechenden Aminoalkohole zu überführen, und schließlich haben wir auch an dem Beispiel eines Diketons des Acetylacetons gezeigt, daß sich diese Verbindungen in Gegenwart von Basen in Aminoalkohole überführen lassen. Es hat sich also bei den Diketonen herausgestellt, daß nur eine Ketogruppe mit der organischen Base eine Kondensation eingeht und die zweite in die sekundäre Alkoholgruppe umgewandelt wird. Diese Arbeit haben wir in dem Anfang September v. J. erschienenen Heft der Berichte publiziert[1]) und auch erwähnt, daß diese Reaktionen allgemeiner Natur sind und wir bald weiteres über diese Versuche berichten würden.

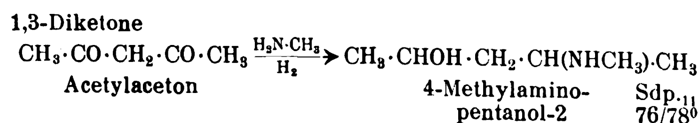


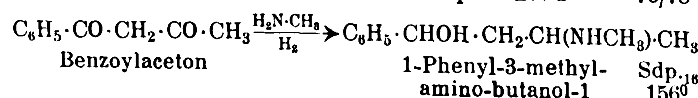




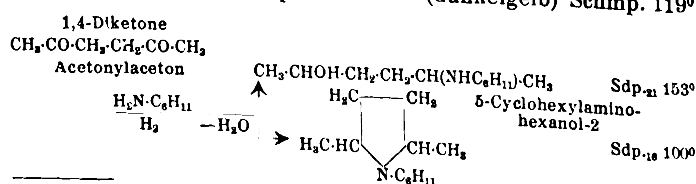
In Fortsetzung dieser Arbeit haben wir aus Acetonylaceton zwei Basen erhalten, als es in Gegenwart von Cyclohexylamin reduziert wurde; das 5-Cyclohexyl-amino-hexanol (2) und ein Pyrrolidinderivat, das N-Cyclohexyl-2-5-dimethyl-pyrrolidin, das aus dem enolysierten Acetylaceton mit Cyclohexylamin und darauffolgender Reduktion des Pyrrolderivates entstanden war. Von den 1-3-Diketonen hat mein Mitarbeiter, Dipl.-Ing. Boente, Acetylaceton unter diesen Bedingungen in 4-Cyclo-hexylamino-pentanol umgewandelt und aus Benzoylaceton unter gleichzeitiger Reduktion mit Methylamin eine unter 16 mm bei 156⁰ siedende basische Flüssigkeit von der Zusammensetzung des 4-Phenyl-2-methylamino-propanols (4) erhalten. Diese Substanz konnte er über die Pikrate, ein hellgelbes und ein dunkelgelbes, in zwei isomere Basen zerlegen, die mit Ausnahme des Siedepunktes verschiedene physikalische Konstanten zeigen. Eine Stellungsisomerie dieser beiden Alkohole ist ausgeschlossen, da das in diesem Falle einzig mögliche Isomere, welches die Methylaminogruppe in Nachbarschaft zur Phenylgruppe trägt, bereits durch M. Cohn synthetisiert, völlig andere physikalische Konstanten zeigt. Es handelt sich also offenbar, ähnlich wie bei Ephedrin und Pseudoephedrin, um zwei diastereomere Alkohole.

1,3-Diketone

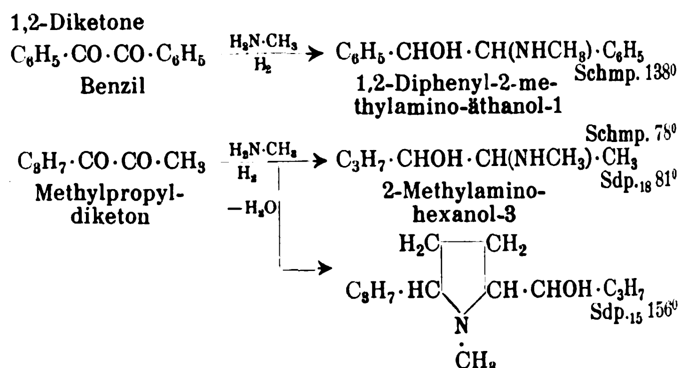




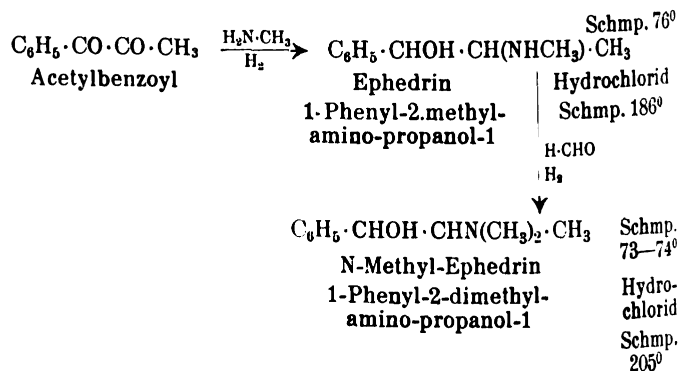
I.		II.	
	$d_4^{20,5} = 1,0107$		$d_4^{20,5} = 1,0079$
Sdp. 156⁰	$n_D^{20,5} = 1,52421$	Sdp. 156⁰	$n_D^{20,5} = 1,52298$
	$M_D = 54,21$		$M_D = 54,25$
	$E\Sigma_D = -0,17$		$E\Sigma_D = -0.15$
Pikrat (hellgelb)	Schmp. 194⁰	(dunkelgelb)	Schmp. 119⁰



1,2-Diketone



Von den 1,2-Diketonen wurde aus Benzil als einziges basisches Reaktionsprodukt 1,2-Diphenyl-2-methylamino-äthanol erhalten; dagegen entstand aus Methylpropylketon, in Gegenwart von Methylamin reduziert, neben dem erwarteten 2-Methylamino-hexanol (3) noch ein Pyrrolidin-Derivat, welches sich aus einem aus Methylpropyldiketon in basischer Lösung entstandenen 1,4-Diketon $C_3H_7COCOH(CH_3)CH_2COCOC_3H_7$ durch Einwirkung von Methylamin unter Reduktion gebildet hatte.



Ein weiterer Versuch zeigte, daß Acetylbenzoyl in Gegenwart von Methylamin katalytisch hydriert, in guter Ausbeute 1-Phenyl-methylamino-propanol (1) liefert, eine Substanz, die sich durch ihren Schmelzpunkt 76⁰ und den ihres Hydrochlorids 186⁰ als identisch mit dem Ephedrin erwies. Durch Einwirkung von Formaldehyd unter gleichzeitiger Reduktion haben wir sodann nach der eingangs erwähnten Methode der Tertiärmachung des Stickstoffs daraus noch das N-methyl-Ephedrin hergestellt.

Während nach einigen Ephedrinsynthesen Pseudoephedrin oder ein Gemisch von Ephedrin und Pseudoephedrin entsteht, haben wir aus Acetylbenzoyl ausschließlich Ephedrin erhalten, ohne daß sich in den Mutterlaugen eine andere Modifikation nachweisen ließ.

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1690—1692 [1928].

Ephedrin-Synthesen.

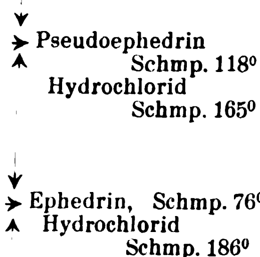
1) E. Späth u. Göhring 1920
$CH_3 \cdot CHBr \cdot CHO$
1-Brompropionaldehyd

2) E. Späth 1925
$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_3$
Propenylbenzol

3) Seizo-Kanao 1927
$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHNO_2 \cdot CH_3$
1-Phenyl-2-nitro-propanol-1

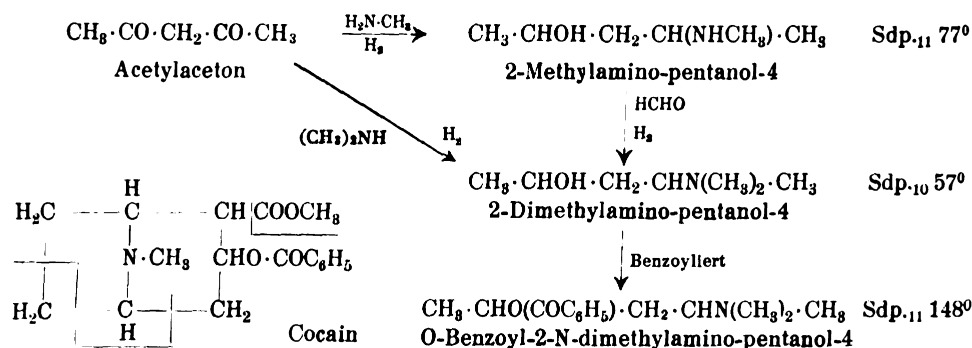
4) Eberhard 1920
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$
Brompropiophenon

5) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$
Acetylbenzoyl



Von Interesse waren noch diejenigen Derivate der Aminoalkohole, die unter Benzoylierung der Hydroxylgruppe entstanden waren und welche Hydroxyl- und Aminogruppen in der 1-3-Stellung wie beim Cocain besitzen.

Wir haben das aus Acetylaceton bei Gegenwart von Methylamin unter gleichzeitiger Reduktion entstandene 2-Methylamino-pentanol (4) zunächst mit Formaldehyd in eine tertiäre Base umgewandelt. Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß diese tertiäre Base auch direkt aus dem Acetylaceton gebildet wird bei Reduktion in Gegenwart von Dimethylamin, so daß hier eine Methode vorliegt, in einer Operation Carbonylverbindungen unter Reduktion bei Gegenwart von sekundären Aminen in tertiäre Amine umzuwandeln. Die Benzoylverbindung dieses Aminoalkohols ist ähnlich wie das Stovain als aliphatisches Cocain anzusehen, dem die Säureestergruppe fehlt. Ähnlich wie Stovain und Cocain zeigt auch diese Verbindung stark anästhesierende Eigenschaften.



Meinen Mitarbeitern, vor allem Herrn Dr. Keil, sowie den Herren Dipl.-Ing. Boente, Havemann, Heitmann und von Graetzel, habe ich für ihre große Unterstützung herzlich zu danken, ebenfalls Herrn Dr. Schiemann für seine Bemühungen bei der Anfertigung der Diapositive. [A. 48.]

Das thermische Verhalten der Phenole.

(2. Mitteilung*).

Über die Thermodynamik und den Mechanismus des thermischen Zerfalls des Phenols und seiner Homologen.)

Von Dr.-Ing. A. Hagemann, Berlin.
Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 20. März 1929.)

1. Die Umwandlungen des Phenols und des Metakresols werden thermodynamisch nach der Nernstschen Näherungsformel bestimmt und die erhaltenen Gleichgewichte diskutiert. — 2. Der Reaktionsmechanismus des thermischen Zerfalls wird auf Grund experimenteller Ergebnisse erklärt.

Auf dem Gebiete der Kohlenveredelung erhalten die thermischen Prozesse in der neuesten Zeit eine steigende Bedeutung. Erinnert sei an das Bergin verfahren, Syntholverfahren von Franz Fischer und Methanolverfahren der I.-G. Farben-Industrie neben den vielen Verfahren, die über das Versuchsstadium des Laboratoriums noch nicht hinausgekommen sind. Einer großen systematischen Arbeit des Chemikers bedurfte es, um die heutigen Ergebnisse zu erzielen. Auf rein empirischem Wege wurden die günstigsten Bedingungen der Temperatur, des Druckes und der Zeit ermittelt. Erst in jüngster Zeit macht sich auch in technisch-wissenschaftlichen Kreisen in steigendem Maße das Bestreben geltend, die theoretischen Kenntnisse der Thermodynamik zu Hilfe zu nehmen, um vor Beginn der Experimente die besten Temperatur- und Druckbedingungen für die einzelnen thermischen Prozesse festzulegen. Während die Theorie des chemischen Gleichgewichtes thermodynamisch weitgehend aufgeklärt ist, kann man über die dritte Bedingung, die der Zeit, nur spärliche Angaben an Hand der experimentellen Befunde machen.

*) Die 1. Mitteilung s. Ztschr. angew. Chem. 42, 355 [1929].

Durch Aufstellung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik ist es Nernst gelungen, aus physikalischen Konstanten der Komponenten, — Wärmetönung und spezifische Wärme — die Gleichgewichtskonstante für jede beliebige Temperatur zu berechnen. Da zurzeit nur in ganz wenigen Fällen die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, ihre Abhängigkeit von der Temperatur und die chemische Konstante, die zur Berechnung des Gleichgewichtszustandes mit Hilfe der exakten Formel benötigt werden, bekannt sind, schlägt Nernst vorläufig folgende Formel zur Anwendung vor:

$$\log K = -\frac{Q}{4{,}571 \times T} + \Sigma\gamma \cdot 1{,}75 \cdot \log T + \Sigma\gamma \cdot \mathfrak{C};$$

hierbei ist Q die Wärmetönung bei konstantem Druck und Zimmertemperatur, $\Sigma\gamma$ die algebraische Summe der beteiligten Moleküle, $\mathfrak{C}$ eine konvenitonelle chemische Konstante. In zahlreichen Fällen hat sich gezeigt, daß diese Näherungsformel sehr gut geeignet ist, über die annähernde Lage des Gleichgewichtszustandes Aufschluß zu geben. Die Formel wird in ihrer Anwendung dadurch noch vielseitiger, daß sich in zahlreichen exakten Untersuchungen ein deutlicher Parallelismus der chemischen

Konstante mit der Troutonschen Konstante gezeigt hat.

$$\mathfrak{C} = 0{,}14 \frac{\lambda}{To} \text{ (annähernd)}$$

λ = Verdampfungswärme; To = Siedepunkt in absoluten Temperaturskalenteilen.

Bei den meisten Stoffen liegt der Wert für $\mathfrak{C}$ in der Nähe von 3,1; die niedrig siedenden Stoffe, insbesondere der Wasserstoff, besitzen kleinere, die assoziierenden Stoffe hingegen größere Werte als 3,1. Es hat sich gezeigt, daß die Näherungsformel für $\Sigma\gamma = 0$, d. h. bei Reaktionen, die ohne Änderung der Molzahl verlaufen, sich gut verwenden läßt. Bei $\Sigma\gamma < \pm 1$ sind die Abweichungen schon recht bedeutend.

Die Formeln der Thermodynamik sind vollkommen unabhängig davon, auf welchem Weg das Gleichgewicht sich hergestellt hat; ebensowenig vermögen sie über die Geschwindigkeit eines Vorganges auszusagen, weil der zeitliche Verlauf nicht nur von der chemischen Affinität abhängt, sondern auch von den Reaktionswiderständen.

Eine Aufklärung über den Reaktionsmechanismus vermag nur die Kinetik zu geben. Leider besitzen wir bis heute noch keine erfolgreiche Theorie der chemischen Reaktionskinetik, die über die unmittelbaren Forderungen des Massenwirkungsgesetzes hinausgeht.

An Hand der wissenschaftlichen Versuche läßt sich allgemein nur sagen, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit mit ganz wenigen Ausnahmen im gasförmigen Aggregatzustande verschwindend klein ist, denn der Gaszustand ist ein Medium, das in ihm befindlichen Substanzen äußerst geringe Reaktionsfähigkeit erteilt. Doch ist die Zahl der in gasförmigen Systemen ohne sekundäre Störungen, wie chemische Einwirkung oder Adsorption der Gefäßwände, verlaufenden Reaktionen sehr gering, wobei die Gefäßwände, die die Gase adsorbieren oder gelöst haben, ein Gebiet größerer Reaktionsfähigkeit darstellen. Das gibt uns die Erklärung, daß gerade bei den Gasreaktionen die katalytischen Einflüsse besonders häufig auftreten.

Die Umwandlung des Phenols im Gaszustande hat man eingehend nur auf experimentellem Wege untersucht. Auf Grund dieser Ergebnisse lassen sich folgende Reaktionsmöglichkeiten aufstellen:

1. Reduktion des Phenols zu Cyclohexanol.
2. Reduktion des Phenols zu Benzol mittels Wasserstoffs oder Kohlenstoff.
3. Ätherbildung durch Wasserabspaltung aus dem Phenol.
4. Thermischer Zerfall des Phenols zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen, zu aromatischen Kohlenwasserstoffen, zu Kohlenstoff und Wasserstoff.

Das Phenol kann, wie man sieht, die verschiedensten Reaktionen eingehen. Einheitlich verlaufen die ersten drei Reaktionen mit hochaktiven, dafür auch sehr giftempfindlichen Katalysatoren. Bei dem thermischen Zerfall nach 4 ist der Verlauf sehr undurchsichtig, er führt in allen Fällen zu einem fast unentwirrbaren Gemisch von Reaktionsprodukten. Technische Bedeutung kann die pyrogenetische Zersetzung des Phenols und seiner Homologen, besonders der Urteerphenole, wie sie bei der Verschwelung der Stein- und Braunkohle anfallen, erlangen, wenn es gelingt, einheitliche wertvolle Reaktionsprodukte zu gewinnen. Die vorliegende Arbeit macht den Versuch, auf theoretisch thermodynamischem Wege die Bedingungen der Temperatur und des Druckes zu ermitteln, bei denen die Umwandlung des Phenols mit guten Ausbeuten zu einheitlichen Produkten führen könnte.

Aus diesem Grunde wurden die Gleichgewichte folgender Reaktionen aufgestellt und berechnet:

	Gleichung	Wärmetönung Cal.	Volumänderung
1	$C_6H_5OH = CO + 3H_2 + 5C_{amorph}$	— 12,61	1:4
2	$C_6H_5OH = H_2O + 2H_2 + 6C_{amorph}$	+ 15,54	1:3
3	$C_6H_5OH + 7H_2 = CO + 5CH_4$	+ 97,14	4:3
4	$C_6H_5OH + 10H_2 = H_2O + 6CH_4$	+ 150,44	11:7
5	$C_6H_5OH = CO + CH_4 + H_2 + C_{4amorph}$	+ 8,14	1:3
6	$6C_6H_5OH = 6CO + 15C_2H_2 + 3H_2$	— 809,2	1:4
7	$6C_6H_5OH = 6CO + 5C_6H_6 + 3H_2$	— 75,5	3:7
8	$2C_6H_5OH = C_{10}H_8 + 2CO + 2H_2$	— 22,4	2:5
9	$C_6H_5OH + C_{amorph} = C_6H_6 + CO$	— 12,58	1:2
10	$C_6H_5OH + H_2 = C_6H_6 + H_2O$	+ 15,35	1:1
11	$C_6H_5OH + 3H_2 = C_6H_{11}OH$	+ 50,54	4:1

Ebenso wurden die Gleichgewichte folgender Reaktionen des Metakresols aufgestellt und berechnet.

	Gleichung	Wärmetönung Cal.	Volumänderung
1	$CH_3 \cdot C_6H_4OH + H_2 = CH_4 + C_6H_5OH$	+ 0,56	1:1
2	$CH_3 \cdot C_6H_4OH + H_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 + H_2O$	+ 16,84	1:1
3	$CH_3 \cdot C_6H_4OH + C_{amorph} = CH_3 \cdot C_6H_5 + CO$	— 21,71	1:2
4	$CH_3 \cdot C_6H_4OH = CO + 2C_2H_2 + CH_4 + C_{amorph}$	— 41,85	1:4
5	$CH_3 \cdot C_6H_4OH = CO + 3C_2H_2 + H_2$	— 179,5	1:5
6	$CH_3 \cdot C_6H_4OH + 2H_2 = C_6H_6 + CH_4 + H_2O$	+ 15,9	1:1

Bezüglich der Aufstellung der Gleichungen muß ich, um Mißverständnisse zu vermeiden, betonen, daß dabei sämtliche Reaktionswiderstände aufgehoben gedacht sind, daß das Gleichgewicht sowohl von der einen als auch von der anderen Seite aus sich einstellt. Ob die Reaktionen auch zu verwirklichen sind, ob z. B. unter Bildung von Phenol aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und amorphem Kohlenstoff das Gleichgewicht sich einstellt, hängt von reaktionskinetischen Faktoren ab und kommt für die thermodynamische Behandlung der Reaktionen nicht in Betracht.

Die Wärmetönung wurde auf Grund des Heßschen Satzes durch die Summe der Verbrennungswärme der verschwundenen, vermindert um die Summe der Verbrennungswärme der gebildeten Stoffe errechnet. Dabei muß man berücksichtigen, daß das Resultat derartiger Rechnungen dadurch oft sehr ungenau wird, weil die Reaktionswärme aus der Differenz nur wenig verschiedener Größen hervorgeht, in denen die Beobachtungsfehler naturgemäß einen sehr hohen prozentischen Betrag erreichen.

Folgende Werte wurden der Berechnung zugrunde gelegt, sie sind zum größten Teil den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen:

	Verbrennungswärme pro Mol. für konst. Druck	Chemische Konstante	Verdampfungswärme Cal.	Schmelzwärme Cal.
Phenol	732,9 Cal./fest	4,0	13,0	2,34
Benzol	782,3 Cal./.l.	3,0	8,17	—
Naphthalin	1232,3 Cal./fest	2,7	9,6	4,6
Toluol	937,3 Cal./fl.	2,9	7,96	—
Metakresol	883,0 Cal./fl.	3,2	10,9	—
Cyclohexanol	1891,5 Cal./fl.	3,5	10,8	—
Methan	213 9 Cal./gasf.	2,5	—	—
Acetylen	312,4 Cal./gasf.	3,2	—	—
Kohlenstoff amorph	97,65 Cal. fest	—	—	—
Wasserstoff	68,2 Cal./gasf.	1,6	—	—
Kohlenoxyd	68,0 Cal./gasf.	3,5	—	—
Wasser	—	3,6	10,6	—

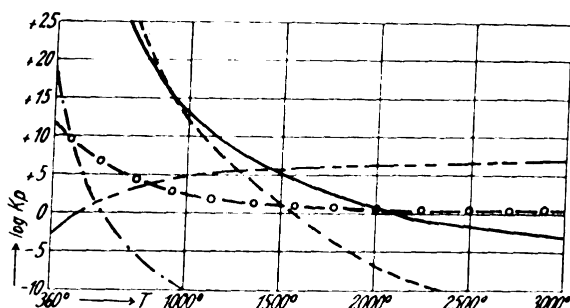
Die Verdampfungswärme für Phenol wurde aus Dampfdruckmessungen von Kahlbaum[1]) nach der Formel von Clausius und Clapeyron berechnet. Die chemische Konstante für Phenol, Naphthalin, Toluol, Metakresol und Cyclohexanol wurde von mir nach der Formel $\mathfrak{C} = 0{,}14 \frac{\lambda}{T_0}$ berechnet.

Die durchgeführten thermodynamischen Berechnungen zeigen, daß die Phenole in den Temperaturgebieten von 300—3000° absoluter Temperatur zu den mannigfaltigsten Reaktionen befähigt sind. Wie schon eingangs betont ist, können die berechneten Gleichgewichte keine völlige Genauigkeit beanspruchen, immerhin geben sie doch ein ungefähres Bild von den Möglichkeiten, eine Umwandlung des Phenols zu erreichen. Experimentell hat man mit Hilfe von Katalysatoren einige Reaktionen schon verwirklicht, dabei zeigt sich eine weitgehende Übereinstimmung der experimentell festgestellten Gleichgewichtslage mit der theoretisch berechneten.

1. Die Umwandlung des Phenols.

Die Reduktion der OH-Gruppe und die Bildung von Benzol mittels Wasserstoffs ist thermodynamisch immerhin bis zur dunklen Rotglut mit guten Ausbeuten möglich; je niedriger die Temperatur, um so quantitativer verläuft die Umsetzung. Nach dem Le Chatelierschen Prinzip vom kleinsten Zwang beeinflußt Druck in keiner Weise den Vorgang der Reduktion. Experimentell hat Sabatier[2]) unter Anwendung seines Nickelkatalysators die Reduktion von Phenol zu Benzol versucht, allerdings mit schlechten Ergebnissen. Bei einer Temperatur von 300°, die nach meinen Berechnungen noch zu guten Ausbeuten führen müßte, blieb viel Phenol unverändert; er erwähnt dabei, daß die Reaktion nur sehr langsam verläuft, so daß man annehmen muß, daß infolge der geringen Reaktionsgeschwindigkeit der Gleichgewichtszustand sich nicht eingestellt hat.

Abb. 1. Reduktionen des Phenols.



Zeichenerklärung:

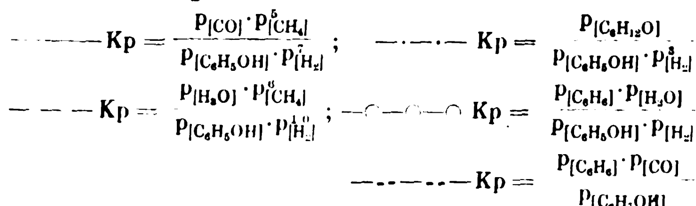
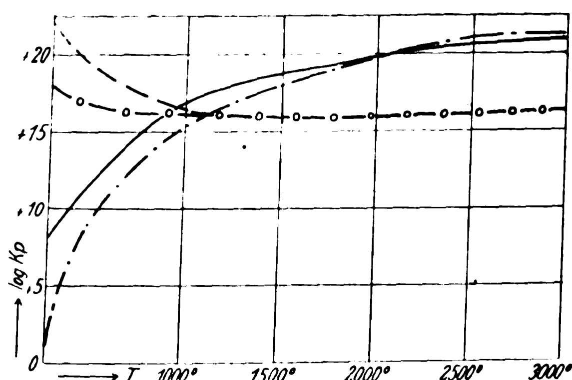
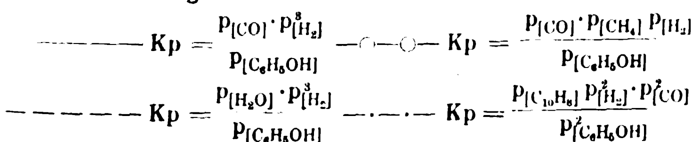


Abb. 2. Zerfallsreaktionen des Phenols.



Zeichenerklärung:



Der umgekehrte Vorgang, die Bildung von Phenol aus Benzol und Wasser ist nach der aufgestellten log. Kp-Temperatur-Kurve in den Temperaturgebieten von 300—3000° abs. Temp. überhaupt nicht in nennenswertem Maße möglich; erst bei hohen Temperaturen könnten geringe Mengen Phenol entstehen. Die Reduktion des Phenols mittels amorphen Kohlenstoffes, wie sie Zelinsky[3]) mit einem durch Platin aktivierten Kohlenstoff durchgeführt hat, ist nach der Berechnung erst bei 250° möglich. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Benzolbildung. Das stimmt auch mit den experimentellen Daten von Zelinsky überein. Bei Anwendung seines Katalysators konnte er bei 300° Phenol zu Benzol reduzieren; unterhalb dieser Temperatur verschlechterten sich die Ausbeuten an Benzol. Der umgekehrte Vorgang wäre erst bei Zimmertemperatur möglich; er dürfte wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Temperaturgebiet wohl nicht zu verwirklichen sein.

Die Bildung von Cyclohexanol aus Phenol und Wasserstoff kann nach der aufgestellten log. Kp-T-Kurve nur unterhalb 230° mit guter Ausbeute durchgeführt werden. Oberhalb 330° wäre umgekehrt die Dehydrierung des Cyclohexanols zu Phenol mit guten Ausbeuten möglich. Die berechneten Näherungswerte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Nach Sabatier[4]) verläuft die Hydrierung des Phenols mit guten Ausbeuten unter Anwendung von Nickel als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre bei 180°. Vollständige Hydrierung erreicht man allerdings erst dann, wenn man die erhaltenen Reaktionsprodukte, welche neben unverändertem Phenol Cyclohexanon enthalten, bei tiefer Temperatur — 160° bis 170° — nochmals in einer Wasserstoffatmosphäre über Nickel leitet. Bei Anwendung von Druck kann man bei höherer Temperatur noch zu guten Ausbeuten an Cyclohexanol gelangen. So gelang es Ipatiew[5]) unter Anwendung von 100 Atm. Wasserstoffdruck in Gegenwart eines Nickelkatalysators bei einer Temperatur von 245° das Phenol quantitativ in Cyclohexanol überzuführen. Auch die gefundenen experimentellen Daten über die Dehydrierung von Cyclohexanol zu Phenol stimmen mit den berechneten Werten gut überein. Nach Sabatier verläuft die Reaktion fast quantitativ, wenn man Cyclohexanol[6]) bei einer Temperatur von mindestens 350° über Nickel leitet; bei 230° bildet sich dagegen nur 25% Phenol neben 75% Cyclohexanol.

Wie Sabatier experimentell feststellte, entsteht bei dem Reduktionsversuch des Phenols zu Benzol bei

[1]) Kahlbaum, Ztschr. physikal. Chem. 26, 603 [1928].

[2]) Sabatier u. Senderens, Ann. Chim. (8) 4, 429 [1905].

[3]) Zelinsky u. Gawerdowskaja, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1049 [1928].

[4]) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences 137, 1025 [1903].

[5]) Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, S. 170 [1924].

[6]) Sabatier u. Gaudion, Compt. rend. Acad. Sciences 168, 670 [1919].

höherer Temperatur als 300° über Nickel hauptsächlich Methan neben teilweiser Kohlenstoffabscheidung. Daneben hatte ich festgestellt, daß in einer Stickstoffatmosphäre bei 300—450° der Zerfall des Phenols über Nickel unter Bildung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan verläuft. Es wurden deshalb die Gleichgewichte folgender Reaktionen berechnet:

$$C_6H_5OH + 7H_2 = CO + 5CH_4$$
$$C_6H_5OH + 10H_2 = H_2O + 6CH_4.$$

Die Gleichgewichtskonstante hat in der Nähe der Zimmertemperatur für die Bildung von Methan in beiden Fällen einen außerordentlich großen Wert erreicht; selbst bei Rotglut wäre nach den Berechnungen die Bildung von Methan mit guten Ausbeuten realisierbar.

Abb. 3. Zerfall des Phenols und m-Kresols in Kohlenoxyd und Acetylen bzw. Benzol.

Zeichenerklärung:

— — — — $Kp = \frac{p^{15}_{[C_2H_2]} \cdot p^6_{[CO]} \cdot p^3_{[H_2]}}{p^6_{[C_6H_5OH]}}$

· —— · —— $Kp = \frac{p^6_{[CO]} \cdot p^5_{[C_6H_6]} \cdot p^2_{[H_2]}}{p^6_{[C_6H_5OH]}}$

—o—o— $Kp = \frac{p_{[CO]} \cdot p^2_{[C_2H_2]} \cdot p_{[CH_4]}}{p_{[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH]}}$

— — — — $Kp = \frac{p_{[CO]} \cdot p^3_{[C_2H_2]} \cdot p_{[H_2]}}{p_{[CH_3 \cdot C_6H_4OH]}}$

Die Arbeiten über die Phenolzersetzung bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Glas, Quarz oder Bimsstein in einer indifferenten Gasatmosphäre haben bekanntlich zu einem Gemisch der verschiedenen Reaktionsprodukte geführt (s. Mitt. I). Neben Kohlenoxyd- und Wasserbildung waren aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Äthylen und Butadien, neben Spuren von Acetylen, Kohlenstoff und Wasserstoff und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Naphthalin usw., festgestellt worden. Es wurden aus diesem Grunde die Zersetzungsgleichgewichte des Phenols aufgestellt, s. S. 504, Gleichung Nr. 1, 2, 5, 6, 7 und 8. Experimentell kann man keine der Gleichungen nachprüfen, da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, eine der Reaktionen ohne Ablauf anderer Nebenreaktionen durchzuführen; obwohl die Berechnungen zeigen, daß sämtliche Reaktionen thermodynamisch durchaus zu verwirklichen sind. Nur die Bildung von Acetylen könnte in nennenswertem Maße erst bei Rotglut beginnen. Wie man an der log. Kp-T-Kurve sieht, steigt die Ausbeute an Acetylen mit kleiner Temperaturerhöhung sehr stark an. Leider sind die erhaltenen Werte unzuverlässig, da einerseits die Wärmetönung durch die wenig exakte Bestimmung der Acetylenverbrennungswärme ungenau ist, und andererseits aus diesem Grunde und infolge der durch die große Volumänderung bedingten Ungenauigkeit die Fehlergröße bei der Benutzung der Näherungsformel einen sehr erheblichen Betrag annimmt. Sämtliche Reaktionen werden durch Druck stark beeinflußt, und zwar wirkt Drucksteigerung ungünstig auf die Bildung der Reaktionsprodukte. Doch sind die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionsprodukte schon bei relativ niedrigen Temperaturen von einer derartigen Größenordnung, daß Druckerhöhung, wie sie heute zu verwirklichen ist, im Sinne des Le Chatelierschen Prinzips praktisch ohne Einfluß auf die prozentische Ausbeute sein dürfte.

2. Die Umwandlung des m-Kresols.

Ebenso wie bei den experimentellen Versuchen wurde auch auf diesem Wege das Verhalten der Seitengruppen bei der Überhitzung untersucht.

Abb. 4. Die Reaktionen des m-Kresols.

Zeichenerklärung:

———— $Kp = \frac{p_{[CH_4]} \cdot p_{[C_6H_5OH]}}{p_{[CH_3 \cdot C_6H_4OH]} \cdot p_{[H_2]}}$; —o—o— $Kp = \frac{p_{[CH_3C_6H_5]} \cdot p_{[CO]}}{p_{[CH_3C_6H_4OH]}}$

— × — × — $Kp = \frac{p_{[CH_3C_6H_5]} \cdot p_{[H_2O]}}{p_{[CH_3 \cdot C_6H_4OH]} \cdot p_{[H_2]}}$; — — — — $Kp = \frac{p_{[CH_4]} \cdot p_{[C_6H_6]} \cdot p_{[H_2O]}}{p_{[CH_3C_6H_4OH]} \cdot p^2_{[H_2]}}$

Die Reduktion der Hydroxylgruppe mittels Wasserstoffs ist bei Temperaturen bis zu 3000° thermodynamisch möglich. Die Reduktion der Hydroxylgruppe durch Kohlenstoff, wie sie von Stadnikoff[7]) experimentell durchgeführt wurde, ist ungefähr von 430° an mit guten Ausbeuten möglich. Bei dieser Temperatur hatte auch Stadnikoff die Reduktion des Metakresols mittels eines durch Eisen aktivierten Kohlenstoffes mit einer Ausbeute von 85% durchgeführt. Unterhalb dieser Temperatur dürfte die Reduktion wohl nur zu schlechten Ausbeuten führen. Ein Steigern der Temperatur war experimentell nach Stadnikoff nicht möglich; da dann andere Reaktionen, hauptsächlich der Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff eintraten, obwohl an sich nach den thermodynamischen Berechnungen bei höheren Temperaturen die Ausbeute an Toluol sich hätte steigern müssen. Gemäß dem Le Chatelierschen Prinzip wirkt Druckerhöhung ungünstig auf die Bildung von Toluol.

Die Abspaltung der Methylgruppe mittels Wasserstoffs unter Bildung von Phenol und Methan läßt sich bei allen Temperaturen mit gleich guten Ausbeuten verwirklichen; die Gleichgewichtskonstante ändert sich nur sehr wenig mit der Temperatur, und die Ausbeuten werden von Druck nicht beeinflußt.

Weiterhin wurde die Bildung von Acetylen unter Abspaltung von Kohlenoxyd, Methan und Kohlenstoff bzw. von Kohlenoxyd und Wasserstoff verfolgt. Im ersteren Falle nach Gleichung 1:

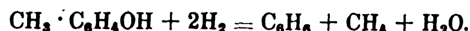
$$CH_3 \cdot C_6H_4OH = CO + 2C_2H_2 + CH_4 + C \text{ amorph}$$

könnte die Bildung schon bei ungefähr 300° einsetzen, die dann stark mit Temperatursteigerung begünstigt wird. Nach Gleichung 2:

$$CH_3C_6H_4OH = CO + 3C_2H_2 + H_2$$

[7]) Stadnikoff, Gawriloff u. Winogradoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2428 [1925].

könnte das Acetylen in guten Ausbeuten erst bei Rotglut entstehen. Die Ausbeute wächst ebenfalls sehr rasch mit steigender Temperatur. In beiden Fällen wird durch Drucksteigerung die Ausbeute an Acetylen verringert. Bei seinen Arbeiten mit dem verzinnten Eisenrohr hatte Franz Fischer die Benzolbildung nach folgender Reaktion erklärt:



$$CH_3 \cdot C_6H_4OH + 2H_2 = C_6H_6 + CH_4 + H_2O.$$

Auch dieses Gleichgewicht wurde thermodynamisch berechnet, danach könnte bei allen untersuchten Temperaturen die Reduktion unter gleichzeitiger Abspaltung von Methan mit guten Ausbeuten stattfinden.

Reaktionskinetische Betrachtungen.

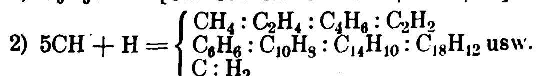
Die im ersten Teil der Arbeit aufgestellten Gleichungen geben uns nur ein summarisches Bild von dem Endergebnis der Reaktion. Über den Vorgang selbst, über die Zwischenstufen, die bei den einzelnen Reaktionen durchlaufen werden, können wir mit Hilfe der Thermodynamik nichts erfahren. Nur an Hand der Versuche läßt sich darüber einiges sagen.

Abgesehen von den unter 500° verlaufenden Reaktionen — Reduktion des Phenols zu Benzol, Hydrierung zu Cyclohexanol und Dehydrierung des Cyclohexanols zu Phenol: Reaktionen, die auf der katalytischen Eigenschaft des Nickels beruhen, und deren Mechanismus Vavon und Berton[8]) sowie Grignard und Mingasson[9]) aufzuklären versuchten —, verläuft die Zersetzung nach den experimentellen Untersuchungen und den thermodynamischen Berechnungen in nicht umkehrbarer Reaktion unter Abspaltung von Kohlenoxyd bzw. bei Temperaturen über 850° auch unter teilweiser Abspaltung von Wasser.

Durch seinen symmetrischen Aufbau als aromatische Kohlenstoffverbindung ist das Phenol besonders reaktionsträge. In Gegenwart von Glas, Quarz oder Bimsstein kann das Molekül bis zu hohen Temperaturen Energie in Form von Wärme aufnehmen, ohne daß die Beständigkeit des Moleküls beeinflußt wird. Bei weiterer Temperatursteigerung setzt dann eine Dissoziation des Moleküles ein, und zwar an seiner schwächsten Stelle, an der Hydroxylgruppe. Ein Vergleich mit dem Benzol zeigt das deutlich; bei 650—700° ist das Benzol unter denselben Bedingungen, unter denen das Phenol Zersetzung erleidet, dank seiner noch größeren Symmetrie, vollkommen beständig. Nun ist die thermische Dissoziation des Phenolmoleküls nicht umkehrbar; denn durch die Dissoziation des Wasserstoffes ist das Restmolekül in seinem energetischen Aufbau unsymmetrisch geworden. Es bildet sich das wärmebeständige Kohlenoxyd, die restlichen Spaltstücke, die nun ihren aromatischen Charakter verloren haben, suchen nun ihrerseits beständige Verbindungen zu bilden und gehen, wie es in der ersten Mitteilung gezeigt wurde, in die verschiedensten Verbindungen ein.



$$1)\ C_6H_5OH = [CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH + CO + H]$$



$$2)\ 5CH + H = \begin{cases} CH_4 : C_2H_4 : C_4H_6 : C_2H_2 \\ C_6H_6 : C_{10}H_8 : C_{14}H_{10} : C_{18}H_{12} \text{ usw.} \\ C : H_2 \end{cases}$$

Wie ich in der ersten Mitteilung schon darlegte, verläuft die Umwandlung nach Gleichung 2 parallel mit der Acetylenkondensation, was erklärlich ist, da, wie es bei den aliphatischen Verbindungen üblich ist, durch thermische Behandlung ebenfalls beim Acetylen intermediär CH-Spaltstücke entstehen. Auch in einer ausführlichen Abhandlung über die thermische Zersetzung der aliphatischen, gasförmigen Kohlenwasserstoffe, des Methans, Äthans, Äthylens und Acetylens, kommen Bone und Coward[10]) auf Grund ihrer Versuche zu einer ähnlichen Auffassung über den Verlauf der Zersetzung. Nach ihrer Meinung läßt sich die Bildung der Endprodukte nur durch die intermediär sich bildenden, sehr reaktionsfähigen Spaltstücke CH_3, CH_2 und CH erklären. Die tatsächliche Existenz dieser Radikalgruppen unter dem Einfluß von Kanalstrahlen konnte dann später auch von dem Physiker Aston bewiesen werden.

Betrachtet man die einzelnen Geschwindigkeiten der Zwischenstufen, so kann man aus obigem folgern, daß die Geschwindigkeit der Reaktion 1 klein ist gegenüber der Geschwindigkeit der Reaktion 2; da dort der Kohlenstoff und der Wasserstoff gasförmig in labiler Form enthalten ist und mit großer Geschwindigkeit einer stabileren Gewichtslage zustrebt.

Nach Gleichung 2 müßte dann bei großem Überschuß von Wasserstoff die Bildung der wasserstoffreichen Reaktionsprodukte nach dem Le Chatelierschen Prinzip begünstigt sein. Durch vergleichende Versuche konnte ich feststellen, daß bei Überschuß von Wasserstoff die Ausbeute an den wasserstoffreichsten Produkten, Methan und Benzol, beträchtlich zunahm. Das gilt auch für die Kresole, die genau den gleichen Zerfall erleiden, wie nachstehende Tabelle zeigt.

Nr.	Substanz	Temperatur Grad	Katalysator	Gasatmosphäre	Benzolfraktion Kp. 75—90° %	Naphthalinfraktion Fp. 80° %	Teer %	Rußabsch. Benzolunlöslich %
1	m-Kresol	750—760	Porzellan	N_2 geringe Geschwind.	12,0	5,7	14,6	6,9
2	m-Kresol	750—760	Porzellan	H_2 geringe Geschwind.	11,5	5,9	12,4	5,8
3	m-Kresol	750—760	Porzellan	H_2 zweifach. Überschuß	30,2	7,9	3,1	4,2
4	m-Kresol	750—760	Verzinntes Eisenrohr	H_2 zweifach. Überschuß	35,8	7,7	4,7	1,6
5	m-Kresol	750—760	Gewöhnlich. Eisenrohr	N_2 geringe Geschwind.	—	—	—	50,8

Zusammensetzung des Zersetzungsgases.

Nr.	Substanz	Temperatur Grad	Katalysator	Gasatmosphäre	CO_2 %	schwere Kohlenwasserstoffe %	CO %	H_2 %	CH_4 %	N_2 %
1	m-Kresol	750—760	Porzellan	N_2 geringe Geschw.	—	3,1	38,2	21,1	7,6	30,0
2	m-Kresol	750—760	Porzellan	H_2 geringe Geschw.	—	2,8	33,8	45,9	17,5	—

Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß bei Gegenwart von wenig Wasserstoff sich nur eine geringe Änderung in den Reaktionsprodukten bemerkbar macht. Erst bei einem zweifachen Überschuß wächst die Benzolausbeute sehr stark an; von 12% auf 30,2%. Die erhaltenen Werte stellen Mindestwerte dar, da durch den hohen Dampfdruck des Benzols bei der Aufarbeitung ein Teil sich der Bestimmung entzog; da aber in allen Fällen ungefähr die gleiche Menge Metakresol — 100 g — angewandt worden ist, so sind die Werte vergleichbar, wenn sie auch keinen absoluten Ausbeuten entsprechen.

[8]) Vavon u. Berton, Bull. Soc. chim. France 37, 296 [1925].

[9]) Grignard u. Mingasson, Compt. rend. Acad. Science 185, 1552 [1927].

[10]) Bone u. Coward, Journ. chem. Soc. London 93, 1197 [1908].

höherer Temperatur als 300° über Nickel hauptsächlich Methan neben teilweiser Kohlenstoffabscheidung. Daneben hatte ich festgestellt, daß in einer Stickstoffatmosphäre bei 300—450° der Zerfall des Phenols über Nickel unter Bildung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan verläuft. Es wurden deshalb die Gleichgewichte folgender Reaktionen berechnet:

$$C_6H_5OH + 7H_2 = CO + 5CH_4$$
$$C_6H_5OH + 10H_2 = H_2O + 6CH_4.$$

Die Gleichgewichtskonstante hat in der Nähe der Zimmertemperatur für die Bildung von Methan in beiden Fällen einen außerordentlich großen Wert erreicht; selbst bei Rotglut wäre nach den Berechnungen die Bildung von Methan mit guten Ausbeuten realisierbar.

Abb. 3. Zerfall des Phenols und m-Kresols in Kohlenoxyd und Acetylen bzw. Benzol.

Zeichenerklärung:

—— —— Kp $= \frac{p^{15}_{[C_2H_2]} \cdot p^6_{[CO]} \cdot p^3_{[H_2]}}{p^6_{[C_6H_5OH]}}$

· —— · —— Kp $= \frac{p^6_{[CO]} \cdot p^5_{[C_6H_6]} \cdot p^2_{[H_2]}}{p^6_{[C_6H_5OH]}}$

—○—○— Kp $= \frac{p_{[CO]} \cdot p^2_{[C_2H_2]} \cdot p_{[CH_4]}}{p_{[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH]}}$

— — — — Kp $= \frac{p_{[CO]} \cdot p^3_{[C_2H_2]} \cdot p_{[H_2]}}{p_{[CH_3 \cdot C_6H_4OH]}}$

Die Arbeiten über die Phenolzersetzung bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Glas, Quarz oder Bimsstein in einer indifferenten Gasatmosphäre haben bekanntlich zu einem Gemisch der verschiedenen Reaktionsprodukte geführt (s. Mitt. I). Neben Kohlenoxyd- und Wasserbildung waren aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Äthylen und Butadien, neben Spuren von Acetylen, Kohlenstoff und Wasserstoff und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Naphthalin usw., festgestellt worden. Es wurden aus diesem Grunde die Zersetzungsgleichgewichte des Phenols aufgestellt, s. S. 504, Gleichung Nr. 1, 2, 5, 6, 7 und 8. Experimentell kann man keine der Gleichungen nachprüfen, da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, eine der Reaktionen ohne Ablauf anderer Nebenreaktionen durchzuführen; obwohl die Berechnungen zeigen, daß sämtliche Reaktionen thermodynamisch durchaus zu verwirklichen sind. Nur die Bildung von Acetylen könnte in nennenswertem Maße erst bei Rotglut beginnen. Wie man an der log. Kp-T-Kurve sieht, steigt die Ausbeute an Acetylen mit kleiner Temperaturerhöhung sehr stark an. Leider sind die erhaltenen Werte unzuverlässig, da einerseits die Wärmetönung durch die wenig exakte Bestimmung der Acetylenverbrennungswärme ungenau ist, und andererseits aus diesem Grunde und infolge der durch die große Volumänderung bedingten Ungenauigkeit die Fehlergröße bei der Benutzung der Näherungsformel einen sehr erheblichen Betrag annimmt. Sämtliche Reaktionen werden durch Druck stark beeinflußt, und zwar wirkt Drucksteigerung ungünstig auf die Bildung der Reaktionsprodukte. Doch sind die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionsprodukte schon bei relativ niedrigen Temperaturen von einer derartigen Größenordnung, daß Druckerhöhung, wie sie heute zu verwirklichen ist, im Sinne des Le Chatelierschen Prinzips praktisch ohne Einfluß auf die prozentische Ausbeute sein dürfte.

2. Die Umwandlung des m-Kresols.

Ebenso wie bei den experimentellen Versuchen wurde auch auf diesem Wege das Verhalten der Seitengruppen bei der Überhitzung untersucht.

Abb. 4. Die Reaktionen des m-Kresols.

Zeichenerklärung:

———— Kp $= \frac{p_{[CH_4]} \cdot p_{[C_6H_5OH]}}{p_{[CH_3 \cdot C_6H_4OH]} \cdot p_{[H_2]}}$; —○—○— Kp $= \frac{p_{[CH_3C_6H_5]} \cdot p_{[CO]}}{p_{[CH_3C_6H_4OH]}}$

— × — × — Kp $= \frac{p_{[CH_3C_6H_5]} \cdot p_{[H_2O]}}{p_{[CH_3 \cdot C_6H_4OH]} \cdot p_{[H_2]}}$; — — — — Kp $= \frac{p_{[CH_4]} \cdot p_{[C_6H_6]} \cdot p_{[H_2O]}}{p_{[CH_3C_6H_4OH]} \cdot p^2_{[H_2]}}$

Die Reduktion der Hydroxylgruppe mittels Wasserstoffs ist bei Temperaturen bis zu 3000° thermodynamisch möglich. Die Reduktion der Hydroxylgruppe durch Kohlenstoff, wie sie von Stadnikoff[7]) experimentell durchgeführt wurde, ist ungefähr von 430° an mit guten Ausbeuten möglich. Bei dieser Temperatur hatte auch Stadnikoff die Reduktion des Metakresols mittels eines durch Eisen aktivierten Kohlenstoffes mit einer Ausbeute von 85% durchgeführt. Unterhalb dieser Temperatur dürfte die Reduktion wohl nur zu schlechten Ausbeuten führen. Ein Steigern der Temperatur war experimentell nach Stadnikoff nicht möglich; da dann andere Reaktionen, hauptsächlich der Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff eintraten, obwohl an sich nach den thermodynamischen Berechnungen bei höheren Temperaturen die Ausbeute an Toluol sich hätte steigern müssen. Gemäß dem Le Chatelierschen Prinzip wirkt Druckerhöhung ungünstig auf die Bildung von Toluol.

Die Abspaltung der Methylgruppe mittels Wasserstoffs unter Bildung von Phenol und Methan läßt sich bei allen Temperaturen mit gleich guten Ausbeuten verwirklichen; die Gleichgewichtskonstante ändert sich nur sehr wenig mit der Temperatur, und die Ausbeuten werden von Druck nicht beeinflußt.

Weiterhin wurde die Bildung von Acetylen unter Abspaltung von Kohlenoxyd, Methan und Kohlenstoff bzw. von Kohlenoxyd und Wasserstoff verfolgt. Im ersteren Falle nach Gleichung 1:

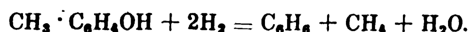
$$CH_3 \cdot C_6H_4OH = CO + 2C_2H_2 + CH_4 + C \text{ amorph}$$

könnte die Bildung schon bei ungefähr 300° einsetzen, die dann stark mit Temperatursteigerung begünstigt wird. Nach Gleichung 2:

$$CH_3C_6H_4OH = CO + 3C_2H_2 + H_2$$

[7]) Stadnikoff, Gawriloff u. Winogradoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2428 [1925].

könnte das Acetylen in guten Ausbeuten erst bei Rotglut entstehen. Die Ausbeute wächst ebenfalls sehr rasch mit steigender Temperatur. In beiden Fällen wird durch Drucksteigerung die Ausbeute an Acetylen verringert. Bei seinen Arbeiten mit dem verzinnten Eisenrohr hatte Franz Fischer die Benzolbildung nach folgender Reaktion erklärt:



$$CH_3 \cdot C_6H_4OH + 2H_2 = C_6H_6 + CH_4 + H_2O.$$

Auch dieses Gleichgewicht wurde thermodynamisch berechnet, danach könnte bei allen untersuchten Temperaturen die Reduktion unter gleichzeitiger Abspaltung von Methan mit guten Ausbeuten stattfinden.

Reaktionskinetische Betrachtungen.

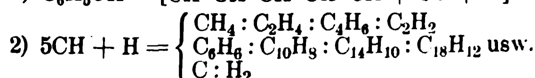
Die im ersten Teil der Arbeit aufgestellten Gleichungen geben uns nur ein summarisches Bild von dem Endergebnis der Reaktion. Über den Vorgang selbst, über die Zwischenstufen, die bei den einzelnen Reaktionen durchlaufen werden, können wir mit Hilfe der Thermodynamik nichts erfahren. Nur an Hand der Versuche läßt sich darüber einiges sagen.

Abgesehen von den unter 500° verlaufenden Reaktionen — Reduktion des Phenols zu Benzol, Hydrierung zu Cyclohexanol und Dehydrierung des Cyclohexanols zu Phenol: Reaktionen, die auf der katalytischen Eigenschaft des Nickels beruhen, und deren Mechanismus Vavon und Berton[8]) sowie Grignard und Mingasson[9]) aufzuklären versuchten —, verläuft die Zersetzung nach den experimentellen Untersuchungen und den thermodynamischen Berechnungen in nicht umkehrbarer Reaktion unter Abspaltung von Kohlenoxyd bzw. bei Temperaturen über 850° auch unter teilweiser Abspaltung von Wasser.

Durch seinen symmetrischen Aufbau als aromatische Kohlenstoffverbindung ist das Phenol besonders reaktionsträge. In Gegenwart von Glas, Quarz oder Bimsstein kann das Molekül bis zu hohen Temperaturen Energie in Form von Wärme aufnehmen, ohne daß die Beständigkeit des Moleküls beeinflußt wird. Bei weiterer Temperatursteigerung setzt dann eine Dissoziation des Moleküles ein, und zwar an seiner schwächsten Stelle, an der Hydroxylgruppe. Ein Vergleich mit dem Benzol zeigt das deutlich; bei 650—700° ist das Benzol unter denselben Bedingungen, unter denen das Phenol Zersetzung erleidet, dank seiner noch größeren Symmetrie, vollkommen beständig. Nun ist die thermische Dissoziation des Phenolmoleküls nicht umkehrbar; denn durch die Dissoziation des Wasserstoffes ist das Restmolekül in seinem energetischen Aufbau unsymmetrisch geworden. Es bildet sich das wärmebeständige Kohlenoxyd, die restlichen Spaltstücke, die nun ihren aromatischen Charakter verloren haben, suchen nun ihrerseits beständige Verbindungen zu bilden und gehen, wie es in der ersten Mitteilung gezeigt wurde, in die verschiedensten Verbindungen ein.



$$1)\ C_6H_5OH = [CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH + CO + H]$$



$$2)\ 5CH + H = \begin{cases} CH_4 : C_2H_4 : C_4H_6 : C_2H_2 \\ C_6H_6 : C_{10}H_8 : C_{14}H_{10} : C_{18}H_{12} \text{ usw.} \\ C : H_2 \end{cases}$$

Wie ich in der ersten Mitteilung schon darlegte, verläuft die Umwandlung nach Gleichung 2 parallel mit der Acetylenkondensation, was erklärlich ist, da, wie es bei den aliphatischen Verbindungen üblich ist, durch thermische Behandlung ebenfalls beim Acetylen intermediär CH-Spaltstücke entstehen. Auch in einer ausführlichen Abhandlung über die thermische Zersetzung der aliphatischen, gasförmigen Kohlenwasserstoffe, des Methans, Äthans, Äthylens und Acetylens, kommen Bone und Coward[10]) auf Grund ihrer Versuche zu einer ähnlichen Auffassung über den Verlauf der Zersetzung. Nach ihrer Meinung läßt sich die Bildung der Endprodukte nur durch die intermediär sich bildenden, sehr reaktionsfähigen Spaltstücke CH_3, CH_2 und CH erklären. Die tatsächliche Existenz dieser Radikalgruppen unter dem Einfluß von Kanalstrahlen konnte dann später auch von dem Physiker Aston bewiesen werden.

Betrachtet man die einzelnen Geschwindigkeiten der Zwischenstufen, so kann man aus obigem folgern, daß die Geschwindigkeit der Reaktion 1 klein ist gegenüber der Geschwindigkeit der Reaktion 2; da dort der Kohlenstoff und der Wasserstoff gasförmig in labiler Form enthalten ist und mit großer Geschwindigkeit einer stabileren Gewichtslage zustrebt.

Nach Gleichung 2 müßte dann bei großem Überschuß von Wasserstoff die Bildung der wasserstoffreichen Reaktionsprodukte nach dem Le Chatelierschen Prinzip begünstigt sein. Durch vergleichende Versuche konnte ich feststellen, daß bei Überschuß von Wasserstoff die Ausbeute an den wasserstoffreichsten Produkten, Methan und Benzol, beträchtlich zunahm. Das gilt auch für die Kresole, die genau den gleichen Zerfall erleiden, wie nachstehende Tabelle zeigt.

Nr.	Substanz	Temperatur Grad	Katalysator	Gasatmosphäre	Benzolfraktion Kp. 75—90° %	Naphthalinfraktion Fp. 80° %	Teer %	Rußabsch. Benzolunlöslich %
1	m-Kresol	750—760	Porzellan	N_2 geringe Geschwind.	12,0	5,7	14,6	6,9
2	m-Kresol	750—760	Porzellan	H_2 geringe Geschwind.	11,5	5,9	12,4	5,8
3	m-Kresol	750—760	Porzellan	H_2 zweifach. Überschuß	30,2	7,9	3,1	4,2
4	m-Kresol	750—760	Verzinntes Eisenrohr	H_2 zweifach. Überschuß	35,8	7,7	4,7	1,6
5	m-Kresol	750—760	Gewöhnlich. Eisenrohr	N_2 geringe Geschwind.	—	—	—	50,8

Zusammensetzung des Zersetzungsgases.

Nr.	Substanz	Temperatur Grad	Katalysator	Gasatmosphäre	CO_2 %	schwere Kohlenwasserstoffe %	CO %	H_2 %	CH_4 %	N_2 %
1	m-Kresol	750—760	Porzellan	N_2 geringe Geschw.	—	3,1	38,2	21,1	7,6	30,0
2	m-Kresol	750—760	Porzellan	H_2 geringe Geschw.	—	2,8	33,8	45,9	17,5	—

Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß bei Gegenwart von wenig Wasserstoff sich nur eine geringe Änderung in den Reaktionsprodukten bemerkbar macht. Erst bei einem zweifachen Überschuß wächst die Benzolausbeute sehr stark an; von 12% auf 30,2%. Die erhaltenen Werte stellen Mindestwerte dar, da durch den hohen Dampfdruck des Benzols bei der Aufarbeitung ein Teil sich der Bestimmung entzog; da aber in allen Fällen ungefähr die gleiche Menge Metakresol — 100 g — angewandt worden ist, so sind die Werte vergleichbar, wenn sie auch keinen absoluten Ausbeuten entsprechen.

[8]) Vavon u. Berton, Bull. Soc. chim. France 37, 296 [1925].

[9]) Grignard u. Mingasson, Compt. rend. Acad. Science 185, 1552 [1927].

[10]) Bone u. Coward, Journ. chem. Soc. London 93, 1197 [1908].

Auch die Naphthalinausbeute steigt noch in geringer Weise, während der höher siedende Teeranteil ebenso wie die benzolunlösliche Rußausbeute stark fällt. Eine Analyse des Gases von Versuch 1 und 2 läßt deutlich erkennen, daß die Methanausbeute mit steigendem Wasserstoffüberschuß sich vergrößert. Wegen des allzu großen Wasserstoffüberschusses wurde eine Analyse des Gases bei Versuch 3 nicht ausgeführt.

Selbstverständlich wirken auf Gleichung 2 Katalysatoren richtunggebend ein; und zwar müssen sich bei der Kresolzersetzung bei den hohen Temperaturen von 650° an die gleichen katalytischen Wirkungen zeigen wie bei der Acetylenkondensation. Bei dieser Kondensation ist die Wirkung der verschiedensten Katalysatoren studiert worden. Unter anderem beschäftigt sich eine Arbeit von Tiede und Jennisch[11]) mit den metallkatalytischen Einflüssen auf die Acetylenkondensation. Die genannten Autoren maßen die Wirksamkeit der Katalysatoren an der Menge der Rußabscheidung und fanden:

1. Stark wirkende Metalle: Li, Na, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Pt und Pd in feiner Verteilung.
2. Nicht wirkende Elemente: Sn, Al, Pb, Au, Cr, C, Mg, Mo, W, Zn usw.
3. Wirkende Metallegierung: Cu-Ni-Legierung.
4. Nicht wirkende Metallegierung: Cu-Au, Cu-Sn, Cu-Al.

In ihrem Schlußwort betonen sie, daß auch auf anderem Gebiete die Wirksamkeit von Metallegierungen konstatiert sei, und erinnern an die Versuche von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern: „Über die thermische Bildung von Benzol und Toluol", wo besonders das Zinn und die Eisenzinnlegierung sich als besonders wertvoll erwiesen haben. Nach meinen obigen Darlegungen ist dies ohne weiteres vorauszusehen, da in beiden Fällen die gleichen Vorgänge ausgelöst werden. Meine Versuche konnten die früheren Feststellungen Franz Fischers nur bestätigen; einerseits starke Rußabscheidung bei dem Versuch 5 mit dem gewöhnlichen Eisenrohr, andererseits geringe Rußabscheidung und bei großem Wasserstoffüberschuß relativ hohe Benzolausbeute bei Versuch 4 mit dem verzinnten Eisenrohr. Ich muß hier aber betonen, daß m. E. eine einfache Reduktion der Hydroxylgruppe, wie es Franz Fischer annahm, nicht stattfindet, sondern bei der Umwandlung der CH-Spaltstücke, die sich auch ohne Katalysatoren bei den gewählten Temperaturen bildeten, die Benzolausbeute durch die Metallegierung begünstigt und die Rußabscheidung herabgesetzt war. Deshalb war es auch erklärlich, daß bei Anwendung des Metakresols und der anderen Homologen des Phenols als Hauptprodukt immer Benzol entstand und nicht die entsprechenden Kohlenwasserstoffe (vgl. hiermit die Ergebnisse über die Kresolzersetzung in Mitteilung 1). Die Aussichten, über die Acetylenkondensation zu einheitlichen Reaktionsprodukten zu gelangen, etwa zu der alleinigen Bildung von Benzol neben Kohlenoxyd, sind gering. Bis heute ist es trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, unter Anwendung von Katalysatoren durch Kondensation des Acetylens einheitliche Produkte zu gewinnen.

[11]) Tiede u. Jennisch, Brennstoff-Chem. 2, 5 [1921].

Bezüglich des Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit erlauben die Experimente keine sicheren Rückschlüsse. Das Gleichgewicht wird durch Druck im Sinne des Le Chatelierschen Prinzips verschoben, wenn die Reaktion unter Volumänderung verläuft. Bei der Zersetzung des Phenols im Gebiet der hohen Temperaturen, die als nicht umkehrbare, praktisch vollständig zu Ende verlaufende Reaktion zu betrachten ist, wird die Bildung der Reaktionsprodukte vom Druck in ihrer Ausbeute nicht wesentlich beeinflußt. Dagegen hängt der Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit von der Art der Reaktion ab, ob eine homogene oder heterogene, ob eine uni-, bi- oder trimolekulare Reaktion vorliegt. Die wissenschaftliche Aufklärung der reaktionskinetischen Vorgänge bei der Phenolumwandlung und Zersetzung wäre von Interesse, auch im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus.

Bis jetzt haben die experimentellen Untersuchungen über die Umwandlung der Phenole durch thermische Behandlung zu keinem technisch brauchbaren Erfolge geführt, wenn auch thermodynamisch das Phenol zu den mannigfaltigsten Reaktionen befähigt ist. Wie meine Ausführungen zeigen, ist die thermische Behandlung der Phenole hauptsächlich ein Problem der Reaktionskinetik. Für weitere Versuche kann nur die selektive Änderung der Geschwindigkeiten der verschiedenen möglichen Reaktionen Erfolg versprechen; und zwar entweder durch Druckänderungen, Katalysatoren oder durch Reaktionsbeschleuniger anderer Art, die bis jetzt noch wenig erforscht sind, z. B. elektrische Felder, Entladungen und Strahlungsenergie. Unerforscht ist auch das Verhalten der Phenole gegenüber elektrisch geheizten Metalldrähten in der Dampfphase, wobei sich katalytische Wirkung des Metalles, hohe Temperatur und Elektronenwirkung in ihrer Wirksamkeit vereinen. Dabei ist die Dauer der Einwirkung äußerst gering, wodurch das Gleichgewicht, da im strömenden Phenoldampf der Versuch durchgeführt wird, sofort „einfriert". Letztere Art der Untersuchung wird augenblicklich im hiesigen Institut durchgeführt. [A. 67.]

Fortschritte auf dem Gebiete der Mineralöle.

Die technische Entwicklung der Erdölindustrie nach dem Kriege.

Von Dr. Max Naphtali, beratendem Chemiker, Berlin-Wilmersdorf.

(Eingeg. 24. April 1929.)

Inhalt: Wirtschaftlich-statistische Einleitung. — Entstehung, Gewinnung, Verarbeitung. Destillation, Crackprozesse, Theorien. Raffination und Entschwefelung, Herstellung von Schmierölen, ihre Analyse und ihre Wirksamkeit, Benzinanalyse, das Klopfen: Paraffin, Asphalt, Abfallprodukte — Naphthensäuren —, Forschung, die weitere Entwicklung der Mineralölindustrie.

Die Vereinigten Staaten von Nordamerika sind in wirtschaftlicher Beziehung die Nutznießer des Weltkrieges geworden. Die unerschöpflichen Reichtümer des Landes gestatteten ihnen, ihre Industrien in einer Weise auszubauen, die im verarmten Europa auf absehbare Zeit nicht ihresgleichen finden wird. Von diesen Industrien ist die Erdölindustrie nächst der Baumwollen- und Kohlenindustrie die bedeutendste. Es kann daher nicht wundernehmen, daß diese Industrie unter dem befruchtenden Einfluß der in das Land strömenden Reichtümer nach dem Kriege in wirtschaftlicher, technischer und wissenschaftlicher Beziehung gewaltige Fortschritte aufzuweisen hat, und deshalb ist ein Bericht über die Entwicklung der Erdölindustrie naturgemäß zum wesentlichen Teil ein Bericht über diese Industrie in den Vereinigten Staaten, obwohl auch in Rußland, Deutschland und in anderen Ländern sehr erhebliche technische und wissenschaftliche Fortschritte erzielt wurden, denn der Geist der Forschung ist ja nicht an die Quelle des Rohmaterials gebunden. Wenn wir in diesem Zusammen-

hang davon hören, daß eine Rockefeller-Stiftung in Höhe von 500 000 Dollar pro Jahr nur zur Erforschung des Petroleums[1]) vorliegt, so paßt das durchaus in den angedeuteten Rahmen.

Die Vereinigten Staaten produzieren etwa 70% des gesamten Erdöls. Zur Veranschaulichung der Verteilung unter den Ländern der Erde diene die folgende Übersicht über die Erzeugung an Erdöl in den drei letzten Jahren:

Tabelle 1.[2])

Welt-Rohölgewinnung (in 1000 Barrels).

Insgesamt	1928*)	1927	Zunahme (+) oder Abnahme(−) 1928 %	Anteil an der Gesamterzeugung 1928 %	1926
Insgesamt	1 291 220	1 249 395			109 800
davon:					
U. S. A.	900 000	901 000	− 1,25	69,72	770 800
Venezuela	107 000	64 000	+ 66,56	8,28	37 200
Rußland	80 000	72 400	+ 10,5	6,20	64 300
Mexiko	47 000	64 121	− 26,7	3,64	90 400
Persien	37 300	36 800	+ 1,36	2,89	35 800
Rumänien	28 000	26 100	+ 7,28	2,16	23 300
Holländisch Indien	21 500	21 400	+ 0,47	1,66	21 200
Kolumbien . . .	20 000	14 600	+ 37,00	1,55	6 400
Peru	10 500	9 800	+ 7,07	0,81	10 700
Argentinien . . .	8 800	8 700	+ 1,15	0,68	8 000
Indien	8 000	8 200	− 2,44	0,62	8 700
Polen	5 600	5 800	− 3,55	0,43	5 800
Japan	1 700	1 700	· −	0,13	1 900
Deutschland .	720	700	+ 2,86	—	650
Frankreich . . .	540	525	+ 2,85	—	470

*) Zum Teil geschätzt.

Amerika geht jetzt daran, um den Reichtum seiner Quellen nicht vorzeitig zu erschöpfen, seine Produktion einzuschränken, d. h. so weit zu beschränken, wie die stets wachsende Zahl der Kraftwagen — 1928 29,5 Millionen (davon 25 Millionen Personen- und 4,2 Millionen Lastwagen) gegen 27,7 in 1927 (23,8 Millionen Personen- und 3,9 Millionen Lastwagen) — das zuläßt.

Das Hauptprodukt der Industrie, das sie in jeder Weise dominierend beeinflußt, ist das Benzin oder Gasolin, wie es in Amerika heißt, und die nachstehende Tabelle zeigt, in welchem Maße die anteilmäßige Ausbeute an Gasolin aus dem Erdöl im Laufe der letzten Jahre gestiegen ist.

Tabelle 2.[3])

Erdölerzeugnisse	1914	1919	1923	1924	1926	1927	1928
Gasolin (Benzine) .	19,1	27,9	32,7	34,3	36,6	39,9	41,3
Kerosin (Leuchtöl)	25,3	15,3	10,2	9,7	8,0	6,8	6,6
Gas- und Heizöl . .	48,8	51,4	52,3	51,6	50,7	47,4	46,6
Schmieröle	6,8	5,4	4,8	4,4	4,7	3,8	3,8

Allerdings stammt das in Tabelle 2 aufgeführte Gasolin nicht vollständig aus dem Erdöl, sondern zu einem erheblichen Teil aus dem Erdgas, dessen Verarbeitung sich gerade in den letzten Jahren in gewaltiger Steigerung befindet. (Aus dem Erdgas, von dem in den Vereinigten Staaten jährlich etwa 36 Milliarden cbm zutage treten, werden entweder durch Druck und Abkühlung oder durch Absorption mittels Öl, aktiver Kohle, Silicagel oder dgl. die Benzine ausgeschieden.)

Nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über den Anteil der einzelnen Gewinnungsarten an der Gasolinproduktion in 1000 Barrels*).

Tabelle 3.

	1927		1926		1925	
	Zusammen	%	Zusammen	%	Zusammen	%
Gesamtproduktion .	330 667	—	299 734	—	259 601	—
„Straight run"**) Gasolin	197 282	59,7	178 302	59,5	171 382	66,0
Gasolin nach den Crackverfahren . .	101 224	30,6	93 736	31,3	68 583	26,4
Erdgasgasolin . . .	32 161	9,7	27 696	9,2	19 636	7,6

*) 1 amerikan. Barrel = 159 L.
**) Durch direkte Destillation erhalten.

Petroleum, Leuchtöl, das bis über die Jahrhundertwende das Hauptprodukt bildete, sinkt infolge des Vordringens von Elektrizität, Gas usw. immer weiter an Bedeutung herab, so daß Fortschritte auf diesem Gebiete im folgenden Bericht kaum verzeichnet sind.

Schmieröl hat nächst dem Benzin das größte technische Interesse, und in starkem Aufstieg befindet sich auch infolge des ständig wachsenden Straßenbaues das Interesse für Asphalt.

Asphalt und Paraffin sind in Tabelle 2 im Gas- und Heizöl enthalten. 1927 betrug die Produktion an Erdölasphalt (Asphaltrückstand) in U. S. A. 3½ Mill. t, d. h. 60% mehr als 1926.

Bis zu welchem gigantischen Umfang die Verarbeitung in Amerika gediehen ist, zeigt eine Illustration der größten Raffinerie der Welt[4]), die täglich 125 000 Barrells, d. i. etwa 17 000 t Rohöl, verarbeitet. Es ist die der Gulf Refining Co. gehörige Anlage in Port Arthur, Texas. —

Wir wollen nun im folgenden versuchen, die Fortschritte aufzuzeichnen, die sich in technischer und wissenschaftlicher Beziehung auf dem gesamten Erdölgebiete in den letzten Jahren im wesentlichen, also in den Jahren nach dem Kriege, vollzogen haben. Im Rahmen dieses kurzen Berichtes kann nicht auf jedes Sondergebiet eingegangen werden, sondern vor allem auf die, wo Fortschritte von allgemeinem Interesse vorliegen.

Um den zur Verfügung stehenden Raum nicht zu überschreiten und doch nach Möglichkeit die wichtigsten Tatsachen auf dem großen Gebiete zu registrieren, konnten einzelne Gegenstände nur stichwortartig unter Anführung der Zeitschriften- und Buchliteratur behandelt werden. Dabei sei eingeschaltet, daß als Standardwerk das vierbändige Werk von Engler-Höfer: „Das Erdöl" zu gelten hat, dessen Neuauflage unter der Redaktion von J. Tauß begonnen hat, zu erscheinen. In kürzerer Form ist das Gebiet von R. Kißling bearbeitet worden, dessen Werk „Chemische Technologie des Erdöls" 1924 erschienen ist. In analytischer Beziehung ist D. Holdes Werk „Kohlenwasserstofföle und Fette", Berlin 1924, maßgebend.

Bei der Berichterstattung konnte die *Erdgasindustrie* nur gelegentlich gestreift werden. Von einer Behandlung der Verarbeitung der *bituminösen Schiefer*, die zwar in ausgedehntem Maßstab in Estland betrieben wird, aber im Verhältnis doch zur Zeit von geringerer Bedeutung ist, konnte abgesehen werden. Als Reserven für die Beschaffung von Erdölprodukten werden diese Schiefer, die in verschiedenen Erdteilen, besonders auch wieder in Amerika, in ungeheuren Lagern vorkommen, in nicht zu ferner Zukunft eine wesentliche Rolle spielen.

Entstehung.

Hinsichtlich der Entstehung des Erdöls ist der Kampf zwischen anorganischer und organischer Hypothese, dessen Entscheidung sich schon zugunsten der

[1]) Vgl. hierzu W. Friedmann, Petroleum 25, 510.
[2]) Nach Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle II. 39, 2 [1929].
[3]) Oil Gas Journ. vom 7. 3. 1929, S. 169.
[4]) Ebenda vom 7. 3. 1929, S. 171.

letzteren vollzogen hatte, in den letzten Jahren neu aufgeflackert, insbesondere durch die von Fischer und Tropsch aufgestellte Hypothese, daß eine Synthese über das aus Wassergas erhaltene Synthol oder ähnliche Produkte denkbar erscheine. Wasserdampf aus tieferen Erdschichten müßten also über Carbide (Moissan) oder freien Kohlenstoff strömen und so Wassergas oder ähnliche Gasgemische erzeugen, die unter katalytischem Einfluß weiterer Schichten sich zu Synthol oder dgl. umsetzen. Derartiges Gas aus einer Fumarole am Mont Pelé ist tatsächlich schon 1902 von Moissan analysiert worden. Theoretisch ist die natürliche Entstehung der Bitumina auf rein anorganischem Wege sehr wohl möglich, doch muß man sie mit R. Potonié[5]), so lange an zweite Stelle rücken, als sie wesentlich vom Laboratoriumsversuch und nicht auch wie die organischen Hypothesen durch eindeutige geologische Tatsachen gestützt wird. — Einige interessante Ausnahmen, Funde bituminöser Substanzen oder sogar von ganzen Ölquellen im Bereich von Erstarrungsgesteinen, führte Potonié in der zitierten Arbeit an, die aber durch Migration in Spalten erklärt werden können und keinerlei Beweiskraft haben. — Vor kurzem ist auf Grund der Gewinnung von petroleumähnlichen Gemischen aus Braunkohlen unter hohen Druck- und Temperaturbedingungen, zu denen sich noch die Wirkungen elektrischer Strahlen gesellen, die Hypothese aufgestellt worden, daß das Erdöl aus Kohlen[6]) entstanden sei. Diese Hypothese hat aber wegen der fast völligen Abwesenheit von Phenolen im Erdöl und aus geologischen Gründen nur wenig Wahrscheinlichkeit. — Rakusin[7]) hält es nach Versuchen mit Palmitin- und Stearinsäure und Aluminiumchlorid, die feste Paraffine ergeben, für überaus wahrscheinlich, daß diese zwei Hauptbausteine der Fette auch in der Natur die Muttersubstanzen der festen Paraffine gewesen sind. v. Stahl[8]) begründet die Ansicht, daß Salzwasser-Faulschlämme als Muttergestein des Erdöls zu verwerten sind, während Süßwasser-Faulschlämme zur Bildung von bituminösen Schiefern führen.

Hinsichtlich der **Auffindung** des Erdöls müssen nach Kühn[9]) die geophysikalischen Methoden (Pendel und Drehwaage für die Schwere, Magnetnadel, elektrische Leitfähigkeit des Gesteins) von Fall zu Fall in ihrer Anwendung beurteilt worden; nur der mit den allgemeinen Verhältnissen der Lagerstätte vertraute Geologe kann die Fragestellung so genau formen, daß der Physiker das richtige Verfahren anwendet. — In Amerika wird das Flugzeug mit Erfolg zu erdölgeologischen Aufnahmen herangezogen.

Die **Gewinnung** des Rohöls mit ihren technischen Einzelheiten kann hier nur gestreift werden. Hier ist die in den letzten Jahren erlangte Erkenntnis wichtig, daß das der Erde bisher direkt entströmte oder durch Pumpen entnommene Öl nur etwa ein Fünftel der Menge darstellt, die in Sanden verteilt in der Tiefe lagert, daß also vier Fünftel sich bisher der Gewinnung entzogen haben. Diese müssen nach einer von Nöllenburg ausgesprochenen und von K. Grosse im Wietzer Ölgebiet durchgeführten Idee bergmännisch, also durch Schachtbau gewonnen werden[10]).

Ebenfalls aus den letzten Jahren stammt die „Air-Gas-Lift"-Methode, die Förderung von Erdöl mit Luft bzw. mit Gas, die im Seminolegebiet U. S. A. bereits die gebräuchlichste Fördermethode darstellt und die sich, wie der Name andeutet, durch Einpressen von Luft bzw. Erdgas in das Gemisch von Rohöl und Wasser auf dem Grunde des Bohrloches vollzieht. Erdgas bietet hierbei u. a. auch den Vorteil, die Viscosität des Rohöls zu verringern. Es gelangt in Kalifornien vielfach zur Anwendung[11]).

Der **Transport** vollzieht sich in vielen Ländern durch Rohrleitungen (pipelines), die das Öl oder seine Produkte von den Fundstellen in die Raffinerien oder zu dem nächsten Hafen führen. In Amerika beträgt die Gesamtlänge der Rohrleitungen nach neuesten Angaben etwa 140 000 km (90 000 Meilen). In diesen Rohren ist ein gewaltiges Kapital investiert. In Kalifornien hat die Korrosion, die durch den hohen Schwefel- und Chloridgehalt des dortigen Rohöls auftritt, auch in den Rohrleitungen schweren Schaden hervorgerufen, dem bis jetzt trotz vielfacher Versuche noch nicht mit vollem Erfolg entgegengetreten werden kann. Asphaltmastix, Asbestzementrohre, Metall-Legierungen wurden angewandt. Als besonders widerstandsfähig hat sich Aluminium erwiesen.

Über feuer- und explosionssichere Lagerung läßt sich ein Gutachten der chemischen Fakultät der Technischen Hochschule in Wien aus[12]), auf das hier verwiesen sei. Zur Bekämpfung des Feuers haben sich in letzter Zeit die Schaumlöschverfahren in sehr vielen Fällen vorzüglich bewährt. Auch Kohlensäureschnee kommt hierfür nach Karsten[12a]) zur Anwendung.

Verarbeitung.

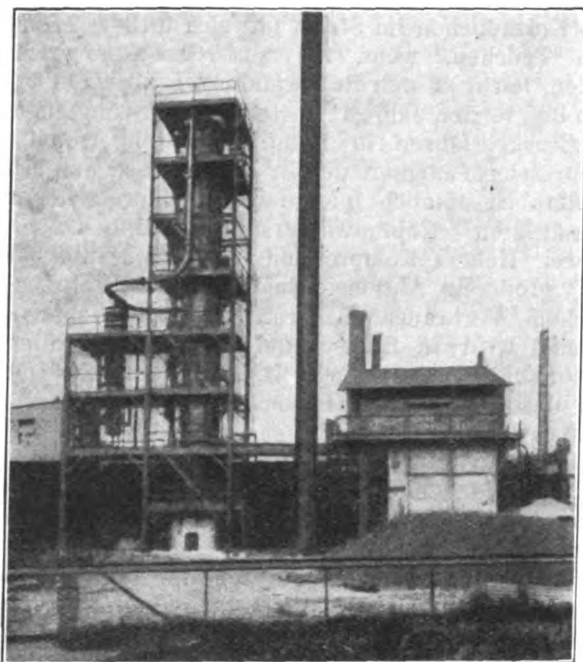
Zur Verarbeitung des Rohöls ist oft eine Zerstörung der hartnäckigen Emulsionen erforderlich. Dank den Fortschritten der Kolloidchemie ist eine große Anzahl von Stoffen zu diesem Zwecke herangezogen worden, von denen Kissling[13]) Säureteer, sulfurierte Fettsäuren, Naphthensäuren u. a. erwähnt. Als leistungsfähigstes wird von Kissling das Cottrellverfahren bezeichnet, bei dem das emulgierte Öl durch eine durchbohrte Elektrode geleitet und einer Spannung von 11 000 Volt ausgesetzt wird. — Auch die Erhitzung unter Druck, die Druckfiltration unter Benutzung von Infusorienerde als Filterstoff sowie die Ausschleuderung mittels Zentrifuge werden günstig beurteilt.

Die **Destillation** ist trotz vielfacher Versuche, durch Lösungsmittel eine Trennung der Petroleumkohlenwasserstoffe herbeizuführen, nach wie vor die einzige technisch durchgeführte Methode. Aber neben der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Destillation in umfangreichen Kesseln und Kesselaggregaten mit vielen Waggons höchst feuergefährlichen Inhalts hat sich ein neues Verfahren in den letzten Jahren immer mehr eingebürgert, die Destillation in *Röhrenkesseln*. Durch einen Ofen ziehen sich, ähnlich wie bei den Lokomotivkesseln, ein oder mehrere Heizrohre, in denen sich das vorerwärmte, von Benzinfraktionen bereits mehr oder weniger befreite Rohöl im Gegenstrom zu den Heizgasen bewegt. Bei der Konstruktion ist besondere Sorgfalt darauf verwendet, dem Öl gerade die zur Verdampfung erforderliche Wärmemenge zuzuführen, so daß Zersetzung vermieden wird. — Die Konstruktion der Öfen ist vielfach derart, daß sie durch eine Wand in zwei Teile geteilt werden, die Verbrennungskammer und die Heizkammer. Die Rohrbündel werden, von Eisen-

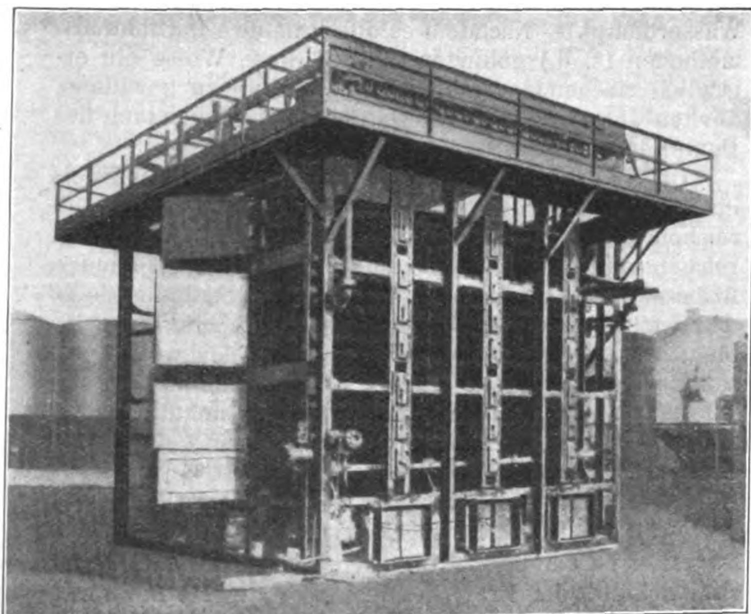
[5]) Petroleum 22, 973. [6]) Ebenda 25, 147.
[7]) Ebenda 24, 1519. [8]) Ebenda 24, 1171.
[9]) Allg. Österr. Chem. u. Techn. Ztg. 1929, 34.
[10]) W. Schulz, Internat. Ztschr. f. Bohrtechnik usw. 1928, 54.
[11]) Vorträge vom Kongreß des American Institute of Mining Engineers Fort Worth 1927. Allg. Österr. Chem. u. Techn. Ztg. 1928, 106, 124, 142, 148. Pacher, Petroleum 25, 446.
[12]) Petroleum 24, 1096. [12a]) Chem. Fabrik 1929, 194.
[13]) Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle II, 49, 53 [1929].

blöcken umschlossen, unterhalb der Ofendachung montiert, wobei die Eisenblöcke zur Absorbierung der Wärmestrahlung, also zum Schutze der Röhre, dienen. Vielfach werden die Heizgase auch mit kühleren Abgasen vom Feuerzug verdünnt. Die Abgase gehen also in den Betrieb zurück. (Recycling-Verfahren.)

Die beistehenden Abbildungen geben von dieser neuen Art der Destillation eine Vorstellung.



Destillationsanlage aus Röhrenkessel (rechts) und Fraktionierturm (links).



Röhrenkessel im Bau vor der Ummauerung.

Das z. B. auf eine Temperatur von 600° F (= 315,5° C) erhitzte Öl gelangt in eine gut isolierte Verdampfungskammer, und aus dieser steigen die Dämpfe in hohe *Fraktioniertürme* (Bubble Towers), die ähnlich den in der Spiritusindustrie gebräuchlichen Dephlegmatoren eingerichtet sind, in denen sich nun eine *fraktionierte Kondensation* vollzieht, indem die verschiedenen Destillate, Gasolin, Kerosin, Gasöl, Paraffindestillat, in den verschiedenen Höhen des Turmes sich kondensieren und durch Abzugsrohre in ihre Reservoire laufen, während vom Boden des Fraktionierturms je nach Bedarf Zylinderöl oder Heizöl abläuft. Eingeleitet wird diese gegenseitige Waschung von Dämpfen und Flüssigkeit dadurch, daß eine leichte Fraktion oben in den Turm eingeführt wird, wo sie dann von Platte zu Platte herunterfließt, wobei sie teilweise kondensierend auf die Dämpfe wirkt, zum Teil selbst verdampft. Die Anlage ist leicht zu betreiben, die Kosten sind sehr erheblich geringere nicht nur für die Errichtung, sondern auch für die Unterhaltung der Anlage, weil die Wärmeübertragung auf dünne Rohre sich natürlich viel rationeller vollzieht als bei großen Blasenkesseln. Ihr Wirkungsgrad ist nach Isom[14]) bei Anwendung von Heizöl auf 80% oder sogar noch höher gebracht worden. Die Fraktionierung ist so weit gediehen, daß großtechnische Anlagen dieselbe Ausbeute und Qualität ergeben wie sorgfältigste Analyse im Laboratorium. Die verhältnismäßig einfache Montierung dieser Anlagen gestattet in wirtschaftlicher Weise, bei Erschöpfung des Ölfeldes die Apparatur nach einem ergiebigen Feld zu verlegen. Die neuen Röhrendestillationen brauchen nach Isom an Heizung nur 1% der Charge, während Mantelkessel (Blasen) 4% erfordern. — Sehr ausführlich berichtet hierüber auch Edmonds[15]). In Europa ist das Verfahren der Destillation in Röhrenkesseln unter der Bezeichnung „Stromdestillation" in Rumänien eingeführt worden, wo der Ingenieur Sava eine Anlage nach einem Schema der Dampfkessel- und Gasometerfabrik A.-G., Braunschweig, errichtet hat[16]).

Auch zur *Vakuumdestillation* zwecks Erzielung von Schmierölen bedient man sich bereits der Röhrenkessel, die aber in diesem Falle von Röhren durchzogen werden, die sich in der Richtung zum Vakuum hin allmählich (konisch) erweitern, so daß das Vakuum auf die im konischen Abschnitt befindliche Öl-Dampf-Mischung wirkt[17]).

Der Crackprozeß.

Das Verfahren, in dem sich der Fortschritt in der Verarbeitung des Rohöls am sinnfälligsten zeigt, ist der *Crackprozeß*. — Mit dem wachsenden Bedarf an Treib- und Kraftölen ergab sich, daß die aus dem Rohöl durch direkte Destillation erhältlichen Benzinmengen zur Belieferung der Motoren nicht ausreichten. Und so verstärkten sich seit dem ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts immer mehr die Bestrebungen, durch Zerlegung der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe der höheren Fraktionen die Benzinausbeute zu vergrößern[18]).

Da im Laufe der letzten 15 Jahre besonders in Amerika weit über 1000 Verfahren patentiert wurden, kann im Rahmen dieses Berichtes nur der Entwicklungsgang in seinen wesentlichsten Zügen zu charakterisieren versucht werden. Zunächst unterschied man beim Cracken zwei Verfahrensarten, das Spalten in flüssiger Phase und das in Dampfphase. Der Sinn dieser Bezeichnungen ist ohne weiteres verständlich. Wird das Material durch entsprechenden Druck bei der Spalttemperatur an der Verdampfung gehindert, so spricht man von der Spaltung in flüssiger Phase. Ist das zu spaltende Material bereits in Dampfform übergegangen und wirkt die Spalttemperatur nun auf die Dämpfe ein, so spaltet man in Dampfphase. Da oft schwer zu unter-

[14]) Oil Gas Journ. vom 6. 12. 1928, S. 136; Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle 1929, 13.

[15]) Journ. Inst. Petrol. Technol. 14, 388 [1928].

[16]) Flachs, Allg. Österr. Chem. u. Techn. Ztg. 47, 52.

[17]) Harnsberger, Oil Gas Journ. v. 12. 12. 1928; Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle II, 45 [1929].

[18]) Eine ausführliche Wiedergabe der Crackverfahren findet sich in meinem Buche: Leichte Kohlenwasserstofföle, Berlin 1928, bei M. Krayn.

scheiden ist, in welchem der beiden Medien die gewünschte Zersetzung eintritt, so darf man diese Trennung mehr als eine praktische denn als eine absolute ansehen.

Als das Crackverfahren, das in großtechnischem Umfange zuerst weitgehende Anwendung erfuhr, ist der *Burton*-Prozeß zu bezeichnen, der vom Jahre 1912 datiert und bei dem unter einem Druck von 4—5 Atmosphären die schweren Kohlenwasserstoffe von Gas- oder Heizöl in leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe vorwiegend der Paraffinreihe verwandelt wurden. Dieser Vorgang vollzog sich zunächst in Kesseln meist diskontinuierlich. Seit etwa 10 Jahren geht die Petroleumindustrie in wachsendem Umfange dazu über, sich von der Destillation in Kesseln zu emanzipieren, und wendet sich, wie bereits erwähnt, zur Destillation in Röhren, ein Vorgang, der die Erfahrungen des Dampfkesselbaus ausnutzt, bei welchem die Anwendung von Siederohren erhebliche technische Vorteile in der Geschwindigkeit und Wirksamkeit der Wärmeübertragung gezeitigt hat. Diese Siederohre fanden auch beim Crackprozeß Verwendung, und die neueren Verfahren basieren fast ausschließlich auf dem Cracken in Siederohren. Der Prozeß kann hier kontinuierlich vonstatten gehen. Das vorgewärmte Öl strömt den in den Ofen eingebetteten, von Heizgasen umspülten Siederohren zu, die, horizontal gelagert, in vielen Windungen den Ofen durchziehen. Die Heizvorrichtungen sind vorzüglich ausgebildet, und die Temperatur der Feuergase kann in engen Grenzen so geregelt werden, daß eine Überschreitung der Spalttemperatur und der damit verbundene Ansatz von Koks an den Rohrwandungen weitgehend vermieden wird. Das geschieht ferner auch dadurch, daß man gelernt hat, das Tempo, in dem das Öl die Rohre durchströmt, so abzumessen, daß keinerlei Überhitzung von Ölteilchen an den Wandungen stattfinden kann. — Ein Verfahren, das sich all dieser Vorteile mit vorzüglichem Nutzen bedient, ist der *Dubbsprozeß* der Universal Oil Co., der bei etwa 10—15 Atm. bei etwa 465° arbeitet. Nachdem das Öl den Röhrenkessel passiert hat, gelangt es bei Cracktemperatur in die Verdampfungs- oder Reaktionskammer, auch Expansionskammer genannt; das ist ein stehender, gegen Wärmeverluste gut isolierter zylindrischer Kessel, in dem sich eine Trennung der durch das Cracken entstandenen leichten Kohlenwasserstoffe von den schweren Rückstandsölen vollzieht. Je nachdem der Prozeß geleitet wird, scheiden sich hier schwere, mehr oder minder frokshaltige Ölmassen ab. Koksreiche Massen werden abgelassen und als Heizmaterial verfeuert, koksärmere Schweröle gehen mit frischem Material verdünnt zur wiederholten Spaltung in die Crackrohre zurück. — Rittmann hat kürzlich von erfolgreichen Versuchen berichtet, solche koksreichen Rückstände zu hydrieren oder als Zusatz bei der Hydrierung von Kohle zu verwerten. Von anderen in flüssiger Phase arbeitenden Verfahren, die weitere Anwendung gefunden haben, sind in erster Linie die von Cross, Holmes-Manley und Jenkins zu nennen. Sie unterscheiden sich zunächst durch die Höhe des Drucks und der Temperatur und die z. T. hierdurch bedingten Änderungen in der Apparatur. Cross arbeitet bei etwa 465° (wie Dubbs), aber bei Drucken von 46—50 Atm. Er benutzt eine liegende, sehr stark gebaute Reaktionskammer, in der das Reaktionsgut etwa 15 Minuten verweilt, um den Crackprozeß zu vollenden. Das Reaktionsgemisch verläßt dann die Kammer als sogenanntes „synthetisches Rohöl" und wird dann in üblicher Weise fraktioniert. — Vom eingebrachten Gasöl sollen hierbei 72% in Benzin verwandelt werden, es hinterbleiben 16% Rückstände, 12% verteilen sich auf Koks, Gas und Verluste. Holmes-Manley arbeiten bei 25 Atm. und 430° C in stehenden Reaktionskesseln, die mit Koksabstreichern versehen sind.

Bis vor wenigen Jahren hatten sich die Verfahren in flüssiger Phase immer mehr Raum in der Industrie erobert. Flüssigkeiten sind leichter durch eine Metallwand hindurch zu erhitzen als Gase, haben bessere Wärmeleitfähigkeit als diese und führen etwa ausgeschiedene Koksteilchen im Strom mit sich fort, während sich diese Teilchen, wenn sie aus Gasen abgeschieden werden, leicht an den Rohrwandungen absetzen. — Nun ist in den letzten Jahren aber ein Umschwung zugunsten der Crackverfahren in Dampfphase eingetreten. Die Kompressionsfestigkeit der in Dampfphase hergestellten Gasoline ist nämlich infolge ihres höheren Gehalts an ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine wesentlich höhere. Höhere Kompression im Kolbenraum bedeutet aber größeren Aktionsradius für das Fahrzeug bei gleichem Verbrauch an Kraftstoff. Die höhere Kompression wird in Deutschland durch Zumischung von Benzol zum Benzin erreicht. Die amerikanische Industrie geht dazu über, kompressionsfestere Kraftstoffe durch *Cracken in Dampfphase* herzustellen. — Auch hier sind zahllose Apparate und Verfahren patentiert worden. Im Prinzip handelt es sich darum, die verdampften Kohlenwasserstoffe unter optimalem Druck und Temperaturbedingungen zu spalten. Am bekanntesten ist der *Ritmannprozeß* geworden, bei dem die Angaben über die Arbeitsbedingungen in sehr weiten Grenzen schwanken (Drucke von 8—112 Atm. und Temperaturen zwischen 650 und 800° C), und der im Kriege zur Herstellung von Benzolkohlenwasserstoffen aus Erdöl Anwendung fand. Auch das *Gyroverfahren* arbeitet in Dampfphase (bei 760°), aber ohne Druck in Gegenwart von Eisenoxyd und Wasserdampf. — Nachdem es durch neuere Raffinationsmethoden (s. d.) gelungen ist, auf diese Weise ein erträglich riechendes und haltbares Benzin zu gewinnen, dürften die Aussichten für weitgehende Anwendung des Dampfphasenprozeses sehr günstige sein.

Die Behandlung der Kohlenwasserstoffe des Erdöls im Dampfzustand liegt auch zum größten Teil den zahlreichen *katalytischen Verfahren* zugrunde, die von zahlreichen Erfindern Amerikas und aller beteiligten Länder, insbesondere aber seitens der I.-G. Farbenindustrie in den letzten Jahren ausgebildet wurden. Allerdings besteht hier ein prinzipieller Unterschied von weittragender Bedeutung. — Die meisten der amerikanischen Verfahren sehen nur eine Spaltung großer Molekülkomplexe in kleinere vor. — Bei den Verfahren der I. G. handelt es sich aber um *Spaltung unter Hydrierung*[19]), die Bergius ohne Katalysator bereits 1913 (D. R. P. 304 348) angewandt hat, also in Gegenwart von Wasserstoff.

Hier ist der Punkt, an welchem die bis dahin an der Entwicklung der Erdölchemie und -industrie nur in geringerem Maße beteiligte deutsche Technik mit Erfolg eingreift und an Hand der bei der Verflüssigung der Kohle und Kohlenprodukte gewonnenen Erfahrung auch die Entwicklung der Erdölindustrie befruchtet.

Braun- oder Steinkohlenteere oder Mineralöle werden bei Temperaturen zwischen 400 bis 500°, also in Dampfphase, unter Drucken bis zu 100 und 200 Atm. mit allen erdenklichen Katalysatoren und Kombinationen von solchen behandelt, Katalysatoren in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand. Von großer Bedeutung ist auch das Material der Reaktionsgefäße, die Anordnung der Mischvorrichtungen. So sehen die englischen Patente der I. G. 272 194, 272 483, 272 539 Apparaturen vor, die aus horizontalen rotierenden Retorten mit beweglichen

[19]) Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35, 100 [1928].

Heizflächen aus Nickelchromblech bestehen, zwischen denen Nickelchromkugeln zur Verbesserung von Durchmischung und Wärmeübertragung laufen. So kommen nach dem englischen Patent 275 662 zur destruktiven Hydrierung kohlehaltigen Materials als Legierungen für die katalytisch wirkenden Gefäßwände Kobalt, Molybdän, Wolfram, Vanadin und Nickel, ferner Bor, Arsen, Antimon, Silicium, Wismut, Phosphor und Selen in Betracht, und zwar vorzüglich „Legierungen, in denen die Räume zwischen den Kristallen frei von mikroskopischen Unreinheiten sind"[20]).

Daß dieses gewaltige, in erster Linie auf die Hydrierung der Kohle gerichtete Forschungsmaterial auch für die amerikanische Industrie von größtem Interesse ist, wird durch die Verhandlungen bewiesen, die gerade jetzt zwischen den Riesenkonzernen der I. G. Farbenindustrie und der Standard Oil Co. zu einem gewissen Abschluß gekommen sind.

Schließlich müssen noch zwei Crackverfahren Erwähnung finden, die sich einiger Verbreitung erfreuen, und deren Entwicklung noch nicht abgeschlossen zu sein scheint, das *Verfahren*, das von *Blümner* in München entwickelt, von A. Borsig, Berlin-Tegel, apparativ ausgebildet wurde und bei welchem die zu crackenden Kohlenwasserstoffe von unten in ein Bad aus geschmolzenem Blei gedrückt werden, in dem sich Raschigringe oder ähnliche Verteilungskörper befinden[21]), und die *Crackverfahren mit Aluminiumchlorid*, die eine technische Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion darstellen. Dem geschmolzenen Aluminiumchlorid oder seinen Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen wohnt die Fähigkeit inne, bei erhöhten Temperaturen Spaltungen durch Verschiebung von Wasserstoff oder Methylgruppen zu bewirken. Die Gulf Refining Co. führt den Prozeß nach Patenten von Mac Afee durch, doch ist in letzter Zeit über eine Ausdehnung dieser interessanten Methode nichts bekanntgeworden. In theoretischer Beziehung ist hierzu eine Studie von Watermann und v. Soest[22]) von Interesse, die Rangoon-Paraffin mit 10% $AlCl_3$ bei Vakuum allmählich bis 330° erhitzten und bei 180° bereits die Bildung von Gasolin feststellen konnten. Die Ausbeuten betragen 18 bis 23%.

Endlich muß auch noch der *Knox-Prozeß* genannt werden, der in der amerikanischen Literatur der letzten Zeit nicht eben häufig erwähnt wird, der aber kürzlich in einem Bericht[23]) aus Amerika als „der richtige Gascrackprozeß" bezeichnet wurde. Das Rohmaterial wird nicht durch äußere Wärmezuführung, sondern mittels eines inerten heißen Gases verdampft und weiter erhitzt. Die Dämpfe gelangen in einen mit Ziegeln, die die Korrosion der Apparatwandungen weitgehend verhindern, ausgefütterten Misch- und Crackapparat. (Druck 3 Atm. Temperatur 535 bis 700°.)

Das Prinzip des **Crackens in chemischer Hinsicht** ist in letzter Zeit von verschiedenen Seiten bearbeitet worden, so für amerikanische Öle von Leslie und Potthoff[24]) sowie von Auld und Dunstan, für russische Öle von Ssachanow und Tilitscheyew. Nach Leslie und Potthoff liegt die günstigste Cracktemperatur bei 426°. Der Crackprozeß wird durch die metallische Gefäßwand katalytisch begünstigt. Die Gasolinbildung ist mit wenig Ausnahmen Funktion der Zeit und läßt sich durch die Gleichung $K = \frac{x}{A \cdot t}$ ausdrücken, wobei der Prozentgehalt an gebildetem Gasolin, $A = (100 - x)/t$, die Zeit in Minuten und K eine Reaktionskonstante — die insbesondere bei schwerem Heizöl ziemlich genau 0,0038 beträgt — bedeuten. Der angewandte Druck ist von untergeordnetem Einfluß, höchstens wird die Olefinbildung durch den Druck beeinflußt. Der Prozeß verläuft endotherm und beansprucht pro Gramm erzeugten Gasolins 500 Calorien. Nach Auld und Dunstan[25]) muß der Druck hoch genug sein, um das zu crackende Öl flüssig zu erhalten und die Menge der ungelösten gasförmigen Reaktionsprodukte so niedrig wie möglich zu halten. Für jedes Öl gibt es ein bestimmtes enges Temperaturgebiet, in dem das Cracken beginnt. Darüber wächst die Zersetzungsmenge schnell, wobei sich die Reaktionsgeschwindigkeit für je 10° Temperaturerhöhung fast verdoppelt. Es gibt einen erkennbaren Zeitfaktor, der die Bildung von Leichtbenzin regelt und eine Funktion der Temperatur ist. Die Strömungsgeschwindigkeit muß danach eingerichtet werden. Das Öl muß in dünnen Strömen mit geringer Geschwindigkeit erhitzt werden, um Ofen- und Oberflächentemperatur zu ermäßigen. Die niedrigste Geschwindigkeit oder die Zeit, während der das Öl tatsächlich erhitzt wird, bevor es in den Koksabscheider gelangt, ist der erwähnte Zeitfaktor. Die Versuche von Auld und Dunstan sind in einer besonderen Apparatur angestellt.

Auch Ssachanow und Tilitscheyew[26]) kommen nach umfangreichen Versuchen über paraffinfreies und paraffinhaltiges Rohöl zu einer Reihe von wichtigen Befunden, denen folgendes entnommen sei:

Die Geschwindigkeit, mit der die maximale Benzinausbeute aus paraffinreichem (Grosnyer) Destillat erreicht wird, beträgt bzw. bei

375°	400°	425°	450°	475°	500°
45h	9h	1½h	12′	2′	20″

Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt in der Regel mit steigendem spezifischem Gewicht der Fraktion zu. Masute und Schmieröldestillate, die etwa das gleiche spezifische Gewicht wie das untersuchte paraffinreiche Destillat aufweisen, werden annähernd ebenso rasch wie diese zersetzt, während sich das leichte Solaröl zweimal langsamer und das Leuchtöldestillat sogar fünfmal langsamer als letzteres zersetzen. Auch diese Autoren finden, daß Temperatursteigerung um 10° Verdoppelung der Crackgeschwindigkeit zur Folge hat. Überschreitung eines bestimmten Maximaldruckes im Crackkessel bedingt Rückgang der Benzinausbeute. Mit zunehmendem Druck sinkt der Gehalt des Crackbenzins an Olefinen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Bei Crackung von Paraffinkohlenwasserstoffen findet überhaupt keine Koksbildung statt, um so mehr bei der Crackung von Aromaten. Die bei der Crackdestillation entstehenden Olefine schließen sich nicht in nachweisbaren Mengen zu Naphthenringen, wie dies von vielen Autoren behauptet wird. Auch G. Zotos hat kürzlich (loc. cit.) zu den Grundlagen des Crackens Stellung genommen.

Die Raffination und Entschwefelung.

Die Raffination der Erdölprodukte vollzieht sich in vielen Fällen noch immer nach dem Schwefelsäureverfahren. Die Nachbehandlung mit Lauge dürfte — in Amerika wenigstens — zu den Ausnahmen gehören.

Neuerungen und Fortschritte wurden auf diesem Gebiete durch die Crackverfahren und durch die Verluste angeregt, die bei der Schmierölraffination eintreten, insbesondere auch durch die Notwendigkeit, den Schwefel und seine Verbindungen aus Gasolin und Schmierölen zu entfernen. Diese Verfahren seien zunächst besprochen. Die Neuerungen in der Raffination werden daran anschließend behandelt.

[20]) Weiteres über diese Verfahren s. a. Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35, 100 [1928].
[21]) G. Zotos, Petroleum 25, 506 [1929].
[22]) Journ. Inst. Petrol. Technol. 14, 756.
[23]) Chem.-Ztg. 53, 167 ff.
[24]) Ind. Engin. Chem. 18, 776 [1929] (nach Brennstoff-Chem.).
[25]) Ebenda 18, 803 [1926] (nach Brennstoff-Chem.).
[26]) Erdöl u. Teer VI, 9 u. 43 [1928]. Die umfangreiche Arbeit ist in deutscher Übersetzung von L. Singer in der Beilage „Mineralöle der Allgem. Öl- u. Fettztg. 1928, S. 5—38, 1929, S. 2—14, erschienen.

Die Entfernung des Schwefels aus den Erdölprodukten ist von großer wirtschaftlicher Tragweite geworden, insbesondere, seitdem man in Texas, in Kalifornien, Kansas außerordentlich ergiebige Rohölquellen mit hohem Schwefelgehalt bis 2% erschlossen hat.

Schwefel, meist als Schwefelwasserstoff, Mercaptan oder auch elementar vorkommend, verleiht manchen Rohölen hochgradig korrodierende Eigenschaften, wodurch Reservoire und Rohrleitungen schnell zerfressen werden, ein Übelstand, der noch durch Bildung leicht entzündlicher Schwefeleisenverbindungen an den Decken der Reservoire die Feuergefährlichkeit der Anlagen bedenklich erhöht. Während hiergegen durch Anstriche bisher nicht genügend Abhilfe geschaffen werden konnte, sind zur Entfernung von Schwefel und seinen Verbindungen aus den Destillaten, insbesondere aus den Crackdestillaten, zahlreiche Verfahren mit mehr oder weniger Erfolg zur Anwendung gekommen. Ein Schwefelgehalt im Kraftstoff liefert in den Explosionsprodukten im Motor SO_2, das sich zu Schwefelsäure umsetzt.

In den V. St. A. hat man daher 0,1% S als Maximalgehalt des Gasolins spezifiziert, eine Grenze, die heute bereits wieder mit Recht angefochten wird, weil die dafür aufgewendeten Raffinationskosten in keinem Verhältnis zu der Qualitätsverbesserung stehen. In vielen Fällen wird der Schwefel in Amerika nach dem sogen. Doctor treatment mit Natriumplumbit bzw. Bleioxyd und NaOH unter Zusatz von Schwefelblumen aus den Destillaten entfernt. Nach dem „Doctor test"[27]) wird dann festgestellt, ob die Destillate sweet (süß) oder sour (sauer) sind. Viel wirksamer und darum jetzt sehr verbreitet ist insbesondere für leichte Destillate (Kraftstoffe) die Raffination in der Dampfphase (nach Gray), wobei die Dämpfe adsorbierende Stoffe, z. B. Silicagel oder Fullererde, von oben nach unten durchstreichen, die in Türmen angeordnet sind, die etwa 1 t Erde enthalten[28]). A. E. Dunstan[29]) faßt vieljährige Erfahrungen auf dem Gebiete der Entschwefelung dahin zusammen, daß dieselbe auf physikalischem, nicht auf chemischem Wege erzielt werden muß. Vor allem müssen bei Gasolin Schwefelwasserstoff und Mercaptane so schnell und so früh wie möglich, noch während der Destillation, z. B. durch Waschen mit bzw. Einspritzung von Sodalösungen noch im Kühler entfernt werden; Mercaptane, Alkylsulfide und Disulfide werden mit frisch bereiteter Chlorkalklösung entfernt. (Petroleum wird mittels Filtration durch in reiner Luft unter besonderen Kautelen gerösteten Bauxit entschwefelt.) Dunstan, der sich als entschiedener Gegner der Reinigung mit Schwefelsäure erklärt, verwirft diese auch bei Schmierölen, da hier quantitative und qualitative Verluste entstehen. Auch hier empfiehlt er physikalische Reinigung mit Bleicherden. Bei Crackgasolin wirkt die Behandlung mit Fullererde in Dampfphase sehr günstig. Von anderer Seite (Saladini)[29a]) wird Aluminiumchlorid zur Entschwefelung vorgeschlagen.

Auch der Seabordprozeß der Koppers Company[30]) ist hier zu erwähnen, bei dem schwefelhaltige Gase aus Kohlenverschwelung, Crackverfahren usw. — herrührend durch Behandlung mit Sodalösung unter Drucken von 20—80 Pfd. — in entsprechend konstruierten Waschtürmen gereinigt werden.

Restlos ist die Frage der Entschwefelung noch nicht gelöst. Es gibt insbesondere in West-Texas Rohöle, bei denen alle erwähnten Verfahren und die Anwendung der verschiedensten Reagenzien, von denen nur Eisenerz, Phosphorsäure, Salzsäure, Fluorwasserstoff genannt werden, mehr oder weniger versagten[31]). Aluminiumchlorid gab zwar bemerkenswerte Resultate, führte aber ungesättigte in gesättigte Kohlenwasserstoffe über, was wegen der Klopfwirkung unerwünscht ist.

[27]) Siehe Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, Berlin 1924, S. 789.

[28]) Erdöl u. Teer S. 553 [1927]; Oil Gas Journ. **25**, Nr. 51, S. 127.

[29]) Ebenda **27**, Nr. 30, S. 138.

[29a]) Annali Chim. appl. 18, 337; Chem. Ztrbl. 1928, II, 2691.

[30]) Patt, Amer. Pat. 1 389 980, 1 390 037; Chem. Ztrbl. **1922**, IV., 1114.

[31]) Hewetson, Oil Gas Journ. **27**, Nr. 29, S. 118.

Die **Raffination der Erdölprodukte** hat, wie sich aus den Bemerkungen über die Verfahren zur Entschwefelung schon ergibt, das lebhafte Bestreben, sich von der althergebrachten Schwefelsäure-Natronlauge-Behandlung zu befreien. Dazu hat die Erkenntnis geführt, daß die Gasoline durch die konzentrierte Schwefelsäure sehr wertvolle, das Klopfen verhindernde Anteile, vorwiegend Olefinkohlenwasserstoffe, verlieren, ein Umstand, der bei den an solchen ungesättigten Kohlenwasserstoffen besonders reichen Crackbenzinen noch schwerer ins Gewicht fällt. Dann sucht man aber auch bei den Schmierölen — wie schon ausgeführt — die Verluste an Material und die Verringerung der Viscosität der Produkte, die durch Behandlung mit Schwefelsäure eintreten, zu vermeiden durch Behandlung mit Fullererde, Silicagel und ähnlichen absorbierend wirkenden Stoffen. Jedenfalls hat man aber in letzter Zeit den Prozentsatz der angewandten Schwefelsäure in der Technik sehr erheblich reduziert.

Aus der Legion von neuen Raffinationsverfahren seien einige wenige genannt, die dem Referenten von besonderem Wert erscheinen. Halloran[32]) von der Standard Oil Co. hat durch Raffination von Benzin mit H_2SO_4 bei sehr tiefen Temperaturen (—5 bis —10°) anscheinend recht bedeutsame Resultate erzielt, indem sich bei dieser Temperatur nur die gummiartige Ausscheidungen aus dem Benzin bedingenden Diolefine und vor allem die Schwefelverbindungen herauswaschen lassen, während die klopfhindernd wirkenden Olefine dabei nicht angegriffen werden. Es werden 40% weniger Säure erforderlich und die Verluste sind wesentlich geringer als beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur.

Verfahren zur Behandlung der Destillate mit Seife sind in Deutschland von F. Schwarz, D. R. P. 403 135, und in Amerika von D. F. Gerstenberger[32a]) durchgeführt worden, in denen die Seife teils in flüssiger Form, teils in Pulverform Ausflockung von verharzenden Stoffen aus den Destillaten herbeiführen und auch durch Zersetzung von Schwefelverbindungen in der Hitze entstehende SO_3 neutralisieren soll.

Schließlich darf hier auch das Edeleanuverfahren nicht unerwähnt bleiben, das in letzter Zeit sehr stark in Aufnahme gekommen ist, obwohl die ersten Anlagen bereits um das Jahr 1910 in Betrieb kamen, die erste in Rouen, weitere in Rumänien[33]). Es ist besonders in apparativer Hinsicht so weit vervollkommnet worden, daß in allen Erdteilen große Anlagen danach arbeiten. Es beruht bekanntlich darauf, daß die gesättigten Kohlenwasserstoffe und die Naphthene in flüssiger schwefliger Säure unlöslich sind, im Gegensatz zu Aromaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Mischung findet bei —10° statt. Das Lösungsmittel wird in modernen Anlagen mit 0,05% Verlust wiedergewonnen[34]). Man erhält dabei einerseits die Raffinate, die in der Leuchtölfraktion vorzüglich brennende Öle darstellen (die Herstellung solcher war die erste Veranlassung zur Ausbildung des Verfahrens), in der Schmierölfraktion Produkte von guter Farbe in guter Ausbeute und die an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Aromaten reichen Extrakte, die als gutes Ausgangsmaterial für Oxydationsprozesse von Wert sein können, die aber auch für gewisse Schmierzwecke gerade wegen ihrer che-

[32]) Ebenda 8, VII, 35 [1927].

[32a]) Nation. Petrol. News **21**, 61.

[33]) Siehe Edeleanu, Ztschr. angew. Chem. **36**, 579 [1923].

[34]) R. Plank, Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **72**, 1613. Cattaneo, Ztschr. Eis- u. Kälte-Ind. **21**, 121, 133. B. Neumann, Chem. Fabrik **1**, 641 [1928].

mischen Zusammensetzung außerordentlich geeignet sein dürften.

Die **Herstellung von Schmieröl** ist in den letzten Jahren hinsichtlich der Destillation durch Anwendung hohen Vakuums verbessert worden, das man auch — wie oben angeführt — begonnen hat, auf Röhrenkessel zu übertragen. Aber auch die Destillation in der Blase hat durch stetige Verbesserung des Vakuums bedeutende Verbesserungen aufzuweisen. Besonders ist das Hochvakuumverfahren mit 2-Phasenverdampfung der Brünn-Königsfelder Maschinenfabrik von M. L. Steinschneider zu erwähnen, das unter einem absoluten Druck von 20 bis 60 mm Quecksilber unter Zuziehung von Dampf arbeitet[35]). Es stellt eine Verbindung von Blase und Röhrenkessel dar, indem das Öl aus der Blase mittels einer Pumpe abgezogen und durch den Röhrenofen erhitzt zurück in die Blase gedrückt wird, die unter der Wirkung des Vakuums steht. Das Verfahren ist technisch weitgehend durchgebildet und in verschiedenen Kombinationen, insbesondere auch im kontinuierlichen Betrieb, ausführbar.

Die wirtschaftliche Leistung des Vakuums bei Röhrendestillation wird durch eine Arbeit von Howard und Loomis[36]) illustriert, die nachweisen, daß man aus einem Mid Continent-Rohöl, das bei gewöhnlicher Destillation 6—7% Schmieröl von 285 Viscos. bei 100° F ergab, durch Vakuumdestillation 24% des Öls von gleicher Viscosität erhalten kann. Wesentlich ist dabei, daß das Öl in schnellem Tempo die Heizzone passiert, so daß es der Hitze nur kurze Zeit ausgesetzt ist, und daß diese Hitze infolge Vakuums erheblich gemäßigt ist. Eine andere Lösung der Schmieröldestillation hat Harnsberger[37]) gefunden, die bereits S. 511 beschrieben wurde.

Ein sehr bedeutsames Verfahren, das von der Sun Oil Co. großtechnisch ausgeführt wird[38]), ist die Hochvakuumdestillation auf Schmieröl mit Quecksilberdampf. Der Quecksilberdampf, dessen Temperaturbereich durch Evakuierung nach unten erweitert wird, wirkt als Heizmedium ähnlich wie Wasserdampf. Der Apparat ist gut verschweißt, so daß der Quecksilberverlust gleich Null sein soll. Das Quecksilber wird in 4″ weiten senkrechten Rohren verdampft und der Dampf bei der genannten Raffinerie unter einem Druck von 3—10 lbs. angewandt. Das entbenzinierte Rohöl wird nach Vorbehandlung mit Alkali unter 6—7 mm absolutem Druck destilliert. Eine geringe Menge übelriechenden Öls wird besonders kondensiert, während das Hauptprodukt Öle von vorzüglicher heller Farbe sind, die keiner weiteren Behandlung mit Säure oder Bleicherde mehr bedürfen. Es liegt hier also ein ganz wesentlicher technischer Fortschritt vor.

Bei der vielseitigen Natur der Erdöle ist die Praxis der Raffinerien eine sehr mannigfaltige. Die Kontaktfiltration mit Bleicherde nach der Säurebehandlung wird viel bearbeitet, scheint nach Lederer[39]) nicht allzu große Fortschritte zu machen, weil bisher kein wirtschaftlich befriedigendes Verfahren zur Wiedergewinnung der Bleicherde existiere. Indessen erreicht man, wie auch Davis[40]) bemerkt, durch die Bleicherdekontaktbehandlung zweierlei: 1. ein besseres Produkt als das bei der Laugenwäsche erzielte, 2. vermindert man die Emulsionen und kürzt die Arbeitszeit sehr erheblich ab.

Eine besondere Methode zur Herstellung hochwertiger Schmieröle hat sich im Voltolverfahren ergeben[41]). Auf Grund von Arbeiten Berthelots und besonders von de Hemptinne über die Wirkung elektrischer Glimmentladungen gelangten Eichwald und Vogel zur Herstellung der Voltolöle, zur Voltolisierung. Nach einer von Nernst aufgestellten Theorie wird die Voltolisierung auf den Stoß von Gasmolekeln zurückgeführt. Dabei wird aus den hochmolekularen Kohlenwasserstoffen der Schmieröle Wasserstoff abgespalten und es werden die ungesättigten Moleküle teils polymerisiert, teils weiter dehydriert, teils auch durch Wasserstoffaufnahme wieder gesättigt. Das Reaktionsgut, das durch eine besonders flache Viscositätstemperaturkurve ausgezeichnet ist, wird in Verbrennungsmaschinen, Dieselmotoren usw. angewendet und eignet sich ferner zur Herstellung der neuerdings für Turbinenschmierung und ähnliche Zwecke angewendeten Schmierölemulsionen.

Eins der schwierigsten und meistbearbeiteten Kapitel ist die Analyse und die Wirksamkeit der Schmieröle. — Immer neue Arten von Viscosimetern erscheinen, immer neue Ölprobiermaschinen und immer neue Arbeiten, die die Zähflüssigkeit des Öles mit der Zähigkeit des Forschers ergründen wollen.

Die Apparatur des Viscosimeters wurde verbessert. Am alten Englerapparat, der immer noch sehr viel zur Viscositätsbestimmung gebraucht wird, sind Verbesserungen in der Heizvorrichtung angebracht worden, Schlüter hat die Bestimmung der Temperatur durch ein Kniethermometer gesichert, Holde hat einen nach dem Englertyp gebauten Apparat konstruiert, der besonders wärmetechnisch gut durchgebildet ist[42]). Er hat das Gebiet durch zahlreiche eigene Arbeiten bereichert und gibt in seinem eben zitierten Buche eine vortreffliche Übersicht über das Problem. Bis zum Jahre 1925 ist die Materie mit guter Literaturübersicht von H. Vogel in Eichwalds Fortschrittsbericht[43]) bearbeitet worden. Über Verbesserungen der physikalischen Mineralölprüfungen berichtet Typke[44]). Über die neueren Arbeiten zum Problem der Schmierung berichtet Jacobsohn[45]).

In diesen Berichten werden die Versuche Wilharms zur Bestimmung des Benetzungsvermögens, der sogenannten „oiliness“, geschildert, in deren Ergebnissen Wilharm eine Bestätigung seiner Auffassung sah, daß der Schmierwert eines Öles von der Viscosität in weiten Grenzen unabhängig ist, und daß fette Öle bei der trockenen Reibung sich günstiger verhalten als Mineralöle. — Auf Grund eines völlig anders gewonnenen Untersuchungsmaterials kamen A. F. und H. Gill zu einer ähnlichen Beurteilung. In Anlehnung an die Arbeiten Perrotts über den Wertvergleich von Rußproben versuchten sie mit Hilfe des Viscosimeters von MacMichael, das zu den Pendelviscosimetern gehört[46]), Vergleichswerte für das Benetzungsvermögen (oiliness) und für die Fettigkeit (greasiness) zu erhalten. In seinem dritten Aufsatz berichtet Jacobsohn über Versuche von Marshall und Barton[47]) mittels der Deeleyschen Ölprüfmaschine, in der sie im wesentlichen zu dem Schluß gelangen, daß das Benetzungsvermögen über den

[35]) B. T. Brooks, Journ. Inst. Petrol. Technol. **1928**, 552. Klemgard, The Refiner **1928**, Februar, S. 57. Steinschneider, Journ. Inst. Petrol. Technol. **1928**, 621.

[36]) Nation. Petrol. News (14) **XII**, 28 [1927].

[37]) Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle **II**, 45 [1929].

[38]) B. T. Brooks, Journ. Inst. Petrol. Technol. **1928**, 552. Klemgard, The Refiner **1928**, Februar, S. 57.

[39]) Oil Gas Journ., 13. Oktober 1927.

[40]) The Refiner, März 1928, S. 90.

[41]) Brückner, Chem.-Ztg. **52**, 637.

[42]) Kohlenwasserstofföle u. Fette, 6. Aufl., S. 30.

[43]) Mineralöle, Theodor Steinkopf, Dresden.

[44]) Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle, **1929**, 33.

[45]) Ebenda Nr. 10, S. 37, v. 26. 12. 1928; Nr. 10, S. 37, v. 6. 3. 1929; Nr. 17 v. 25. 4. 1929.

[46]) Ind. Engin. Chem. **1915**, 961. Der Apparat mißt die Kraft, welche nötig ist, eine zu prüfende Fläche in einer gegebenen Zeit in eine bestimmte kreisende Bewegung zu setzen.

[47]) Petrol Times **VI**, 687, 725 [1927].

Wert eines Schmiermittels im praktischen Betrieb hinsichtlich Reibung und Abnutzung nichts aussagt, und, was immerhin überraschen kann, daß die Compundierung der Mineralöle unter Umständen mehr schadet als nützt, da Zusätze von fettem Öl leicht schädliche Krustenbildung verursachen. — Auf die Arbeiten über die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von C. Walther[48]) und über denselben Gegenstand von G. Bandte[49]) kann hier nur verwiesen werden. — Über Transformatorenöle und ihre Untersuchung muß ebenfalls auf eine zusammenfassende Arbeit von Typke[50]) verwiesen werden.

Benzin-Analyse.

Wa. Ostwald[51]) hat zur Interpretierung der Benzin-Siedekurve die „Kennziffer" vorgeschlagen, zu der man durch rohe Integrierung (addieren der Temperaturen von 5, 15 usw. Vol.-% und Teilung durch 10) gelangt, während E. H. Riesenfeld[52]) dafür die Siedezahl empfiehlt.

Die Dimethylsulfatmethode hat sich zur Untersuchung von Kohlenwasserstoffgemischen und speziell zur Charakterisierung von Benzinen als unbrauchbar erwiesen[53]). An Stelle der Dracorubinprobe zum Nachweis von Benzol im Benzin empfiehlt Kettle die Probe mit Indanthrenblau[54]).

Zur Bestimmung der Zusammensetzung von Benzin nach der Klasse und Menge der verschiedenen Kohlenwasserstoffe dient neben anderen Verfahren der Anilinpunkt, d. h. diejenige Temperatur, bei der sich eine Mischung gleicher Teile (5 ccm) reinen trockenen Anilins mit einem Kohlenwasserstoffgemisch, z. B. Gasolin, unter Mischung mit einem Glasrührer zu trüben beginnt. Dieser Punkt steigt in der Paraffinreihe mit dem Molekulargewicht, ebenso bei den einfacheren Gliedern der Naphthenreihe, liegt aber niedriger als bei den entsprechenden Paraffinen, hält sich für aromatische Kohlenwasserstoffe zwischen —20° und 0° C und für ungesättigte Kohlenwasserstoffe im allgemeinen bei Werten zwischen denen von Aromaten und Naphthenen (Carpenter). Auf die außerordentlich umfassende und instruktive Untersuchung sei besonders verwiesen[55]). Auch zur weiteren Trennung der Paraffine, Naphthene und Aromaten wird die verschiedene Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Anilin bei verschiedenen Temperaturen (+ 10°, 0° und —10° C) mit Erfolg benutzt[56]).

Sehr eingehend ist in der Berichtszeit das **Klopfen der Benzine** bearbeitet worden, jenes unwillkommene Geräusch, das auf Frühzündung im Motor beruht[57]). Das Klopfen tritt bei paraffin-kohlenwasserstoffhaltigem Gasolin ein, während es sich bei olefinhaltigen Kohlenwasserstoffen nur schwach und bei aromatischen, z. B. Benzol oder Toluol, gar nicht zeigt. Hand in Hand mit der Klopffestigkeit geht die Kompression und damit der Wirkungsgrad und Aktionsradius des Kraftstoffs. Nach Butkow[58]) haben neuere Untersuchungen zur Aufklärung der Klopferscheinungen[59]) immerhin gezeigt, daß zwischen dem Auftreten des Klopfphänomens und den sich im Innern des Motors abspielenden Oxydationsvorgängen enge Beziehungen bestehen und die Klopffestigkeit eines Brennstoffs gewissermaßen eine Funktion der Oxydierbarkeit seiner Komponenten darstellt. Hieraus folgt weiter, daß die Wirkung der Antiklopfmittel im wesentlichen auf ihren den Oxydationsprozeß hemmenden Eigenschaften beruhen muß.

Eine vorzügliche kritische Studie über dieses Gebiet hat Wa. Ostwald in seinem Vortrag gegeben: Die Kraftstoffe des Verkehrs, ihre Beschaffung und die wirtschaftliche Bedeutung der Druckerhöhung in der Maschine[60]).

In der Praxis hat man mit Erfolg versucht, die Benzine durch Zusätze klopffester zu machen. Solche Zusätze sind entweder andere Kraftstoffe von hoher Kompressionsfestigkeit, wie Benzol, Spiritus, Crackgasolin (und zwar ist in Dampfphase gecracktes Gasolin wirksamer als in flüssiger Phase gecracktes). So braucht Amerika nach Midgleys Arbeiten Tetraäthylblei, das dem Kraftstoff in kleinen Mengen zugesetzt wird. Die Befürchtung, daß das so hergestellte Produkt („Ethylgasoline") wegen seines Bleigehaltes im Straßenverkehr, in Garagen und Untertunnelungen Gesundheitsschädigungen, wenn nicht schwerere Gefahren bringt, wird nach amerikanischen Untersuchungen bestritten. In Deutschland wird das von der I. G. Farbenindustrie hergestellte Eisencarbonyl [$Fe(CO)_5$] als Antiklopfmittel angewandt. Es ist vollständig ungiftig und kommt unter dem Namen Motyl als konzentrierte Lösung in Benzin, unter dem Namen Motalin als gebrauchsfertiger Kraftstoff in den Verkehr.

Aus der Reihe der Arbeiten zur Klärung der Ursachen des Klopfens oder der Detonation sei die von G. L. Clark[61]) erwähnt, der die ultravioletten Spektra der Detonationsflamme einiger Gasoline des Handels untersucht hat und daraus wertvolle Folgerungen über Verbrennung, Explosion und Detonation zieht. Er stellt eine Liste von zwölf Theorien über die Wirkung von Antiklopfmitteln zusammen und kritisiert sie mit dem Resultat, daß keines zurzeit restlos befriedigt. — Über Motorkonstruktion in ihrer Auswirkung auf Detonationserscheinungen sei auf die Arbeiten H. R. Ricardos[62]) verwiesen. Zur praktischen Ermittlung der Kompressionsfähigkeit eines Kraftstoffes hat sich der Zündwortprüfer von H. Jentzsch[63]) bewährt, ein Apparat, der die Temperatur mißt, bei der Entzündung ohne Annäherung einer Flamme nur durch den Einfluß von Sauerstoff und Wärme erfolgt[64]).

Paraffin.

Auch auf diesem Gebiet liegt eine große Zahl von Arbeiten vor, die sich mit der Analyse, mit der groß- und kleinkristallinischen Natur der Abscheidungen beschäftigen[65]). In technischer Beziehung sei ein Verfahren von Sharples[66]) erwähnt, bei dem das mit Benzin verdünnte, zu entparaffinierende Öl nach Zusatz von Kochsalzlösung unter starker Kühlung zentrifugiert

[48]) Erdöl u. Teer 4, 510, 526.
[49]) Ebenda 543.
[50]) Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle, I, 29, 33 [1928].
[51]) Ztschr. angew. Chem. **39**, 98 [1926].
[52]) Auto-Technik **17**, Nr. 5, 10.
[53]) Weller, ebenda **17**, Nr. 3, S. 7. Heilingötter, Chem.-Ztg. **52**, 437.
[54]) Chem. Ztrbl. **1928**, II, 1735.
[55]) Journ. Inst. Petrol. Technol. 14, 448 [1928]. Derselbe ebenda 12, 518 [1926]. Petroleum **24**, 781.
[56]) Journ. Inst. Petrol. Technol. **12**, 518 [1926]. Ormandy u. Craven, ebenda **10**, 101 [1924]. Brame u. Hunter, ebenda **13**, 794 [1926]. Brame, ebenda **12**, 48 [1926]. — Vgl. auch Chavanne u. Simon, Compt. rend. Acad. Sciences **1919**, 168, 1324. Griffith, Unters. von Gasölen und Teerkohlenwasserstoffölen, Journ. Soc. chem. Ind. **47**, 21 T [1928]. (Vgl. auch Burstyn u. Winkler, Erdöl u. Teer **5**, 26 ff. sowie Riesenfeld u. Bandte, ebenda **3**, 141 und **5**, 64. Zur Analyse von Crackbenzinen. Vgl. ferner Garner, Journ. Inst. Petrol. Technol. **14**, 695.)
[57]) Steinitz, Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle, **1928**, 25.
[58]) Erdöl u. Teer **IV**, 162 [1928].
[59]) Lewis, Journ. chem. Soc. London, Juli 1927. Moureu, Chim. et Ind., Juli 1927.
[60]) Jahrbuch d. Brennkrafttechn. Ges. 1927, Halle 1928, bei Knapp.
[61]) Journ. Soc. Autom. Engin. **23**, 167 [1928]. Chem. Ztrbl. **1928**, II, 1640. Ferner Ind. Engin. Chem., Mai 1926, S. 528.
[62]) Journ. Inst. Petrol. Technol. **14**, 2 [1928]. Chem. Ztrbl. **1928**, I, 2222.
[63]) Chem. Fabrik **1928**, 189.
[64]) Vgl. hierzu Wa. Ostwald, Ztschr. angew. Chem. **35**, 279 [1922]; Tausz u. Schulte, Ztschr. V. D. I. **48**, 574 [1924], u. Eichwald, Mineralöle S. 131.
[65]) Z. B. Y. Tanaka u. Mitarbeiter, Journ. Fac. Engin., Tokyo Imp. Univ. **17**, Nr. 15, S. 275.
[66]) Engl. Pat. 166 031. Chem.-Ztg. **1924**, 261.

wird. — Theoretisch interessant ist eine Arbeit von Horbst in Jena[67]), dem es gelungen ist, Paraffin mit Hilfe von aktiver Kohle ohne Druck weitgehend in leichte Kohlenwasserstoffe umzuwandeln.

Asphalt.

Der Asphalt hat mit den Fortschritten, die der durch Automobilisierung der Stadt- und Landstraßen zu frischem Leben erwachte Straßenbau gemacht hat, in letzter Zeit große Bedeutung erlangt. Der Bedarf wird durch die Naturasphalte und die diesen in der Zusammensetzung und den Eigenschaften sehr nahekommenden Erdölasphalte gedeckt. Hinsichtlich der Verwendung ist eine neue Industrie entstanden, die sich der Herstellung von Kaltasphalt-Emulsionen widmet.

Diese Emulsionen, deren Vorläufer ein Teerprodukt, das von Raschig erfundene Kiton, ist, erleichtern die Herstellung der Straßen sehr wesentlich, da die umständliche Erhitzung des Asphalts an der Baustelle fortfällt und die Verlegung bzw. Vergießung bedeutend vereinfacht wird. Hier ist mit oder ohne Einfluß der Kolloidchemie eine große Anzahl von Erfindungen zustande gekommen, und die Reihe der technisch hergestellten Emulsionen und der zur Herstellung erforderlichen Mühlen und Mischer ist in verhältnismäßig kurzer Zeit bereits derartig angewachsen, daß sie einen wesentlichen Teil einer vor kurzem erschienenen Monographie von Aladin[68]) ausfüllt, auf die verwiesen sei. Übrigens kommt der Asphalt beim Straßenbau vielfach als Zusatz zum Teer zur Verwendung, doch ist die Zusatzmenge nach Mallison[69]) auf etwa 10 bis 15% begrenzt.

Der Untersuchung des Asphalts wird demnach ebenfalls erhebliche Aufmerksamkeit gezollt. So wurde zur Bestimmung des Erweichungspunktes vielfach die amerikanische Ring-Ball-Methode[70]) empfohlen, während sich neuerdings Spilker in dieser Zeitschrift für eine verbesserte Krämer-Sarnow-Methode, die Methode Krämer-Spilker, die an Stelle des Quecksilbers ein Stäbchen aus Letternmetall von 8,0 g Gewicht verwendet, eingesetzt hat.

Die chemische Natur des Asphalts ist großenteils durch die gründlichen Arbeiten Marcussons[71]) aufgeklärt worden. Mit der kolloidchemischen Natur der Asphalte befassen sich die Arbeiten Nellensteyns[72]). Eine Übersicht über die technischen Fortschritte bietet das Buch von E. J. Fischer: Die natürlichen und künstlichen Asphalte und Peche, Leipzig 1928.

Abfallprodukte.

Über die Abfallsäuren von der Schwefelsäureraffination liegen Patente in großer Zahl vor, die in den einzelnen Fällen unter den jeweils vorliegenden Umständen sich wohl bewährt haben mögen. Verdünnung, Druck, Erwärmung spielen dabei die Hauptrolle. Endgültig ist das Problem noch nicht gelöst. Erwähnt sei die Herstellung von Kunstasphalten aus Säureharzen nach dem D. R. P. 336 603 und die Herstellung von Naphthensulfosäuren nach den Patenten der Firma Sudfeldt & Co., bzw. von Grigori Petroff[73]), die zur Herstellung von technisch wertvollen Fettspaltern führte.

[67]) Ztschr. angew. Chem. **39**, 194 [1926].

[68]) Technisch verwendbare Emulsionen, Berlin 1929, Allg. Industrie-Verlag.

[69]) Petroleum **25**, 403.

[70]) Mallison, Asphalt u. Teer **28**, 1129 [1928].

[71]) Ztschr. angew. Chem. **27**, 2, 582; **29**, 1, 23, 346, und das Buch: Marcusson, Die natürlichen und künstlichen Asphalte. Leipzig 1921.

[72]) Chem. Ztrbl. **1928**, I, 2221, 2475; **1929**, I, 1771.

[73]) Vgl. Naphtali, Naphthensäuren, S. 135 ff., Stuttgart 1927. Wissenschaftliche Verlagsges.

Wie diese Produkte aus den Abfallsäuren, so sind die **Naphthensäuren** aus den Abfallaugen hervorgegangen bzw. auch dem Rohöl durch Laugenbehandlung entzogen worden. Diese chemisch und technisch sehr interessanten Stoffe sind in dem genannten Buche[73]) ausführlich behandelt worden. Auf die Entschleierung ihrer chemischen Konstitution wird an anderer Stelle eingegangen. Praktisch mag die Tatsache von Interesse sein, daß diese Produkte derart begehrt sind, daß es kürzlich dem Referenten nicht möglich war, größere Mengen davon in Deutschland zu erhalten. Als Emulsionszerstörer bei der Erdölverarbeitung, als Emulgatoren z. B. bei der Herstellung von Kaltasphalten zur Herstellung gewisser Farblacke und auch als Schädlingsbekämpfungsmittel scheinen sich die Naphthensäuren und ihre Derivate großer Beliebtheit zu erfreuen.

Forschung.

Die Forschung auf dem Erdölgebiete ist zwar im vorstehenden vielfach berücksichtigt worden, doch geht eine ausführliche Berichterstattung weit über den verfügbaren Raum hinaus. Als treffliche Zusammenfassung dieser Materie bis zum Jahre 1924 sei das Buch des früh verstorbenen Gurwitsch: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Erdölverarbeitung, Berlin 1924, genannt. — Als Ziele, die erstrebt werden und zum Teil schon erreicht sind, nenne ich die folgenden: Die Aufklärung der Verbrennungsvorgänge im Motor, die Aufklärung des Spaltungsprozesses, das Problem der Schmierung, die Zusammensetzung der höhermolekularen Bestandteile des Petroleums, also der Schmierölfraktionen, und die Zusammensetzung der Schwefelverbindungen. — Die genauere chemische Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile des Petroleums harrt noch der Aufklärung. Zwar sind aus den niederen Fraktionen bereits eine große Anzahl von Kohlenwasserstoffen, normalen und Isoparaffinen und Olefinen, auch Naphthene und Aromaten isoliert worden. Ob aber die zum Teil recht komplizierten Körper in der Form im Rohöl vorliegen, in der sie zur Analyse gelangten, kann nicht überall mit Sicherheit entschieden werden. Ist doch schon bei 200° eine Änderung der Zusammensetzung ins Bereich des Möglichen gerückt. — Einen gewissen Einblick in die Spaltungsvorgänge, die sich bei der Destillation bereits ohne Druck und bei relativ niedrigen Temperaturen vollziehen, gestatten die bedeutsamen Untersuchungen J. von Brauns[74]). Bei der Erforschung der Konstitution der Naphthensäuren machte von Braun die Beobachtung, daß sich aus Erdölen, die der Wärmebehandlung, Destillation, unterworfen waren, Naphthensäuren von der Zusammensetzung $C_7H_{12}O_2$ abscheiden ließen, während dieselben Rohöle ohne Wärmebehandlung Naphthensäuren von der Formel $C_{12}H_{22}O_2$ und höhere Homologe ergaben. Diese Tatsache ist wohl nur durch eine Zersetzung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ohne Druck erklärbar. — Die Konstitution der Naphthensäuren, die immerhin gewisse Rückschlüsse auf die Konstitution der Kohlenwasserstoffe des Erdöls gestattet, ist in den letzten Jahren durch die Arbeiten Zelinskys zum Teil aufgeklärt worden. Zelinsky, der sich dabei der dehydrierenden Katalyse mittels Platin- oder Palladiumschwarz bediente[75]), kommt zu dem Schlusse, daß die Naphthensäuren in der Hauptmasse keine Derivate der hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe sein können. Der Kern der Naphthensäure ist ohne Zweifel cyclischer Natur, vermutlich unter Prävalenz der Pentamethylenform[76]). Von

[74]) Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle I, 1928, 13.

[75]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3121; **45**, 3678; **56**, 1716; **57**, 42, 1932.

[76]) Naphtali, loc. cit., S. 91.

Braun hat unsere Kenntnisse dadurch bereichert, daß es ihm gelang, die Konstitution der Seitenketten als aliphatische Carbonsäuren verschiedener Länge weitgehend sicherzustellen[77]).

Die weitere Entwicklung der Mineralölindustrie

ist zur Zeit vor allem bedingt durch den Verbrauch an Motortreibstoffen. Solange flüssige Kraftstoffe als Treibmittel Verwendung finden, ist demnach eine wesentliche Änderung in den Verarbeitungsverfahren nicht vorauszusehen. Immerhin beginnen sich aber bereits Bestrebungen geltend zu machen, Motoren für gasförmige Kraftstoffe zu betreiben, und in Frankreich hat man nach dieser Richtung mit Kraftgasen verschiedener Art beachtenswerte Versuche angestellt, insbesondere unter Benutzung von drahtarmierten Stahlblechzylindern von hohem Druckwiderstand und verhältnismäßig geringem Gewicht. In Deutschland ist I. Bronn, Charlottenburg, betrebt, Methan als Treibstoff für schwere Automobilwagen einzuführen[78]). — Von den Möglichkeiten, solche Gase aus Kohle zu gewinnen, bzw. Abgase von Kokereien, Hochöfen usw. für solche Zwecke zu verwenden, kann im Rahmen dieses Berichts nicht gesprochen werden. — Bei der Anpassungsfähigkeit, zu welcher der Crackprozeß heute entwickelt ist, würde eine Umstellung von der Erzeugung flüssiger auf gasförmige Treibstoffe durchaus im Rahmen des technisch Erreichbaren liegen. Überhaupt scheint dieser Prozeß zur Durchführung der weiteren Entwicklung der Mineralölindustrie nach der Seite der „angewandten Chemie" berufen zu sein. In welchem Umfange diese Entwicklung bereits eingesetzt hat und für eine nahe Zukunft zu erwarten ist, hat Egloff[79]) kürzlich ausgeführt. In großtechnischem Umfang wird bereits aus dem Äthylen der Crackgase Glykol hergestellt. Durch Regulierung der Verfahren können auch Propylene, Butylene usw. erhalten und z. B. durch Chlorierung in wertvolle Lösungsmittel oder in Alkohole umgewandelt werden, was in großtechnischem Umfange bereits bei Äthyl- und Isopropylalkohol der Fall ist. Aus der Reihe der Diolefine ist das Butadien (das zum Kautschuk führt) isoliert worden. Diolefine sind ferner zu Harzen für Isolierzwecke usw. polymerisierbar. Aromatische Kohlenwasserstoffe wurden bereits im Kriege durch Cracken in großem Umfang dargestellt und können natürlich auch zu friedlichen Zwecken mannigfaltigste Verwendung finden. Auch aus den Pentanen des Erdgases werden bereits großtechnisch in einer Anlage in der Nähe von Charleston durch Chlorierung Amylchloride und aus diesen Amylalkohol und andere Lösungsmittel hergestellt. Durch Oxydation der Petroleum-Kohlenwasserstoffe gelangt man zu höheren Fettsäuren; es bestehen vorläufig noch wirtschaftliche Bedenken, ob z. B. die Seifenindustrie ihre Rohprodukte aus dieser Quelle decken soll. Als Rohmaterialien zur Herstellung von Estern, Benetzungsmitteln u. dgl. würden die Oxydationsprodukte immerhin in Betracht kommen.

So sieht man, daß die Erdölindustrie bestrebt ist, die kostbaren, der Erde entströmenden Güter nicht nur in mehr oder weniger verschwenderischer Weise als Kraftstoffe zu verbrennen, sondern auch erfolgreich bemüht ist, sie in hochwertigere Werkstoffe überzuführen. Und man darf dieses Streben als wirtschaftlich richtig bezeichnen. Die in absehbarer Zeit ins Ungeheuerliche gesteigerte Verwendung von Kraftstoffen muß früher oder später zur Erschöpfung der Erdöllager führen. Deshalb ist Ersatz der Kraftstoffe, sei es durch Gas, sei es durch den aus der Elektrolyse des Wassers unter Druck gewonnenen Wasserstoff oder andere Mittel zu erstreben, damit die Technik nicht genötigt wird, das unwiederbringliche Kapital der Erdschätze, wie Sombart die Mineralien bezeichnet, vorzeitig zu vergeuden. [A. 71.]

77) Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle, 1928, 13.

78) Ebenda 25, 654 [1928].

79) Oil Gas Journ. v. 18. 10. 1928, S. 285; Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle, 1929, S. 26.

Elektrolytische Metallgewinnung.

Allgemeine Grundlagen und Gesichtspunkte für die praktische Durchführung der Verfahren[1]).

Von Dr.-Ing. GEORG EGER, Berlin-Charlottenburg.

(Eingeg. 6. Mai 1929.)

Das Ziel aller Verfahren der elektrolytischen Metallgewinnung ist, von einigen Ausnahmen abgesehen, ein möglichst hochwertiges, d. h. reines Metall unter Verwendung elektrischer Energie in wirtschaftlichster Weise zu gewinnen. Hierbei werden die Gesamtkosten der einschlägigen Verfahren nicht nur von den Kosten der verbrauchten elektrischen Energie allein, sondern auch von einer Reihe anderer Faktoren abhängen. Dies sind beispielsweise die Anlagekosten und die sich daraus ergebenden Beträge für Amortisation und Verzinsung, die aufzuwendenden Löhne und Gehälter, der Verbrauch an Betriebsmaterialien, die Verkaufskosten des raffinierten Metalles, dessen Bewertung im Rohstoff, die Kosten der Aufarbeitung oder die Bewertung gewisser Neben- und Zwischenerzeugnisse, die Beträge für Versicherungen, Steuern usw.

Dies bedingt, daß bei den verschiedenen Betriebsmöglichkeiten eines Verfahrens die Mindestenergiekosten nicht immer gleichbedeutend mit einem Höchstmaß von Wirtschaftlichkeit sein müssen. Um hierfür die günstigsten Gesamtbedingungen festzulegen, sind deshalb Prüfungen der verschiedensten Art erforderlich, die nicht nur von dem Verfahren als solchem abhängen.

So ist z. B. manchmal das eigentliche Verfahren mit mehr oder weniger umfangreichen Nebenbetrieben zwangläufig verbunden, z. B. mit der Gewinnung von Laugen für den eigentlichen Zweck der Elektrolyse und dergleichen.

Sind alle sonstigen Bedingungen geklärt, so muß man in dem dadurch gegebenen Rahmen auf einen Mindestenergieverbrauch, gerechnet auf die Gewichtseinheit des fertigen Metalles, hinstreben.

Das Mindestpotential, das man z. B. zur Abscheidung des Kupfers braucht, ist gleich dem Potential, das dieses Metall beim Eintauchen in die gleiche Lösung annimmt. Hierfür gilt die bekannte Nernstsche Formel:

$$\varepsilon = \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{P}{p}$$

1) Teilauszug aus einem Vortrag des Verfassers über: *„Elektrolytische Metallgewinnung"* am 21. 2. 1929 im Bezirksverein Rheinland-Westfalen des Vereins deutscher Chemiker in Duisburg. Ein weiterer Auszug dieses Vortrages, soweit er die Verfahren selbst behandelt, erscheint demnächst in der „Chemischen Fabrik".

oder einfacher

$$\varepsilon = \frac{0{,}0002 \cdot T}{n} \cdot \log \frac{P}{p} \text{ Volt,}$$

wobei R die sogenannte Gaskonstante, T die absolute Temperatur, n die Wertigkeit der Ionen des abgeschiedenen Metalles und F das elektrochemische Äquivalent, 96 500 Coulomb, sind.

Diese Potentiale werden gemessen, indem man aus der in die Lösung tauchenden Metallelektrode und einer sogenannten Normalelektrode ein galvanisches Element bildet und die Potentialunterschiede zwischen den beiden Elektroden mißt, wobei man diese Unterschiede auf die jeweils verwendeten Vergleichsunterschiede bezieht, deren Potential als Nullpunkt dient. Wählt man hierfür die sogenannte Wasserstoffelektrode, ferner die Vorzeichen der Potentiale nach dem Ladungssinn der in die Lösung tauchenden Elektrode selbst, so ordnen sich für eine Lösung der Ionenkonzentration 1 die wichtigeren Metalle zahlenmäßig zu der bekannten Spannungsreihe (Abb 1). Sie zeigt, vom Potential der

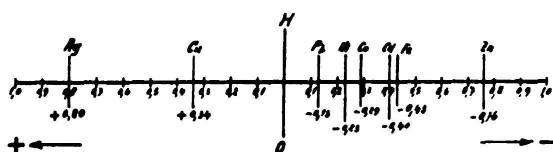


Abb. 1. Stromdichte-Potentialkurven der wichtigeren Metalle.

Wasserstoffelektrode ausgehend, nach beiden Seiten die Potentialunterschiede für einige der wichtigeren Metalle. Nun scheidet aus der Lösung der Strom bei steigender Spannung zunächst das edlere Metall aus. So wird er beispielsweise aus einer Kupfersulfatlösung die Kupferionen eher entladen als die Wasserstoffionen, da es ja sonst an der Kathode in praxi stets nur zu einer Wasserstoffentwicklung, doch nie zu einer Kupferabscheidung käme.

Wir sehen ferner, daß beispielsweise in dem Elektrolyten des bekannten Kupferraffinationsverfahrens sich die Ionen der unedleren Metalle, wie Eisen, Nickel, Kobalt und Zink, anreichern können und daß Ähnliches auch für das Kupfer im salpetersauren Elektrolyten der Silberscheidung gilt, zumal im letzteren Falle die Potentiale $Ag/1n\text{-}AgNO_3 = +0{,}771$ V und $Cu/1n\text{-}Cu(NO_3)_2 = +0{,}308$ V verhältnismäßig weit voneinander entfernt liegen.

Die Spannungsreihe zeigt ferner, daß das Zink an sich ein unedleres Potential gegenüber dem Wasserstoff hat, so daß sich hiernach aus einer sauren Zinksulfatlösung scheinbar nur Wasserstoff abscheiden sollte, wodurch die heute in großem Maßstabe ausgeübte elektrolytische Zinkgewinnung mit Hilfe unlöslicher Anoden unmöglich wäre, wenn nicht der Wasserstoff einer Reihe von Metallen, darunter am Zink, einer erheblichen sogenannten Überspannung zu seiner Abscheidung benötigte.

Der Wert des Potentials verschiebt sich mit der Abnahme der Ionenkonzentration der Lösung nach der unedleren Seite zu. Dies tritt z. B. ein, sobald durch mangelhaften Umlauf oder mangelhafte Rührung in den Bädern die Umgebung der Kathode an Metallionen verarmt, oder wenn, wie in komplexen Salzlösungen, das abzuscheidende Metall nur zu einem kleinen Teil in Form freier Ionen anwesend ist.

Um also in den elektrolytischen Bädern der Technik mit Hilfe unangreifbarer Elektroden ein Verfahren durchzuführen, muß man sowohl Kathode wie Anode zum mindesten auf das Potential bringen, das die daran abgeschiedenen Ionen gegenüber der Lösung besitzen. Wir müssen also an die Klemmen des Bades eine entsprechend hohe Spannung legen. Dies gilt, wie gesagt, für die Arbeiten mit Hilfe unlöslicher Anoden, d. h. für alle diejenigen Verfahren, bei welchen Lösungen, die beispielsweise vom Laugen von Erzen stammen, von ihren Metallen zu befreien sind. Das Anion, z. B. SO_4, wandert dabei in einer dem kathodisch abgeschiedenen Metall chemisch äquivalenten Menge zur Anode und wird hier entladen. Es bildet sich freie Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoff an der Anode, so daß sich dadurch die vom Metall befreite und an freier Säure wieder angereicherte Lösung erneut zum Laugen neuen Rohstoffes verwenden läßt.

Arbeiten wir, wie bei den sogenannten Raffinationsverfahren, mit Hilfe löslicher Anoden, so wird an diesen die an den Kathoden zu leistende Arbeit wieder gewonnen. Es fällt also dem elektrischen Strome nur die Bewegung der Metallionen zur Kathode bzw. zur Anode, d. h. die Überwindung des Ohm schen Widerstandes zu, und als Polarisation tritt höchstens eine Konzentrationspolarisation auf, d. h. ein meist nur geringes Potential, das sich im Elektrolyten an den mehr oder weniger scharf ausgebildeten Grenzflächen von Elektrolytteilen verschiedener Konzentration ausbildet.

Für die Zwecke der Technik ist weiterhin der Verlauf der Potentiale bei veränderlicher Stromdichte, d. h. bei einem veränderlichen Verhältnis zwischen Amperezahl je Elektrode und wirksamer Elektrodenoberfläche, von besonderer Wichtigkeit. Ferner sprechen die Konzentrationen des Elektrolyten an freien Ionen, die Rührgeschwindigkeit bzw. Umlaufgeschwindigkeit im Bade sowie die Temperatur der Lösung mit. Von den Stromdichte-Potential-Kurven, die sich sowohl für die Anode als auch für die Kathode aufnehmen lassen, zeigt Abb. 2 ein Beispiel. Man sieht am Nullpunkt

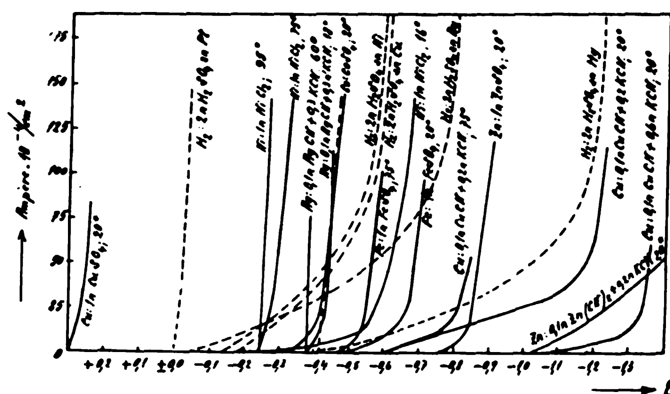


Abb. 2.

wiederum die Wasserstoffkurve, dann links die Kurve des Kupfers und rechts vom Nullpunkt diejenige der unedleren Metalle. Man sieht ferner, daß in Komplexsalzlösungen das Potential des Silbers, das in Abb. 1 noch links vom Kupfer lag, nach rechts bis über das Potential das Wasserstoffs hinausgerückt ist, und daß der Wasserstoff an verschiedenen Metallelektroden die schon für den Sonderfall des Zinks erwähnte Überspannung zeigt[1a]).

Was das letztere Metall anbelangt, so war schon vor etwa zwei Jahrzehnten, z. B. bei den umfangreichen Ent-

[1a]) Weitere Kurven geben die bekannten Lehr- und Handbücher, z. B.: Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, Kremann, Elektrochemische Metallkunde (Teilband des Handbuches der Metallographie, herausgegeben von W. Guertler), usw.

wicklungsarbeiten, die die Siemens & Halske A.-G. durchführte, bekannt, daß die Abscheidung mit Hilfe unlöslicher Anoden eine für alle anderen Verfahren der Metallgewinnung unbekannte Reinheit des Elektrolyten zur Vorbedingung hat, sofern sich nicht in Verbindung mit einer mehr oder weniger beträchtlichen Wasserstoffentwicklung an der Kathode ein sogenannter Zinkschwamm bilden soll, der einen ordnungsmäßigen Betrieb unmöglich macht. Man hat nicht mit Unrecht behauptet, daß insbesondere die Zinkzelle gegenüber den Verunreinigungen des Elektrolyten empfindlicher sei als diesen gegenüber die analytischen Bestimmungsmethoden. Als zulässige Verunreinigungen des heute allgemein verwendeten schwefelsauren Zinkelektrolyten kann man in Milligramm je Liter etwa rechnen: Kupfer

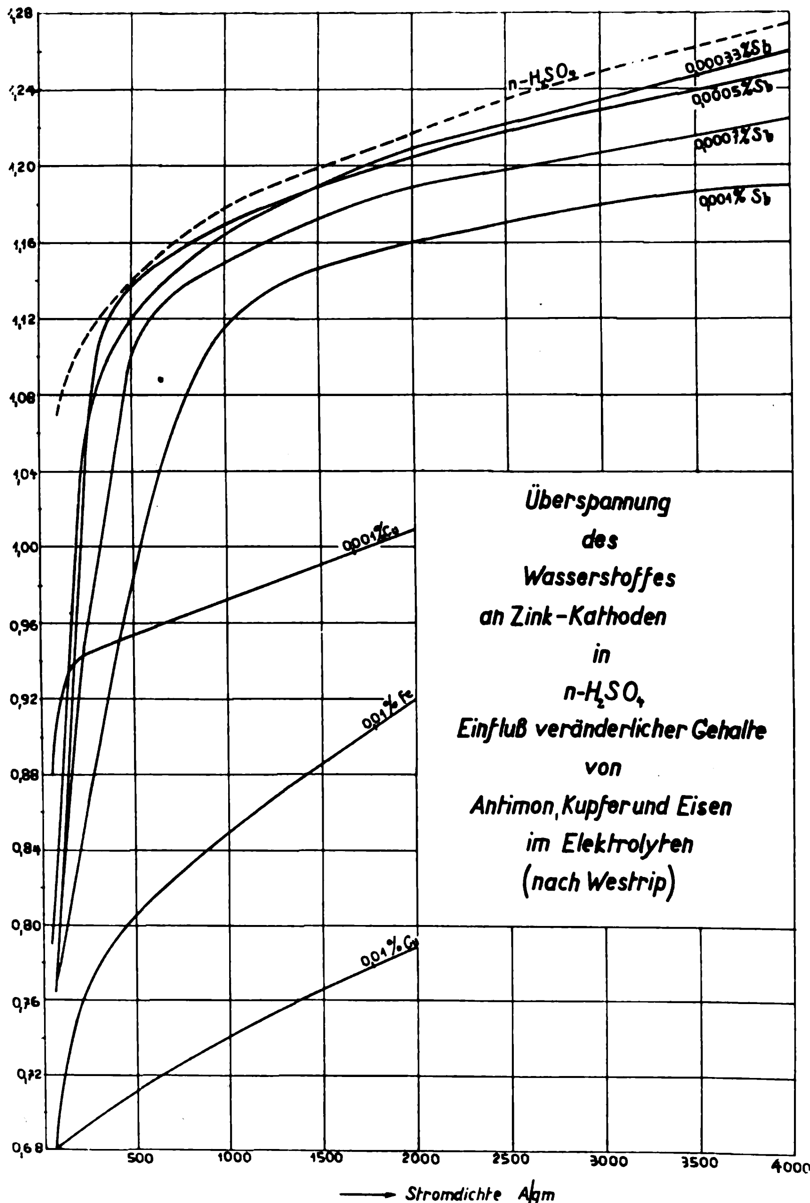


Abb. 3.

10, Arsen 1, Antimon 1, Eisen 30, Kadmium 12, Kobalt 1. Diese Werte liegen nicht genau fest, sondern werden von der Gesamtmenge der jeweils vorhandenen Verunreinigungen beeinflußt. Was insbesondere die schädlichen Elemente Arsen, Antimon und Kobalt anbelangt, so bedeutet der Gehalt von je 1 mg im Liter, das spezifische Gewicht der Lösung der Einfachheit halber zu 1 gerechnet, einen Gewichtsteil dieser Elemente auf eine Million Gewichtsteile Elektrolyt.

Die theoretische Zersetzungsspannung einer 1 n-Zinksulfatlösung berechnet sich zu 2,35 Volt. Wie bereits erwähnt, müßte sich auf Grund der Spannungsreihe, also bei der Elektrolyse einer sauren Zinksulfatlösung nur Wasserstoff entwickeln und kein Zink niederschlagen, wenn nicht die Überspannung des Wasserstoffs an Zinkkathoden so hoch wäre, daß sich bei der Elektrolyse solcher Lösungen praktisch nur Zink niederschlägt.

Vom Standpunkte der Überspannung aus wird der im Laufe der Entwicklungsarbeiten der Zinkelektrolyse rein empirisch festgestellte Einfluß der Verunreinigungen der Lösung besonders durch Untersuchungen verständlich gemacht, die in neuester Zeit der englische Forscher Westrip[2]) ausführte. Er untersuchte die Überspannungswerte des Wasserstoffs an Zinkkathoden nicht nur bei den in der Technik üblichen Stromdichten, die etwa bis zu 1100 A./qm betragen, sondern auch noch weiter hinaus bis zu Werten von 4000 A./qm und ging insbesondere dem Einflusse wechselnder Temperaturen des Elektrolyten, dem Einfluß von Verunreinigungen des Elektrolyten durch Antimon, Eisen und Kupfer, dem Einfluß wechselnder Zinkgehalte und dem Einfluß wechselnder Gehalte an Kolloiden, und zwar Gelatine, nach, d. h. dem Einflusse eines Zusatzes, der in verschiedenen Fällen den Zinksulfatlösungen der Praxis zugegeben wird.

Die Untersuchungen legen deutlich die Verminderung des Überspannungswertes, besonders bei niederen Stromdichten bis zu etwa 500 A./qm dar und ferner eine Erhöhung der Überspannungswerte durch den Kolloidzusatz (siehe hierzu Abb. 3).

An den Kurven (Abb. 2) läßt sich bei einem gegebenen Verfahren das Verhalten der einzelnen Metalle in vielen Fällen veranschaulichen. Insbesondere werden solche Kurven bei der Ausarbeitung neuer Verfahren wichtige, wenn auch nicht allein maßgebende Fingerzeige bilden.

Der andere Faktor der elektrischen Arbeit, die Stromstärke, ergibt sich aus den bekannten Faradayschen Äquivalentgesetzen.

Wir sehen zum Beispiel, daß bei der Abscheidung des Kupfers aus einer Lösung, die das Kupfer als zweiwertiges Ion enthält, auf eine Amperestunde 1,186 g dieses Metalles entfallen, während bei der Entladung von einwertigen Kupferionen auf eine Amperestunde 2,372 g Kupfer kommen. Wenn also nicht gewisse technische Umstände für die Verwendung der in den heutigen Kupferraffinationsanlagen üblichen Kupfersulfatlösung sprächen, würde das Arbeiten mit einer das Kupfer als einwertiges Ion enthaltenden Lösung vom Standpunkte des Energieverbrauches einen nicht zu unterschätzenden Vorteil bieten. Daß jedoch auch das letztere Verfahren in Sonderfällen seine Berechtigung hat, z. B. bei der Scheidung kupferhaltiger Legierungen, besonders solcher mit größeren Gehalten an Zinn und Nickel, unter Verwendung eines kupferchlorürhaltigen Elektrolyten, sei hier nur nebenbei erwähnt.

Gilt es, eine Anlage für die Zwecke der elektrolytischen Metallgewinnung zu bauen, so berechnet man an Hand der gewünschten Erzeugungsmenge sowie mit Hilfe der bereits erwähnten Äquivalentzahlen die erforderlichen Gesamtampere, die man im Verhältnis der sogenannten Stromausbeute erhöht, die entweder für das Verfahren an sich bekannt oder bei neuen Prozessen durch Vorversuche möglichst genau zu ermitteln ist. Man wählt dann eine durch Stromdichte und Handlichkeit bedingte, jedoch zur Verringerung der Anlagekosten mög-

[2]) G. M. Westrip, The Hydrogen Overvoltage of Zinc. Journ. chem. Soc. London **125**, Teil I, 1112—1121 [1924].

lichst große Badeinheit. Dann dividiert man mit deren Amperezahl, die bei technischen Bädern bis zu 8—12 000 A. beträgt, in die Anzahl der oben berechneten Gesamtampere und erhält dadurch die Anzahl aufzustellender Bäder, die man durch eine Anzahl Reservebäder, die sich aus dem Betriebe selbst ergibt, ergänzt. Multipliziert man dann diese Zahl mit der an sich oder durch Vorversuche bekannten Badspannung, so erhält man die Höchstspannung, die man wiederum auf eine vom elektrotechnischen Standpunkt aus zweckmäßige Zahl von Maschinen aufteilt. Man erhält so die Anzahl Stromkreise der hintereinandergeschalteten Bäder. Da in den meisten Fällen Drehstrom vorhanden ist, ist dieser auf Gleichstrom umzuformen, was in den meisten Fällen durch Motorgeneratoren oder Einankerumformer geschieht.

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, muß der Elektrolyt einen gewissen Mindestgehalt an dem zu raffinierenden Metall enthalten, d. h. aus einem wasserlöslichen Salz des letzteren bestehen. Hierfür kommen für die meisten Metalle entweder die Sulfat- oder die Chloridlösungen in Frage. Die ersteren haben den Vorteil, daß man die Bäder beim Arbeiten mit unlöslichen



Abb. 4. Kupferkathode mit gewalztem Mutterblech. Schnitt senkrecht z. Kathode. Geätzt m. ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd. Vergrößerung 40-fach.



Abb. 5. Kupferkathode mit elektrolytisch dargestelltem Mutterblech. Schnitt und Ätzung wie Abb. 4. Vergrößerung 65-fach.

Anoden offen ausführen kann, da ja die an den letzteren regenerierte Schwefelsäure als solche im Elektrolyten verbleibt, während chloridhaltige Elektrolyte eine Trennung vom Anodenraum und Kathodenraum durch Diaphragmen erfordern, wobei aus dem Anodenraum das Chlor abzuziehen ist. Dies ist an sich ein Nachteil, ganz abgesehen von der Notwendigkeit, einen metallurgischen Betrieb mit der Verarbeitung eines Nebenerzeugnisses wie Chlor zwangsläufig zu verbinden. Daneben sind für eine Reihe anderer Metalle noch andere Elektrolyte im Gebrauch, z. B. der salpetersaure Elektrolyt bei der Raffination des Rohsilbers, der kieselfluorwasserstoffsaure Elektrolyt bei der Raffination des Bleies usw.

Das Ziel der Verfahren der elektrolytischen Metallgewinnung ist, sofern dies nicht die Verwendung besonderer Elektrolyte, z. B. bei der Silberscheidung die salpetersaure Lösung, ausschließt, nicht allein die Abscheidung eines Metalles in reinster, sondern auch in zusammenhängender und zwar möglichst plattenartiger Form. Diese letztere Form ist an sich nicht unabhängig von dem angewandten Elektrolyten und läßt sich weiterhin durch Zusätze zum letzteren, wie Kolloide, weitgehend ändern.

Als Beispiel hierfür sei das Kupfer angeführt. Die Abb. 4 und 5 zeigen zunächst die Schliffbilder zweier senkrecht zur Anodenfläche geschnittener Kupferkathoden in etwa 40- und 65facher Vergrößerung. Man sieht zunächst das sogenannte Mutterblech und ferner, auf diesem aus schwefelsaurer Lösung abgeschieden, die senkrecht zu seiner Oberfläche gerichteten langgestreckten Kupferkristalle. Ein solches Kupfer läßt sich, wie die beiden

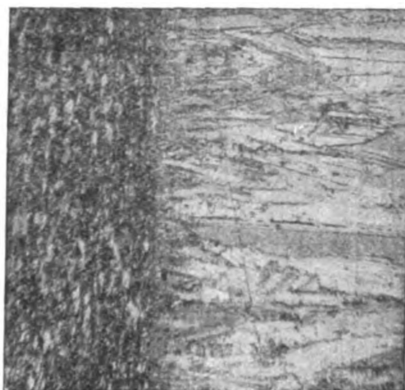


Abb. 6. Kupferkathode mit gewalztem Mutterblech, hergestellt durch das Ablaugenentkupferungsverfahren der Siemens & Halske A.-G. für salpetersaure Ablaugen des Silberscheideverfahrens. Schnitt senkrecht zur Kathode. Geätzt mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd. Vergrößerung 56-fach.

Abb. 4 und 5 zeigen, sowohl aus Sulfatlösungen als auch, wie Abb. 6 darlegt, aus einem salpetersauren Elektrolyten gewinnen. Abb. 7 zeigt eine Anzahl in Natur etwa 2 cm langer Kupferknospen, die besonders bei ihrem weiteren Wachstum auf die doppelte bis dreifache Länge in größeren Mengen, infolge Kurzschlußbildungen zwischen den Elektroden, der Schrecken der Betriebsleiter werden können, sich aber durch entsprechende kleine Zusätze von Chlorionen und Kolloiden, z. B. Leim, zum Elektrolyten auf ein den Betrieb nicht mehr beeinträchtigendes Ausmaß beschränken lassen. Durch Steigerung von Stromdichte und Kolloidzusätzen gelangt man, z. B. auch beim Kupfer, allmählich zu immer spröderen Niederschlägen und schließlich sogar zu Kupferpulver. So läßt sich unschwer aus Kupferabfalllaugen, die z. B. bei der Kunstseidegewinnung nach dem Kupferoxydammoniakverfahren erhalten werden, infolge



Abb. 7.

eines an sich schon vorhandenen Kolloidgehaltes bei Steigerung der Stromdichte im Dauerbetrieb ein Kupferpulver gleichmäßiger Beschaffenheit an Stelle der sonst üblichen massiven plattenförmigen Kathoden erzielen.

Diese Erscheinung ist leicht verständlich. Auch die elektrolytische Abscheidung von Metallen kann als Kristallisationsvorgang aufgefaßt werden, für dessen

Verlauf das Verhältnis von Kernbildungsgeschwindigkeit und Kristallisationsgeschwindigkeit maßgebend ist. Werden die eben gebildeten Kristallkerne, wenn wir uns die Auffassung von Grube[3]) über die Wirkung der Kolloide an den Kathoden elektrolytischer Bäder zu eigen machen, durch dünne Häutchen des zur Kathode wandernden Kolloides kurz nach ihrer Abscheidung wieder umkleidet, so ist das Wachstum gehemmt und zahlreiche neue Kerne müssen sich bilden. Daß für diesen Zweck nur der Zusatz von Kolloiden, die zur Kathode wandern, Zweck hat, braucht wohl nicht besonders dargelegt zu werden.

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, lassen sich die technischen Verfahren ganz allgemein in zwei wichtige Gruppen gliedern, d. h. einerseits in die Gewinnung der Metalle mit Hilfe löslicher Anoden, die sogenannten Raffinationsprozesse, und andererseits in die Verfahren mit Hilfe unlöslicher Anoden.

Bei dem ersteren Verfahren handelt es sich darum, ein Metall, welches durch Vorbehandlung, zum Beispiel thermischer Art, in seinem Metallgehalt weitgehend angereichert wurde, in Form löslicher Anoden so zu raffinieren, daß sich das Hauptmetall in reiner Form abscheidet, während die Verunreinigungen je nach ihrem elektrochemischen Verhalten teils im Elektrolyten gelöst bleiben und sich darin anreichern, teils sich am Boden der Bäder in Form sogenannter Anodenschlämme ansammeln.

Was diese Verfahren anbelangt, so ist die elektrolytische Gewinnung des Kupfers durch Raffination schon kurz nach Erfindung der Dynamomaschine das Hauptverfahren der elektrochemischen Metallgewinnung geworden und bis auf den heutigen Tag geblieben.

Was die Verfahren mit Hilfe unlöslicher Anoden anbelangt, so ist hierbei die Frage eines wirklich unangreifbaren, d. h. im angewandten Elektrolyten nichtlöslichen und unter den vorhandenen Arbeitsbedingungen nicht oder nur in einem die Wirtschaftlichkeit nicht beeinträchtigendem Maße verschleißenden Anodenmaterials von besonderer Wichtigkeit.

Das für Analysenzwecke verwendete Platin scheidet für die Zwecke der Metallgewinnung infolge seines hohen Preises aus, zumal ja auch schon ältere Versuche über die Zinkgewinnung aus schwefelsauren Lösungen, die gewisse organische Säuren enthielten, zeigen, daß dieses Metall durchaus nicht immer als anodisch unangreifbar gelten kann. Die Kohle ist wohl beständig gegenüber Chlorionen, wird aber als Anode in Sulfatlösungen sehr bald zerstört. Das für diese Lösung naheliegende Material ist das Blei, das ja auch in Form von reinem Blei oder Bleilegierungen, vornehmlich Hartblei, weitgehende Verwendung findet. Dabei sind für Sonderzwecke noch mannigfache Arten von Anoden (z. B. aus Magnetit, aus siliciumhaltigem Eisen, aus Kupfersiliciumlegierungen usw.) in Gebrauch.

Das wichtigste Verfahren, das mit Hilfe unlöslicher Anoden arbeitet, ist wohl derzeit die elektrolytische Gewinnung des Zinkes aus Sulfatlösungen, die man durch das Laugen oxydischer, zinkhaltiger Ausgangsstoffe erhält, sei es, daß es sich hierbei um geröstete Erze oder um Oxyde gewisser hüttenmännischer Verfahren, z. B. sog. Wälzoxyde, handelt. Die bereits erwähnte Notwendigkeit, bei dem Verfahren mit einer von fremden Schwermetallen weitgehend befreiten Lösung zu arbeiten, ergab im Laufe der geschichtlichen Entwicklungsarbeiten Vorschläge für die Verwendung der verschiedensten Anodenmaterialien, z. B. aus Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd, bis man erkannte, daß neben der Reinheit der Laugen an fremden Schwermetallen auch eine weitgehende Verringerung des Gehaltes an Chlorionen der Lauge die Vorbedingung für die Verwendbarkeit von Bleianoden bei diesem Verfahren ist. Insbesondere bilden die zahlreichen Patente, die nach dieser Richtung genommen wurden, einen nicht uninteressanten Beitrag zur fortschreitenden Erkenntnis der Grundbedingungen dieses Verfahrens, nach dem heute, beiläufig bemerkt, mehr als 20% des gesamten auf der Welt gewonnenen Zinkes hergestellt werden[4]).

Neben den wässerigen Lösungen sind für die Zwecke der Metallgewinnung noch die geschmolzenen Elektrolyte im Gebrauch. Es sei in dieser Hinsicht besonders auf die Gewinnung des Aluminiums, des Magnesiums sowie der Leichtmetalle verwiesen, von denen besonders das Beryllium an der Schwelle einer verheißungsvollen Entwicklung steht. [A. 76.]

[3]) Grube u. Reuß, Die metallographische Untersuchung des elektrolytisch abgeschiedenen Glanzkupfers, Ztschr. Elektrochem. 27, 45—54 [1926].

[4]) Bezüglich weiterer Einzelheiten dieser Fragen siehe: Ralston-Eger, „Zinkelektrolyse und naßmetallurgische Zinkverfahren", Verlag Wilhelm Knapp, Halle 1928.

Die Zahl der Chemiestudenten.

Von Prof. Dr. F. QUINCKE, Hannover.

(Eingeg. 3. Mai 1929.)

Die Differenzen in den Zahlenangaben der staatlichen Statistik, der Aufstellungen des Vereins deutscher Chemiker und der Nachweise des Verbandes der Laboratorien[1]) zeigen wohl, wie schwer es ist, gleichmäßige Grundlagen zu erhalten, und wie unsicher die Schlüsse vorläufig sein müssen.

Das authentischste Material sollten die Hochschulverwaltungen geben; aber ihre Statistiken sind bisher weder detailliert und vollständig genug gewesen, noch durch vergleichende Bearbeitung kontrolliert worden. Nimmt man jedoch die für den Sommer 1928 zum ersten Male genauer aufgestellte „Deutsche Hochschulstatistik der Hochschulverwaltungen[2])" als Grundlage und nach dieser 1911 als Vergleichsjahr, so ergeben sich folgende Studentenzahlen:

	S.-S. 1911	S.-S. 1925	S.-S. 1928
Chemie an Univers.	1524 = 100%	3693 = 242%	2679 = 176%
Chemie u. Hüttenkunde an Techn. Hochschulen . .	1671 = 100%	3759 = 225%	2497 = 149%
Summe:	3195 = 100%	7452 = 233%	5176 = 162%
Pharmazie Univers.	954 = 100%	1505 = 158%	742 = 78%
„ Techn. Hochschulen . .	84 = 100%	200 = 231%	122 = 145%
Summe:	1038 = 100%	1705 = 164%	864 = 83%
Zusammen:	4233 = 100%	9157 = 216%	6040 = 143%

Die Summenzahl liefert zunächst das genaueste Material, indem sie die unsicheren Übergänge und Einreihungen an den einzelnen Hochschulen von Pharmazeuten und Hüttenmännern ausschaltet und ein Jahr, für welches Studium und Abgangsverhältnisse vor dem

[1]) F. Scharf, Ztschr. angew. Chem. 42, 127, 408, 409 [1929]. H. Biltz, ebenda 42, 407, 409.

[2]) Deutsche Hochschulstatistik. Herausgegeben von den Hochschulverwaltungen. Sommerhalbjahr 1928. Struppe & Winkler, Berlin.

Kriege noch normal waren, als Vergleich setzt. Sie hat aber außer dem allgemeinen Fehler, daß die Bezeichnung des Studienfaches nicht überall gleichmäßig gehandhabt sein dürfte, den Nachteil, daß ein Jahr mit normalem vorhergehendem und folgendem Zu- und Abgang (1911) mit einem Jahre sinkenden Zugangs und noch erhöhten Abgangs (1928) verglichen wird; die Zahl von **143%** oder eine Zunahme der gesamten Chemiefächer von **43%** wird also für einen vollgültigen Vergleich zu hoch sein, aber immerhin einigermaßen zutreffen.

Andererseits läßt die obige Zusammenstellung den relativ hohen Einfluß der Sonderzählung der Pharmazeuten erkennen, ohne welche eine praktisch wohl weniger zutreffende Erhöhung auf **162%** herauskommt; und weiter ist es besonders bedauerlich, daß die Zahl der reinen Chemiker durch die früher fehlende Abgrenzung der verschiedenen Hüttenfächer nicht vergleichbar ist.

Nimmt man für S.-S. 1928 dagegen die jetzt vorliegende spezifizierte Statistik, so ergeben sich

Chemiker	4280
Hüttenmänner	670
Papier-, Textil-Chemiker	84
Ein Drittel der allgem. Naturwiss.	143
	5177

Studierende (statt oben 5176), und es würden, wenn man für Hüttenfach usw. (da Hüttenkunde damals höher, die anderen Fächer wohl niedriger waren) schätzungsweise für 1911 die gleiche Zahl 900 Studierender von den obigen 3195 abzieht, an reinen Chemikern 2300 den jetzigen 4280 gegenüberstehen, d. h. eine heutige Studentenzahl von **186%** für Chemie herauskommen, was sicher ein falsches, wesentlich zu hohes Bild gibt.

Wertvoller und genauer ist die Einsicht in den studentischen Ersatz, wenn man von den 371 weiblichen Studierenden zunächst absieht und die Zahlen des Semesteralters für S.-S. 1928 vergleicht; es ergeben sich an Chemiestudenten

	überhaupt	1. u. 2. Sem.	über 11 Sem.
Univers.	2385	406	383
Techn. Hochsch.	1524	227	255
	3909	633	638

Hierbei fällt zunächst die hohe Zahl der über 11 Semester Studierenden, also überalterten Studenten auf, die, aus der Zeit des starken Zuströmens stammend, zu langsam studierten und einem vollen heutigen Jahrgang entsprechen.

Weiter zeigt sich aber, daß, während früher bei vierjährigem Normalstudium der Jahrgang 5—600 Studenten umfaßte, er heute nur scheinbar für fünfjähriges Studium, wenn man die Zahl von 3909 durch 5 teilt, an 800 noch heranreicht, tatsächlich aber mit einem Jahreszugang von 633 wenig, aber immerhin noch höher, als in der Vorkriegszeit liegt, d. h. dem Bedarf vielleicht entsprechen dürfte. Ungünstig wird dagegen die Entwicklung durch die Studentinnen sein können, die sich augenblicklich auf 371 mit vollen 109 (!) im ersten Jahre Studierenden und 27 Überalterten belaufen und eben, auch wenn ein größerer Anteil das Studium nicht durchhält, einen Überschuß bedeuten.

Fraglich bleibt jedoch ohne eingehendere Kontrolle der offiziellen Statistik, ob der Zugang von (633 + 109) = 742 Chemie-Immatrikulationen wirklich nur Chemiker zählt; denn die Zahl der chemischen Praktikanten im ersten Studienjahre, welche der Verband der Laboratoriumsvorstände aufstellte, beläuft sich auf nur 548, so daß rund 200 „Füchse" noch kein Laboratorium besuchen müßten. Das laufende Studium aber läßt sich durch die Verbandszeugnisse noch weniger kontrollieren, weil sie weder die Mehrzahl der Diplomprüfungen noch sämtliche Laboratorien erfassen.

Aus den Unstimmigkeiten der Zahlen, die man aus der Statistik der Hochschulverwaltungen ableiten muß, erhellt, daß wir verläßliche Vergleiche erst besitzen werden, wenn man von anderer Stelle aus entsprechende Zahlen aufstellt und beide dann durch gegenseitige Klärung auf genaue Angaben korrigiert. Diese Gegenstatistik würde am besten durch den Verband der Laboratoriumsvorstände erfolgen, der seine bisherige Prüfungsstatistik vervollständigen und durch Zahlen über den Laboratoriumsbesuch der verschiedenen Semester ergänzen könnte. Damit würden durch die Zahlen der Laboratoriumsbesucher die Zahlen der Chemiestudenten, welche die Hochschulverwaltung nach der Immatrikulation gibt, maßgeblich abzuwägen sein, während die Aufstellung des Vereins deutscher Chemiker durch unvermeidliche unvollständige Angaben immer etwas getrübt wird, wenn sie auch dem Allgemeinbild entsprechen dürfte. [A. 75.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Beitrag zur Kenntnis der Ausgußmassen von Transformatoren.

Von Dr. W. Hammerschmidt, Berlin-Treptow.

(Eingeg. 6. April 1929.)

Zur Beurteilung der Ausgußmassen von Transformatoren werden häufig die in den „Vorschriften für die Bewertung und Prüfung von Ausgußmassen für Kabelzubehörteile"[1]) und in dem Entwurfe zu den „Leitsätzen für die Prüfung von Vergußmassen für Geräte unter 1000 Volt Nennspannung"[1a]) festgelegten physikalischen und chemischen Prüfverfahren herangezogen. Es ist aber für diesen Verwendungszweck außerdem noch die Kenntnis des elektrischen Verhaltens derartiger Massen vielfach erforderlich, besonders wenn es sich darum handelt, ein Urteil über die elektrische Sicherheit eines Fabrikates abzugeben. Auf diese Tatsache ist es auch zurückzuführen, daß eine Anzahl Veröffentlichungen[2])

[1]) Vgl. Vorschriftenbuch des Verbandes Deutscher Elektrotechniker, 15. Auflage.

[1a]) Elektrotechn. Ztschr. **1929**, 369.

[2]) H. Brückmann, Compounde als Ausgußmassen, Rev. Gén. de l'Electr. **14**, 534 [1923]. H. W. Birnbaum, Dielektrische Verluste an Kabeltränkmassen, Elektrotechn. Ztschr. **1924**, 229. R. Dieterle, Methoden und Apparate zur Ermittlung der Durchschlagspannung von flüssigen und vergießbaren elektrischen Isolierstoffen, ebenda **1924**, 513. H. Brückmann, Prüfung von Isoliermassen (Compounden), ebenda **1925**, 23. P. Wiegand, Beitrag zur Messung des dielektrischen Verlustwinkels von Kabelisolierölen, Harzen, Vaselinen, Petrolaten und der aus ihnen zusammengesetzten Massen, ebenda **1928**, 570. J. Lagerqvist u. H. Spanne, Über die Anwendbarkeit verschiedener Asphaltarten als vergießbare elektrische Isoliermasse, ebenda **1928**, 1395.

hauptsächlich in neuerer Zeit erschienen sind, die Versuche zur Beurteilung der elektrischen Eigenschaften von Ausgußmassen darstellen und vorläufig noch recht verschiedene Gesichtspunkte für die Erreichung des gesteckten Zieles verfolgen.

Einem ähnlichen Zweck dienen auch die nachfolgenden Ausführungen, die ein Bild geben sollen von dem Zusammenhange der Durchschlagspannung, des Tropfpunktes und der Säurezahl mit der Zusammensetzung solcher Massen, die in den vorliegenden Versuchen aus Kolophonium, Harzöl und amerikanischem Asphalt bestehen. Es hat sich bei diesen Versuchen übrigens gezeigt, daß bei derartigen Ausgußmassen der Verwendung von Harzöl, das in der Elektrotechnik seit längerer Zeit wegen seiner Neigung zum Verharzen nicht mehr zur Füllung von Ölwandlern verwendet wird, keinerlei Bedenken entgegenstehen, zumal solche Mischungen mit Harzöl weniger zum Entmischen neigen als bei Verwendung von Mineralöl.

Zu den vorliegenden Versuchen wurden Stoffe einheitlicher Lieferung verwendet, deren Durchschnittsproben etwa folgende Kennzahlen zeigten:

Tabelle 1.

	Kolophonium	Harzöl	amerik. Asphalt
Dichte $d_{20°}$	1,065	0,923	1,058
Tropfpunkt	83—83,5°	—	75°
Säurezahl	160—167	31,5—32,5	0,1—0,2
Verseifungszahl	187—195	37,8—38,4	—
Durchschlagspannung in kV eff. bei 0,5 mm Elektrodenabstand	> 50	7	40

Soweit die Werte der Durchschlagspannung bzw. Durchschlagfestigkeit[3]) ein entscheidendes Merkmal für die elektrische Sicherheit abgeben können, lassen sich die erforderlichen Unterlagen durch das nachstehend beschriebene Verfahren verhältnismäßig leicht ermitteln.

Bei den Versuchen wurde die Durchschlagspannung zwischen halbkugelförmig abgedrehten Messingelektroden von 5 mm Durchmesser bestimmt in einem Gefäße, dessen Seiten- und Stirnwandungen aus Hartpapier von 6 mm Stärke hergestellt sind und daher eine größere Festigkeit in sich aufweisen als die seinerzeit von A. Kastalsky[4]) beschriebene Versuchsanordnung. Derartige Durchschlaggefäße nach Abb. 1, wie sie auch von R. Shadbourn[5]) in ähnlicher Ausführung beschrieben wurden, haben sich seit etwa sechs Jahren mit gutem Erfolg bei der elektrischen Prüfung von Ausgußmassen bewährt. Sie haben den Vorteil, daß sie einfach auseinanderzunehmen sind und sich leicht reinigen lassen[6]). Die Form und die Abmessungen der Elektroden wurden, wie angegeben, gewählt, um den im praktischen Betrieb an Vergußmassen gestellten Anforderungen möglichst nahezukommen. Zu den Versuchen waren die Elektroden auf 0,5 mm Entfernung mittels eines Endmaßes eingestellt. Das Einfüllen der Masse

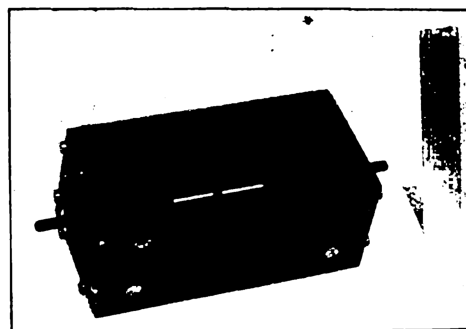


Abb. 1.

geschah in der Weise, daß die zu untersuchende Probe geschmolzen und unter ständigem Umrühren eine Viertelstunde lang auf einer Temperatur von 135° gehalten wurde, bei der sie bereits dünnflüssig ist. Die Masse wurde dann in das mit Papier ausgelegte Durchschlaggefäß eingegossen, in dem sie über Nacht abkühlte. Entmischungserscheinungen beim Erkalten wurden bei Massen bis herunter zu einem Tropfpunkt von 35° nicht beobachtet.

Die zum Durchschlagen der erstarrten Masse benötigte Spannung lieferte ein Spannungswandler, dessen Hochspannungsklemmen mit den Elektroden des isoliert aufgestellten Durchschlagsgefäßes verbunden waren. Die Regulierung der Hochspannung erfolgte durch Veränderung eines Widerstandes auf der Niederspannungsseite in der Weise, daß die Spannung auf der Hochspannungsseite bis 20 kV um ungefähr 1 kV in einer Sekunde, bei darüber liegenden Spannungen aber um 0,5 kV in der Sekunde bis zum Durchschlag gesteigert wurde. Als Meßinstrument für die Spannung diente bei den vorliegenden Messungen ein statisches Voltmeter auf der Hochspannungsseite. Die Versuchsanordnung wird durch das beigegebene schematische Schaltungsbild in Abb. 2 verdeutlicht.

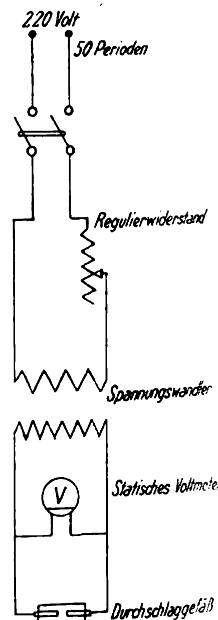


Abb. 2.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abb. 3 in der für Dreistoffsysteme üblichen Darstellungsweise wiedergegeben; die eingezeichneten Kurven gleicher Wertigkeit zeigen, die Mischungen mit derselben Durch-

[3]) U. Retzow, Durchschlagspannung und Durchschlagfestigkeit, Arch. Elektrotechn. 20, 270 [1928].

[4]) A. Kastalsky, Über Kabelmuffenausgußmassen, Mitt. d. Ver. Elektr. Werke 1922, S. 190.

[5]) R. Chadbourn, Insulating compound tester, Electrical World 88, 1275 [1926].

[6]) Siehe nebenstehende Spalte.

[6]) Einige Verbesserungsvorschläge, die von bekannter Seite nach Ausführung der Versuche gemacht worden sind, werden Gelegenheit geben, in einer besonderen Mitteilung hierauf zurückzukommen. Für die vorliegende Abhandlung spielt jedoch die Ausführung des Prüfgefäßes insofern keine ausschlaggebende Rolle, als die Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse nur relative Werte umfaßt.

schlagspannung in kV eff. an. Die zu den Kurven benutzten Werte selbst sind Mittelwerte aus je drei Einzelmessungen mit derselben Mischung. Die Streuung der einzelnen Werte voneinander betrug etwa ± 5%. Aus dem Verlauf der Kurven ist u. a. ersichtlich, daß schon durch einen geringen Harzölzusatz die Durchschlag-

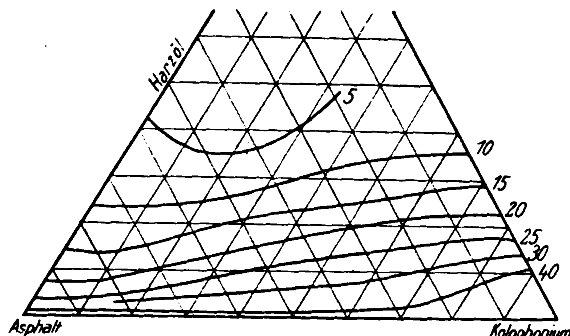


Abb. 3.

werte des amerikanischen Asphalts und des Kolophoniums bedeutend herabgesetzt werden. Die Isolierfähigkeit beider Massen und ihrer Mischungen wird also durch Ölzusatz, der die Masse zwar geschmeidiger macht, d. h. die Haftfähigkeit und die Plastizität der Massen bei niederer Temperatur erhöht, stark beeinträchtigt. Bei Mischungen von mehr als 40% Harzöl wurde beobachtet, daß diese Massen eine geringere Durchschlagsspannung haben als jeder einzelne Bestandteil.

In Abb. 4 sind für die untersuchten Mischungen die Kurven gleicher Tropfpunkte zwischen 30° und 80° eingetragen. Die Tropfpunkte wurden in einem Thermometer nach Ubbelohde bestimmt bei einer Temperaturerhöhung von 1° in 45″. Durch einen Vergleich der

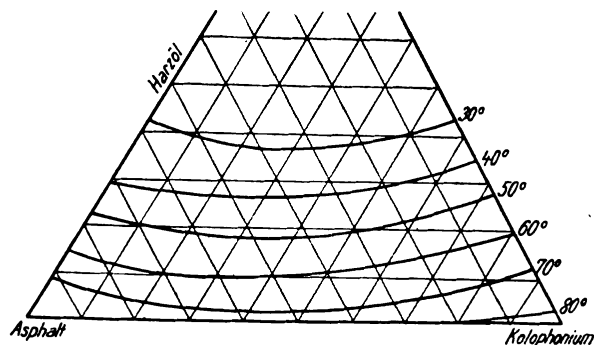


Abb. 4.

Kurven auf Abb. 3 und 4 ist leicht zu erkennen, daß es jeweils mehrere Mischungen der drei Bestandteile gibt mit gleichem Tropfpunkt, dabei jedoch mit stark wechselnder Durchschlagspannung. So umfaßt z. B. die Kurve der Massen mit dem Tropfpunkt 70° Mischungen, die eine Durchschlagspannung zwischen 19 und 38 kV eff. bei 0,5 mm Elektrodenabstand aufweisen. Andererseits lassen sich Mischungen aus den hier benutzten Bestandteilen herstellen mit einer Durchschlagspannung von 20 kV bei dem gewählten Elektrodenabstand und mit Tropfpunkten zwischen 50° und 71°.

Es liegt nun nahe, auch die Säurezahl dieser Mischungen, die aus Materialien mit so verschiedener Säurezahl zusammengesetzt sind, etwas näher zu betrachten. Ein Bild der beiden hier untersuchten Mischungen gibt Abb. 5, die die Kurve gleicher Säurezahl dieser Massen zeigt. Die Werte, die den Kurven zugrunde liegen, sind zunächst berechnet und für einen großen Teil der Mischungen auch durch direkte Bestimmung nach der bekannten Methode bestätigt worden. Eine Änderung der Säurezahl durch Temperatur-

Abb. 5.

erhöhungen oder durch Einwirkung von Metallen kommt bei der kurzen Versuchsdauer nicht in Frage[7]). Ein Vergleich mit den Kurven der Abb. 3 zeigt, daß die Säurezahl der Massen bei den vorliegenden Untersuchungen mit ihrer Durchschlagspannung nicht in Einklang zu bringen ist. Als Beispiel sei erwähnt, daß Massen mit einem Wert von 40 kV eff. für die Durchschlagspannung je nach ihrer Zusammensetzung eine Säurezahl zwischen etwa 1 und 150 haben, oder andererseits auch Massen mit einer Säurezahl von 100 eine Durchschlagspannung von etwa 7 bis 42 kV eff. bei dem gewählten Elektrodenabstand zeigen können.

Abschließend seien noch das spezifische Gewicht und der kubische Ausdehnungskoeffizient der einzelnen Bestandteile angegeben. Das spezifische Gewicht wurde mittels Pyknometer festgestellt und unter Anwendung der Korrektionen nach F. Kohlrausch[8]) berechnet (s. Tabelle 1). Der kubische Ausdehnungskoeffizient α zwischen 135° und 20° ist nach der von H. Mallison[9]) und seinen Mitarbeitern vorgeschlagenen Weise bestimmt worden und ergab für amerikanischen Asphalt 0,000565 und für Harzöl 0,000521. Aus den α-Werten ergibt sich durch einfache Umrechnung gleichzeitig die Volumenverminderung, die Kontraktion oder der Schwund beim Abkühlen von Massen mit keinem deutlich gekennzeichneten Erstarrungspunkt, wofür U. Retzow[10]) eine verhältnismäßig leicht technisch durchführbare Bestimmungsmethode angegeben hat. Die Kontraktion zwischen 135° und 20° beträgt für das benutzte Harzöl 6,0% und für den amerikanischen Asphalt 6,5%. Zur technischen Verwendung hat natürlich die Kenntnis der Volumenverminderung während des Abkühlens schon mit Rücksicht auf die möglicherweise eintretende Blasen- und Hohlraumbindung recht erhebliche Bedeutung. [A. 66.]

[7]) St. Reiner, Über die Angreifbarkeit von Metallen durch Isolieröl-Harzmasse, Ztschr. angew. Chem. **1926**, 588.

[8]) F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 14. Auflage.

[9]) H. Mallison, F. Jacobsohn und K. Sarre, Die Bestimmung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Pechen und Asphalten, Ztschr. angew. Chem. **1926**, 154.

[10]) U. Retzow, Der Schwund der Ausgußmassen, Elektrotechn. u. Masch.-Bau 1923, Heft 7.

hauptsächlich in neuerer Zeit erschienen sind, die Versuche zur Beurteilung der elektrischen Eigenschaften von Ausgußmassen darstellen und vorläufig noch recht verschiedene Gesichtspunkte für die Erreichung des gesteckten Zieles verfolgen.

Einem ähnlichen Zweck dienen auch die nachfolgenden Ausführungen, die ein Bild geben sollen von dem Zusammenhange der Durchschlagspannung, des Tropfpunktes und der Säurezahl mit der Zusammensetzung solcher Massen, die in den vorliegenden Versuchen aus Kolophonium, Harzöl und amerikanischem Asphalt bestehen. Es hat sich bei diesen Versuchen übrigens gezeigt, daß bei derartigen Ausgußmassen der Verwendung von Harzöl, das in der Elektrotechnik seit längerer Zeit wegen seiner Neigung zum Verharzen nicht mehr zur Füllung von Ölwandlern verwendet wird, keinerlei Bedenken entgegenstehen, zumal solche Mischungen mit Harzöl weniger zum Entmischen neigen als bei Verwendung von Mineralöl.

Zu den vorliegenden Versuchen wurden Stoffe einheitlicher Lieferung verwendet, deren Durchschnittsproben etwa folgende Kennzahlen zeigten:

Tabelle 1.

	Kolophonium	Harzöl	amerik. Asphalt
Dichte d_{20^0}	1,065	0,923	1,058
Tropfpunkt	83—83,5°	—	75°
Säurezahl	160—167	31,5—32,5	0,1—0,2
Verseifungszahl	187—195	37,8—38,4	—
Durchschlagspannung in kV eff. bei 0,5 mm Elektrodenabstand	> 50	7	40

Soweit die Werte der Durchschlagspannung bzw. Durchschlagfestigkeit[3]) ein entscheidendes Merkmal für die elektrische Sicherheit abgeben können, lassen sich die erforderlichen Unterlagen durch das nachstehend beschriebene Verfahren verhältnismäßig leicht ermitteln.

Bei den Versuchen wurde die Durchschlagspannung zwischen halbkugelförmig abgedrehten Messingelektroden von 5 mm Durchmesser bestimmt in einem Gefäße, dessen Seiten- und Stirnwandungen aus Hartpapier von 6 mm Stärke hergestellt sind und daher eine größere Festigkeit in sich aufweisen als die seinerzeit von A. Kastalsky[4]) beschriebene Versuchsanordnung. Derartige Durchschlaggefäße nach Abb. 1, wie sie auch von R. Shadbourn[5]) in ähnlicher Ausführung beschrieben wurden, haben sich seit etwa sechs Jahren mit gutem Erfolg bei der elektrischen Prüfung von Ausgußmassen bewährt. Sie haben den Vorteil, daß sie einfach auseinanderzunehmen sind und sich leicht reinigen lassen[6]). Die Form und die Abmessungen der Elektroden wurden, wie angegeben, gewählt, um den im praktischen Betrieb an Vergußmassen gestellten Anforderungen möglichst nahezukommen. Zu den Versuchen waren die Elektroden auf 0,5 mm Entfernung mittels eines Endmaßes eingestellt. Das Einfüllen der Masse

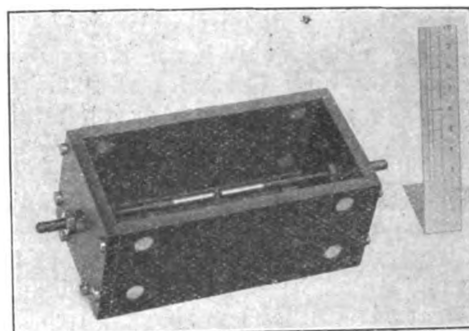


Abb. 1.

geschah in der Weise, daß die zu untersuchende Probe geschmolzen und unter ständigem Umrühren eine Viertelstunde lang auf einer Temperatur von 135° gehalten wurde, bei der sie bereits dünnflüssig ist. Die Masse wurde dann in das mit Papier ausgelegte Durchschlaggefäß eingegossen, in dem sie über Nacht abkühlte. Entmischungserscheinungen beim Erkalten wurden bei Massen bis herunter zu einem Tropfpunkt von 35° nicht beobachtet.

Die zum Durchschlagen der erstarrten Masse benötigte Spannung lieferte ein Spannungswandler, dessen Hochspannungsklemmen mit den Elektroden des isoliert aufgestellten Durchschlagsgefäßes verbunden waren. Die Regulierung der Hochspannung erfolgte durch Veränderung eines Widerstandes auf der Niederspannungsseite in der Weise, daß die Spannung auf der Hochspannungsseite bis 20 kV um ungefähr 1 kV in einer Sekunde, bei darüber liegenden Spannungen aber um 0,5 kV in der Sekunde bis zum Durchschlag gesteigert wurde. Als Meßinstrument für die Spannung diente bei den vorliegenden Messungen ein statisches Voltmeter auf der Hochspannungsseite. Die Versuchsanordnung wird durch das beigegebene schematische Schaltungsbild in Abb. 2 verdeutlicht.

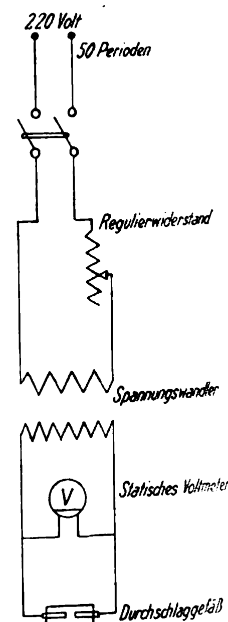


Abb. 2.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abb. 3 in der für Dreistoffsysteme üblichen Darstellungsweise wiedergegeben; die eingezeichneten Kurven gleicher Wertigkeit zeigen, die Mischungen mit derselben Durch-

[3]) U. Retzow, Durchschlagspannung und Durchschlagfestigkeit, Arch. Elektrotechn. 20, 270 [1928].

[4]) A. Kastalsky, Über Kabelmuffenausgußmassen, Mitt. d. Ver. Elektr. Werke 1922, S. 190.

[5]) R. Chadbourn, Insulating compound tester, Electrical World 88, 1275 [1926].

[6]) Siehe nebenstehende Spalte.

[6]) Einige Verbesserungsvorschläge, die von bekannter Seite nach Ausführung der Versuche gemacht worden sind, werden Gelegenheit geben, in einer besonderen Mitteilung hierauf zurückzukommen. Für die vorliegende Abhandlung spielt jedoch die Ausführung des Prüfgefäßes insofern keine ausschlaggebende Rolle, als die Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse nur relative Werte umfaßt.

schlagspannung in kV eff. an. Die zu den Kurven benutzten Werte selbst sind Mittelwerte aus je drei Einzelmessungen mit derselben Mischung. Die Streuung der einzelnen Werte voneinander betrug etwa ± 5%. Aus dem Verlauf der Kurven ist u. a. ersichtlich, daß schon durch einen geringen Harzölzusatz die Durchschlag-

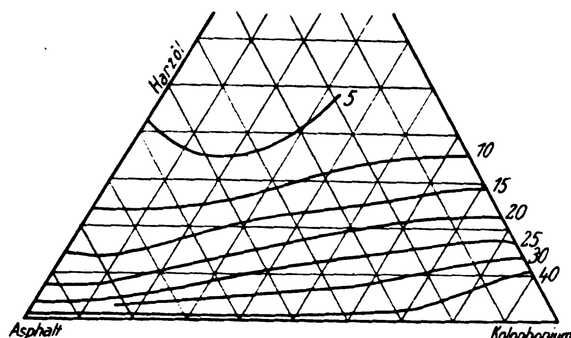


Abb. 3.

werte des amerikanischen Asphalts und des Kolophoniums bedeutend herabgesetzt werden. Die Isolierfähigkeit beider Massen und ihrer Mischungen wird also durch Ölzusatz, der die Masse zwar geschmeidiger macht, d. h. die Haftfähigkeit und die Plastizität der Massen bei niederer Temperatur erhöht, stark beeinträchtigt. Bei Mischungen von mehr als 40% Harzöl wurde beobachtet, daß diese Massen eine geringere Durchschlagsspannung haben als jeder einzelne Bestandteil.

In Abb. 4 sind für die untersuchten Mischungen die Kurven gleicher Tropfpunkte zwischen 30° und 80° eingetragen. Die Tropfpunkte wurden in einem Thermometer nach Ubbelohde bestimmt bei einer Temperaturerhöhung von 1° in 45″. Durch einen Vergleich der

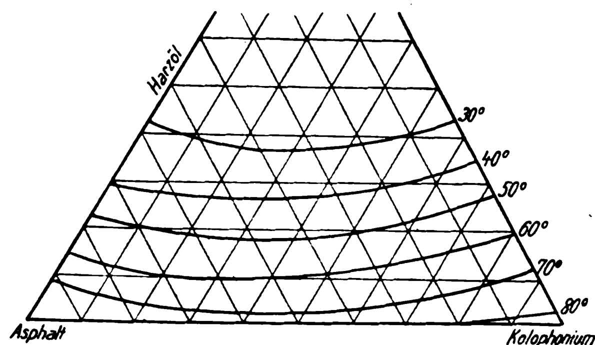


Abb. 4.

Kurven auf Abb. 3 und 4 ist leicht zu erkennen, daß es jeweils mehrere Mischungen der drei Bestandteile gibt mit gleichem Tropfpunkt, dabei jedoch mit stark wechselnder Durchschlagspannung. So umfaßt z. B. die Kurve der Massen mit dem Tropfpunkt 70° Mischungen, die eine Durchschlagspannung zwischen 19 und 38 kV eff. bei 0,5 mm Elektrodenabstand aufweisen. Andererseits lassen sich Mischungen aus den hier benutzten Bestandteilen herstellen mit einer Durchschlagspannung von 20 kV bei dem gewählten Elektrodenabstand und mit Tropfpunkten zwischen 50° und 71°.

Es liegt nun nahe, auch die Säurezahl dieser Mischungen, die aus Materialien mit so verschiedener Säurezahl zusammengesetzt sind, etwas näher zu betrachten. Ein Bild der beiden hier untersuchten Mischungen gibt Abb. 5, die die Kurve gleicher Säurezahl dieser Massen zeigt. Die Werte, die den Kurven zugrunde liegen, sind zunächst berechnet und für einen großen Teil der Mischungen auch durch direkte Bestimmung nach der bekannten Methode bestätigt worden. Eine Änderung der Säurezahl durch Temperatur-

Abb. 5.

erhöhungen oder durch Einwirkung von Metallen kommt bei der kurzen Versuchsdauer nicht in Frage[7]). Ein Vergleich mit den Kurven der Abb. 3 zeigt, daß die Säurezahl der Massen bei den vorliegenden Untersuchungen mit ihrer Durchschlagspannung nicht in Einklang zu bringen ist. Als Beispiel sei erwähnt, daß Massen mit einem Wert von 40 kV eff. für die Durchschlagspannung je nach ihrer Zusammensetzung eine Säurezahl zwischen etwa 1 und 150 haben, oder andererseits auch Massen mit einer Säurezahl von 100 eine Durchschlagspannung von etwa 7 bis 42 kV eff. bei dem gewählten Elektrodenabstand zeigen können.

Abschließend seien noch das spezifische Gewicht und der kubische Ausdehnungskoeffizient der einzelnen Bestandteile angegeben. Das spezifische Gewicht wurde mittels Pyknometer festgestellt und unter Anwendung der Korrektionen nach F. Kohlrausch[8]) berechnet (s. Tabelle 1). Der kubische Ausdehnungskoeffizient α zwischen 135° und 20° ist nach der von H. Mallison[9]) und seinen Mitarbeitern vorgeschlagenen Weise bestimmt worden und ergab für amerikanischen Asphalt 0,000565 und für Harzöl 0,000521. Aus den α-Werten ergibt sich durch einfache Umrechnung gleichzeitig die Volumenverminderung, die Kontraktion oder der Schwund beim Abkühlen von Massen mit keinem deutlich gekennzeichneten Erstarrungspunkt, wofür U. Retzow[10]) eine verhältnismäßig leicht technisch durchführbare Bestimmungsmethode angegeben hat. Die Kontraktion zwischen 135° und 20° beträgt für das benutzte Harzöl 6,0% und für den amerikanischen Asphalt 6,5%. Zur technischen Verwendung hat natürlich die Kenntnis der Volumenverminderung während des Abkühlens schon mit Rücksicht auf die möglicherweise eintretende Blasen- und Hohlraumbindung recht erhebliche Bedeutung. [A. 66.]

[7]) St. Reiner, Über die Angreifbarkeit von Metallen durch Isolieröl-Harzmasse, Ztschr. angew. Chem. **1926**, 588.

[8]) F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 14. Auflage.

[9]) H. Mallison, F. Jacobsohn und K. Sarre, Die Bestimmung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Pechen und Asphalten, Ztschr. angew. Chem. **1926**, 154.

[10]) U. Retzow, Der Schwund der Ausgußmassen, Elektrotechn. u. Masch.-Bau 1923, Heft 7.

hauptsächlich in neuerer Zeit erschienen sind, die Versuche zur Beurteilung der elektrischen Eigenschaften von Ausgußmassen darstellen und vorläufig noch recht verschiedene Gesichtspunkte für die Erreichung des gesteckten Zieles verfolgen.

Einem ähnlichen Zweck dienen auch die nachfolgenden Ausführungen, die ein Bild geben sollen von dem Zusammenhange der Durchschlagspannung, des Tropfpunktes und der Säurezahl mit der Zusammensetzung solcher Massen, die in den vorliegenden Versuchen aus Kolophonium, Harzöl und amerikanischem Asphalt bestehen. Es hat sich bei diesen Versuchen übrigens gezeigt, daß bei derartigen Ausgußmassen der Verwendung von Harzöl, das in der Elektrotechnik seit längerer Zeit wegen seiner Neigung zum Verharzen nicht mehr zur Füllung von Ölwandlern verwendet wird, keinerlei Bedenken entgegenstehen, zumal solche Mischungen mit Harzöl weniger zum Entmischen neigen als bei Verwendung von Mineralöl.

Zu den vorliegenden Versuchen wurden Stoffe einheitlicher Lieferung verwendet, deren Durchschnittsproben etwa folgende Kennzahlen zeigten:

Tabelle 1.

	Kolophonium	Harzöl	amerik. Asphalt
Dichte d_{20^0}	1,065	0,923	1,058
Tropfpunkt	83—83,5°	—	75°
Säurezahl	160—167	31,5—32,5	0,1—0,2
Verseifungszahl	187—195	37,8—38,4	—
Durchschlagspannung in kV eff. bei 0,5 mm Elektrodenabstand	> 50	7	40

Soweit die Werte der Durchschlagspannung bzw. Durchschlagfestigkeit[3]) ein entscheidendes Merkmal für die elektrische Sicherheit abgeben können, lassen sich die erforderlichen Unterlagen durch das nachstehend beschriebene Verfahren verhältnismäßig leicht ermitteln.

Bei den Versuchen wurde die Durchschlagspannung zwischen halbkugelförmig abgedrehten Messingelektroden von 5 mm Durchmesser bestimmt in einem Gefäße, dessen Seiten- und Stirnwandungen aus Hartpapier von 6 mm Stärke hergestellt sind und daher eine größere Festigkeit in sich aufweisen als die seinerzeit von A. Kastalsky[4]) beschriebene Versuchsanordnung. Derartige Durchschlaggefäße nach Abb. 1, wie sie auch von R. Shadbourn[5]) in ähnlicher Ausführung beschrieben wurden, haben sich seit etwa sechs Jahren mit gutem Erfolg bei der elektrischen Prüfung von Ausgußmassen bewährt. Sie haben den Vorteil, daß sie einfach auseinanderzunehmen sind und sich leicht reinigen lassen[6]). Die Form und die Abmessungen der Elektroden wurden, wie angegeben, gewählt, um den im praktischen Betrieb an Vergußmassen gestellten Anforderungen möglichst nahezukommen. Zu den Versuchen waren die Elektroden auf 0,5 mm Entfernung mittels eines Endmaßes eingestellt. Das Einfüllen der Masse

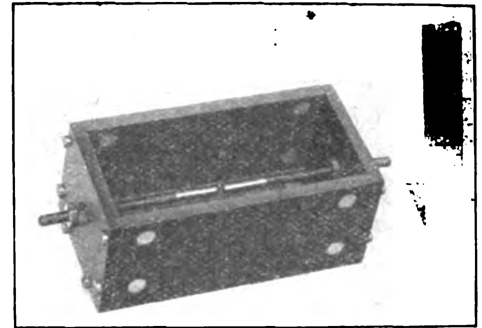


Abb. 1.

geschah in der Weise, daß die zu untersuchende Probe geschmolzen und unter ständigem Umrühren eine Viertelstunde lang auf einer Temperatur von 135° gehalten wurde, bei der sie bereits dünnflüssig ist. Die Masse wurde dann in das mit Papier ausgelegte Durchschlaggefäß eingegossen, in dem sie über Nacht abkühlte. Entmischungserscheinungen beim Erkalten wurden bei Massen bis herunter zu einem Tropfpunkt von 35° nicht beobachtet.

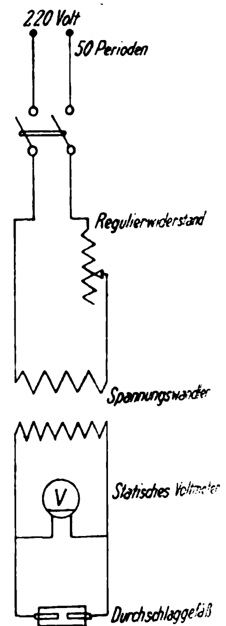


Abb. 2.

Die zum Durchschlagen der erstarrten Masse benötigte Spannung lieferte ein Spannungswandler, dessen Hochspannungsklemmen mit den Elektroden des isoliert aufgestellten Durchschlagsgefäßes verbunden waren. Die Regulierung der Hochspannung erfolgte durch Veränderung eines Widerstandes auf der Niederspannungsseite in der Weise, daß die Spannung auf der Hochspannungsseite bis 20 kV um ungefähr 1 kV in einer Sekunde, bei darüber liegenden Spannungen aber um 0,5 kV in der Sekunde bis zum Durchschlag gesteigert wurde. Als Meßinstrument für die Spannung diente bei den vorliegenden Messungen ein statisches Voltmeter auf der Hochspannungsseite. Die Versuchsanordnung wird durch das beigegebene schematische Schaltungsbild in Abb. 2 verdeutlicht.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abb. 3 in der für Dreistoffsysteme üblichen Darstellungsweise wiedergegeben; die eingezeichneten Kurven gleicher Wertigkeit zeigen, die Mischungen mit derselben Durch-

[3]) U. Retzow, Durchschlagspannung und Durchschlagfestigkeit, Arch. Elektrotechn. 20, 270 [1928].

[4]) A. Kastalsky, Über Kabelmuffenausgußmassen, Mitt. d. Ver. Elektr. Werke 1922, S. 190.

[5]) R. Chadbourn, Insulating compound tester, Electrical World 88, 1275 [1926].

[6]) Siehe nebenstehende Spalte.

[6]) Einige Verbesserungsvorschläge, die von bekannter Seite nach Ausführung der Versuche gemacht worden sind, werden Gelegenheit geben, in einer besonderen Mitteilung hierauf zurückzukommen. Für die vorliegende Abhandlung spielt jedoch die Ausführung des Prüfgefäßes insofern keine ausschlaggebende Rolle, als die Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse nur relative Werte umfaßt.

schlagspannung in kV eff. an. Die zu den Kurven benutzten Werte selbst sind Mittelwerte aus je drei Einzelmessungen mit derselben Mischung. Die Streuung der einzelnen Werte voneinander betrug etwa ± 5%. Aus dem Verlauf der Kurven ist u. a. ersichtlich, daß schon durch einen geringen Harzölzusatz die Durchschlag-

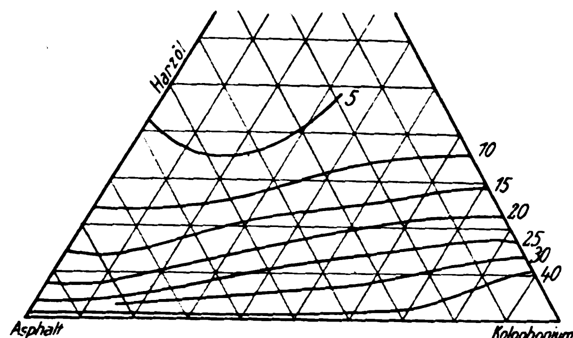


Abb. 3.

werte des amerikanischen Asphalts und des Kolophoniums bedeutend herabgesetzt werden. Die Isolierfähigkeit beider Massen und ihrer Mischungen wird also durch Ölzusatz, der die Masse zwar geschmeidiger macht, d. h. die Haftfähigkeit und die Plastizität der Massen bei niederer Temperatur erhöht, stark beeinträchtigt. Bei Mischungen von mehr als 40% Harzöl wurde beobachtet, daß diese Massen eine geringere Durchschlagsspannung haben als jeder einzelne Bestandteil.

In Abb. 4 sind für die untersuchten Mischungen die Kurven gleicher Tropfpunkte zwischen 30° und 80° eingetragen. Die Tropfpunkte wurden in einem Thermometer nach Ubbelohde bestimmt bei einer Temperaturerhöhung von 1° in 45″. Durch einen Vergleich der

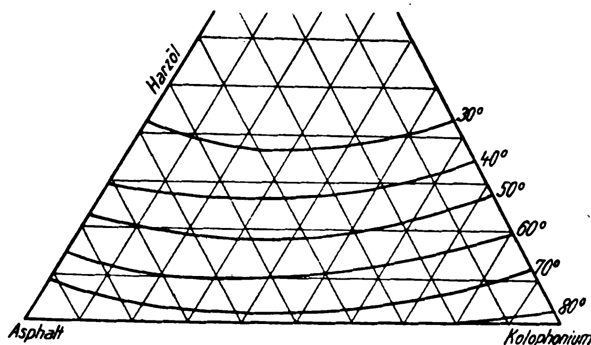


Abb. 4.

Kurven auf Abb. 3 und 4 ist leicht zu erkennen, daß es jeweils mehrere Mischungen der drei Bestandteile gibt mit gleichem Tropfpunkt, dabei jedoch mit stark wechselnder Durchschlagspannung. So umfaßt z. B. die Kurve der Massen mit dem Tropfpunkt 70° Mischungen, die eine Durchschlagspannung zwischen 19 und 38 kV eff. bei 0,5 mm Elektrodenabstand aufweisen. Andererseits lassen sich Mischungen aus den hier benutzten Bestandteilen herstellen mit einer Durchschlagspannung von 20 kV bei dem gewählten Elektrodenabstand und mit Tropfpunkten zwischen 50° und 71°.

Es liegt nun nahe, auch die Säurezahl dieser Mischungen, die aus Materialien mit so verschiedener Säurezahl zusammengesetzt sind, etwas näher zu betrachten. Ein Bild der beiden hier untersuchten Mischungen gibt Abb. 5, die die Kurve gleicher Säurezahl dieser Massen zeigt. Die Werte, die den Kurven zugrunde liegen, sind zunächst berechnet und für einen großen Teil der Mischungen auch durch direkte Bestimmung nach der bekannten Methode bestätigt worden. Eine Änderung der Säurezahl durch Temperatur-

Abb. 5.

erhöhungen oder durch Einwirkung von Metallen kommt bei der kurzen Versuchsdauer nicht in Frage[7]). Ein Vergleich mit den Kurven der Abb. 3 zeigt, daß die Säurezahl der Massen bei den vorliegenden Untersuchungen mit ihrer Durchschlagspannung nicht in Einklang zu bringen ist. Als Beispiel sei erwähnt, daß Massen mit einem Wert von 40 kV eff. für die Durchschlagspannung je nach ihrer Zusammensetzung eine Säurezahl zwischen etwa 1 und 150 haben, oder andererseits auch Massen mit einer Säurezahl von 100 eine Durchschlagspannung von etwa 7 bis 42 kV eff. bei dem gewählten Elektrodenabstand zeigen können.

Abschließend seien noch das spezifische Gewicht und der kubische Ausdehnungskoeffizient der einzelnen Bestandteile angegeben. Das spezifische Gewicht wurde mittels Pyknometer festgestellt und unter Anwendung der Korrektionen nach F. Kohlrausch[8]) berechnet (s. Tabelle 1). Der kubische Ausdehnungskoeffizient α zwischen 135° und 20° ist nach der von H. Mallison[9]) und seinen Mitarbeitern vorgeschlagenen Weise bestimmt worden und ergab für amerikanischen Asphalt 0,000565 und für Harzöl 0,000521. Aus den α-Werten ergibt sich durch einfache Umrechnung gleichzeitig die Volumenverminderung, die Kontraktion oder der Schwund beim Abkühlen von Massen mit keinem deutlich gekennzeichneten Erstarrungspunkt, wofür U. Retzow[10]) eine verhältnismäßig leicht technisch durchführbare Bestimmungsmethode angegeben hat. Die Kontraktion zwischen 135° und 20° beträgt für das benutzte Harzöl 6,0% und für den amerikanischen Asphalt 6,5%. Zur technischen Verwendung hat natürlich die Kenntnis der Volumenverminderung während des Abkühlens schon mit Rücksicht auf die möglicherweise eintretende Blasen- und Hohlraumbindung recht erhebliche Bedeutung. [A. 66.]

[7]) St. Reiner, Über die Angreifbarkeit von Metallen durch Isolieröl-Harzmasse, Ztschr. angew. Chem. **1926**, 588.

[8]) F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 14. Auflage.

[9]) H. Mallison, F. Jacobsohn und K. Sarre, Die Bestimmung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Pechen und Asphalten, Ztschr. angew. Chem. **1926**, 154.

[10]) U. Retzow, Der Schwund der Ausgußmassen, Elektrotechn. u. Masch.-Bau 1923, Heft 7.

Zur Frage der Kieselsäurebestimmung in Stahl und Eisen.

Von Dr.-Ing. ROLAND WASMUHT, Aachen.

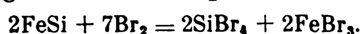
(Eingeg. 10. April 1929.)

Einwände gegen die Anwendung des Bromverfahrens zur Bestimmung der Kieselsäure im Stahl werden entkräftet. Die Apparatur und Arbeitsweise zum Bromverfahren werden beschrieben. Kritische Behandlung der Frage des Anwendungsbereiches und der Vor- und Nachteile des Bromverfahrens gegenüber dem Chlorverfahren.

In jüngster Zeit erschien ein Aufsatz von P. Dickens[1]), in dem ein Verfahren und eine Apparatur zur Bestimmung von Kieselsäure in Stahl und Eisen durch Chloraufschluß beschrieben wurden. In der Einleitung erwähnt der Verfasser, daß nach Untersuchungen von Bardenheuer und Dickens[2]) eine andere Bestimmungsmöglichkeit der Kieselsäure, nämlich der Aufschluß durch Brom-, Bromkaliumlösung in der von Oberhoffer und Scherer[3]) angegebenen Ausführung bei Stahlproben mit einem Siliciumgehalt über 2,5% und einem Kohlenstoffgehalt über 0,1% nicht zum Ziele führt.

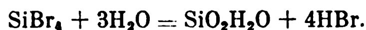
In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, daß diese Einwände gegen das Bromverfahren inzwischen durch eine kurz nach der Arbeit von Bardenheuer und Dickens erschienene Arbeit von Oberhoffer und Ammann[4]) widerlegt und beseitigt worden sind.

Bardenheuer und Dickens fanden bei Proben mit hohem Silicium- und Kohlenstoffgehalt zu hohe Kieselsäurewerte, was sie darauf zurückführten, daß vor dem Glühen des Rückstandes das Silicium noch in irgendeiner Bindungsform vorliege, die erst beim Glühen in Kieselsäure übergeführt werde. Daraus zogen sie den Schluß, daß die Methode zu diesen Zwecken unbrauchbar sei. Dieselbe Erscheinung wurde auch von Oberhoffer und Ammann beobachtet und konnte dahin gedeutet werden, daß sich beim Auflösen eines silicierten Stahles kolloidale Kieselsäure etwa nach folgenden Gleichungen bildet:



$$2FeSi + 7Br_2 = 2SiBr_4 + 2FeBr_3.$$

Dieses gebildete Siliciumtetrabromid wird in Gegenwart von Wasser zersetzt, wobei wasserhaltige Kieselsäure entsteht:



$$SiBr_4 + 3H_2O = SiO_2H_2O + 4HBr.$$

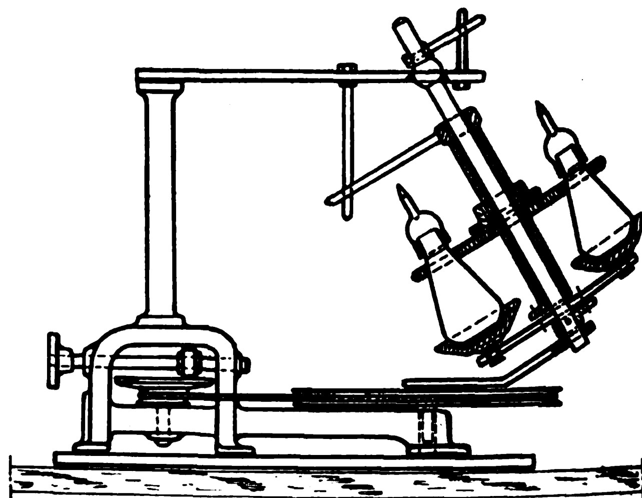
Diese Kieselsäure bildet mit der wässerigen Bromlösung eine verhältnismäßig stabile kolloidale Lösung, die bei der kurzen Dauer einer Bestimmung kaum ausflockt, wohingegen jedoch beim Filtrieren stets ein Ausscheiden der Kieselsäure eintritt. Vor allem bei der Filtration des Rückstandes höher gekohlter Stähle tritt das Festhalten des Kieselsäuregels in erhöhtem Maße ein, indem sich der abgeschiedene Kohlenstoff über das Filter lagert und dort gleichfalls eine verstärkte Adsorption der Kieselsäure durch die voluminösen Kohlenstoffteilchen hervorgerufen wird, die mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Stahles zunimmt. Veraschte man nun Rückstand und Filter, so wurden durch die Gegenwart dieser kolloidalen, sogenannten „sekundären" Kieselsäure zu hohe Kieselsäuregehalte des Stahles vorgetäuscht.

Es gibt jedoch ein einfaches Mittel, diese kolloidale sekundäre Kieselsäure unschädlich zu machen und zu entfernen, indem man kurze Zeit den erhaltenen Rückstand mit verdünnter Natriumcarbonatlösung auswäscht, wodurch die kolloidale Kieselsäure gelöst, die eigentliche Schlackenkieselsäure jedoch nicht angegriffen wird. Aus vergleichenden Untersuchungen ging einwandfrei hervor, daß reinste gefällte Kieselsäure nach Überschreiten von 1000° Glühtemperatur praktisch keine Löslichkeit in dem angewandten Auswaschmittel mehr zeigte. Die in dem Stahl vorliegenden Kieselsäuregehalte sind während des Fabrikationsvorganges längere Zeit auf wesentlich höhere Temperaturen erhitzt gewesen und völlig in diese unlösliche Form übergegangen.

Verwendet man zudem Membranfilter[5]), die auch Kolloiden gegenüber keine Adsorptionsfähigkeit aufweisen, so kann man sicher sein, bei der Veraschung des Filters keine sekundäre Kieselsäure, sondern lediglich die Schlackenkieselsäure vorzufinden. Es ist jedoch auch durchaus möglich, unter Verwendung einfacher gehärteter Filter einwandfreie Ergebnisse zu erhalten.

Im folgenden seien die zum Zwecke der Kieselsäurebestimmung im Stahl nach dem Bromverfahren von Oberhoffer und Ammann angewandte einfache Apparatur und die Arbeitsweise kurz beschrieben:

Die Lösung der Stahlspäne erfolgt in einfachen Kolben, die durch eine mit einem Bunsenventil versehene Glaskappe mit konischem Schliff verschlossen sind. Diese Kolben werden



Apparat zum Schütteln von Bromlösung.

in einer in der Abbildung dargestellten Vorrichtung bis zur Beendigung des Lösungsvorganges geschüttelt. Die Schüttelvorrichtung ahmt etwa das ruckweise Rundschwenken der Kolben nach, wie es beim Titrieren vom Laboranten mit der Hand ausgeführt wird. Durch Wahl einer geeigneten Schüttelgeschwindigkeit kann man erreichen, daß 20 g Stahl in etwa 30 Minuten vollständig gelöst sind. Man ist in der Lage, gleichzeitig vier Lösungen unter gleichen Bedingungen auszuführen. Nach beendeter Lösung muß der verbliebene Rückstand abfiltriert werden, wozu man in bekannter Weise ein Membranfilter oder auch ein gehärtetes Filter als Planfilter auf einer Siebplatte aus Porzellan festschraubt. Das Absaugen des Filtrats geschieht

[1]) P. Dickens, Apparatur zur Kieselsäurebestimmung in Stahl und Eisen nach dem Chlorverfahren, Chem. Fabrik 2, 51 [1929].

[2]) Mitt. K. W.-Inst. f. Eisenforsch. 9, 195 [1927].

[3]) Oberhoffer u. Scherer, Stahl u. Eisen 45, 1555 [1925].

[4]) Oberhoffer u. Ammann, ebenda 47, 1536 [1927].

[5]) R. Zsigmondy u. W. Bachmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 103, 119 [1918].

mit Wasserstrahlpumpe. Die Anordnung dieser Filtriervorrichtung gestattet, während der Dauer der Filtration die Filterfläche mit dem Lösungsmittel bedeckt zu halten, wodurch die Bildung basischer Salze vermieden wird. Die Filtrierdauer ist auch bei Anwendung von Membranfiltern trotz ihrer kleinen Porenweite von 1—3 μ sehr gering, sie beträgt etwa 3 Minuten für 1 Liter.

Als Lösungsmittel wird eine Lösung von 60 g Brom und 100 g Kaliumbromid in 1 Liter Wasser verwandt. Die Auflösung erfolgt in der oben beschriebenen Apparatur. Nach Beendigung des Lösungsvorganges wird auf 2 Liter aufgefüllt und der verbliebene Rückstand über einem Membranfilter (Cellafilter, d. h. gegen Alkalien beständiges Membranfilter) oder auch einem gehärteten Filter filtriert. Ausgewaschen wird mit dem Lösungsmittel, dann mit kaltem und anschließend mit heißem Wasser. Sobald das Filter weiß ist, wird mit 500 ccm heißer, 3%iger Natriumcarbonatlösung die sekundäre Kieselsäure ausgewaschen, worauf mit heißem Wasser, 50 ccm 5%iger kalter Salzsäure und schließlich mit kaltem Wasser nachgewaschen wird. Das Filter wird nunmehr verascht und die Kieselsäurebestimmung durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure vorgenommen.

Legt man wegen der Bromdämpfe Wert darauf, Lösen und Filtrieren unter Luftabschluß auszuführen, so kann man auch unter Einhaltung derselben Bedingungen eine von Bardenheuer und Dickens[6]) entwickelte Apparatur benutzen oder eine Anordnung, wie sie Wasmuht[7]) ähnlich der Anordnung von Bardenheuer und Dickens zu diesem Zweck angewandt hat.

[6]) A. a. O.

[7]) R. Wasmuht, Einiges über Ultrafiltration, Chem. Fabrik 1, 405 [1928].

Die mit diesem verbesserten Bromverfahren erhaltenen Werte stimmen gut überein mit den Werten des Chlorverfahrens, auch bei hochsiliciertem und hochgekohltem Stahl. Nach Ansicht des Verfassers, der sich selbst lange und eingehend mit dem Brom- und vor allem dem Chlorverfahren beschäftigt hat, verdient für die Zwecke der einfachen Kieselsäurebestimmung im Stahl das Bromverfahren in solchen Fällen den Vorzug, wenn es sich darum handelt, nur einige seltene Bestimmungen auszuführen. Das Verfahren ist so außerordentlich einfach, beansprucht kaum eine Apparatur und ist schnell durchgeführt. Zur Not genügt ein einfacher Erlenmeyerkolben. Das Schütteln läßt sich auch unter dem Abzuge mit der Hand ausführen. Für laufende Reihenuntersuchungen wäre allerdings wegen der gesundheitsschädlichen Wirkung des Bromdampfes entweder eine der zuletzt erwähnten Apparaturen, die Lösen und Filtrieren unter Luftabschluß gestatten, oder das Chlorverfahren vorzuziehen. Wenn man das Chlorverfahren lediglich zum Zwecke der Kieselsäurebestimmung anwendet, so hat es den Vorzug, daß der erhaltene Rückstand nicht ausgewaschen zu werden braucht, sondern sofort analysiert werden kann. Anderseits erfordert es eine umständlichere Apparatur. [A. 63.]

Die Arbeiten des Chemikerausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.*)

Referat nach den Berichten Nr. 43 bis 63 aus den Jahren 1925 bis 1929 von W. Böttger, Leipzig.

In vielen dieser Arbeiten sind für den Chemiker und im besonderen für den Analytiker zahlreiche wichtige Erfahrungen niedergelegt. Es sind manche Fragen, denen der einzelne im Hinblick auf die „Unwissenschaftlichkeit" aus dem Wege geht, in umfassender und gründlicher Weise unter weitgehender Ausschaltung individueller Momente bearbeitet, und in anderen sind unter Aufwendung erheblicher Mittel Fragen in Angriff genommen worden, die auch für andere Metalle und Legierungen von Bedeutung sein dürften. Der Referent hat es deshalb für angezeigt gehalten, den wesentlichen Inhalt der einzelnen Aufsätze auszugsweise kurz wiederzugeben. Da die Berichterstattung sich aus äußeren Gründen ungebührlich verzögert hat, liegen über einzelne Fragen mehrere Aufsätze vor. Es ist daher hier so verfahren worden, daß die Aufsätze nicht nach der Reihenfolge des Erscheinens bearbeitet sind, sondern es sind vier Gruppen von verwandten Themen gebildet worden. Die I. Gruppe umfaßt die Bestimmung des Kohlenstoffs, des Kobalts in Roheisen bzw. Stahl und des Schwefels in Kohlen und Koks (Nr. 43, 49, 51, 45). Die II. Gruppe behandelt die Bestimmung von Kieselsäure in Erzen, Schlacken und von Silicium in Roheisen, Stahl u. ä. (Nr. 47, 48, 59, 52, 60). Die III. Gruppe bezieht sich auf die Bestimmung von Gasen in Eisen und Stahl und damit zusammenhängende Fragen (Nr. 46 und 54 bis 57). Endlich sind in der IV. Gruppe die verschiedenen sonst behandelten Fragen zusammengefaßt (Nr. 44, 50, 53, 58, 61 und 62).

I. Gruppe.

Bericht Nr. 43. Chefchemiker Dr. phil. E. Schiffer, Essen: *„Die Bestimmung des Kohlenstoffs in Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen durch Verbrennen im Sauerstoffstrom."* (12 Seiten.)

In diesem Bericht werden die gasanalytische und die maßanalytische Bestimmung behandelt; der erste Teil dieser Arbeit über die gewichtsanalytische C-Bestimmung ist als 36. Bericht in Stahl und Eisen 44, 393/97 [1924] abgedruckt.

*) Sonderdrucke von den einzelnen Aufsätzen können vom Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf, zum Preise von 0,15 RM. je Druckseite (für Mitglieder des V. d. E. für 0,08 RM.) bezogen werden.

Das Prinzip des Verfahrens ist, daß die Stahlprobe bei geeigneter Temperatur (1100—1200°) unter Anwendung erprobter Zuschläge (CuO, PbO_2, PbO, auch von Cu) verbrannt wird. Die entweichenden gasförmigen Verbrennungsprodukte werden durch ein mit Glaswolle beschicktes als Staubfänger dienendes Rohr und durch ein schlangenförmiges Kapillarrohr (zur Kühlung) in die Meßbürette geleitet und der Gasmischung (CO_2, O_2) das Kohlendioxyd durch wiederholtes (zweimaliges) Durchleiten durch 33%ige KOH entzogen. (Der O_2-Überschuß ist möglichst niedrig zu bemessen). — Als Sperrflüssigkeit dient 26%ige NaCl-Lösung, und die Reduktion auf Normalbedingungen erfolgt in Verbindung mit der Ermittlung des Prozentgehaltes auf graphischem Wege. — Ein Gehalt an Schwefel stört; dieser läßt sich aber durch eine Chromschwefelsäurevorlage oder durch Bleichromat (im Verbrennungsrohr) beheben.

Die angeführten Versuchsergebnisse von zehn verschiedenen Laboratorien lassen erkennen, daß die Abweichungen von der gewichtsanalytischen Bestimmung bei Gehalten mit 1% C recht gering sind. Mit steigendem C-Gehalt wachsen sie deutlich an und erreichen bei 3—4% C einen recht beträchtlichen Wert. Bei Ferrolegierungen verdient die gewichtsanalytische Bestimmung vor der gasanalytischen den Vorzug. Verhältnismäßig leicht und vollständig verbrennen die Ferromangane.

Die maßanalytische Bestimmung kommt darauf hinaus, daß das entstandene CO_2 durch $Ba(OH)_2$ oder Bariumchlorid + Natronlauge absorbiert, und der damit verbundene Verbrauch von Lauge durch Titration mit Oxalsäure bzw. Salzsäure ermittelt wird. Die verschiedenen dabei in Betracht kommenden Arbeitsweisen (Abfiltrieren des Niederschlags u. dgl.) sind erprobt und die Ergebnisse einander gegenübergestellt. Auch das sogenannte Bicarbonatverfahren (Titration nach Adsorption durch NaOH auf Entfärbung nach Überführung des Carbonats in Bicarbonat) ist dabei mit befriedigendem Erfolge erprobt worden. Wenn die Verbrennung dabei unter elektrischer Zündung (ohne Erwärmung von außen) durchgeführt wird, wie es z. T. in französischen Eisenhüttenlaboratorien Brauch ist, hat man mit großen Schwankungen in den Ergebnissen zu rechnen, so daß die Arbeitsweise als Betriebskontrolle von beschränktem Werte ist.

Bei der gasanalytischen Bestimmung kann mit einem Ofen von einer Person in einer Arbeitsperiode von 8 Stunden eine durchschnittliche Leistung von 120 Bestimmungen erzielt werden.

Bericht Nr. 49. Chefchemiker Dr. phil. E. Schiffer, Essen: *„Die Bestimmung des Kobalts und der Nebenbestandteile in Kobaltmetall und Kobaltstählen.“* (11 Seiten.)

Es wird zunächst ein Überblick über die wichtigsten Verfahren der Kobaltbestimmung gegeben, und daran anschließend werden die Methoden der Analyse von reinem Kobalt sowie von niedrig- und hochprozentigen Kobaltstählen einer kritischen Prüfung unterzogen. Es werden in diesem Zusammenhange zahlreiche für den Analytiker sehr beachtenswerte Beobachtungen mitgeteilt, die hier übergangen werden müssen. Von den Ergebnissen soll hier das Folgende erwähnt werden. Die in sieben verschiedenen Laboratorien aus der Differenz von 100 und der Menge der Nebenbestandteile ermittelten Kobaltwerte (wobei ziemlich große Mengen des Metalls verarbeitet wurden) zeigen die kleinsten Schwankungen um den Mittelwert. Etwas höher sind die elektrolytisch bestimmten Werte, die erhalten werden, wenn von dem abgeschiedenen Metall die chemisch ermittelten Nickel- und Kupfer-Werte abgezogen werden. Diese können ebenso wie die über die Abscheidung mit Nitroso-β-Naphthol durch Reduktion des Glührückstandes im H_2-Strom gewonnenen Werte weit rascher ermittelt werden. Als Vorzug der elektrolytischen Bestimmung ist noch der Umstand zu erwähnen, daß von einer Abtrennung des Eisens abgesehen werden kann, da kleine Mengen von $Fe(OH)_3$ nicht stören. — Für die wenig Co enthaltenden Stähle ist die Trennung des Fe und Co nach dem Acetatverfahren, mit Ammoniak + Salmiak und nach dem Zinkoxydverfahren einer vergleichenden Prüfung unterzogen worden mit dem Ergebnis, daß sich das Zinkoxyd-Nitroso-β-Naphthol-Verfahren (dabei dient das Zinkoxyd zur Abscheidung des Fe, Cr und Wo) neben dem elektrolytischen (nach Abscheidung des Fe mit Amm-Acetat) als das günstigste erwiesen hat. — Als angenäherte Schnellbestimmung des Co kommt die cyanometrische in ammoniakalischer mit Weinsäure versetzter Lösung in Betracht. Die Bestimmung des Mn erfolgt titrimetrisch nach Oxydation mit Persulfat und voraufgegangener Abscheidung als Superoxyd aus dem Filtrat einer Zinkoxydfällung.

Bei hochprozentigen Co-Stählen erfolgt die Bestimmung des Co elektrolytisch nach Ausätherung des Fe, Oxydation des Cr (mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung oder mit Persulfat in saurer Lösung) und Trennung von diesem mit KOH oder gewichtsanalytisch als Metall nach Abscheidung des Sulfids aus dem Filtrat der Acetatfällung.

Es fällt auf, daß bei dieser mit bewundernswerter Sorgfalt durchgeführten Untersuchung der Umstand, daß elektrolytisch abgeschiedenes Co sehr zur Oxydation neigt, keine Berücksichtigung gefunden hat; wenigstens ist darüber nichts gesagt, obwohl mehrfach von der Beobachtung die Rede ist, daß die elektrolytisch erhaltenen Werte etwas höher sind, als die auf andere Weise gewonnenen Resultate. Ganz einwandfreie Werte erhält man durch Abscheidung des Co an der Hg-Kathode oder nach K. Wagemann („Metall u. Erz“ XVIII, S. 447, [1921]) unter Zusatz von Hydrazinsulfat.

Bericht Nr. 51. Chefchemiker Dr. phil. E. Schiffer, Essen: *„Die Bestimmung des Kobalts und der Nebenbestandteile in Hartschneidmetallen.“* (17 Seiten)

Die mit viel Scharfsinn und mit einem großen Aufwand von Arbeit (in 8 Laboratorien) durchgeführte Untersuchung bezieht sich auf Legierungen, bei denen Eisen nur die Rolle einer mehrprozentigen Verunreinigung spielt und die unter verschiedenen Bezeichnungen Akrit, Caedit, Caesit, Celsit bzw. Persit in den Verkehr kommen. Neben den vorherrschenden verwandten Metallen des Fe (Co und Ni) enthalten diese Legierungen noch die Härtungsmetalle (Cr, Wo, Mo und eventuell V).

Die Auflösung kann nach voraufgehender Schmelzung mit Na-Superoxyd in einem Porzellan-Ni- oder Fe-Tiegel oder durch dreistündiges Erhitzen mit Salzsäure (für 0,5 g 20 cc HCl, d = 1,19) und H_2SO_4 (10 cc) + $KClO_3$ (2 g, nach Erkalten in kleinen Anteilen) bewirkt werden.

Über die zweckmäßigste Bestimmung der einzelnen Elemente kann unter Verzicht auf alle näheren Angaben folgendes gesagt werden. Zur Bestimmung des Co und Ni wird der erste Weg (zur Auflösung) befolgt. Im Rückstand beim Ausziehen mit H_2O bleiben Co, Ni, Fe, Mn und eventuell kleine Mengen von Cr. Nach Abscheidung des Cr wird in H_2SO_4 gelöst, und nach Zusatz von NH_4OH werden Co und Ni elektrolytisch bestimmt. Die Trennung erfolgt durch Abscheidung des Co mit Nitroso-β-Naphthol in essigsaurer Lösung, weil dann die Fällung des Ni mit Dimethylglyoxim ohne Zerstörung des Nitroso-β-Naphthols vorgenommen werden kann. — Mn wird titrimetrisch in der Lösung des Niederschlags an der Anode bzw. im Elektrat bestimmt. — Cr wird jodometrisch im wässerigen Auszug eines Natriumperoxydaufschlusses bestimmt. (Die Jodausscheidung muß dabei mit der gekühlten Lösung vorgenommen werden, weil anderenfalls Oxydation von Jodionen zu Jod auch durch Molybdat stattfinden kann.) — Die Bestimmung des Si erfolgt (nach Schmelzen mit Na-Peroxyd und Abscheiden der Kieselsäure) durch Abrauchen mit Flußsäure. — Bezüglich der Bestimmung des Wolframs durch Abscheidung als WoO_3 aus schwefelsaurer Lösung ist zu beachten, daß eine Reinigung von der mitausfallenden MoO_3 vorzunehmen ist. Die Bestimmung kann auch erfolgen aus der Differenz (Wo + Mo) — Mo. Soll die Fällung mittels Mercuronitrat aus der neutralen Lösung eines mit Kohle (zur Abtrennung des Cr) reduzierten Natriumperoxydaufschlusses durchgeführt werden, so wird Mo unter Zusatz von Weinsäure als Sulfid gefällt und dieses zu MoO_3 abgeröstet. Aus dem Filtrat erfolgt die Abscheidung des Wo mit Mercuronitrat nach Zerstörung der Weinsäure (durch Eindampfen des Filtrates mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure). Die Fällung des Mo als Sulfid (zur Trennung von Wo) kann auch aus einer unter Zusatz von Phosphorsäure bereiteten Lösung mit Schwefelsäure erfolgen.

Die Bestimmung des Vanadins geschieht kolorimetrisch im angesäuerten und oxydierten Filtrat von der Lösung einer Schwefel-Alkali-Carbonatschmelze. — Die oxydimetrische Bestimmung des V ist jedoch in Gegenwart großer Mengen Cr unsicher. — Eisen wird durch Titration mit $KMnO_4$ nach Reinhard (bei voraufgehender Abscheidung mit $NH_3 + H_2O_2$) bestimmt. — Die Menge des C wird unter Verbrennung im O-Strom gewichtsanalytisch ermittelt.

Bericht Nr. 45. Dr. Hubert Grewe, Hörde (Mitteilung aus der Versuchsanstalt der A. G. „Phönix“): *„Die Bestimmung des Schwefels in Kohlen und Koks durch direkte Verbrennung im Sauerstoffstrom. I.“* (2 Seiten.)

Das Verfahren beruht auf der Erhitzung der Kohleprobe im Marsofen mit einem Zuschlag von Al-Grieß in einem Strome von mit H_2O gesättigtem O_2 auf etwa 1000°. Die entweichenden Oxyde des S werden in einer Mischung von 40 ccm $^1/_{10}$-n-NaOH + 5 ccm 5%iger H_2O_2-Lösung aufgefangen, die nicht neutralisierte Lauge unter Verwendung von Äthylorange als Indikator mit H_2SO_4 zurücktitriert. Eine Verbrennung dauert etwa 25 Minuten. Es läßt sich auf dieselbe Weise auch der S-Gehalt in Erzen ermitteln. Bei Schwefelkiesen ist dann allerdings eine 15 cm lange Asbestfüllung zu verwenden, die 5 cm tief in den Verbrennungsraum hineinreicht (der übrige Teil wird mit einem Schnittbrenner auf schwache Rotglut erhitzt). Der Rückstand ist bei richtiger Durchführung der Verbrennung schwefelfrei. Weitere Versuche sollen über die Bestimmung des S-Gehaltes von Sulfaten nach dem gleichen Verfahren durchgeführt werden.

II. Gruppe.

Bericht Nr. 47. Dr.-Ing. A. Stadeler, Hattingen: *„Die Bestimmung der Kieselsäure in Erzen, Schlacken, Zuschlägen und feuerfesten Stoffen bei Gegenwart von Fluor.“* (8 Seiten.)

Von den Ergebnissen, deren nähere Wiedergabe hier unterbleiben muß, sei nur erwähnt, daß Fluorgehalte bis 1% ohne Einfluß auf die SiO_2-Bestimmung sind. In diesem Falle kann die Bestimmung nach den bekannten einfachen Verfahren vorgenommen werden. Bei den hochfluorhaltigen Stoffen aller Art liefert das Berzeliussche Schmelzverfahren mit anschließender Amm-Carbonat-Zinkoxydfällung genaue Ergebnisse, jedoch nur dann, wenn die im Filtrat und Waschwasser noch gelöste

SiO_2 durch nochmaliges Eindampfen abgeschieden und berücksichtigt wird. Bei Flußspatproben führen das Schnellverfahren mit Essigsäureextraktion und das bloße Abrauchverfahren zu hinreichend genauen Ergebnissen.

Bericht Nr. 48. Dr. H. J. van Royen, Leiter der Versuchsanstalt der Phönix-A.G., Hörde in Westf.: *„Die chemische Untersuchung von feuerfesten Stoffen."*

Der Bericht zerfällt in folgende Unterabschnitte: Richtverfahren zur chemischen Untersuchung von Quarziten, Silicasteinen, Schamotte und Tonen; Schnellverfahren für die Untersuchung von Silica-Rohmassen, Titanbestimmung; Versuchsergebnisse.

Auch in diesem Falle verbietet sich wegen der zahlreichen in Frage kommenden Einzelheiten eine auszugsweise Wiedergabe der wichtigsten Ergebnisse. Besondere Beachtung verdient der Hinweis auf die Notwendigkeit, streng darauf zu halten, daß bei der Bestimmung der Alkalien als Chloride die Räume, in denen die Arbeiten ausgeführt werden, frei von Verbrennungsprodukten des Schwefels sein müssen, weil sonst ein Gemisch von Chlorid und Sulfat erhalten wird. In einem Laboratorium, in welchem stark schwefelhaltiges Koksofengas als Brenngas benutzt wird, war es nicht möglich, die Alkalichloride frei von Sulfaten zu erhalten, selbst dann nicht, wenn in Räumen gearbeitet wurde, in denen nie Gas brannte, und der Aufschluß mittels Spiritusbrenners erfolgte.

Bericht Nr. 59. Dr. phil. H. J. van Royen, Leiter der Versuchsanstalt Hörde der vereinigten Stahlwerke A. G., Hörde: *„Die chemische Untersuchung von feuerfesten Stoffen. II".* (3 Seiten.)

Anschließend an die im 48. Bericht mitgeteilten Resultate werden hier die Ergebnisse von Untersuchungen über die rationelle Analyse von Tonen sowie von Dolomit und Magnesit behandelt. — In dieser Abhandlung finden sich genau formulierte Arbeitsvorschriften für die Bestimmung des Trockenrückstandes, des Glühverlustes, der Kieselsäure, des Eisens, der Tonerde, des Kalks, der Magnesia und des Mangans, auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden muß.

Mit Bezug auf die Bewertung der in fünf verschiedenen Laboratorien erzielten Ergebnisse an einer Dolomit- und Magnesit-Steinprobe darf vielleicht darauf hingewiesen werden, daß die kleinen Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert bei den in kleinen Mengen vorhandenen Bestandteilen nicht bedeuten, daß die Bestimmungen genauer sind als bei den in größeren Mengen vorhandenen Stoffen (CaO, MgO) mit etwas größeren absoluten Abweichungen vom Mittelwert. Die relative Genauigkeit ist bei den in kleinen Mengen vorhandenen Stoffen trotzdem erheblich kleiner. — Mit Bezug auf die Trennung kleiner Mengen von Ca von größeren Mengen Mg wäre vielleicht ein Hinweis angebracht gewesen, wie weit den Feststellungen von W. M. Fischer (Ztschr. anorgan. Chem. 153, 62—76 [1926]) Beachtung geschenkt worden ist. Nach den mitgeteilten Werten für CaO weichen die äußersten Werte doch ziemlich stark (nämlich um 18%) von einander ab.

Bericht Nr. 52. Dr.-Ing. A. Stadeler, Hattingen (Ruhr): *„Kritische Untersuchung der Verfahren zur Siliciumbestimmung in Roheisen und Stahl."* (17 Seiten.)

Die in zwölf verschiedenen Laboratorien durchgeführte, sehr ausgedehnte Untersuchung sollte Klarheit über die Frage bringen, in welcher Weise die Auflösung der Metalle vorzunehmen ist. Es sind sechs verschiedene Verfahren der Auflösung (in Salpetersäure, Salzsäure, Salpetersäure unter Zusatz von Schwefelsäure, Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure, in Salpeter-Schwefelsäure, in Brom-Salzsäure), wobei in einzelnen Fällen noch verschiedene Variationen — ohne oder mit nachfolgendem Aufschluß mit $NaKCO_3$ — zur Anwendung kamen, erprobt worden, und zwar an

titanfreiem (genauer titanarmem) Hämatitroheisen mit rd. 2,9% Si,
titanhaltigem Hämatitroheisen mit rd. 3,3% Si,
Luxemburger III-Roheisen mit rd. 3% Si,
Thomasroheisen mit 0,3% Si,
ferner an Transformatorenstahl mit rd. 4% Si,
Thomasstahl mit rd. 0,3% Si,
weichem Stahl mit rd. 0,1% Si,
Bessemer Stahl mit weniger als 0,01% Si.

Es ist dabei besonderer Wert darauf gelegt worden, festzustellen, ob sich wägbare Mengen SiO_2 im Filtrat bzw. im (getrennt aufgesammelten) Waschwasser befinden und ob sich eine bestimmte Arbeitsweise als Schnellmethode eignet.

Die in umfangreichen Tabellen vereinigten Erfahrungen haben folgendes ergeben: bei allen Verfahren der Auflösung erübrigt sich ein Aufschließen der Rohkieselsäure mit Alkalicarbonat. Dagegen ist die im Filtrat noch befindliche SiO_2 — besonders bei Schiedsanalysen — zu berücksichtigen. Die im Waschwasser enthaltene Menge ist so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Es sind zwar mit allen Verfahren der Auflösung übereinstimmende Resultate erzielt worden. Dennoch besitzen einige besondere Vorzüge, nämlich für alle Roheisen- und Stahlsorten erweist sich die Auflösung in Salzsäure als das am billigsten und am schnellsten durchführbare Verfahren. Dabei ist auch die in das Filtrat übergehende Kieselsäure etwas kleiner als in anderen Fällen. Auch als Schnellverfahren eignet sich diese Arbeitsweise. (Dabei wird der Verlust durch den in das Filtrat übergehenden Anteil durch Verunreinigung der Rohkieselsäure ausgeglichen.) — Bei Roheisen kann auch das Bromsalzsäureverfahren Anwendung finden.

Von sonstigen Feststellungen ist noch zu erwähnen, daß bereits benutzte Schalen aus gutem Porzellan ohne Bedenken verwendet werden können. (Auf das Arbeiten mit Geräten aus Platin oder Quarz kann verzichtet werden.) — Mit Verlusten infolge vorübergehender Bildung von Siliciumwasserstoffen braucht nicht gerechnet zu werden.

Auch bei der Siliciumbestimmung in Sonderstählen eignet sich die Arbeitsweise mit Salzsäure. Es darf dabei aber auf das Abrauchen mit Flußsäure nicht verzichtet werden. Schnellverfahren sollten bei legierten Stählen nicht zur Anwendung kommen.

Bericht Nr. 60. Dr.-Ing. A. Stadeler, Hattingen (Ruhr): *„Die Bestimmung des Siliciums in Ferrosilicium und sonstigen Ferrolegierungen."* (12 Seiten.)

Die Versuche beziehen sich auf niedrigprozentige säurelösliche Ferrosilicium-, auf mittel- und hochprozentige säureunlösliche Ferrosilicium- und auf säurelösliche bzw. säureunlösliche Ferrolegierungen mit Silicium als Nebenbestandteil (säurelösliches Ferrochrom, Ferromolybdän, Ferrovanadin, Ferrotitan bzw. säureunlösliches Ferrochrom, Ferrowolfram, Ferrophosphor) sowie die Silicolegierungen, Silicomangan und Silicoaluminium. Bei niedrigprozentigem Ferrosilicium hat sich von den unter Beteiligung von elf Laboratorien durchgeprüften sechs Verfahren das unter Auflösen in Bromsalzsäure als das zweckmäßigste erwiesen. Im ersten Filtrat ist eine so geringe Menge SiO_2 gelöst, daß sie in manchen Fällen vernachlässigt werden kann. Als Schnellverfahren, das allerdings nur annähernde Resultate gibt, kommt Lösen in konzentrierter Salzsäure und Abfiltrieren vom Rückstand ohne jegliches Eindampfen und Abrauchen der Rohkieselsäure in Betracht.

Die Untersuchung der mittel- und hochprozentigen Ferrosiliciumlegierungen ist mühsamer, weil sie aufgeschlossen werden müssen. Es sind dabei folgende Verfahren erprobt worden: Aufschließen mit Na-K-Carbonat ohne Oxydationsmittel, Aufschließen mit Na-K-Carbonat + MgO, Aufschließen mit Na-K-Carbonat + KNO_3, Aufschließen mit Na-K-Carbonat + Natriumperoxyd, Aufschließen mit Natriumperoxyd (ohne Zusätze), Aufschließen mit NaOH + KNO_3 und Aufschließen mit Alkalihydroxyd ohne Oxydationsmittel. — Von diesen verschiedenen Verfahren haben sich das mit Na-K-Carbonat + Natriumperoxyd und das, bei welchem nur Natriumperoxyd verwendet wird (dabei verläuft die Reaktion allerdings ziemlich stürmisch), als die brauchbarsten erwiesen. Sie sind schnell durchführbar, erfordern wenig Kosten, und Platingeräte sind dabei entbehrlich. Ebenfalls brauchbare Ergebnisse werden mit Na-K-Carbonat (ohne Zusatz), mit Na-K-Carbonat + MgO, bzw. Na-K-Carbonat + KNO_3 erzielt. Dagegen sind mit den Verfahren mit NaOH + KNO_3 bzw. mit Alkalihydroxyd allein manche Nachteile verbunden.

Die bei der Zersetzung des entstandenen Alkalisilicats ins Filtrat gelangende Kieselsäuremenge wechselt je nach der Konzentration der Salzsäure, mit der der getrocknete und geröstete Rückstand aufgenommen wird. Es hat sich gezeigt, daß beim Aufnehmen mit konzentrierter Salzsäure und bei zwei-

maligem Eindampfen am wenigsten SiO_2 ins Filtrat gelangt. Das von Vita angegebene Verfahren (Vita-Massenez, Chem. Untersuchungsmeth. f. Eisenhütten- u. Nebenbetriebe, 2. Aufl., S. 70, 1922) hat sich ebenfalls bewährt.

Auch nach einem als Schnellmethode verwendbaren Abrauchverfahren, wobei die Legierung direkt mit Flußsäure unter Zusatz von Salpetersäure (an Stelle von Schwefelsäure) gelöst und die Menge des Rückstandes (zur Reduktion des Oxyds auf Metall) mit 0,7 multipliziert wird, werden — wenn es nur auf annähernde Werte ankommt — zufriedenstellende Resultate erhalten.

Bei den anderen Ferro- und Silicolegierungen hat sich die Si-Bestimmung je nach dem Verhalten der Legierung zu Säuren mittels HCl, Bromsalzsäure bzw. durch Aufschließen mit einem Gemisch von $NaKCO_3$ + Natriumperoxyd durchführen lassen. — Eine Ausnahme bildet das Ferrotitan. Bei diesem gelingt die Auflösung am besten mit Salpeter-Schwefelsäure, weil dabei ein Ausscheiden von Titansäure vermieden wird.

III. Gruppe.

Bericht Nr. 46. Dr. phil. Paul Klinger, Essen: „*Die Bestimmung der Gase in Eisen und Stahl*" (Auszug aus der Doktor-Dissertation Münster 1925: „Die Gase im Stahl unter besonderer Berücksichtigung ihrer analytischen Bestimmung nach den verschiedensten Untersuchungsverfahren"). (17 Seiten.)

In dieser Arbeit wird im Anschluß an eine kritische Übersicht über die bisherige Literatur über Versuche berichtet, die sich auf die Bestimmung gelöster Gase nach dem physikalischen oder Extraktionsverfahren und nach dem chemischen Lösungs- oder Umsetzungsverfahren beziehen. — Die Resultate führen in Verbindung mit den Ergebnissen von Versuchen über die Löslichkeit von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in Eisen zu folgendem Standpunkt: Die nach dem Extraktionsverfahren gefundenen Kohlenoxyd- und Kohlendioxydmengen sind lediglich Reaktionsgase, die im Verlaufe der Bestimmung entstehen. Eine eigentliche Löslichkeit dieser Gase im Eisen hat sich nicht feststellen lassen. — Die chemischen Untersuchungsverfahren liefern zu niedrige Werte. Für die Bestimmung des Wasserstoffs und Stickstoffs kommt das Extraktionsverfahren in Betracht, und zwar die Extraktion im Schmelzfluß. Beim Stickstoff kommt dabei auch der Nitridstickstoff zur Bestimmung. Die Ursache der Blasenbildung ist das durch Reaktion im Stahl entstehende Kohlenoxyd, das beim Entweichen aus dem flüssigen Metall Wasserstoff und Stickstoff mitreißt. — Die in der bisher üblichen Weise ausgeführten Gasbestimmungen in Eisen und Stahl haben sich als wertlos herausgestellt.

Bericht Nr. 54. W. Hessenbruch und P. Oberhoffer †: „*Ein verbessertes Schnellverfahren zur Bestimmung der Gase in Metallen, insbesondere des Sauerstoffs in Stahl*" (Mitteilung aus dem Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Aachen; Auszug aus der Dr.-Ing.-Dissertation W. Hessenbruch, Aachen 1927.) (21 Seiten.)

Diese an interessanten Einzelbeobachtungen sehr reiche und mit ausgezeichnetem Verständnis für die Vielseitigkeit der Aufgabe durchgeführte Untersuchung bietet eine sehr beachtenswerte Fortbildung des sogenannten Heißextraktionsverfahrens, bei welchem die Bestimmung des Gehalts an Oxyden auf die Bildung von Kohlenoxyd zurückgeführt wird, dessen Menge nach Abpumpen gasanalytisch bestimmt wird.

Der erste Teil der Arbeit bezieht sich auf Vorversuche über die Möglichkeit sekundärer Reaktionen, die zweckmäßigste Reduktionstemperatur, die Steigerung der Einwaagen, die Schaffung eines guten Vakuumrohres und die Frage der Reduktion des Schiffchens aus feuerfesten Massen.

Es hat sich ergeben, daß die Sauerstoffbestimmung bei 1200° — wie zu erwarten — von den Begleitelementen des Eisens stark beeinflußt wird. Die Bildung von Wasser kommt nur bei Temperaturen über 1000° in Betracht. Die entgegenstehenden Beobachtungen sind wahrscheinlich auf die Adsorption durch die verwendeten Graphittiegel zurückzuführen. Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff entstehen in geringem Maße. Diese Gase sind erst bei einem Schwefelgehalt von 0,05% von wesentlichem Einflusse. (NH_3, CH_4 und PH_3 sind nach den vorliegenden Gleichgewichtsuntersuchungen bei den in Betracht kommenden niedrigen Drucken und der hohen Temperatur nicht beständig.)

Von den weiteren Ergebnissen ist hervorzuheben, daß die Verfasser einen Doppelvakuumofen konstruiert und daß sie eine Vorrichtung benutzt haben, die gestattet, beliebig große Gasmengen in jedem beliebigen Zeitraume aus dem Sammelgefäß zu entfernen und zu analysieren. — Recht wertvolle Feststellungen sind über das Verhalten von verschiedenen Porzellanen gemacht worden. Am besten haben sich nichtglasierte Porzellanrohre aus Masse K 60 bewährt. Da mit Schiffchen aus verschiedenem Material Reduktion beobachtet wurde, sind zu den endgültigen Versuchen Graphittiegel verwendet worden, wobei allerdings auf die Entgasung besonderer Wert gelegt werden mußte.

Bei dem später verwendeten Hochfrequenzofen diente ein Quarzrohr zur Aufnahme des als Strahlungsschutz benützten Magnesiatiegels und des in diesen passenden Graphittiegels. Besonders sinnreich ist die Vorrichtung, die ermöglicht, im Vakuum nacheinander mehrere Portionen des zu untersuchenden Materials in den Ofen zu bringen, ohne daß Erkalten des Tiegelinhalts eintritt. Eine Bestimmung kann in 30—45 Minuten durchgeführt werden, während die Entgasung eines neuen Tiegels, der zu 10—15 Bestimmungen verwendbar ist, 3 bis 4 Stunden in Anspruch nimmt. Damit ist ein wesentlicher Fortschritt gegenüber dem amerikanischen Verfahren, das 6 bis 8 Stunden in Anspruch nimmt, erzielt worden.

Die Beschaffenheit des Materials ist insofern von Belang, als Proben mit größerer Oberfläche begreiflicherweise einen höheren Sauerstoffgehalt aufweisen. Es empfiehlt sich daher die Einführung der Probe in Gestalt eines Stückes.

Um eine möglichst weitgehende Reduktion der im Stahl vorhandenen Oxyde zu erreichen, empfiehlt es sich, bei möglichst hoher Temperatur (1600°) zu arbeiten. — Bei einem Vergleich des Verfahrens mit anderen Methoden ist eine recht befriedigende Übereinstimmung erzielt worden. Durch spätere Versuche soll entschieden werden, ob eine getrennte, gewissermaßen fraktionierte Bestimmung der leicht (MnO, FeO) und der schwer reduzierbaren Oxyde (Al_2O_3, SiO_2) durchführbar ist. Dadurch würde, was auch in der anschließenden Diskussion zum Ausdruck gebracht wurde, der erzielte Fortschritt eine bemerkenswerte Steigerung erfahren.

Bericht Nr. 55. Chemiker Franz Willems: „*Beitrag zur Bestimmung von Oxyden im Stahl*" (Mitteilung aus dem Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Aachen). (4 S.).

Die Arbeitsweise gründet sich auf die Erfahrung, daß die Oxyde (von Silicium und Aluminium) bei der Behandlung der Stahlprobe mit Brom zurückbleiben (Rückstandsmethode). Beim Mangan-2-oxyd hat diese Arbeitsweise versagt, weil MnO von wässeriger Bromlösung aufgelöst wird. Wurde nach dem Vorgange von Eggertz eine wässerige Lösung von Jod und Kaliumjodid verwendet, so kam es zu einer störenden Abscheidung von Oxydjodid (?). Dies kann aber umgangen werden, wenn bei der Einwirkung der Jodlösung auf das Metall die Luft durch Stickstoff verdrängt wird. Noch geeigneter erwies sich eine alkoholische Jodlösung (70 g auf 600 ccm Alkohol). Und zwar ist es im besonderen für die Bestimmung eines aus MnO bestehenden Rückstands nach der Behandlung mit Jodlösung sehr wesentlich, daß eine mit absolutem Alkohol bereitete Lösung verwendet wird. Damit sind ganz befriedigende Resultate erzielt worden, ebenso bei der Bestimmung von SiO_2 und Al_2O_3 im Stahl, und zwar bis zu einem Gehalt von 0,4% an Kohlenstoff. — Zur Bestimmung von SiO_2 und Al_2O_3 hat sich auch eine Lösung von Ammonium-Kupfer-Chlorid allerdings auch nur unter Ausschluß von Sauerstoff als brauchbar erwiesen.

Bericht Nr. 56. E. W. Fell: „*Ein einfacher Hochfrequenz-Vakuumofen für Laboratoriumszwecke*" (Mitteilung aus dem Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Aachen). (3 Seiten.)

Der Bericht enthält die Beschreibung einer Apparatur, wie sie in der Besprechung des 54. Berichtes erwähnt ist. Der Ofen wird mit hochfrequentem Wechselstrom von 8000 Hertz (Wechsel/Sek.) betrieben. Es können ohne Schwierigkeit 1 bis 1,5 kg Metall im Vakuum ohne Gelegenheit zur Aufnahme von Verunreinigungen oder auch zum Zwecke der Einverleibung

bestimmter Zusätze (von Sauerstoff durch Zuführung aus der Bürette bzw. Schwefel im festen Zustande unter Erzielung gleichmäßiger Verteilung des Sulfids) geschmolzen werden. — Das Hochfrequenzaggregat von der Firma Lorenz, Berlin-Tempelhof, besteht aus einem kleinen Motorgenerator von 3,6 kW Generatorleistung mit Maschinenschalter und Ofenstromschalttisch. In einer Tabelle werden die Versuchsergebnisse mit Elektrolyteisen, Nickel und Elektrolytkupfer mitgeteilt.

Bericht Nr. 57. P. Bardenheuer und Chr. A. Müller, Düsseldorf: *„Einfluß einiger Begleitelemente des Eisens auf die Sauerstoffbestimmung im Stahl nach dem Wasserstoffreduktionsverfahren“.* (9 Seiten.)

Die Untersuchung sollte über die Frage Aufklärung bringen, ob bzw. inwieweit die von P. Oberhoffer verbesserte Ledebursche Methode der Bestimmung des an Eisen und Mn gebundenen Sauerstoffs durch Erhitzen der Probe mit Wasserstoff auf 1100° und Absorption des entstandenen Wassers durch P_2O_5 durch andere Begleitelemente (N, P, S) eine Beeinträchtigung erfährt.

Wenn Verflüssigung des Materials erreicht werden sollte, wurde die gleiche Menge Sb zur Probe gegeben. Das Ergebnis der Versuche über den Einfluß eines Stickstoffgehaltes ist, daß eine in Betracht kommende Änderung des Sauerstoffwertes nicht beobachtet wird, obwohl ein Verlust an Stickstoff um rund 28% eintritt, wenn der Stickstoffgehalt sich in den normalen Grenzen bewegt. — Bei hohen Stickstoffgehalten kann recht erhebliche Fälschung der Sauerstoffwerte eintreten (man erhält den doppelten bis vierfachen Sauerstoffgehalt). Der entweichende Stickstoff wird nur zum Teil von P_2O_5 gebunden. Dieser Anteil wird verschwindend klein, wenn die Reduktion unter Zusatz von Sb vorgenommen wird. — In Gegenwart von Phosphor wird nur ein Teil des an Fe bzw. Mn gebundenen O durch H_2 reduziert, ein P-Gehalt wirkt also störend. — Mit Bezug auf den Einfluß eines S-Gehaltes ist festgestellt worden, daß die in handelsüblichen Stählen vorkommenden S-Gehalte die Bestimmung des O nicht stören. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß das Wasserstoffreduktionsverfahren zur Bestimmung des O nur bei solchen Stählen verwendbar ist, die C-arm sind, die kein Si, Al und andere Metalle enthalten, deren Oxyde in Gegenwart von Fe durch H_2 nicht reduziert werden und die weiterhin nur einen sehr geringen P-Gehalt aufweisen. — Aus der sehr umfangreichen Diskussion, die sich u. a. auf die Frage der geeignetsten Temperatur und die Reduktionsdauer bezieht, ergibt sich, daß durch diese Untersuchung eine für den Metallanalytiker sehr wichtige Frage eine Klärung gefunden hat.

IV. Gruppe.

Bericht Nr. 44. Dr. phil. L. Brandt: *„Ein neues Verfahren der Eisenbestimmung mit Titan-(3)-chlorid bei Gegenwart von Kupfer“* (Mitteilung aus der Versuchsanstalt der A.-G. „Phönix“ in Hörde). (7 Seiten.)

Die Vorzüge der Bestimmung von Eisen-(3)-salzen durch Titration mit Titan-(3)-chlorid nach Knecht und Hibbert erfährt in Gegenwart von Kupfersalzen eine erhebliche Beeinträchtigung, weil Kupfer-(2)-salze ebenfalls durch Titan-(3)-chlorid reduziert werden. Dem Verfasser ist es gelungen, einen anderen Indikator (an Stelle von Rhodanid) ausfindig zu machen, nämlich eine Mischung von Diphenylcarbohydrazid mit Kaliumbichromat, dessen Wirksamkeit darin besteht, daß die dunkel violettrote Farbe des Indikators durch das Kupfer-(1)-salz infolge der Reduktion des Bichromats verschwindet. Der Indikator kommt als Mischung von 50 ccm der Diphenylcarbohydrazidlösung (0,1 g wird in 15 ccm konzentrierter Essigsäure gelöst und mit H_2O auf 50 ccm verdünnt) mit 4 ccm einer 0,5%igen Kaliumbichromatlösung zur Verwendung, und zwar 0,7 ccm auf ein Volumen von 100 bis 120 ccm.

Die Methode beruht auf der durch Versuche bestätigten Annahme, daß die Reduktion des Kupfer-(2)-salzes durch Titan-(3)-chlorid, wenn es gegenüber dem Eisen-(3)-salz der Menge nach zurücktritt, erst nach beendeter Reduktion des Eisen-(3)-salzes erfolgt. Die Titration wird bei Zimmertemperatur ausgeführt. Dabei kann auf das Durchleiten von CO_2 während der Titration verzichtet werden. — Das vorhandene Cu kann annähernd (!) bestimmt werden, indem zur Lösung Rhodanid gegeben und wieder mit Titan-(3)-chlorid bis zur Entfärbung titriert wird. (Dabei fällt Kupfer-(1)-rhodanid aus, und es entsteht die entsprechende Menge Eisen-(3)-salz, das nach Knecht und Hibbert titriert wird.

Die bei Eisenerzanalysen auftretenden Nebenbestandteile stören bei diesem Verfahren ebensowenig wie bei der Methode von Knecht-Hibbert; bei Gegenwart von Platin, Antimon und Vanadium (in Mengen bis 5%) wurden sogar günstigere Ergebnisse erzielt als nach der bisherigen Arbeitsweise. Dagegen erschweren Wolfram, Molybdän, wenn sie in größeren Mengen vorhanden sind, die Erkennung des Endpunktes. — Die Auflösung der Eisenerze bewirkt Verf. mit Salzsäure unter Zusatz von gefälltem Mangan-(4)-oxydhydrat.

Bericht Nr. 50. G. Agde und H. Schmitt: *„Beiträge zur Bestimmungsmethode der Reduktionsfähigkeit von Steinkohlenkoks* (Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstardt). (11 Seiten.)

Im ersten Teil dieses Aufsatzes werden die bisher angewendeten Reduktionsverfahren im Lichte der Theorie der „Reduktionsfähigkeit“, d. i. der „Reaktionsfähigkeit gegenüber Kohlensäure“, behandelt, und anschließend daran werden die Forderungen abgeleitet, die an ein wissenschaftlich einwandfreies Verfahren zu stellen sind. — Es kommt dabei, wie im zweiten Teile dargelegt wird, darauf an, eine ununterbrochene Untersuchung der Reaktionsgase und damit der Restgase unter genauer Regelung der Berührungsdauer des Kohlendioxydes mit der Koksschicht, der Korngröße und der Reaktionsdauer durchzuführen. Es wird gezeigt, wie dieses Ziel mit einer verhältnismäßig einfachen Apparatur erreicht werden kann, und es sind in leichtverständlicher Weise alle maßgebenden Umstände beschrieben, die für die Durchführung derartiger Bestimmungen in Frage kommen.

Die Versuche wurden bei 900 und 1000° durchgeführt. Bei der ersten Temperatur soll nur der amorphe Kohlenstoff in Reaktion treten, bei 1000° tritt auch die Wirkung des Graphits in Erscheinung. Die Menge des Koks wird nicht nach dem Gewicht bemessen, sondern nach dem Volumen. Dabei kommt es noch darauf an, daß das Beschicken des Reaktionsgefäßes in bestimmter Weise mit Koks von geeigneter Korngröße (von 3 bis 4 mm) vorgenommen wird. Die Apparatur kann auch dazu dienen, den Beginn der Reduktion — den „Reduktionspunkt“ — zu bestimmen.

Zahlenmäßige oder graphisch dargestellte Resultate werden in dem Aufsatze nicht mitgeteilt. Es findet sich aber der Hinweis, daß je nach der Beschaffenheit der Koksprobe Kurven verschiedenen Charakters erhalten werden, nämlich ansteigende, wagerecht verlaufende und abfallende, und daß sich an der Hand der von den Verfassern entwickelten Theorie und aus der Höhenlage der Kurven und der Restgasmenge sowie aus dem Gewichtsverlust die für die Geschwindigkeitsunterschiede bei der Gleichgewichtseinstellung und ihrer Änderung während der Dauer der Untersuchung maßgebenden Ursachen erkennen lassen. Man kann also ungare von garen und überhitzten Koksen, sowie solche mit hohem Gehalt an wirksamem Kohlenstoff von solchen mit hohem Gehalt an Teerkoks unterscheiden und nach derartigen Gesichtspunkten Vergleichsversuche in Gaserzeugern und Hochöfen vornehmen.

Bericht Nr. 53. Chefchemiker Dr.-Ing. e. h. H. Kinder, Duisburg-Meiderich: *„Richtlinien zur Bestimmung des Raummetergewichts von Hochofenkoks.“* (2 Seiten.)

Da der Nässegehalt größerer Kokspartien nicht genau ermittelt werden kann, ist bei der Kübelbegichtung der Hochöfen die genaue Ermittelung des Koksgewichts erschwert. Es sind daher auf einigen Werken Versuche in großem Maßstabe ausgeführt worden, um den Kübelinhalt an Trockenkoks (mit etwa 2 bis 3% Wassergehalt) möglichst genau zu ermitteln. Es hat sich dabei gezeigt, daß je nach der Koksprobe recht große Unterschiede auftreten (16%), die auf einen Kübelwagen mit sechs Kübeln 3000 kg ausmachen können. Der Wassergehalt schwankte bei diesem Werk zwischen 2,1 bis 18,8%. Weiterhin ist das Raummetergewicht auch von der Art der zur Verkokung

gelangenden Kohle und von der Koksgröße abhängig; es ist für Steinkoks größer als für Stückkoks. — In der Diskussion wurde (von Obering. Bestehorn) darauf hingewiesen, daß es dabei von Einfluß ist, ob von einem Koks die Stücke völliger oder sperriger bzw. spießkantiger waren.

Bericht Nr. 58. Prof Dr. W. A. Roth, Braunschweig: „*Die Verbrennungswärme von Hüttenkoks und anderen Kohlenstoffarten.*" (3 Seiten.)

Die Verbrennungswärme von garem Hüttenkoks wird nach Versuchen mit vier verschiedenen Hüttenkokssorten (eine fünfte aus Oberschlesien wurde, weil sie nicht gar war, bei der Mittelbildung außer Betracht gelassen) neu zu 7966 cal/g in der Bombe und zu 7944 cal/g auf dem Rost bestimmt. Die Zahlen beziehen sich auf wasser- und aschenfreien Koks mit 1% S. Von schwarzen Kohlenstoffarten sind allein die beiden Graphitarten scharf umgrenzt: β-Graphit (Dichte 2,22; spez. Verbrennungswärme 7856 cal/g) und α-Graphit (Dichte 2,28; spez. Verbrennungswärme 7832 cal/g). Zu der ersten Art gehört Garschaumgraphit, Graphit aus Spiegeleisen und aus der Hochofensau, zu der zweiten Art die Temperkohle.

Die Verbrennungswärme von nichtgraphitischem, schwarzem Kohlenstoff kann bis 8150 cal/g steigen; diese Zahl stellt den Mindestwert für den amorphen Kohlenstoff dar. Die Abscheidungstemperatur des Kohlenstoffes aus Gasen ist von größter Bedeutung für die Modifikation, wie an Acetylenruß gezeigt wird. Die Verbrennungswärmen von Metankohle liegen denen des β-Graphits nahe; beobachtet sind 7864 bis 7892 cal/g, während der aus Kohlenoxyd mit Hilfe von Eisen abgeschiedene Kohlenstoff fast reiner β-Graphit ist (Verbrennungswärme 7862 ± 3 cal/g).

Kohlenstoffarten, deren auf Reinkohle umgerechnete spez. Verbrennungswärme (außerhalb der Fehlergrenzen) oberhalb 7856 cal/g liegt, sind als Gemische von Graphit und amorpher Kohle aufzufassen. Mit sinkender Verbrennungswärme und steigendem spez. Gewicht treten auch die Graphitinterferenzen deutlicher in Erscheinung.

Bericht Nr. 61. Herbert A. Bahr, Völklingen (Saar): „*Bemerkungen zur Wasserstoff- und Methanbestimmung im Orsat-Apparat.*" (8 Seiten.)

In diesem Aufsatze werden an der Hand von experimentellen Unterlagen die Fehlerquellen erörtert, die bei der H_2- und CH_4-Bestimmung unter Verwendung der üblichen Orsatgeräte in Frage kommen. Es ist die naheliegende Tatsache erwiesen worden, daß durch oxydierbare Elektroden in der Glühdrahtpipette (nämlich durch solche, die mit organischer Substanz isoliert sind, und durch solche, die aus Messing oder Kupfer bestehen) Fehler veranlaßt werden können. Dieser Fehler läßt sich vermeiden, wenn Gold oder geschütztes Hg als Elektrodenmaterial verwendet wird. Eine andere Fehlerquelle beruht auf der Zusammensetzung der Sperrflüssigkeit. Die bei Verwendung von angesäuertem Wasser regelmäßig auftretenden Verluste von nicht unbeträchtlicher Größe an CO_2 können durch Verwendung einer gesättigten (27%igen) NaCl-Lösung erheblich vermindert werden, die mit Schwefelsäure angesäuert und mit einem Indikator versetzt wird, um das Auftreten alkalischer Reaktion zu erkennen. Ein dennoch auftretender, aber innerhalb der Fehlergrenzen liegender Fehlbetrag an Methan ist vielleicht auf teilweise unvollständige Verbrennung unter Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure zurückzuführen.

Des weiteren werden zwei verbesserte Formen des Orsat-Apparates beschrieben, ein tragbares Modell, das mit Karlsruher Hähnen an Stelle der Kapillarbrücken versehen ist. Das andere für ortsfeste Aufstellung vorgesehene Modell bietet die Möglichkeit der getrennten und gemeinsamen Verbrennung von Wasserstoff und Methan. Es besitzt eine Vorrichtung zur Lieferung des im Laufe der Analyse erforderlichen Sauerstoffs sowie einen Kippschen Apparat zur Erzeugung von CO_2, das bei der Wasserstoffverbrennung im Jägerschen Ofen als Spülgas verwendet wird.

Bericht Nr. 62. Gustav Thanheiser und Peter Dickens: „*Der Einfluß des Schüttelns auf verschiedene Fällungsreaktionen*" (Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf). (7 Seiten.)

Daß Schütteln auf den zeitlichen Verlauf der Gleichgewichtseinstellung bei Fällungsreaktionen einen erheblichen Einfluß haben wird, ist eine so selbstverständliche Folgerung aus den Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus, daß sich viele Fachgenossen von der experimentellen Bearbeitung dieser Frage haben abschrecken lassen. Die Verfasser können für sich das Verdienst in Anspruch nehmen, die Vermutungen über die Größe des Einflusses durch bestimmte Angaben ersetzen zu können. — Es hat sich durch vergleichende Versuche ergeben, daß die Ausführung von Barium- bzw. Sulfatbestimmungen als Bariumsulfat und von Calciumbestimmungen als Calciumoxalat, ferner von Magnesiumbestimmungen als Ammonium-Magnesium-Phosphat durch Schütteln so stark beschleunigt wird, daß bereits nach 10 Min. abfiltriert werden kann, wenn die Fällungen durch Vermischen siedendheißer Lösungen der reagierenden Stoffe vorgenommen wird. Auch für den Fall der Trennung von Ca und Mg werden entsprechende Unterlagen mitgeteilt. Bei der Fällung von Phosphat mit Ammonium-Molybdat wird unter den eingehaltenen Bedingungen bereits bei 10 Min. langem Stehenlassen vollständige Abscheidung erreicht. Nach der graphischen Darstellung tritt aber auch in diesem Falle nur bei kürzerer Reaktionsdauer (nämlich bis zu 3 Min.) der Einfluß des Schüttelns erwartungsgemäß in Erscheinung. — Zum Schütteln wurde das von P. Bardenheuer und P. Dickens beschriebene Schüttelgestell verwendet.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Institute of Metals.

21. Hauptversammlung.

London, 13. und 14. März 1929.

Vorsitzender: Dr. W. Rosenhain, Teddington.

Aus dem Vorstandsbericht ist zu entnehmen, daß das Institute of Metals, das in diesem Jahr auf sein 20jähriges Bestehen zurückblicken kann, eine sehr günstige Entwicklung genommen hat. Die Zahl der Mitglieder hat die 2000 überschritten. Die vom Korrosionsforschungsausschuß durchgeführten Arbeiten über die Korrosion von Kondensorrohren haben allgemeines Interesse gefunden, und viel geäußerten Wünschen entsprechend wird der letzte Bericht dieses Ausschusses demnächst auch in deutscher Sprache erscheinen.

Prof. P. Saldau, Leningrad: „*Über die Eigenschaften der Eutektika und eutektischen Legierungen in binären Metallsystemen.*"

Vortr. hat festgestellt, daß die Eutektika selbst in sehr stark geglühten Legierungen eine besondere Stellung hinsichtlich der Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung einnehmen. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Eigenschaften von Eutektika in Systemen, bei welchen keine intermetallischen Verbindungen vorhanden sind, in Systemen, wo derartige intermetallische Verbindungen auftreten, und auf die Eigenschaften eutektoider Legierungen. Alle Legierungen, die zur Untersuchung gelangten, wurden aus reinen Kahlbaumreagenzien hergestellt, die in Graphittiegeln unter Verwendung von Kaliumchlorid und Natriumchlorid als Flußmittel zusammengeschmolzen wurden. Die für die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit verwendeten Probestäbe wurden nach dem Verfahren von Stepanow hergestellt. Die Brinellhärten wurden in einer Gagarinepresse festgestellt unter Verwendung einer 10-mm-Kugel und einer 30 Sekunden dauernden Belastung von 50 kg. Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit Hilfe einer Kelvinschen Doppelbrücke bestimmt. Untersucht wurden die Systeme Blei-Zinn, Blei-Antimon, Zinn-Zink, in welchen keine intermetallischen Verbindungen auftreten. Bei den polymorphen Umwandlungen im System Zinn-Blei treten nach den Feststellungen des Vortr. die Umwandlungen zwischen 155 und 180° auf, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens und Abkühlens. Das Eutektikum enthält 74,6 Atomprozent Zinn. Im System Blei-Antimon treten nach Cohen und Bosh die polymorphen Umwandlungen bei Antimon bei 100° auf, nach Jänecke zwischen 124 und 137°. Das Eutektikum enthält 13% Antimon. Im System Zinn-Zink treten die polymorphen Umwandlungen zwischen 200

bis 210° und bei 340° auf, das Eutektikum enthält 85,5% Zink. Im System Gold-Zink treten intermetallische Verbindungen zwischen Gold und Gold-Zink auf, im System Gold-Cadmium zwischen Cadmium und $AuCd_3$. Die Untersuchungen der Härte und elektrischen Leitfähigkeit zeigten, daß die eutektischen Legierungen der Systeme Zinn-Blei, Blei-Antimon, Zinn-Zink, Gold-Zink, Gold-Cadmium sowie die geglühten eutektischen Stähle eine verhältnismäßig größere Härte und einen größeren elektrischen Widerstand bzw. geringere Leitfähigkeit und geringeren Temperaturkoeffizienten besitzen als die in der Zusammensetzung naheliegenden Legierungen. Die Eutektika und eutektischen Legierungen gehorchen selbst nach dem Glühen nicht dem Gesetz der geraden Linie, welches charakteristisch ist für die Eigenschaften von Legierungen, die aus mehreren Mischungen von Phasen bestehen, die von den Komponenten des gegebenen Systems gebildet werden. Auf der Isotherme nehmen die Eutektika und eutektischen Legierungen ein Maximum hinsichtlich Härte und elektrischen Widerstand und ein Minimum hinsichtlich Leitfähigkeit und Temperaturkoeffizienten ein. Tamann und Dahl haben angenommen, daß, wenn sich die Kristalle der gleichen Zusammensetzung nicht berühren, wie dies bei Eutektika der Fall ist, keine Rekristallisation zu erwarten ist. Ihre Untersuchungen zeigten in der Tat, daß bei den eutektischen Legierungen von Cadmium und Zink, Cadmium und Wismut man beim Walzen zu Blechen von 0,2 mm Dicke und Glühen auf 100 und 200° eine eutektische Struktur erhält, die sich im Aussehen nicht unterscheidet von der durch direktes Schmelzen erhaltenen. Für den Prozeß der Koalescenz in eutektischen Legierungen während des Glühprozesses ist daher ein Überschuß einer Phase erforderlich. Die Eutektika und eutektoiden Legierungen bieten uns Systeme, in welchen man die Änderungen der physikalischen Eigenschaften, die durch Änderungen des Dispersionsgrades bewirkt sind, sehr gut untersuchen kann. —

F. Hargreaves und R. J. Hills, Ashford: *„Enthärten durch Bearbeitung und eine Theorie der interkristallinen Kohäsion.“*

Schon in früheren Arbeiten hat Hargreaves sich mit dem Einfluß mechanischer Beanspruchung auf die Struktur weicher Eutektika beschäftigt und weiche Metalle der Härteprüfung unterzogen. Die bei verschiedenen Bearbeitungen auftretende oft sehr merkliche Enthärtung wurde zum Teil auf Bewegungen in den Phasen zurückgeführt, auf Änderungen in den Phasengrenzen. In Fortsetzung dieser früheren Arbeiten wurde jetzt der Einfluß der Bearbeitung und des Glühens auf die Härte eutektischer Legierungen untersucht und hierbei bestätigt gefunden, daß die Enthärtung durch Bearbeitung in einem Phasengemisch vor sich geht, das der mechanischen Beanspruchung unterworfen ist bei Temperaturen innerhalb des normalen Glühgebietes jeder einzelnen Phase. Die Untersuchungen wurden an Zink-Aluminium-Legierungen sowie an Legierungen von Zink-Aluminium-Kupfer durchgeführt. Vortr. suchen eine Theorie der interkristallinen Kohäsion aufzustellen und diese zur Erklärung der Enthärtung durch Bearbeitung heranzuziehen. Durch Untersuchungen weiterer Eutektika und Zweiphasenlegierungen wurden als Bedingungen für die Enthärtung durch Bearbeitung festgestellt: 1. Anwesenheit von mehr als einer Phase (die Legierung muß nicht eutektisch sein), 2. die beiden Bestandteile müssen fähig sein, spontan zu enthärten nach Bearbeitung bei Zimmertemperatur. Die Untersuchungen zeigten, daß sich das rekristallisierte Cadmium-Zink-Eutektikum im Verhalten von der Gußlegierung unterscheidet und sich im Verhalten auch unterscheidet von dem Blei-Zinn-Eutektikum, in welchem das Zinn rekristallisiert ist. Die merkwürdigen Fließeigenschaften einiger Zink-Aluminium-Legierungen, (Rosenhain und Mitarbeiter), konnten als identisch mit den Erscheinungen nachgewiesen werden, die bei der Enthärtung durch Bearbeitung auftreten. Die Theorie der interkristallinen Kohäsion, die von den Vortr. aufgestellt wurde, stützt sich auf die Unterschiede in den Grenzphasen. Die Grenzflächen werden als aus bestimmten Atomformen bestehend angenommen, die für zwei bestimmte Richtungen immer gleich sind und die gleiche relative Lage in der Grenzschicht des nicht beanspruchten Metalls einnehmen. Bei hinreichender Zugbeanspruchung wird ein amorphes Metall erzeugt, welches die Dichte des Aggregats erniedrigt. Durch die Bearbeitung wird außer der Enthärtung des Metalls eine Zunahme der Fließgeschwindigkeit bewirkt, die zu einer Enthärtung führt. Die ersten Stufen der Enthärtung sind in ihrer Natur der Härtung gleich. Die Ermüdung der Metalle betrachten Vortr. vom Standpunkt der Grenzflächen und nehmen an, daß der Ursprung der Ermüdung in dem Einfluß der Zugbeanspruchung der Grenzflächen zu suchen ist. —

G. B. Brook und G. H. Stott, Kinlochleven: *„Über die Untersuchung der Elektroniederschläge auf Aluminium.“*

Mit der ständigen Zunahme der Aluminiumerzeugung wurde die Forderung nach einer erfolgreichen Plattierungsmethode immer dringender. Die Möglichkeit eines Überzugs mit gold-, silber- oder anders gefärbtem Metall würde die Verwendung des Aluminiums auf zahlreichen Gebieten ermöglichen, auf welchen bisher das Aluminium gar nicht oder nur beschränkt zur Anwendung kommen kann. Unter günstigen Bedingungen ist es nicht schwer, auf Aluminium einen dichten festhaftenden Überzug von Metallen zu erhalten. Sorgfältige Prüfung zeigt selbst nach Monaten noch keine Fehler im Überzug, aber nach längerer Zeit treten mikroskopische Risse auf. Im Laufe der Zeit sind dann auf dem Markt eine Reihe von plattierten Aluminiumerzeugnissen erschienen mit scheinbar befriedigenden Eigenschaften, aber für die Niederschläge normaler Dicke sind keine Angaben gemacht worden, die die Vorteile dieser Elektroplattierung sowie das Verhalten und die Lebensdauer nach langfristiger Benutzung sichern. Um den Wert der Schutzüberzüge auf Aluminium festzustellen, kann man entweder die Dicke des Niederschlags messen oder wägen oder die Porenfreiheit des Niederschlags durch mikroskopische Untersuchungen feststellen, oder die Adhäsion durch Biegeproben ermitteln sowie durch Proben, bei denen das Metall komprimiert und entspannt wird; endlich kann man Korrosionsproben drastischer Art anwenden. Vortr. haben diese Prüfverfahren angewandt. Art und Dicke des Niederschlags wurden bestimmt, indem das Grundmetall von dem zu untersuchenden Stück meist mit Hilfe von Natronlauge gelöst wurde, man erhielt einen Film des Überzugsmetalls, der gewogen und dessen Dicke gemessen wurde. Die Porenfreiheit, die in der Regel durch das Mikroskop bestimmt wird, ist in vielen Fällen mangelhaft. Bei der Prüfung der Adhäsion, die durch die Biegeprobe festgestellt wurde, von der Vortr. noch eine weitere Typisierung hinsichtlich der Größe der zu untersuchenden Metallstücke und der Geschwindigkeit und des Maßes der Biegung erwarten, zeigte sich merkwürdigerweise, daß ein einfacher Überzug von Kupfer auf Aluminium gut haftete, während ein Nickelüberzug mit Kupferzwischenschicht sich losblätterte, und zwar begann die Loslösung an der Kupfer-Aluminiumfläche. Die Dichte und Festigkeit des elektrisch niedergeschlagenen Überzugs kann durch die Korrosionsfestigkeit wiedergegeben werden. Vortr. verwendeten, da sie keine Möglichkeit hatten, die Salzwassersprühprobe anzuwenden, ein Verfahren, welches sie schon mit Erfolg für die Korrosionsprüfung angewandt hatten und bei welchem sie die Proben für drei Monate in Brackwasser von Halbfluthöhe eintauchten. Hierbei zeigte sich, daß ein polierter direkter Nickelüberzug auf Aluminium sich am besten bewährte. Auch poliertes Nickel auf Aluminium mit Kupferzwischenschicht hielt der Beanspruchung gut stand. Kupfer mit Nickelzwischenschicht, Chrom mit Nickel- oder Kupferzwischenschicht und mattes Nickel mit Kupferzwischenschicht sind im allgemeinen auch günstig. Bei der ständig zunehmenden Bedeutung der Verchromung ist aber leider die schlechte Haftfestigkeit des Chroms zu erwähnen. Die Untersuchungen zeigen, daß, wenn auch der Elektroniederschlag genügend dick erzeugt werden kann, seine Korrosionsbeständigkeit und Haftfestigkeit von den physikalischen Eigenschaften des Überzugsmetalls wie auch von der Dicke des Niederschlags abhängig sind. —

P. J. Durrant, Cambridge: *„Über die Konstitution der cadmiumreichen Legierungen im System Cadmium-Gold.“*

Das System Cadmium-Gold ist 1909 von Vogel und 1915 von Saldau untersucht worden. Eine Nachprüfung dieser Arbeiten ergab, daß die Gleichgewichtsdiagramme von

Vogel und Saldau in einigen Punkten einer Korrektur bedürfen. Vortr. hat die Konstitution der Legierungen von Cadmium und Gold mit 0 bis 48 Atomprozent Gold durch thermische und mikrographische Analyse nachgeprüft. Die Untersuchungen zeigten, daß das Gleichgewichtsdiagramm von Saldau in folgender Weise zu korrigieren ist: Die Liquiduslinie vom eutektischen Punkt bei 7,95 Atomprozent Gold und 309° steigt zu einem Maximum bei 28,6 Atomprozent Gold und 500°, hierauf fällt die Kurve zu einem Eutektikum bei 30 Atomprozent Gold und 496°. Die von Saldau bei 495° gezogene horizontale Linie ist nicht die peritektische, sondern eine eutektische Horizontale. Zwischen den Zusammensetzungen 30 und 48 Atomprozent Gold stellt die Liquiduslinie keine einheitliche Kurve dar, sondern wird durch einen scharfen Knickpunkt bei 39,4 Atomprozent Gold und 540° unterbrochen, wo eine peritektische Linie die Liquiduslinie trifft. Weiter wurde ein neues Gebiet der festen Lösung gefunden, welches in dem Diagramm von Saldau als β- + γ-haltiges Feld beschrieben wurde. Es konnten zwei polymorphe Umwandlungen festgestellt werden, eine bei 500° und die andere bei etwa 375°. Die bei 375° auftretende Umwandlung ist deshalb von Interesse, weil sie der Änderung in der β-Phase des Messings bei 460° analog verläuft. Im Liquidusgebiet konnte kein Anhalt für das Vorhandensein der Verbindung $AuCd_3$ festgestellt werden, doch ist aus der Form des Gleichgewichtsdiagramms auf die Anwesenheit zweier Verbindungen Au_2Cd_5 und Au_2Cd_3 zu schließen, die beide bei hohen Temperaturen stark dissoziiert sind. Vortr. gibt dann noch die Verfahren der chemischen Analyse an, die für die Bestimmung der Zusammensetzung der Cadmium-Gold-Legierungen angewandt wurden. —

Marie L. V. Gayler und G. D. Preston, Teddington: *„Die Altershärtung einiger Aluminiumlegierungen."*

Die untersuchten Aluminiumlegierungen hatten folgende Zusammensetzung: 1. 0,85% Magnesium, 0,5% Silicium entsprechend 1,35% Mg_2Si; 2. 0,51% Magnesium, 0,3% Silicium entsprechend 0,8% Mg_2Si und 4% Kupfer; 3. 4,5% Kupfer; 4. 0,42% Magnesium, 0,25% Silicium entsprechend 0,67% Mg_2Si und 2% Kupfer; 5. 0,84% Mg_2, 0,4% Si = 1,04% Mg_2Si. Alle Legierungen wurden der gleichen Wärmebehandlung unterworfen und unter den gleichen Bedingungen untersucht. Die Altershärtung wurde sowohl in den Legierungen, welche Kupfer und Magnesiumsilicid im Aluminium enthalten, untersucht, wie auch in den Legierungen, welche nur einen dieser Zusätze enthielten. Mit Ausnahme der 3. Legierung, die nur Kupfer, und zwar 4,5%, dem Maximum der Kupfermenge, die bei 500° in fester Lösung im Aluminium festgehalten wird, enthielt, war in den anderen Legierungen Magnesium und Silicium immer entsprechend der Zusammensetzung des Magnesiumsilicids Mg_2Si enthalten. Die Legierungen wurden dann untersucht auf Brinellhärte, Zugspannung, Dichte, elektrische Leitfähigkeit und Änderungen der Kristalle, wie sie sich durch Röntgenanalyse dartun. Die Änderungen in der Dichte und im Durchmesser der Gefügeteile, die während der Alterung auftreten, legen die Annahme nahe, daß Fällungen aus der festen Lösung auftreten. Die Röntgenanalyse zeigt, daß die Kristalle ihren Platz gewechselt haben, und zwar tritt dies bei fortschreitender Alterung bei hohen Temperaturen allmählich auf. Die Zunahme des elektrischen Widerstands bei der Alterung entspricht dieser Lageverschiebung in der festen Lösung, hervorgerufen durch die Anwesenheit kleinster Teilchen, die von der Zersetzung der festen Lösung herrühren. Für die Fällung aus der festen Lösung werden zwei Vorgänge angenommen, 1. die Abstoßung der Atome des gelösten Metalls aus dem Gefüge der festen Lösung, die möglicherweise von Molekularbildungen begleitet ist, und 2. Koagulation dieser abgestoßenen Atome oder Moleküle, ein Vorgang, der dem ersten Vorgang unmittelbar folgt und ihn wahrscheinlich stark überdeckt. Bei längerem Glühen wird die Abscheidung der Verbindungen $CuAl_2$ und Mg_2Si oder beider zusammen beobachtet. Die höchsten Werte für den elektrischen Widerstand treten zu gleicher Zeit auf, wie die höchsten Härtewerte bei den bei 200° behandelten Legierungen. Werden diese Legierungen bei Zimmertemperatur gealtert, dann wird das Maximum der Härte in zwei bis drei Tagen erreicht, der höchste elektrische Widerstand schon in ein bis fünf Stunden. Die Kurven des elektrischen Widerstands zeigen, daß das Maximum bei der Alterung bei Zimmertemperatur erreicht wird. Alterung bei höheren Temperaturen führt zu einer weiteren Steigerung des elektrischen Widerstands, dem dann ein Abfall folgt. Nach Rosenhain ist der zunehmende Widerstand einer Lagenveränderung in der festen Lösung zuzuschreiben. Hervorzuheben ist, daß, wenn die Altershärtung der Fällung des Metalls und nicht einer Metallverbindung zuzuschreiben ist, die Härtung viel geringer ist. Dies stützt die von Vortr. angenommene Theorie, daß die Abscheidung des Metalls keine so große Verlagerung verursacht wie eine Verbindung, da sich keine Moleküle bilden. Die Ergebnisse der Untersuchungen sehen die Vortragenden als eine Bestätigung der Ansicht an, daß die Härtung durch eine Gefügeveränderung bewirkt wird, die die Folge der Fällung sehr hoch disperser Teilchen ist. —

C. Blazey, Port Kembla, NSW-Australien: *„Sprödigkeit von arsenhaltigem Kupfer."*

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit hatte Vortr. eine Sprödigkeit von arsenhaltigem Kupfer beschrieben, die durch geringe Zugfestigkeit und Dehnung charakterisiert ist, interkristallinen Bruch zeigt und widerholtem Biegen bei Glühen unterhalb 600 bis 650° nicht standhält. Bei Glühen auf höhere Temperatur verschwindet diese Sprödigkeit, trat aber wieder auf, wenn das Kupfer kalt bearbeitet und auf verhältnismäßig niedrige Temperaturen wieder erhitzt wurde. Vortr. hat als Ursache festgestellt, daß unter bestimmten Bedingungen eine geringe Menge von Wismut, etwa 0,004%, eine ähnliche Sprödigkeit herbeiführen kann. Zusatz von Antimon bis zu 0,1% und Phosphor bis zu 0,1% sowohl allein als zusammen wurde an Gußstücken aus einem Drehofen untersucht und erwies sich ohne schädlichen Einfluß. Vor kurzem erhielt Vortr. ein kleines Stück eines nicht arsenhaltigen Kupferrohres, welches die beschriebene Sprödigkeit zeigte. Der Kupfergehalt betrug 99,82%, der Sauerstoffgehalt schien normal zu sein. Blei war nur in ganz geringen Mengen vorhanden. Bei den Versuchen des Vortragenden wurde Kupfer geschmolzen unter Zusatz von sehr geringen Mengen Wismut. Es trat dann die Sprödigkeit ein, wenn der Schmelze kein Phosphor zugesetzt wurde. Zusatz von Phosphor nach der Wismutbeigabe hebt die Neigung zur Sprödigkeit wieder auf. Die Sprödigkeit kann auch durch Umschmelzen beseitigt werden. Bei Zusatz von Phosphor genügt ein einmaliges Umschmelzen. Ohne Phosphorzusatz ist mehrmaliges Umschmelzen erforderlich. Liegt das Metall in Form sehr dünner Drähte vor, dann genügt langes Erhitzen im Wasserstoffstrom auf hohe Temperaturen zur Beseitigung der Sprödigkeit. Diese Sprödigkeit ist in nicht arsenhaltigem Kupfer aufgehoben. Die vorliegenden Untersuchungen genügen noch nicht, um den Mechanismus der Erscheinung darzulegen. —

P. J. Durrant, Cambridge: *„Eine Bemerkung zum Haughton-Hanson-Thermostat. Eine Methode der Feinadjustierung."*

Bei der Untersuchung der Konstitution cadmiumreicher Legierungen des Systems Cadmium-Gold war es erforderlich, den Ofen, in welchem die Proben geglüht wurden, rasch und sehr genau auf eine bestimmte Temperatur zu bringen. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, durfte man nicht unter dieser Temperatur abkühlen. Es zeigte sich nun, daß es mit den üblichen Verfahren sehr schwer war, diese Bedingung einzuhalten. Durch eine Modifikation der „Kaltkugel" des Haughton-Hanson-Thermostaten konnte aber die Temperatur mit einer Genauigkeit von 0,1% auf ein nur 5° umfassendes Temperaturgebiet eingestellt werden. —

W. Hume-Rothery und E. O. Rounsefell, Oxford: *„Über das System Magnesium-Zink."*

Das Gleichgewichtsdiagramm des Systems Magnesium-Zink wurde im Gebiet von 0 bis 70 Atomprozent Magnesium untersucht. Die magnesiumreichen Legierungen sind schon von Hansen bearbeitet worden. Besondere Aufmerksamkeit schenkten die Vortragenden der Struktur der festen Legierungen sowie den Grenzen der festen Lösungen in den verschiedenen Phasen. Auf der Liquiduslinie wurden 23 Punkte bestimmt, doch ist dieser Teil des Diagramms schon bekannt. Die Löslichkeit von Magnesium in festem Zink

nimmt von 0,15 Atomprozent Magnesium bei 200° bis zu 0,3% Magnesium bei 364° zu. Dies ist die Temperatur des Eutektikums Zn-$MgZn_5$. Als Temperatur dieses Eutektikums ergab sich durch Aufnahme der Abkühlungskurven und durch Abschreckexperimente 364°. Bei der Aufnahme der normalen Abkühlungskurven unterliegt dieser Punkt beträchtlichen Schwankungen infolge Unterdrückung der peritektischen Reaktion, durch die die Verbindung $MgZn_5$ bei 381° entstehen sollte, deren Bildung in der Regel jedoch eine Verzögerung erfährt und meist zu gleicher Zeit auftritt wie die eutektische Abscheidung. Die von Chadwick vor einiger Zeit aufgefundene Verbindung $MgZn_5$ konnte bestätigt werden, aber die feste Lösung, die Chadwick in dieser Verbindung annimmt, konnte von Vortr. nicht gefunden werden. Es wurde festgestellt, daß nach längerem Glühen einer Legierung mit 16,5 Atomprozent Magnesium sich Spuren von freiem Zink zeigen, während eine Legierung mit 16,8 Atomprozent Magnesium Spuren von $MgZn_2$ enthält. Dies entspricht einer Gewichtsdifferenz an Magnesium von weniger als 0,01%, und daraus wird der Schluß gezogen, daß eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung vorliegt. Die von Grube gefundene Verbindung $MgZn_2$ wurde auch bestätigt gefunden, aber die feste Lösung in dieser Verbindung, die Chadwick angibt, besteht nach den Ergebnissen der Vortragenden nicht. Diese Unstimmigkeiten sind darauf zurückzuführen, daß das von Chadwick als Ätzmittel verwendete saure Ferrichlorid keine genaue Unterscheidung zwischen der Verbindung $MgZn_2$ und einer Verbindung MgZn gestattet, die die Vortragenden zum ersten Male fanden. Diese neue Verbindung MgZn, die nach den Vortragenden vorhanden ist, besitzt eine bestimmte Zusammensetzung und kann von $MgZn_2$ durch das Benedickssche Reagens unterschieden werden. Die Verbindung MgZn entsteht bei 354° durch peritektische Reaktion zwischen $MgZn_2$ und Liquidus. Es ist jetzt möglich, das Diagramm im System Magnesium-Zink zu ergänzen. Von praktischer Bedeutung ist das Ergebnis, daß im Elektronmetall und ähnlichen Legierungen jedes im Überschuß vorhandene Zink, das die Menge des in Magnesium in fester Lösung enthaltenen Zinks übersteigt, in Gestalt der neuen Verbindung MgZn vorhanden ist und nicht, wie man bisher annahm, als $MgZn_2$. Zum Vergleich wird das Diagramm Magnesium-Cadmium erörtert, welches entsprechend der instabilen Verbindung $MgZn_2$ das instabile $MgCd_2$ enthält. Während jedoch das System Magnesium-Cadmium feste Lösungen in den Metallen enthält, zeigt das System Magnesium-Zink nur sehr geringe Löslichkeit in beiden Metallen, bildet dafür die sehr instabilen Verbindungen $MgZn_5$ und MgZn. Die Versuchsergebnisse deuten darauf hin, daß diese Verbindungen nur im festen Zustand existieren, nicht aber als definierte Verbindungen im flüssigen Zustand. In Verbindung mit diesen Tatsachen wird darauf hingewiesen, daß die Atomvolumina von Magnesium und Cadmium nahezu gleich sind, aber sehr verschieden von dem des Zinks. Man kann annehmen, daß dort, wo zwei Metalle eine bevorzugte, aber instabile Verbindung bilden, die Atomvolumina ausschlaggebend sind für die Tatsache, ob feste Lösungen sich in den Metallen bilden oder nicht.

Harry C. Lancaster, Locke: *„Über die Bedeutung der Verwendung großer Gefäße für die Raffination niedrig schmelzender Legierungen."*

Als vor etwa 40 Jahren das Pattinson-Verfahren für die Konzentrierung von Silber in Blei in Anwendung war, wurden Kessel von 15 t Fassungsraum verwendet. Diese Eisengefäße wurden in der Regel in Halbkugelform gegossen, hatten keinen Ausguß, sondern die Bleisilbermischung wurde mit Hilfe von großen Pfannen und kleinen Handkränen bewegt. Als dem Pattinson-Verfahren das Parkes-Verfahren folgte, verwendete man größere Gefäße, das Blei wurde entweder ausgepumpt oder die Gefäße hatten Ausgußöffnungen. Die Ansicht, die Gußform sei zweckmäßig in Halbkugelgestalt zu verwenden, fand ihre Stütze darin, daß die Ausdehnung und Schrumpfungen besser ausgeglichen werden. Über die Dicke der verwendeten Gefäße sind die Ansichten sehr geteilt. Nach der Ansicht des Vortragenden wird die Lebensdauer der Formen erhöht, je dünner der Guß ist entsprechend dem Gewicht. Die jetzt immer mehr in Anwendung kommenden großen Kessel bedingen einige Änderungen in ihrer Form und Konstruktion, um ein erfolgreiches Arbeiten zu gewährleisten. Die Lebensdauer der Formen kann durch geeignete Maßnahmen sehr erhöht werden. Vortr. beschreibt eine Konstruktion, die unter Verwendung von Ziegelauskleidungen sich sehr gut bewährt und eine genügend hohe Lebensdauer aufweist. —

D. F. Campbell, London: *„Neue Entwicklungen in der Konstruktion elektrischer Öfen."*

Die Verwendung der elektrischen Öfen in der Metallurgie hat in den letzten zwei Jahren wieder große Fortschritte gemacht. Im Schmelzen der Metalle wurden Fortschritte erzielt durch Verbesserungen der Ofenauskleidungen an Niederfrequenzinduktionsöfen und durch die Entwicklung der eisenlosen Induktionsöfen System Ajax-Northrup für Metalle von hohem Schmelzpunkt. Für das Schmelzen von Messing für Walzwerke ist heute der Ajax-Wyatt-Ofen in größeren europäischen und amerikanischen Werken fast allgemein eingeführt, er hat sich auch bewährt für Nickel und Messing verschiedener Zusammensetzung und zum Schmelzen anderer Metalle, wie z. B. Gußeisen. Durch die neue patentierte Art der Sinterung der Auskleidung ist dieses System auch für Hochfrequenzöfen anwendbar. Der Hochfrequenzofen System Ajax-Northrup hat in den letzten zwei Jahren steigende Anwendung gefunden, und eine große Anzahl solcher Anlagen für das Schmelzen von Nickel- und Eisenlegierungen sind in verschiedenen Kapazitäten errichtet worden. Das Metall wird unter idealen Bedingungen für Mischlegierungen geschmolzen, denn im Ofen herrscht eine rasche Zirkulation, wodurch eine bisher nicht bekannte Homogenität leicht erzielt wird. Eine Reihe von Störungen und Schwierigkeiten, die beim Walzen, Schmieden und Tiefziehen sonst auftreten, sind bei Metallen, die auf diesem Wege erschmolzen wurden, verschwunden, und die Kosten dieser Bearbeitungsweise werden durch die größere Weichheit und Bearbeitbarkeit des Metalls verringert. Man erhält ein Metall, das dem nach dem älteren Verfahren erzielten weit überlegen ist. Die Schmelzkosten konnten auch stark herabgesetzt werden, nachdem an Stelle von Tiegeln gesintertes Futter verwendet wird. Für das Schmelzen von reinem Nickel kann man als Auskleidungsmetall Nickelbleche nehmen, zum Schmelzen von Eisen Stahlbleche. Das Hauptanwendungsgebiet dieser Öfen für das Schmelzen von Nichteisenmetallen ist die Schmelze von Nickel und seinen Legierungen mit Ausnahme von Nickel-Silber, welches wirtschaftlicher im Ajax-Wyatt-Ofen geschmolzen werden kann. Die elektrischen Öfen haben nicht nur für das Schmelzen, sondern auch für die weitere Wärmebehandlung in den letzten Jahren gesteigerte Anwendung gefunden. Die Wärme- und Glühöfen sind ihrer Konstruktion nach sowie den mechanischen Anforderungen nach sehr verschieden, so daß eine allgemeine Beschreibung nicht gegeben werden kann. Als einfachste Art nennt Vortr. die Trockenöfen sowie die Glühöfen für Metalle, die nur geringere Temperaturen erfordern, wie z. B. Aluminium und seine Legierungen. Die Temperaturkontrolle der gasbeheizten Öfen bringt bei tiefen Temperaturen Schwierigkeiten, die bei den elektrischen Öfen nicht mehr bestehen. Große Fortschritte wurden in den letzten zwei Jahren in den kontinuierlichen Glühöfen für Messingbleche erzielt. Vortr. verweist auf einen englischen neuen Ofen für die Trocknung keramischer Erzeugnisse. Zum Schluß verweist Vortr. auf die Hirsch-Kupfer- und Messing-Werke bei Eberswalde als Beispiel für die ausgedehnte Verwendung der Elektrizität in Messingbetrieben. —

Dr. W. Rosenhain und W. E. Prytherch, Teddington: *„Ein verbesserter elektrischer Widerstandsofen."*

Die zur Zeit bestehenden Konstruktionen elektrischer Widerstandsöfen sind in ihrer Anwendung sowohl für Laboratorium als für Betriebe beschränkt. Die Öfen, deren Heizung durch Widerstandsdrähte erfolgt, sind in der erzielbaren Höchsttemperatur von der Art des Drahtes abhängig. Die Verwendung hochschmelzender Metalle, wie Wolfram, Molybdän

usw., wird erschwert durch die Notwendigkeit, sie entweder in einer neutralen Atmosphäre oder im Vakuum zu erhitzen. Die Platinmetalle sind zu teuer und können nur für sehr kleine Öfen verwendet werden. Drähte von Nickel-Chrom-Legierungen können nur für eine begrenzte Zeit bei Temperaturen oberhalb 1200° verwendet werden. Die mit Kohlewiderständen arbeitenden Öfen leiden wieder an anderen Übelständen, so muß man starke Ströme verwenden oder hat im Fall der granulierten Kohle oder ähnlicher Materialien unter den Schwierigkeiten der Erzielung gleichmäßiger Temperaturen innerhalb des Widerstands zu leiden. Bei den Kohlewiderstandsöfen, die bisher konstruiert wurden, muß man die Verbrennung der Kohle verhüten, indem man eine neutrale Atmosphäre, wie z. B. Wasserstoff oder Stickstoff, um die Kohle herum aufrechterhält. Man kann dadurch nur schwer eine reduzierende Gasatmosphäre im Ofen vermeiden. Die Vortragenden konnten nun für Laboratoriumszwecke einen Ofen konstruieren, der bei Temperaturen bis 1400° und sogar darüber verwendet werden kann. Das Heizelement dieses Ofens besteht aus Kohle oder Graphitblöcken oder kleinen Stäben, die in einer feuerfesten Röhre, welche sie gut umschließt, angebracht werden. Die Erwärmung erfolgt durch Kontaktwiderstand. Durch die umkleidende Röhre wird ein Luftüberschuß vermieden, so daß die Kohle nicht merklich verbrennt. Der Kohlewiderstand wird nicht oxydiert. Dieser Ofen kann lange Zeit auf Temperaturen zwischen 1300 und 1400° und darüber erhitzt werden. Schon bei den genannten Temperaturen bietet jedoch der Ofen Vorteile gegenüber den gewöhnlichen drahtumwundenen Widerstandsöfen. Vortr. verweist nur auf eine Schwierigkeit. Die äußere Röhre neigt zur Kontraktion und es konnten nur sehr schwer die Röhren aus schwer schmelzbarem Material in genauen Dimensionen erhalten werden, so daß sie die Graphitringe dicht umschließen. Auch zeigen die feuerfesten Stoffe noch nicht die gewünschte Gasundurchlässigkeit, so daß sich im Innern des Ofens eine bestimmte Menge Kohlenmonoxyd bemerkbar macht. Trotzdem zeigen die Graphitringe selbst nach wiederholter Verwendung nur sehr geringen Angriff. —

C. Sykes, Sheffield: *„Zirkonlegierungen."*

Der elektrische Widerstand der Kupfer-Zirkon-, Eisen-Zirkon- und Nickel-Zirkon-Legierungen hängt von der Zusammensetzung der Legierungen ab, auch ändert er sich mit der Temperatur. Eisen und Nickel werden durch Zusatz von Zirkon in ihren magnetischen Eigenschaften nicht verbessert. Die Legierungen von Aluminium mit Zirkon haben in den letzten Jahren bei den Metallurgen größere Aufmerksamkeit gefunden als die anderen binären Systeme mit Zirkon. Dies ist zum Teil auf die Leichtigkeit der mit diesen Legierungen erreichbaren Thermitreaktionen zurückzuführen. Weiß und Neumann haben sogenanntes kristallines Zirkon durch Erhitzen von Aluminium mit dem Doppelfluorid von Kalium und Zirkon dargestellt. Dieses Metall gibt nach Behandlung mit Ätznatron und Salzsäure eine 72,2% Zirkon enthaltende Aluminium-Zirkon-Legierung der Formel Zr_3Al_4. Die von Schirmeister dargestellte Aluminium-Zirkon-Legierung bis 7% Zirkon zeigte beträchtliche Härte. Er gibt die Löslichkeit des Zirkons in Aluminium bei Zimmertemperatur mit 3% an. Die einfachste Methode zur Darstellung der Legierungen ist das Erhitzen von gepulvertem Zirkonium mit Aluminium, doch sind hierbei die Verluste ziemlich groß, die Reaktion ist sehr heftig, so daß man schwankende Zusammensetzungen erhält. Vortr. hat eine Reihe von Legierungen hergestellt, deren Zirkongehalt von 1 bis 70% schwankte. Diese Legierungen bestanden aus zwei Bestandteilen, einem dunkeln, in langen, feinen Nadeln kristallisierten Bestandteil mit wenig Zirkon und einem hellen Bestandteil, der fast aus reinem Aluminium besteht. Die Löslichkeit des Zirkons bei Zimmertemperatur im Aluminium ist nur sehr gering. Eine Legierung mit 68% Zirkon zeigt noch Spuren des aluminiumreichen Grundmetalls, und es war nicht möglich, durch mikroskopische Untersuchungen die Zusammensetzung der intermetallischen Verbindung zu ermitteln. Die Härte der intermetallischen Verbindung nach der Brinell-Methode gemessen betrug 565. Die Härte steigt sehr rasch im Gebiet zwischen 40 und 68% Zirkon. Die Zugfestigkeit der Aluminium-Zirkon-Legierungen konnte nicht einwandfrei bestimmt werden. Die Werte streuen im geschmiedeten Zustand der Legierung sehr stark. Die Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit der Aluminium-Zirkon-Legierungen ergab, daß die Legierungen weniger korrosionsbeständig sind als die Aluminium-Legierungen, mit welchen sie bisher verglichen wurden. Zur Darstellung der Zirkon-Silber-Legierungen wurden Zirkonpulver und Feinsilber im Vakuum miteinander erhitzt. Einheitliche Silber-Zirkon-Legierungen konnten nicht dargestellt werden, da Silber destilliert, bevor Zirkon gelöst wird. Es konnten Legierungen mit bis zu 30% Zirkon dargestellt werden, die Löslichkeit des Zirkons in Silber ist gering. Die Legierungen bestehen wieder aus zwei Bestandteilen, einer Silber-Zirkon-Matrix und einem Bestandteil, der wahrscheinlich die intermetallische Verbindung darstellt. Die untersuchten Legierungen zeigen also nur in einem sehr beschränkten Löslichkeitsgebiet die Bildung intermetallischer Verbindungen. Eine technische Verwertung der genannten Zirkon-Verbindungen dürfte kaum in Frage kommen. —

J. Newton Friend, Birmingham: *„Über die Lösung von reinem und amalgamierten Zink in elektrischen Batterien."*

Vor einem Jahr wandte sich eine englische Firma an den Vortragenden mit der Frage, ob reines, hochwertiges Zink von 99,9% in elektrischen Batterien an Stelle des gewöhnlichen, amalgamierten Handelszinks von 98 bis 99% verwendet werden könne, um den teuren Amalgamierungsprozeß zu vermeiden, oder ob, wenn dies nicht möglich sei, die Verwendung von amalgamiertem, reinem Zink in diesen Batterien einen Vorteil bieten könnte. Vortr. hat zur Entscheidung dieser Frage Untersuchungen durchgeführt, die ihn zu dem Schluß führten, daß die Verwendung von reinem hochwertigen Zink von 99,9% in elektrischen Batterien nicht als Ersatz des amalgamierten Zinks empfohlen werden kann. In verdünnter Schwefelsäure ist auch das amalgamierte reine Zink weniger widerstandsfähig als das amalgamierte Handelszink. In Ammoniumchloridlösung ist der Unterschied zwischen amalgamiertem reinem Zink und amalgamiertem Handelszink sehr gering, so daß der Ersatz des gewöhnlichen amalgamierten Zinks durch amalgamiertes reines Zink keinen Vorteil bietet. Es ist daher nicht zu empfehlen, von der üblichen Praxis abzugehen. —

J. Newton Friend und W. E. Thorneycroft, Birmingham: *„Über den Silbergehalt von Proben Blei aus dem Altertum und Mittelalter."*

Die Vortragenden konnten einige Proben von altem römischen Blei sowie Blei aus dem Mittelalter erhalten und haben in diesen Proben den Silbergehalt bestimmt. Das alte prä-romanische Blei scheint keine Behandlung der Entsilberung durchgemacht zu haben. Der Silbergehalt der römischen Bleiproben schwankt beträchtlich. Die römischen Proben aus späterer Zeit sind etwas silberreicher. Auch die Bleiproben aus dem Mittelalter zeigen einen sehr schwankenden Silbergehalt. Den höchsten Silbergehalt zeigten von den untersuchten Proben die aus Sparta stammenden Bleifigurinen. —

J. Newton Friend und W. E. Thorneycroft, Birmingham: *„Vorläufige Mitteilung über die Druckfestigkeit des Zinks."*

Beim Vergleich der Härte nach dem Brinellverfahren verwendet man in der Regel eine konstante Belastung und mißt den Durchmesser des erzielten Eindrucks. Wahrscheinlich würde man wertvolle Ergebnisse erzielen können beim Vergleich der für die Hervorbringung einer bestimmten Deformation in einer bestimmten Zeit erforderlichen Belastung. Vortr. hat für diesen Zweck einen Apparat konstruiert, mit welchem für relativ weiche Metalle bei Verwendung verschiedener Belastungen und verschiedener Einwirkungsdauer die Deformation genau bestimmt werden kann. Er leitet aus den Untersuchungen eine Formel ab, die eine Beziehung zwischen der erzielten Eindrucktiefe, der angewandten Belastung und der Zeitdauer bei konstanter Temperatur angibt. Beim Zink erhält man Kurven, die auf eine allotrope Umwandlung des Zinks bei einer Temperatur von etwa 160 bis 170° hindeuten.

Basler chemische Gesellschaft.

Präsident: Prof. P. Casparis.

Sitzung vom 13. Dezember 1928.

Prof. Dr. A. Grün, Grenzach: *„Chemische Konstitution und technische Schmierwirkung."*

Das Problem, die Reibung zwischen Metall und Metall durch Schmiermittel auf ein Minimum zu reduzieren, ist in der modernen Maschinentechnik schwieriger als früher. Bei Temperaturen bis 300° und Drucken bis 750 kg/cm² versagen die meisten natürlichen Schmiermittel, so daß es nahelag, synthetische Stoffe herzustellen, die in ihren Eigenschaften die natürlichen übertreffen. Zu diesem Zwecke ist es nötig, sich Vorstellungen über die Konstitution zu machen, die den Stofftypus des Schmiermittels bedingt. Die Viscosität ist es nicht, da, wie Versuche gezeigt haben, die Kurven, die eine Beziehung herstellen zwischen einer Größe, die sich errechnet aus dem Produkt aus Zähigkeit und Geschwindigkeit der laufenden Welle, dividiert durch die Temperatur einerseits und den Reibungskoeffizienten anderseits einen kritischen Punkt zeigen, bei dessen Überschreiten der Film des Schmiermittels zerreißt. Dieser maßgebende kritische Punkt liegt nun schon in einem Gebiet, in dem die Dicke der Lamellen molekulare Dimensionen erreicht, und somit capillarchemische Vorstellungen geboten sind. Vortr. referierte in diesem Zusammenhang über die Arbeiten von Langmuir und von Triller über die Orientierung der Moleküle in Grenzschichten, wonach man schichtweise eine Orientierung der Moleküle der höheren Fettsäuren anzunehmen hat, so daß abwechselnd immer an den Übergängen die Carboxylgruppen zweier Schichten zusammenstoßen oder die Kohlenwasserstoffenden. Die Ähnlichkeit dieser Formulierung mit der Pfeifferschen Schreibweise von Molekülverbindungen wurde betont. Bei der Bewegung nun verschieben sich nur die Kohlenwasserstoffschichten gegeneinander mit einem Minimum an Reibung. Diese Vorstellungen ergänzte Vortr., indem er auf die Molekülgestalt der wichtigsten Schmiermittel hinweist. Es handelt sich um langgestreckte Moleküle, die infolge der Federung der C-C-Ketten bedeutend druckbeständig sein sollen. Eine Verknüpfung sollte nun die Stabilität dieser Systeme erhöhen. Auf Grund dieser Hypothese stellte Vortr. synthetisch Riesenmoleküle her, deren Konstitution eine ideale Schmierfähigkeit versprach. Er zeigte Präparate von 12-Oxystearinsaure-triglycerid, von [Hepta(12-oxystearinsaure)]triglycerid, von Octaricinolsäure-triglycerid und von Bis(tritricinolsäure)-triglycerid. Alle diese Stoffe besitzen in der Tat eine ausgezeichnete Schmierwirkung und können, in geringen Mengen gewöhnlichen Schmiermitteln zugefügt, diese bedeutend veredeln. —

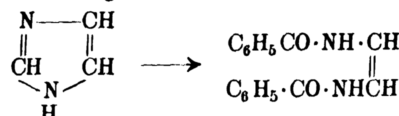
Sitzung vom 31. Januar 1929.

1. Prof. P. Ruggli: a) *„Über die Stellung der Nitrogruppe im Eriochromschwarz bzw. in der Nitro-diazo-naphtholsulfosäure (1—2.4)."*

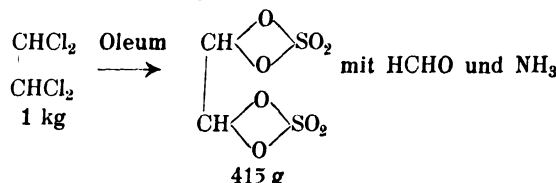
Wie früher schon berichtet, wurde versucht, die Stellung der Nitrogruppe im Naphthalinkern auf folgendem Wege zu fixieren: Abspaltung der Diazogruppe durch Verkochen mit Alkohol, Reduktion der verbleibenden Nitrosulfosäure zur Aminosulfosäure, Abspaltung der Sulfogruppe, Benzoylierung des verbleibenden Aminonaphthols. Die resultierende Dibenzoylverbindung schmolz bei 229°. Mit synthetisch gewonnenen Präparaten verglichen erwies sie sich mit dem 2,6-Di-benzoylaminonaphthol identisch, d. h. die Nitrogruppe nimmt eine β-Stellung ein. Ein anderer Weg des Abbaus bestätigte dieses Ergebnis. Mit Kaliumpermanganat ließ sich die β-Nitrophthalsäure (F. P. 161°) erhalten. Diesen Resultaten stehen nun aber Versuche von Battegay entgegen, der bei der Chlorierung des entsprechenden Aminophenols zwei Präparate erhielt, bei denen einmal die 8- und das andere Mal die 5-Stellung besetzt hat. Weitere Arbeiten müssen erst dartun, ob das Ausgangsmaterial identisch ist, oder ob bei einem der Versuche eine Fraktionierung stattgefunden hat, wofür bei dem eigenen Präparat keinerlei Anzeichen gefunden werden konnten. —

b) *„Derivate des Methylanthrachinons und Anthraflavons[1])."* — c) *„Über die Darstellung des Imidazols bzw. seiner Spaltprodukte"* und d) *„Benzoylderivate des Diamino-äthylens und ihre Umwandlung in ringförmige Tripeptid-anhydride."*

Die zuerst von Bamberger für die Imidazolspaltung gewählte Formulierung

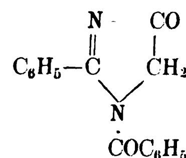


wird neuerdings angezweifelt. Vortr. hält die Bambergersche Auffassung für richtig, da eine glatte Hydrierung der Spaltprodukte gelingt. Um größere Mengen von Imidazol zu bereiten, geht man folgendermaßen vor



erhält man eine imidazolhaltige Flüssigkeit, die direkt für die Spaltung benutzt werden kann.

Ursprünglich war beabsichtigt, die doppelte Bindung der Spaltprodukte in eine dreifache überzuführen. Das Dihomid reagiert zu leicht mit Alkoholen, so daß in Pyridinlösung gearbeitet wurde, wobei sich zuerst ein Additionsprodukt bildet, das dann 2HBr verliert. Für das entstandene Produkt werden die Formeln diskutiert. Eine Acetylenbindung hat sich nicht gebildet, da der Körper sich nicht hydrieren läßt. Auch alle anderen offenen Formeln lassen sich ausschließen, so daß nur noch Ringformeln zu erörtern sind, von denen sieben in Betracht kommen. Die Fähigkeit, eine feste Natriumverbindung zu liefern und sich an einem Kohlenstoffatom benzoylieren zu lassen, stimmen am besten für die Formel



2. Frl. Dr. Egg und Dr. Jung: *„Über oligodynamische Wirkung von Metallen."*

Für die Messung der Mengen, bis zu denen herab Metalle eine wachstumsstörende Wirkung auf Organismen haben, liegen verschiedene Angaben von Freundlich, von Neegard und von Haber vor. Eine von Frl. Egg ausgearbeitete mikrochemische Methode zur Bestimmung von Silber wurde benutzt, um die Empfindlichkeit von Bacterium coli gegen Silbermetall und Silbersalze zu prüfen. Bei einem Gehalt von 20 bis 30 γ Ag im Liter tritt eine Wirkung ein. Unter 10 γ war keine oder nur eine sehr schwache Beeinflussung zu bemerken. Die Silbersalze wirken entsprechend ihrem Gehalt an Ag˙, was an Hand von Tabellen gezeigt wurde.

Kupfer verursacht erst in einer Konzentration von 400 γ eine Wirkung. In Gemischen von Silber und Kupfersalzlösungen war die Wirkung additiv im Verhältnis von 20 Cu = 1 Ag. Die adsorbierende Wirkung der Glaswände muß als störender Faktor berücksichtigt werden. Eine Beseitigung der oligodynamischen Wirkung konnte durch CN′ bewirkt werden. —

Sitzung vom 28. Februar 1929.

1. Prof. L. Dede, Bad Nauheim-Giessen: *„Die Bedeutung der elektrostatischen Felder in der Chemie."*

Eine Einleitung bringt das Wesen der elektrostatischen Felder und skizziert die neueren Anschauungen über den Aufbau der Atome und der Moleküle. In anschaulicher Weise wurden an Hand von Beispielen die Ansichten von Fajans über die Deformierbarkeit von Molekülen und die bekannten Untersuchungen von Tamann über die Ausdehnungskurve des Wassers unter Druck und einer Calciumchloridlösung erläutert. Die beim Auflösen eines Salzes erfolgende Hydratation geht, wenn die Felder der Ionen stark genug sind, in Hydrolyse über, die beim gleichen Element verschieden stark ist, je nach der Ladung des Ions, wofür als Beispiel die Verbindungen gelten können des Sn^{II}, Sn^{IV}, Tl^{I}, Tl^{III} und des Ni^{II}, Ni^{III}. Die Anomalien der λv-Kurven dürfen auch in der Wechselwirkung der elektrostatischen Felder der Ionen mit den Molekeln des Lösungsmittels gesucht werden. Besonderes Interesse verdient sodann die Änderung, die die optische Aktivität unter der

[1]) Veröffentlicht Helv. chim. Acta 12, 71 [1929].

Wirkung von Neutralsalzen erleidet und die nicht nur auf einer Komplexsalzbildung beruht, sondern zum Teil auch als eine Wirkung der starken elektrischen Felder der Ionen aufgefaßt werden muß. Auch die Reduktionsoxydationsvorgänge sind in ihrem Gleichgewicht von den elektrostatischen Feldern abhängig. So ist Fe^{II} in stark saurer Lösung beständiger als Fe^{III}, welche Tatsache man benutzen kann, um das Wesen des Atmungsvorganges zu skizzieren. —

2. Dr. F. Bürki: *„Über die Verwendung von Rongalit in der Photographie."*

Das technische Produkt Rongalit kann dazu benutzt werden, um selenhaltige Lösungen herzustellen, die, wie Vortr. im Experiment demonstriert, mit Vorteil dazu benutzt werden, um Bilder zu tönen. Auch lassen sich beständige ätzalkalische Lösungen von Pyrogallol mit Hilfe von Rongalit bereiten, die bei der Entwicklung des Bildes vorteilhaft die Gegensätze ausgleichen, indem unterbelichtete Stellen hervorgehoben und überbelichtete Stellen gemildert werden. —

Sitzung vom 14. März 1929.

Prof. K. Hess, Berlin: *„Neuere Untersuchungen auf dem Gebiete der Cellulose-Chemie."*

An Zellen aus dem Nährgewebe der Steinnuß und dem Stützgewebe des Bambus ließ sich durch Keimung, Färbung und Abbau mit Hilfe von ClO_2 zeigen, daß auf keinen Fall die die Cellulose begleitenden Stoffe irgendwie chemisch mit ihr verbunden sind. Die Beobachtung des Quellungsvorganges in Kupferamminlösungen gab Einblick in den feineren Aufbau der Faser. Es wechseln ab in Form von ineinander geschichteten Schläuchen, Häute von Cellulose mit solchen, die nach der Farbreaktion mit Phloroglucin vermutlich aus Furfurolderivaten bestehen. Die Schläuche sind untereinander segmentartig verknüpft, wodurch bei der Quellung perlschnurähnliche Gebilde entstehen. Der Gehalt an Cellulose läßt sich bei Präparaten verschiedener Herkunft mit Hilfe der optischen Drehung feststellen. Vortr. skizziert und demonstriert sodann die Ergebnisse der Röntgenaufnahme, die durch K. H. Meyer und Mark zuerst eine Deutung erfahren haben, die eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Intensitäten der Interferenzen erkennen läßt. Inzwischen haben aber Versuche von Weißenburg an besonders präparierten, gedehntem Material weitere Bestimmungselemente des Gitters ergeben. Demnach muß der Winkel der Ebene 200 mit 002 zu 30° angenommen werden und nicht zu 90° wie bislang. Hingewiesen wurde auf die Übereinstimmung der Faserperiode zu 10,3 Å bei allen Derivaten der Cellulose. Der chemische Abbau durch Acetolyse hat zu verschiedenen Dextrinen geführt, von denen sich vier durch fraktioniertes Lösen isolieren und charakterisieren ließen und von denen die Zellochitose besonderes Interesse beansprucht. Auf eine Zusammenfassung der Ergebnisse in Form einer Hypothese über den Aufbau der Cellulose muß heute noch verzichtet werden. —

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Hauptversammlung des Vereins deutscher Gießereifachleute.

Der Verein hält am 25. und 26. Mai d. J. in Berlin seine 19. ordentliche Hauptversammlung ab und begeht zugleich damit die Feier seines 20jährigen Bestehens. Eingeleitet wird die Hauptversammlung mit einer Elektroofen-Tagung des Elektroofen-Ausschusses des Vereins am Freitag, den 24. Mai, in der Aula der Geologischen Landesanstalt. Die Tagesordnung dieser Versammlung weist folgende Vorträge auf: Dipl.-Ing. K. v. Kerpely, Campia Turzü (Rumänien): *Qualitätsfragen im Elektrostahlwerk."* — Dipl.-Ing. M. H. Kraemer, Berlin: *„Der eisenlose Induktionsofen unter besonderer Berücksichtigung von Sonderausführungen."* — Dr.-Ing. K. F. Krau, Magdeburg: *„Betriebskennziffern amerikanischer Elektroöfen."* — Dr.-Ing. Nathusius, Mannheim: *„Die Erzeugung von synthetischem Grauguß im Elektroofen."* —

Am Tage vor der eigentlichen Hauptversammlung, am Sonnabend, den 25. Mai, findet im großen Saal des Ingenieurhauses eine Vorversammlung statt, in der folgende Vorträge gehalten werden: Reichsbahnrat Dipl.-Ing. W. Reitmeister, Kirchmöser: *„Die Entwicklung eines neuen Desoxydations- und Schmelzverfahrens für Metalle, insbesondere für Kupferlegierungen."* — Oberingenieur W. Stern, Frankfurt a. M.: *„Die Beanspruchung des Menschen bei den einzelnen Arbeitsvorgängen in der Gießerei."* — Oberingenieur Chr. Gilles, Berlin: *„Die Entwicklung des Gußeisenschmelzbetriebes und des Gattierungswesens während der letzten 50 Jahre."* —

Auf der Tagesordnung der Hauptversammlung am Sonntag, den 26. Mai, vormittags 10 Uhr, im Ingenieurhaus, stehen u. a. folgende Vorträge: Prof. Dr.-Ing. E. Piwowarsky, Aachen: *„Wie ist der basische Stahlschmelzofen gegenüber dem sauer zugestellten metallurgisch zu bewerten?"* — Referenten: Prof. Dr.-Ing. M. Paschke, Clausthal, und Prof. Dr.-Ing. Geiger, Oberesslingen: *„Die Ausbildung von Gießereifachleuten."* — Ordentl. ökonom. Prof. Dr. phil. nat. Friedrich Dessauer, M. d. R., Frankfurt a. M.: *„Technik und Wirtschaft."*

In Verbindung mit der Hauptversammlung und im Anschluß daran finden auch in diesem Jahre wiederum vom 28. bis 30. Mai metallgießereitechnische Hochschulvorträge statt, die das Außeninstitut der Technischen Hochschule Berlin in Gemeinschaft mit dem Verein deutscher Gießereifachleute, der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde und dem Gesamtverband deutscher Metallgießereien veranstaltet. Anmeldungen zu dieser Veranstaltung und zur Hauptversammlung des Vereins sind zu richten an die Geschäftsstelle des Vereins deutscher Gießereifachleute, Berlin NW 7, Friedrichstr. 100.

RUNDSCHAU

Weston-Stiftung für Elektrochemie. Dr. Edward Weston, Elektrochemiker und Ingenieur, hat soeben die Edward-Weston-Stiftung zusammen mit der American Electro-chemical Society begründet. Die Stipendiaten werden von der Gesellschaft ausgewählt; sie müssen eine bemerkenswerte Begabung für Forschungen auf dem Gebiete der Elektrochemie und ihrer Anwendungen besitzen. Die Auswahl erfolgt ohne Rücksicht auf Geschlecht, Staatsangehörigkeit, Rasse oder Aufenthaltsort. Die Stipendiaten dürfen ihre Untersuchungen auf jeder Universität und in jedem anerkannten Institut ausführen. Bewerber müssen sich an die Geschäftsstelle der American Electro-chemical Society, Columbia University, New York City, wenden. (19)

Eine Zellstoff-Versuchsanlage des Instituts für Cellulosechemie der Technischen Hochschule Darmstadt wurde am 18. April in Anwesenheit von Vertretern der Behörden, der Wissenschaft und Industrie eingeweiht. Herr Prof. K. G. Jonas, der Vorstand des Instituts, hielt eine Begrüßungsrede, in der er einen Umriß der Geschichte und des Aufgabenkreises der Institutsabteilung gab.

Die Allgemeine Zeitschrift für Bierbrauerei und Malzfabrikation, seit 56 Jahren von der österreichischen Versuchsstation für Brau- und Malzindustrie in Wien herausgegeben, hat ihr Erscheinen eingestellt. (22)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie hat anläßlich ihrer 34. Tagung in Berlin zu Ehrenmitgliedern ernannt: Geh. Rat Prof. Dr. Bosch, Heidelberg, Geh. Rat Prof. Dr. F. Haber, Berlin, Geh. Rat Dr. O. von Miller, München, Geh. Rat Prof. Dr. M. Planck, Berlin, und Geh. Rat Prof. Dr. G. Tammann, Göttingen, und die Bunsen-Denkmünze verliehen: Dr., Dr.-Ing. E. h. A. Mittasch, Ludwigshafen, und Geh. Rat Prof. Dr. N. Caro, Berlin.

Geh. Rat Dr. G. Tammann erhielt auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute die Carl-Lueg-Denkmünze.

Gestorben sind: M. Kubierschky, Generaldirektor der Mix & Genest A.-G., Berlin, am 11. Mai im Alter von 61 Jahren. — H. Schug, Chemiker der Kokswerke & Chemischen Fabriken A.-G., Hindenburg, vor kurzem. — Prof. Dr. H. Wieland, Ordinarius der Pharmakologie an der Universität Heidelberg, am 7. Mai im Alter von 44 Jahren.

Ausland. Gestorben: Dr. E. Marmier, Direktor der Soc. An. pour l'industrie de l'aluminium, de Neuhausen (Schweiz), am 19. Februar im Alter von 58 Jahren.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Enzyklopädie der technischen Chemie. Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. Fritz Ullmann, Genf. Zweite, völlig neu bearbeitete Auflage. II. Band. Auslaugeapparate bis Calciumcarbid. Mit 309 Textbildern. Verlag Urban u. Schwarzenberg, Berlin und Wien 1928.

Der vorliegende zweite Band zeigt alle die Vorzüge, die ich bei der Besprechung des ersten Bandes der zweiten Auflage dieses für den Praktiker wie den Wissenschaftler unentbehrlichen Werkes berührt habe. Überall findet man schnell eingehende Belehrung.

Es haben im einzelnen bei diesem zweiten Band mitgearbeitet: P. Schimpke: Autogene Metallbearbeitung; A. Krebser: Azinfarbstoffe, Azofarbstoffe; G. Cohn: Azobenzol; M. Weger: Bakelit; F. Unger: Balsame und Harze; Schaub: Bariumverbindungen; E. Ristenpart: Baumwolle, Baumwollfarbstoffe; W. Bertelsmann und F. Schuster: Beleuchtung und Lichtmessung; L. Bloch: Elektrische Beleuchtung; F. Ullmann, G. Cohn, A. Hempel, J. Sielisch: Benzoesäure, Benzoesäuresulfinid, Benzaldehyd und andere aromatische Verbindungen; Vogtherr: Berberisalkaloide; Fritz Wirth: Beryllium; W. Windisch: Bier; R. Hoffmann (E. Bahlsin): Blei; E. Ristenpart: Bleicherei; Kalkow: Bleifarben; W. Mau: Bor- und Borverbindungen; E. Graefe: Braunkohle und Braunkohlenschwelerei; A. Fürth: Brennstoffe; Kubierschky: Brom, Bromverbindung; E. H. Schulz: Bronzefarben; Szameitat: Buttersäure; R. Hoffmann: Cadmium; Regelsberger: Calcium; Danneel: Calciumcarbid.

Daß die dem Werk treu gebliebenen Mitarbeiter und ebenso die neu gewonnenen überall die neuen Erfahrungen der Wissenschaft und Technik berücksichtigt haben, habe ich durch zahlreiche Stichproben festgestellt. Die Literatur ist allerdings nur bis zum Jahre 1927 berücksichtigt worden, so daß z. B. bei dem Abschnitt über Balsame und Harze das neue Buch von Scheiber über Harze nicht erwähnt worden ist.

Bei der großen Schwierigkeit der Zusammenarbeitung des Manuskriptes darf es aber nicht wundernehmen, daß derartige Neuerscheinungen keine Berücksichtigung mehr finden konnten.

Wir sehen den weiteren Bänden mit Spannung entgegen.

Rassow. [BB. 353.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Zum Geburtstage von Prof. Dr. Georg Schroeter.

Dem o. Professor der Chemie an der Tierärztlichen Hochschule Berlin, Prof. Dr. G. Schroeter, wurde zu seinem 60. Geburtstage am 10. Mai durch Prof. Dr. Klages der Glückwunsch des Vereins deutscher Chemiker ausgesprochen. In seinen Begrüßungsworten würdigte Prof. Klages die Verdienste des Gefeierten um die theoretische und angewandte Chemie. Er brachte zum Ausdruck, daß G. Schroeter durch seine ausgezeichneten experimentellen Arbeiten über Citronensäureester und Methionsäure, über die Hydrierung des Naphthalins, die Beckmannsche Umlagerung, die Ketone und Alkamine, sowie auch durch seine Mitarbeit an einem der besten Lehrbücher der organischen Chemie, der Wissenschaft hervorragende Dienste geleistet habe. Zahlreiche Schüler verdanken ihm eine mustergültige Ausbildung. Die deutsche Volkswirtschaft habe er in schwerer Zeit durch die Erfindung des Tetralins und Dekalins gefördert und durch seine Tätigkeit als Mitglied der technischen Deputation beim Ministerium für Handel und Gewerbe auch der Industrie oft wesentliche Anregungen und Förderungen zuteil werden lassen.

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark. Sitzung am 12. März, 19½ Uhr, im Hofmannhaus, Sigismundstr. 4. Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. R. Pschorr. Schriftführer: Dr. A. Buß. Teilnehmerzahl: über 200.

VI. Vortrag der Reihe „*Baustoffe der chemischen Betriebe*": Dr. F. Eckert: „*Glas.*"

Der Gebrauch des Glases erstreckt sich auf zwei große Gebiete: als Flachglas für Bauverglasung, als Hohlglas für Verpackung und Aufbewahrung, vorzugsweise von Flüssigkeiten. Spezifische Werkstoffeigenschaften: a) Durchsichtigkeit, b) Chemische Widerstandsfähigkeit, c) in der mechanischen Härte liegt der wesentliche Überlegenheitspunkt des gewöhnlichen Silicatglases gegenüber den neuen Harnstoff- und anderen organischen Gläsern, die infolge ihrer geringeren Härte bald unansehnlich werden und weder feuerbeständig noch genügend wohlfeil genug sind. Die Ritzhärte des Glases ist nach der Mohs'schen Skala zwischen 4,9 (Quarzglas) und 7,8 (Hartglas), bei den technischen Gläsern zwischen 6 und 7. Quarzglas ist die weichste, empfindlichste Form der Glasreihe, gehärtetes Glas kann sogar den Quarz an Härte übertreffen.

Trotz der hohen Druck- und Zugfestigkeit ist Glas gegenüber keramischen Produkten weniger stoßfest, was in dem Feinbau des fest-amorphen Glaskörpers im Gegensatz zu den kristallinischen, grob-dispersen keramischen Produkten begründet ist. Durch geeignete Wärmebedingungen tritt die sogenannte „Entglasung" ein, die die Stoßfestigkeit wesentlich erhöht. Diese Steingläser können in ihren mechanischen Qualitäten keramische Produkte vielfach weit übertreffen und haben zweifellos eine große Zukunft, da sie den Vorzug der billigen Herstellung und Verarbeitung des Glases besitzen (Wandplattenverkleidung, Tischplatten und Isolatoren).

Das chemische Verhalten des Glases ist im wesentlichen gegeben durch sein Verhalten gegen Wasser als Flüssigkeit oder Dampf. Der chemische Abbau des Glases durch Wasser vollzieht sich, indem einige Glasmolekülkomplexe gelöst werden, während dazwischen nahezu unlösliche Silicatreste stehen bleiben, somit eine Auslaugung stattfindet.

Vortr. geht dann ausführlicher auf die Konstitution des Glases ein, die allerdings noch reichlich problematisch ist. Wir haben bei Schmelz-Temperaturen zweifellos eine wahre Flüssigkeit vor uns. Die molekulare Beschaffenheit dieser Flüssigkeit läßt hohe Viscositätsgrade auftreten, schon ehe die Kristallisationstemperatur für die Masse oder für Einzelbestandteile erreicht wird. Die ordnenden Kräfte sind aber nicht mehr groß genug, um die Widerstände schnell zu überwinden, die sich einer Raumgitteranordnung entgegenstellen. Es ist leicht, eine Glasschmelze von der höchsten Temperatur, unter der Kristalle auftreten können, bis zur Erreichung der höchsten Viscositätsgrade, die schon einem festen Körper entsprechen, abzukühlen, ohne daß nachweisbare oder gar sichtbare Kristallisation auftritt. Wirklich vollkommen durchgeschmolzene Gläser sind daher auch bei der Röntgenanalyse optisch leer, d. h. ohne Kristalle. Die technischen Gläser enthalten bisweilen noch einen höheren Prozentsatz an kristallinischen Resten oder Neubildungen.

Im festen Glas ist gewissermaßen durch Einfrieren der Molekularzustand der Flüssigkeit erhalten. Lediglich die Beweglichkeit fehlt, da die Einzelmoleküle sich so weit genähert haben, wie den Abständen im festen Kristallinenkörper entspricht. Diesem Charakter entsprechend werden demgemäß auch große komplizierte Molekülverbindungen vorliegen.

Für das chemische Verhalten des festen Glases ist es nun aber wesentlich, daß die in Frage kommenden Salze der Kieselsäure, Borsäure usw. als Salze sehr schwacher Säuren durch Wasser hydrolytisch gespalten werden. Es ist also für den Enderfolg der Reaktion mit Wasser ziemlich gleichgültig, ob wir freie Oxyde im Glase annehmen, oder ob wir uns diese erst durch Hydrolyse entstanden denken. Nach Keppeler bewahren die im Glas für sich oder in Verbindungen enthaltenen Oxyde ihre chemische Sondernatur.

Im wesentlichen sind es die Alkalisilicate, bei denen die Zerstörung der Glassubstanz durch Wasser beginnt. Was zwischen dem ausgelaugten Material stehen bleibt, wirkt als Schutz für die tiefer liegenden Schichten. Ist der Prozentsatz an primär auslaugbarem Anteil nicht zu groß, so wird die Glasoberfläche durch das Auslaugen „verbessert". Ist der alkalische Anteil aber zu hoch, so greift das Wasser immer tiefere Schichten an, und die sichtbare Korrosion beginnt.

Ein Glas kann nicht aufgefaßt werden als aus einem wasserlöslichen Anteil Alkalisilicat bestehend, der dem Alkaligehalt entspricht. Führt man nämlich in ein Glas, das nur Kieselsäure und Natron enthält, ein zweiwertiges Oxyd ein, so sinkt die Auslaugbarkeit weit mehr, als der prozentischen Verdrängung des Alkalisilicates entspricht. Man muß annehmen, daß sich größere Molekülkomplexe mit einer Schutzwirkung bilden, die die direkte Hydrolyse durch Wasser wie auch die

Kieselsäure vor dem Angriff durch das sekundär gebildete Natriumhydroxyd schützen.

Tauscht man Kieselsäure gegen Borsäure in einem Glas sonst gleicher Zusammensetzung aus, so erhält man in vielen Fällen Steigerung der Auslaugbarkeit und Erniedrigung des Schmelzpunktes. Ersetzt man dagegen Alkali durch Borsäure, so bleibt der Schmelzpunkt annähernd erhalten, aber die Auslaugbarkeit nimmt ab. Eine wirkliche Verbesserung des Glases läßt sich erzielen durch Ersatz der Kieselsäure durch Tonerde.

Die mangelnde Wärmefestigkeit des Glases verhindert seine Verwendung als Baustoff für große chemische Geräte.

Je weniger Alkali und je mehr Kieselsäure wir in einem Glase haben, desto wärmefester wird unser Glas. Die Wärmefestigkeit ist abhängig von der Größe der Zugspannung, die durch ein Temperaturgefälle an einer bestimmten Stelle der Oberfläche erzeugt wird. Das bedeutet natürlich, daß eine dünnere Wand eines Gefäßes nicht so empfindlich ist, wie ein dickwandiges Glasgefäß oder gar ein massiver Gegenstand. Zugspannung tritt nun an der Oberfläche beim Abkühlen auf. So sind Glasgefäße gegen plötzliches Abkühlen weit empfindlicher als gegen schnelles Erhitzen.

Man macht dem äußerst wärmefesten „Pyrexglas" mit mehr als 80% SiO_2 den Vorwurf, daß es zu dickwandig in den Handel gebracht wird, und dadurch der Wärmeübergang beim Erhitzen von Flüssigkeiten erschwert ist. Dieser Nachteil wird in vielen Fällen durch die größere mechanische und Wärmestoßfestigkeit ausgeglichen. Solche hochkieselsäurehaltigen Gläser sind sehr zähe auch bei den höchsten Verarbeitungstemperaturen, und es ist schwer, sie so dünnwandig auszublasen wie gewöhnliches Glas.

Die Durchsichtigkeit des Glases wird in chemischen Betrieben nicht nur für Gefäße, deren Inhalt kontrolliert werden soll, oder zur normalen Verglasung der Fabrikationsräume benutzt, sondern es interessiert dabei vielleicht auch die Durchlässigkeit außerhalb des sichtbaren Gebiets.

Vortr. behandelt dann, unterstützt durch lehrreiche Lichtbilder, die Herstellung und Verarbeitung des Glases, um dann die Verwendung als Fensterglas für chemische Fabrikationsräume, die Durchlässigkeit für verschiedene Wellenlängen des Lichtes (Uviol-, Ultravitglas), die färbenden Bestandteile (Fe, Mn), die Aufhebung der durch Bestrahlung hervorgerufenen Verfärbungen durch Erwärmen und die Herstellung von splittersicheren Glasscheiben durch Zwischenschichten von Celluloid und ähnlichem zu besprechen. —

Dr. Hermann Salmang: „*Emaille*." (VII. Vortrag der Reihe „Baustoffe der chemischen Betriebe.")

Emaillegefäße sind für die chemische Industrie unentbehrlich geworden, weil sie für Kochungen in Gegenwart angreifender Chemikalien noch nicht durch Metalle oder andere Werkstoffe ersetzt werden konnten. Das Email wird auf Gußeisen und auf Bleche aufgetragen. Die für die chemische Industrie meist in Frage kommenden Emaillegefäße sind aus Gußeisen hergestellt worden, weil dieses stärkere mechanische Beanspruchungen ertragen kann als Blech. Sehr wenig verwendet werden andere metallische Baustoffe wie Stahlguß, Kupfer usw. Aber nicht jedes Gußeisen ist für den Emaillierprozeß brauchbar. Am besten sind Sorten geringer Wärme-Ausdehnung, die zudem durch schnelles Abkühlen beim Gießen eine Randschicht haben, die wenig freie Kohle enthält.

Es gibt nun 2 Emailsorten, die für säurebeständiges Email in Frage kommen, nämlich echte säurbeständige Gläser, die natürlich für diesen Zweck besonders abgestimmt sein müssen, und saure Kalk-Magnesia-Alumo-Silicate. Beide werden nach leider rein empirischen Gesichtspunkten erschmolzen. Planmäßige wissenschaftliche Bearbeitung ist allerdings sehr schwierig, weil bereits die graphische Darstellung solcher Vielstoffsysteme geradezu unmöglich ist. Immerhin konnte mit Hilfe der bewährten Arbeitsmethoden der Glasindustrie viel erreicht werden. Emailflüsse sind Gläser, aus deren chemischer Zusammensetzung sich die meisten Eigenschaften berechnen lassen. Das den säurebeständigen Gläsern nahestehende Email enthält wie diese Borsäure neben Basen, die den chemischen Angriff herabmindern. In Deutschland wird ein Email hergestellt, das den höchsten Ansprüchen genügt, und bei dem die vor chemischem Angriff schützenden Oxyde des Aluminiums, Siliciums, Calciums und Magnesiums neben geringen Flußmittelmengen den Emailfluß bilden. Aber alle diese Flüsse lassen sich nicht ohne weiteres auf das Metall auftragen. Es bedarf einer umständlichen Reinigung von Oxydschichten und von Fetten, was durch Ausglühen und Beizen mit Säure erfolgt. Ebenso wirkt auch eine intensive Sandstrahlbearbeitung der Oberfläche.

Die säurebeständige Emailleschicht würde aber auch meist auf der gut vorbereiteten Fläche nicht halten können. Man legt vielmehr eine unvollständig durchgeschmolzene sogenannte Grundemailleschicht auf. Erst auf diese kommen die vorher gut durchgeschmolzenen und mit Ton auf der Kugelmühle vermahlenen Deckemailleschichten, und hierauf noch eine Glasurschicht. Jede Schicht muß einzeln eingebrannt werden, Grundemail bei der hohen Temperatur von 950—1100°. Alle Emaillen sind durch Luftbläschen und nicht aufgelöste Tonteilchen getrübt. Diese Trübung wird absichtlich durch gewisse Zusätze verstärkt, um dem Email die gewünschte, meistens weiße Farbe zu geben. Die Trübungsmittel werden teils mit dem Email vorher eingeschmolzen, teils erst nachher beim Vermahlen zugegeben. Für die Geräte der chemischen Industrie sollte sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Auslaugbarkeit der Emaille durch die Trübungsmittel nicht erhöht wird. Die physikalischen Eigenschaften eines Email-Gußkörpers sind bei sorgfältiger Herstellung so günstig, daß er manche rauhe Behandlung aushalten kann. Vor dem Gebrauch kann die Haftfähigkeit der Emaille durch Abklopfen mit einem Holzhammer erprobt werden. Bei dem besten säurebeständigen Email ist die Auslaugbarkeit fast ganz zu vernachlässigen. Die Beständigkeit selbst gegen die stärksten anorganischen Säuren ist gut, doch sind vor der Benutzung Probeversuche mit kleinen Gefäßen gleicher Emaille bei angreifenden Chemikalien dringend notwendig, um das kostbare Gefäß nicht zu gefährden. Die Emailschicht muß so fest haften, daß sie nur durch schwere Schläge mit einem geschärften Spitzhammer für kleine Bereiche abgeschlagen werden kann. Die Schlagfestigkeit sei so gut, daß bei einem Fall von etwa 0,5 kg/m höchstens Haarrisse und erst bei 1 kg/m Absplitterung eintritt. Ausbesserung beschädigter Emailstellen ist nur durch Neuemaillierung der betreffenden Stelle im Brennofen möglich. Durch eine weitere Ausgleichung der Ausdehnungskoeffizienten von Email-Flüssen und Gußeisen und weitere Übernahme der Forschungs- und Arbeitsmethoden der Glasindustrie wird sich das Email noch bedeutend verbessern lassen. —

Dr. Rudolf Otto: „*Öfen für hohe Temperaturen*."

Diese haben den Zweck, keramische, hochfeuerfeste Gegenstände in nach Möglichkeit nicht reduzierender Atmosphäre auf 2000° zu brennen. Es wird ein kleiner Laboratoriums-Experimentierofen mit Zirkonrohren und Wasserkühlung beschrieben. Mit Kohlegrießwiderstandsöfen größeren Formats mit nutzbarem Brennraum von etwa 12 l lassen sich Gegenstände bis zu einer Länge von 30 cm und einer Breite von 15 cm formgerecht auf 2000° brennen. Um den Brennraum für diese hohen Temperaturen noch weiterhin zu vergrößern, verwendet man Öfen mit Gasluftheizung. Als Laboratoriumsofen kleineren Formats dieser Art wird der neue Zirkonoxydofen von v. Wartenberg erwähnt, des weiteren als Ofen technischen Formats der Kruppsche Steinstrahlofen mit einem nutzbaren Heizraum von etwa 100 l. Mit der von Krupp dazu gelieferten Schamotteauskleidung, sowie mit den Schamottestrahlsteinen gestattet dieser Ofen allerdings nur Temperaturen bis etwa 1450°, mit Zirkonstrahlsteinen und einer Zirkonauskleidung ist er jedoch für wesentlich höhere Temperaturen zu gebrauchen.

Als Laboratoriumsofen, der ebenfalls wie der vorhergehende auf dem Prinzip der flammenlosen Oberflächenverbrennung beruht, wird der Magnesiaofen von Dr. Salmang vorgeführt.

Zum Schluß wird vom Redner zusammenfassend auf die Hauptschwierigkeit beim Bau von Öfen für Temperaturen von 2000° und darüber hingewiesen, nämlich auf die dazu notwendigen feuerfesten Baustoffe, insbesondere Zirkonoxyd, Zirkonsilicat, Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd, von denen Dr. Otto eine Reihe von Tiegeln, Schalen, Muffeln usw. als Muster vorzeigt.

An der üblichen Nachsitzung im Bayernhof nahmen gegen 100 Damen und Herren teil.

R. Pschorr. A. Buß.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

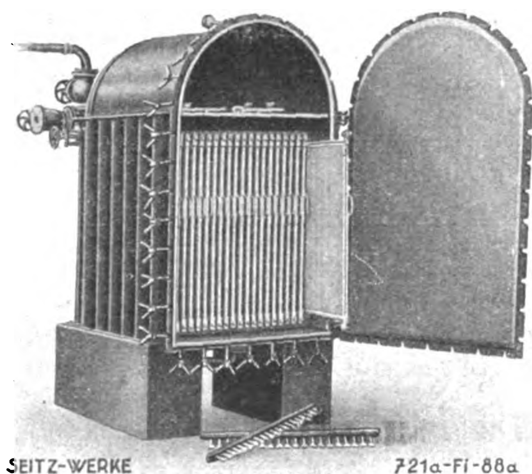
Der Seitz-Filter in der chemischen Industrie.

Von Dr.-Ing. KARL KELLER.

Einem steigenden Bedürfnis sehr vieler chemischer Industriezweige nach der bestmöglichen Klärung sehr großer Flüssigkeits- oder Laugenmengen, die von äußerst feinen, aber gewichts- und volumenmäßig geringen Verunreinigungen befreit werden sollen, trägt der Seitzsche Anschwemmfilter Rechnung.

Er kann geradezu als der ideale Filter für diese Zwecke bezeichnet werden, denn er besitzt eine ganz erstaunliche Filtrationskraft, so daß oft sogar kolloidale Trübungen glatt zu entfernen sind, und seine Leistung pro m² Filterfläche ist infolge sehr sinnreicher Arbeitsweise sehr groß, oft 50—100% mehr als bei anderen Filtersystemen, die mit Filtertüchern oder Papier arbeiten. Seine eigenartige, sehr einfache Konstruktion läßt die Inbetriebsetzung und Reinigung des Filters mit einem Minimum an Arbeitsaufwand und Zeit zu, so daß sich sein Arbeiten äußerst wirtschaftlich gestaltet. Die Filtration selbst wird mit Höhendruck oder Pumpendruck durchgeführt, und zwar ist der Druck, mit dem der Filter die größten Mengenleistungen ergibt, 3—5 m Wassersäule.

Folgendes Bild und die Beschreibung der Arbeitsweise des Filters soll die vorstehenden Sätze näher erläutern.



Der Filter arbeitet nach dem Prinzip der Anschwemmung loser Filtriermaterialien auf feinmaschige Drahtgewebe als Unterlage. Als Filtriermaterial dient ein zu allerfeinster faseriger Struktur vermahlener Asbest, evtl. im Bedarfsfall vermischt mit feinster organischer Faser. Die Filtriermaterialien werden mit einem kleinen Teile der zu filtrierenden Flüssigkeit entweder mittels Rührwerk oder mit der Pumpe vermischt und eine homogene Emulsion hergestellt. Diese ganze Maßnahme dauert bei kleineren Filtern einige Minuten, bei größeren höchstens eine Viertelstunde. Dann wird die Mischung in den Filter gepumpt. Dabei schlägt sich das Filtriermaterial auf die feinen Drahtgewebe der Filterelemente nieder, und sofort beginnt der Filter seine klärende Tätigkeit.

Beim Ansetzen des Filters ist keine Handarbeit nötig, kein mühsames, zeitraubendes Einsetzen von Tüchern oder Papier. Eine Pumpe besorgt diese Arbeiten in wenigen Minuten.

Die Reinigung des Filters vollzieht sich ebenso einfach und schnell. Das verbrauchte Filtriermaterial läßt sich wie eine dünne Haut von den Drahtgeweben abziehen. In kürzester Zeit ist der Filter wieder betriebsfertig. Das Reinigen von Filtertüchern und das zeitraubende Einspannen von Tüchern oder Papieren fällt bei dem Anschwemmfilter vollkommen weg.

Der Filter arbeitet vom ersten Augenblick nach erfolgter Anschwemmung mit brillanter Klärung. Es entsteht kein Vorlauf. Alles Filtrat, das den Filter verläßt, ist hervorragend blank, fast optisch klar. Die Mengenleistung ist deshalb so groß, weil der trübe Vorlauf, der oft bei anderen Systemen unvermeidlich ist, hier schon als vollkommen klares Filtrat auftritt und weil die lose aufgeschwemmte Filtrierschicht eine viel größere Durchlässigkeit besitzt als gepreßtes Papier oder andere Filterstoffe und trotzdem scharf filtriert. Hier ist das große Adsorptionsvermögen der Asbestfasern geradezu für die kleinsten Trübstoffe von ausschlaggebender Bedeutung.

Anwendungsgebiete des Filters.

Der Seitzsche Anschwemmfilter eignet sich infolge seiner Vorzüge ganz besonders zur Filtration allen Gebrauchswassers in der chemischen Industrie. Oft enthält das Wasser auch selbst bei einer Vorreinigung durch Kiesfilter oder Enthärtungs- oder Enteisenungsanlagen noch kleinste Trübstoffe in Suspension, die bis jetzt durch Filter nur schwer zu beseitigen waren. Die gleichen Schwierigkeiten macht oft das chemisch reine Kondenswasser, welches Eisenverunreinigungen aus den Rohrleitungen aufnimmt. Hier leistet überall der Seitz-Filter gute Dienste.

Außerdem arbeitet der Seitz-Filter bereits mit großem Erfolg in folgenden Industrien:

Chemische Großindustrie:

Kunstseidefabriken, Ammoniakfabriken, Fabriken anorganischer und organischer Salze, Lösungsmittel, Säuren, Lack- und Firnisfabriken, Färbereien, Appreturmittelfabriken, Seifenfabriken, Tintenfabriken, Filmfabriken, lithographische Anstalten, und Leimfabriken, Gerb- und Farbstoffextraktfabriken, Filmfabriken, Lithographische Anstalten, Mineralölwerke.

Pharmazeutische Industrie:

Fabriken ätherischer und alkoholischer Lösungen (Haarwasser, Parfüms usw.), von Pflanzenextrakten, Harzlösungen, flüssiger Seife, pharmazeutischer Lösungen, Tinkturen, Seren.

Nahrungsmittel-Industrie:

Fabriken flüssiger Nahrungs- und Genußmittel, vegetabilischer Öle und der Verwertung industrieller Produkte aus denselben, Zuckerfabriken, Hefefabriken.

Wir liefern als Specialität seit 1905

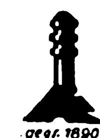
Pumpen

verschiedener Art und

Dampf-Turbinen

von ½ bis 500 PS. für alle Verwendungszwecke

BEKAWERK G.M.B.H. TAUCHA-LEIPZIG



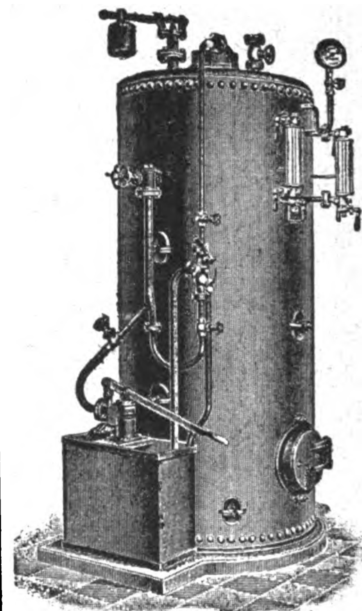
Kniepert 180

Säure- und Laugefester Hartgummibelag

Gummiwerk Ernst Kniepert Löbau i. Sa.

Eisenwerk Theodor Loos

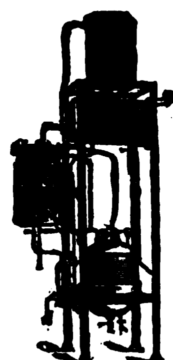
Gunzenhausen
(Bayern) Fernruf 62



liefert
auf Grund über 40 jähriger Erfahrung
in prima Ausführung
preiswert
stehende Hoch- und Niederdruck-
Dampf-kessel
in allen Größen, ab Lager, außer Verband

Gustav Christ & Co., Berlin-Weißensee

Gegründet 1885



Apparatebauanstalt
Aluminium- und Kupferschmiede
Maschinenfabrik

Vakuum-, Destillier-, Rektifizier-, Extraktions-Apparate
Kochkessel, Luftpumpen
Wasser-Destillier-Apparate
für die größten Leistungen — Kleinster Dampfverbrauch
Kochkessel „Sphäric" mit liegend. Rührwerk

Collodiumwolle

für alle technischen Zwecke

Muster stehen zur Verfügung

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-A.-G., Chemische Fabriken
Berlin W 9, Linkstraße 25, Fuggerhaus

WASSER-

Filtration, Enthärtung, Enteisenung, und Entfettung

Filterpressen - Pumpen - Armaturen

A. L. G. Dehne, Masch.-Fabr., **Halle S.**

KARL FISCHER

Apparate und Rohrleitungen

BERLIN W 62
Maassenstraße 34

Fabrikation von kompl. Anlagen
für
Erdölindustrie / Kokerei-Nebenprodukte / Holzverkohlung Pflanzenextrakt / Gerb- und Farbstoff / Fett und Oel / Harz Lack / Firnis / Leim und Gelatine / Spiritus und Hefe / Milchprodukte / Höhere Alkohole / Aetherische Oele / Pharmaz. Produkte / Organische Säuren / Wiedergewinnungsanlagen für flüchtige Lösungsmittel aus der Luft / Wasserdestillation Patent-Filterapparate, auch für Säuren und Chemikalien

Kürzlich erschienen:

Korrosion und Metallschutz

unter Einbeziehung des allgemeinen Materialschutzes

Heft 3 u. 4 (März u. April 1929)

Aus dem Inhalt:

H. Schwenning und H. Jahn: Versuche über Korrosion von Aluminium und vergütbaren Aluminium-Legierungen. — R. W. Müller: Korrosion bei Zentrifugalpumpen. — W. van Wüllen-Scholten: Über den Ferroxyl-Indikator. — E. Ritter: Zur Prüfung von Farbanstrichen. — R. Grün: Flüssigkeiten als Betonzerstörer und die Möglichkeiten des Betonschutzes. — H. Röhrig: Über die Wirkung von Schutzanstrichen auf Aluminium-Legierungen. — Zeitschriftenschau. — Patentschau. — Mitteilungen aus der Industrie.

Erscheint monatlich, Jahresbezugspreis M. 36.—, Ausl. M. 38.— (postfrei)
Probenummer kostenlos
Verlag Chemie, G. m. b. H., Corneliusstr. 3, Berlin W 10

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen durch:
Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Corneliusstrasse 3

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen du
Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Corneliusstras

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; **Gerichtsstand:** Berlin-Mitte.

NR. 21 **25. MAI 1929 * SEITE 541—560** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 541—560 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 25. Mai 1929, Nr. 21

Die Industrie des Glykols.

Von Dr. HANS SCHRADER, Essen.

(Eingeg. 12. März 1929.)

Bereits vor langen Jahren sind die heute technisch gebrauchten Verbindungen aus dem Gebiet des Glykols im Laboratorium dargestellt worden. Die Daten der Auffindung: Glykol, Glykolchlorhydrin, seine Äther und Ester: Wurtz, 1859; Glykoldinitrat: Henry, 1870; Dichlor-diäthylsulfid: V. Meyer, 1886, lassen erkennen, daß ein bis zwei Menschenalter darüber hingingen, ehe die Kinder des Laboratoriums auf dem Felde der Technik weiterwuchsen.

Erst der Krieg lenkte durch den Bedarf von β,β'-Dichlor-diäthylsulfid und damit von großen Mengen Äthylen sowie durch die mit der Synthese jenes Kampfstoffes verbundenen Probleme allgemein das Interesse der Chemiker auf das Gebiet der Verarbeitung des Äthylens und seiner Homologen, und da Amerika reiche Quellen für die Olefine in den Krackgasen der Erdöldestillationen besaß, wandelte sich hier in größtem Ausmaß auf Vernichtung gerichtete Arbeit nach dem Kriege zu nützlichem und fördersamem Schaffen, und zwar ist es die Carbide & Carbon Chemicals Corporation[1]), eine Gesellschaft der Union Carbide & Carbon Corporation in New York, die auf dem Gebiet der Verarbeitung der Olefine zu Glykolverbindungen eine Monopolstellung errungen hat. Diese Arbeiten wurden 1914 durch G. O. Curme jr. im Mellon Institut in Pittsburg begonnen. 1925 wurde die Herstellung von Äthylenglykol und anderen Verbindungen in technischem Maßstabe ausgearbeitet. 1926 stellte die Anlage der Gesellschaft in South Charleston (West-Virginia) bereits 2250 t Äthylenglykol her[2]).

In Deutschland entwickelte in den Jahren 1917 und 1918, als alles verfügbare Glycerin zur Herstellung von Sprengstoffen verarbeitet wurde, die Th. Goldschmidt A.-G. in Essen ein Verfahren zur Herstellung von Glykol, und dieses erwies sich damals für viele Zwecke als der beste Glycerinersatz. Wie unter anderem eine fortlaufende Reihe von Patenten zeigt, ist in Deutschland seit langem in erster Linie die I. G. auf dem Gebiete des Glykols und der Glykolverbindungen umfassend tätig. Insbesondere war von der B. A. S. F. vor dem Kriege die Darstellung von Äthylenchlorhydrin aus Äthylen und Chlorkalk im Hinblick auf eine Indigosynthese[3]) bearbeitet worden.

Das Glykolgebiet trägt schon äußerlich den Stempel der Bearbeitung durch die amerikanische Industrie insofern, als hier nicht nur die Zahl der Patente, sondern auch der sonstigen Veröffentlichungen besonders hoch ist, und man kann dieser großzügigen Arbeitsweise, die die Ergebnisse des Fortschritts in so freimütiger Art der Allgemeinheit zugänglich macht, nur Anerkennung zollen.

Aufgabe dieses kurzen Berichtes soll es sein, aus der Fülle des vorliegenden Materials eine Übersicht über den heutigen technischen Stand auf diesem Gebiet zu geben und zu zeigen, daß die Industrie des Glykols heute bereits eine erhebliche Bedeutung gewonnen hat. Die Literaturangaben sind möglichst so gewählt, daß an den genannten Stellen die frühere Literatur zu finden ist. Auch sei auf das Kapitel „Die Glykole" in dem Buch von Lawrie „Glycerol and the Glycols"[4]) aufmerksam gemacht.

Darstellung von Äthylenglykol und seinen Zwischenprodukten.

Äthylen als Ausgangsstoff.

Ausgangsstoff zur Darstellung von Glykol ist das Äthylen. Der Preis dieses Gases bestimmt daher einerseits den des Glykols. Wie allgemein die Bildung eines Alkohols aus einem Kohlenwasserstoff, bedeutet die Überführung von Äthylen in Glykol einen Oxydationsprozeß, $C_2H_4 + H_2O + O = CH_2OH \cdot CH_2OH$. Als billigstes Oxydationsmittel hat sich Chlor erwiesen. Man braucht also 1 Mol. Chlor auf 1 Mol. Äthylen. Das Chlor bildet den zweiten Preisfaktor für das Glykol. Eine technisch brauchbare Oxydation von Äthylen zu Glykol mittels anderer Stoffe ist bisher nicht bekanntgeworden, obwohl Vorschläge vorhanden sind. Die Darstellung von Glykol durch Oxydation von Äthylen mit Permanganat, die so oft angeführt wird, kommt technisch wegen der schlechten Ausbeute und des Preises der Chemikalien nicht in Frage.

Es gibt gegenwärtig drei technisch brauchbare Quellen für Äthylen, nämlich Äthylalkohol, Koksofengas und Krackgas bzw. Ölgas. Die immer wieder genannte Überführung von Acetylen in Äthylen ist zu teuer und kommt daher nicht in Frage.

Alkohol läßt sich leicht in Äthylen und Wasser spalten, indem man ihn dampfförmig über erhitzte Katalysatoren, insbesondere Aluminiumverbindungen oder Phosphorsäure führt[5]). Das so hergestellte Äthylen besitzt den Vorzug der hohen Konzentration und Reinheit, ist jedoch nicht billig. Angenommen, der Alkohol, 100%ig gerechnet, sei zu 40 Pf/kg, das Chlor zu 20 Pf/kg zu haben, so beträgt bei theoretischer Ausbeute an Glykol der Preis dieser beiden Stoffe je Kilogramm Glykol bereits 29,7 + 22,9 = 52,6 Pf. Auf eine theoretische Ausbeute ist natürlich weder bei der Überführung des Alkohols in Äthylen noch bei der des Äthylens in Glykol zu rechnen.

Im Kokereigas ist das Äthylen gewöhnlich nur zu etwa 1% oder weniger enthalten. In dieser Verdünnung ist es nicht verwendbar. Bei der Zerlegung der Koksofengase nach Linde-Bronn[6]) zur Gewinnung von Wasserstoff für die Ammoniaksynthese entfällt das Äthylen in der entsprechenden Fraktion in stark angereichertem Zustande und ist so geeignet für die Über-

[1]) Im folgenden mit „C. u. C." abgekürzt.
[2]) Vgl. z. B. Chim. et Ind. 17, 1046 [1927].
[3]) D. R. P. 163 043 (30. 4. 1904); Amer. Pat. 778 772.

[4]) Chemical Catalog Comp., New York 1928, S. 361—395.
[5]) Vgl. Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, 2. Aufl., 1927, S. 212. Ferner u. a. Lindinger, Monatsh. Chem. 44, 141 [1923]; Ind. Engin. Chem. 11, 287 [1919]; Brooks, Chem. metallurg. Engin. 22, 630 [1920]; Whitaker u. Backhaus, Amer. Pat. 1 421 640 (11. 7. 1919), 1 402 329; Hough, Amer. Pat. 1 206 222 usw.
[6]) Borchardt, Gas- u. Wasserfach 70, 562 [1927]. Bronn, Chem.-Ztg. 51, 610 [1927].

führung in Glykolverbindungen. Auf die Methoden zur Trennung von Propylen und Butylen, die in der gleichen Fraktion mit dem Äthylen anfallen, komme ich sogleich zu sprechen.

In reichlicher Menge, 10% und mehr, je nach dem Verfahren, ist das Äthylen im Krackgas der Erdöldestillationsbetriebe enthalten[7]). Die Angabe, die man neuerdings liest, daß in Amerika aus Naturgas Äthylen durch Druck und Abkühlung gewonnen wird, beruht auf einem Irrtum. Naturgas enthält nur sehr geringe Mengen von Olefinen. Wohl aber kann man das darin enthaltene Propan, Butan usw. durch Kracken in Olefine überführen[8]). In Amerika benutzt man gewöhnlich Krackgas als Ausgangsmaterial für das Glykol[9]). Außer Äthylen befinden sich im Krackgas in Mengen, die von der Darstellungsart abhängen, dessen Homologe Propylen und Butylen. Falls Wert auf reine Endprodukte gelegt wird, muß eine Trennung von diesen Verbindungen erfolgen, die entweder vor der Behandlung mit Chlor durch Fraktionierung der verflüssigten Gase nach Linde oder durch Entfernung der Homologe des Äthylens, z. B. mit Schwefelsäure bestimmter Konzentration geschehen kann[10]). Auch kann man das Gemisch der aus den Olefinen entstandenen Verbindungen nachträglich trennen. Hierauf kommen wir weiter unten zurück.

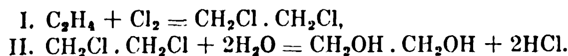
Statt des Krackgases kommt gegebenenfalls Ölgas mit etwa 35—45% Olefinen, darin als Hauptmenge Äthylen, in geringerer Menge Propylen und Butylen, als Quelle dieser Gase in Frage.

Über die beiden Wege für die Überführung von Äthylen in Glykol.

Vom Äthylen zum Glykol führen zwei Wege, der eine über das Äthylenchlorid, der andere über das Äthylenchlorhydrin und, falls erwünscht, Äthylenoxyd. Der Verbrauch an Chlor ist in beiden Fällen gleich. Es muß betont werden, daß beide eine sehr sorgfältig durchgebildete Apparatur erfordern, um zufriedenstellende Ergebnisse zu liefern, der zweite Weg in besonderem Maße. Während man im ersten Fall das Äthylenchlorid, das als Lösungsmittel gewisse Verwendung gefunden hat, als Zwischenprodukt erhält, bieten im zweiten Äthylenchlorhydrin und Äthylenoxyd als zwei ausgezeichnet reaktionsfähige Verbindungen die Möglichkeit, Synthesen von Estern, Äthern und anderen Derivaten mit besonderer Leichtigkeit statt vom Glykol aus zu vollziehen.

Der Weg Äthylenchlorid → Glykol.

Der Weg zum Glykol über das Äthylenchlorid ist durch die Gleichungen gekennzeichnet:



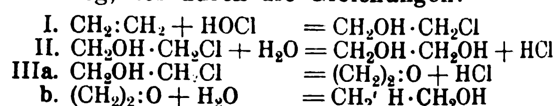
$$\text{I. } C_2H_4 + Cl_2 = CH_2Cl\,.\,CH_2Cl,$$
$$\text{II. } CH_2Cl\,.\,CH_2Cl + 2H_2O = CH_2OH\,.\,CH_2OH + 2HCl.$$

Stufe I: Äthylen → Äthylenchlorid[11]). Die Wärmetönung des ersten Vorganges beträgt etwa 60 kcal/mol. Bei höherer Temperatur bilden sich höherchlorierte Verbindungen, z. B. Trichloräthan. Bei der Einwirkung von größeren Mengen und insbesondere bei Chlorüberschuß kann es zu Explosionen unter Rußabscheidung kommen. Man muß daher Sorge tragen, die entstehende Wärme abzuführen und in Verdünnung zu arbeiten. Da der vollständige Umsatz von gasförmigem Äthylen und Chlor unter diesen Verhältnissen ziemlich langsam erfolgt, braucht man große Räume, um größere Mengen zu erzeugen. Einfacher und zweckmäßiger erscheint es, beide Gase in flüssiges, gekühltes Äthylenchlorid einzuleiten und dabei die Chlormenge so zu regeln, daß stets etwas Chlor überschüssig im Äthylenchlorid gelöst ist. Bei guter Rührung wird das zugeführte Äthylen schnell und praktisch vollständig in Äthylenchlorid übergeführt[12]). Die Bildung von Nebenprodukten ist hierbei gering. Der Vorschlag, flüssiges Chlor auf Äthylen zur Einwirkung zu bringen[13]), läßt besondere Vorteile nicht erkennen.

Stufe II: Äthylenchlorid → Glykol. Die Verseifung vollzieht sich mit guter Ausbeute mit etwas Vinylchlorid als Nebenprodukt, wenn man sie z. B. mit wässeriger Sodalösung unter Druck bei über 100° vornimmt[14]). Man destilliert dann zunächst das Wasser unter gewöhnlichem Druck und darauf das Glykol im Vakuum vom Kochsalzrückstand ab.

Der Weg Äthylchlorhydrin → Äthylenoxyd → Glykol.

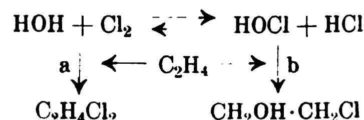
Der Weg, der durch die Gleichungen:



$$\text{I. } CH_2{:}CH_2 + HOCl = CH_2OH\cdot CH_2Cl$$
$$\text{II. } CH_2OH\cdot CH_2Cl + H_2O = CH_2OH\cdot CH_2OH + HCl$$
$$\text{IIIa. } CH_2OH\cdot CH_2Cl = (CH_2)_2{:}O + HCl$$
$$\text{b. } (CH_2)_2{:}O + H_2O = CH_2' H\cdot CH_2OH$$

gekennzeichnet ist, hat, wie die vielen Patente hierüber zeigen, insbesondere auch auf apparativem Gebiet eine sehr eingehende technische Bearbeitung erfahren:

Stufe I: Äthylen → Äthylenchlorhydrin[15]). Früher arbeitete man technisch in der Weise, daß man unterchlorige Säure aus ihren Salzen mit schwachen Säuren frei machte und diese an Äthylen anlagerte, also z. B., indem man Äthylen und Kohlendioxyd unter Kühlung und Druck in eine Chlorkalksuspension einleitete. Einen großen Fortschritt brachte Gomberg[16]), als er im Jahre 1919 in Analogie zu einer Arbeit von Read und Williams[17]) über die Einwirkung von Bromwasser auf Äthylen zeigte, daß bei der Einwirkung von Wasser, Chlor und Äthylen aufeinander von den Reaktionen a und b:



die Reaktion b, die Anlagerung von HOCl, sehr viel schneller als a, die Anlagerung von Cl_2, verläuft, sofern nur stets Wasser zugegen ist, d. h. also, sofern für gutes Rühren beim Einleiten des Äthylens in die wässerige Chlorlösung Sorge getragen wird. Man kann also Äthylen durch bloße Behandlung mit Chlorwasser in Chlorhydrin überführen nach der summarischen Gleichung : $C_2H_4 + Cl_2 + H_2O = CH_2Cl\,.\,CH_2OH + HCl$. Um gute Ausbeuten zu erhalten, darf man die Konzentration des Chlorhydrins in der Lösung nicht höher als 6—8% steigen lassen. Außerdem darf das Chlor nur in ganz geringem Überschuß zugegen sein[18]). Die Temperatur

---

7) Über den Olefingehalt von Krackgas, Ölgas usw., s. z. B. Brooks, Chem. Reviews **2**, 369; Chem. metallurg. Engin. **22**, 630 [1920].

8) Chem. Ind. 1928, 1173.

9) Vgl. z. B. G. O. Curme, Chem. metallurg. Engin. **25**, 907 [1921].

10) S. a. Curme, Amer. Pat. 1 422 184 (20. 4. 1917).

11) G. O. Curme jr., Chem. metallurg. Engin. **25**, 999 [1921].

12) Brooks u. Smith, Amer. Pat. 1 231 123 (10. 12. 1915).

13) Union Carb. Co.; D. R. P. 437 000 (10. 5. 1920, angem. U. S. A. 3. 6. 1916).

14) Hibbert, Amer. Pat. 1 213 368 (10. 1. 1916).

15) Curme u. Young, Chem. metallurg. Engin. **25**, 1091 [1921]. Amer. Pat. 1 456 916. Brooks, Chem. metallurg. Engin. **22**, 631 [1920]. Amer. Pat. 1 446 874 (4. 8. 1919).

16) Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1414 [1919].

17) Journ. chem. Soc., London **111**, 240 [1917].

18) Apparatur: Long, Wittson u. Wheeler, Engl. Pat. 265 259 (2. 10. 1925).

hat in gewissen Grenzen auf die Ausbeute nur geringen Einfluß. Als Ergebnis der Nebenreaktion a entsteht als Nebenprodukt hauptsächlich stets etwas Äthylenchlorid[19]). Gomberg gibt ferner ausführlich an, wie man aus der Chlorhydrinlösung zweckmäßig nach Neutralisation mit Calciumcarbonat durch Destillation, Aussalzen und Extraktion ein reines Äthylenchlorhydrin gewinnen kann[20]). Die Arbeit wurde damals im Hinblick auf Kriegszwecke ausgeführt. Bekanntlich geht der eine technische Weg zur Darstellung von β,β'-Dichlordiäthylsulfid vom Äthylenchlorhydrin aus.

Äthylenchlorhydrin (Kp. 128° [740 mm], $D^{15^\circ}_{4^\circ} = 1{,}2130$) mischt sich vollständig mit Wasser und ist ein gutes Lösungsmittel für viele anorganische und organische Stoffe, z. B. auch für Celluloseester. Nachteilig ist seine leichte Hydrolisierbarkeit und vor allem die außerordentliche Giftigkeit seiner Dämpfe selbst in der Verdünnung bei gewöhnlicher Temperatur, die die größte Vorsicht erfordert. Es dient daher nur als Zwischenprodukt für Synthesen[21]).

Stufe II: Äthylenchlorhydrin → Glykol. Äthylenchlorhydrin läßt sich durch Verseifen mit Alkalicarbonaten leicht mit mehr als 90%iger Ausbeute in Glykol überführen[22]). Calcium- oder Magnesiumhydroxyd ist nicht geeignet, da die entstehenden Chloride das Glykol stark zurückhalten. Zweckmäßig arbeitet man, insbesondere bei Verwendung von Alkalihydroxyd, in geschlossenen Gefäßen, um ein Entweichen von mitentstehendem Äthylenoxyd zu verhindern und dieses ebenfalls in Glykol umzuwandeln[23]). Aus seiner wässerigen Lösung gewinnt man das Glykol, indem man, wie bei der Verseifung des Äthylenchlorids, zunächst das Wasser und dann das reine Glykol im Vakuum vom Salzrückstand abdestilliert. Es sind Vorschläge vorhanden, die Destillation der Chlorhydrinlösung und die Verseifung zu Glykol kontinuierlich in einem Vorgang zu gestalten[24]).

Geht man bei der Darstellung der Chlorhydrine von einem Gemisch von Äthylen und Propylen aus, wie es im Krackgas oder Ölgas vorliegt, so erhält man bei der Verseifung ein Gemisch von Äthylen- und Propylenglykol (Kp. 197,5° bzw. 188°), das sich, soweit bekannt, durch Destillation nicht vollständig trennen läßt.

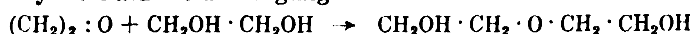
Stufe IIIa: Äthylenchlorhydrin → Äthylenoxyd. Ganz besonders vorteilhaft erscheint der durch Gleichung IIIa und b gekennzeichnete Weg, auf dem man als Zwischenprodukt Äthylenoxyd aus Chlorhydrin gewinnt.

Äthylenoxyd und seine Homologe sind zuerst von Wurtz[25]) durch Einwirkung von Kalilauge auf die Chlorhydrine dargestellt worden. Ein Patent der B. A. S. F.[26]) kommt der Wurtzschen Darstellung praktisch gleich.

Wichtige Fortschritte bringen Arbeiten von Burdick und der C. u. C.[27]), die erkannt haben, daß man auch aus verdünnten Lösungen von Chlorhydrinen, wie man sie technisch z. B. nach Gomberg erhält, sehr gute Ausbeute an Alkylenoxyden erhält, wenn man, am einfachsten durch Siedenlassen der Lösung, dafür Sorge trägt, daß die durch Zersetzung mit Alkali gebildeten Oxyde sofort aus der Lösung entfernt werden.

Äthylenoxyd ist eine bei 10,7° siedende Verbindung (F — 111°; $D^{0^\circ}_{4^\circ} = 0{,}8966$), die sich vollständig mit Wasser mischt. Wegen seines tiefen Siedepunktes bewahrt man es in Eisenflaschen auf. Es stellt ein bequem zu handhabendes, außerordentlich reaktionsfähiges Produkt dar, das sich mit Leichtigkeit in die verschiedensten Verbindungen, wie Glykol, Äther, Ester, Amide usw., überführen läßt. Die Mannigfaltigkeit seiner Reaktionen ist noch größer als die des Chlorhydrins[28]).

Stufe IIIb: Äthylenoxyd → Glykol. Die Überführung von Äthylenoxyd in Glykol durch Anlagerung von Wasser läßt sich bereits durch einfaches Erhitzen der Komponenten in geschlossenem Gefäß bewirken[29]). Bei großen Mengen ist die nicht unbeträchliche Wärmeentwicklung der Reaktion zu berücksichtigen (berechnet etwa 25 kcal/mol). Man kann die Reaktion durch Zusatz von Säure, insbesondere Schwefelsäure, beschleunigen[30]). Von dem Verhältnis von Äthylenoxyd zu Wasser hängt es ab, in welchem Maße neben Glykol nach dem Vorgang:



$$(CH_2)_2:O + CH_2OH \cdot CH_2OH \rightarrow CH_2OH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$$

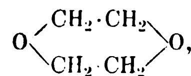
Diglykol, Triglykol und noch höher molekulare Kondensationsprodukte entstehen. Es ist anzunehmen, daß die C. u. C. das Diäthylenglykol, das sie auf den Markt bringt, als Nebenprodukt bei der Darstellung von Glykol aus Äthylenoxyd erhält. Einen Vorschlag, die Nebenreaktionen durch besondere apparative Maßnahmen zu vermindern, machte die Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H.[31]).

Propylen-Verbindungen.

Propylen läßt sich ebenso wie Äthylen in Propylenchlorid überführen. Auch kann man natürlich aus dem Gemisch der Olefine das Gemisch der Chloride darstellen. Dieses läßt sich jedoch durch Destillation nicht gut trennen. Auch verläuft die Verseifung von Propylenchlorid zu Propylenglykol nicht so glatt. Zufriedenstellend ist dagegen der Weg über das Chlorhydrin bzw. Oxyd zum Propylenglykol.

Propylenoxyd (Kp. 35°) ist entsprechend dem Äthylenoxyd das zweckmäßige Ausgangsmaterial für Propylenglykol und seine Derivate. Man gewinnt es ganz entsprechend aus dem Chlorhydrin. Man kann auch das Gemisch der Olefine in das der Chlorhydrine und diese in das der Oxyde überführen. Diese lassen sich durch Destillation gut trennen. Die Reaktionsfähigkeit des Propylenoxyds steht im allgemeinen der des Äthylenoxyds etwas nach[32]).

Die höheren Oxyde, auch die cyclischen, z. B. das 1,4-Dioxan



leicht aus Glykol durch Destillation mit Schwefelsäure analog der gewöhnlichen Ätherdarstellung gewinnbar,

[19]) Curme, Chem. metallurg. Engin. 25, 999 [1921].
[20]) S. a. Brooks, l. c. S. 632.
[21]) Curme u. Young, Chem. metallurg. Engin. 25, 1092 [1921].
[22]) Brooks, l. c., S. 630.
[23]) C. u. C. (G. O. Curme), Engl. Pat. 264 124, Franz. Pat. 619 190.
[24]) British Dyestuffs Corp., Engl. Pat. 286 850. S. a. Du Pont de Nemours & Co. (Essex & Ward), Amer. Pat. 1 594 608, 1 626 398.
[25]) Liebigs Ann. 110, 125 [1859]; Ann. Chim. (3) 55, 427 [1859]; 69, 317 [1863].
[26]) D. R. P. 299 682, gefallen 1921.
[27]) Amer. Pat. 1 589 358 (7. 8. 1923), 1 589 359 (7. 8. 1923); Franz. Pat. 583 851 (19. 7. 1924).
[28]) Vgl. Bodforss, Die Äthylenoxyde, Encke, Stuttgart, 1920.
[29]) Wurtz, Liebigs Ann. 113, 255 [1860].
[30]) Bigot, Ann. Chim. (6) 22, 448 [1891]. Henry, Compt. rend. Acad. Sciences 144, 1404 [1907].
[31]) D. R. P. 416 604.
[32]) Vgl. Boyd u. Marle, Soc. chem. Soc. London 105, 2117 [1914].

haben lösende Eigenschaften, sind jedoch technisch vorläufig ohne Bedeutung.

Darstellung von Derivaten des Glykols.

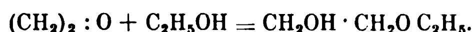
Naturgemäß ist in der Zeitschriftenliteratur über die zweckmäßige Darstellung der technischen Verbindungen kaum etwas zu finden; man ist hier auf die Patentliteratur angewiesen.

Wie gesagt, führt im allgemeinen der einfachste Weg zur Darstellung der Derivate über das Äthylenoxyd. Wir berühren im folgenden nur die technisch wichtigen Äther, die Acetate und die Äthanolamine. Für das Glykoldinitrat finden sich weiter unten entsprechende Hinweise.

In der Literatur findet sich ferner eine ganze Reihe von Synthesen unter Verwendung von Glykolverbindungen — die Indigosynthese mit Oxäthylanilin wurde bereits erwähnt —, auf die einzugehen jedoch zu weit führen würde.

Glykoläther.

Die Einwirkung von Alkoholen und Phenolen auf Alkylenoxyde ist der des Wassers analog[33]). So gibt Äthylenoxyd mit Äthylalkohol erhitzt Glykolmonoäthyläther:



$$(CH_2)_2 : O + C_2H_5OH = CH_2OH \cdot CH_2O\,C_2H_5.$$

Als Nebenprodukt wird etwas Diglykolmonoäthyläther erhalten (vgl. das bei der Glykoldarstellung aus Oxyd Gesagte). Wie die Umsetzung mit Wasser, läßt sich auch die mit Alkohol durch Katalysatoren, insbesondere Säuren, beschleunigen[34]).

Auch durch Alkylierung des Glykols, z. B. mit Diäthylsulfat, können die Monoester erhalten werden[35]).

Ester.

Drei Methoden kommen für die technische Darstellung in Frage:

1. Umsetzung der Äthylenhalogenide mit Salzen von Fettsäuren,

2. Verestern der Glykole mit Fettsäuren bzw. deren Anhydriden,

3. Kondensation der Alkylenoxyde mit Fettsäuren bzw. deren Anhydriden.

Es sei näher nur auf die technisch wichtigen Acetate eingegangen. Nach Methode 1 kann man Glykoldiacetat herstellen aus Äthylenchlorid und Natriumacetat[36]). Sehr bequem erhält man es nach 2 durch Erhitzen von Glykol mit Essigsäure auf wenig über 100°[37]). Nach 3 hat bereits Wurtz das Mono- und Diacetat hergestellt[38]). Äthylenoxyd mit Essigsäure ergibt Mono- und Diacetat[39]), mit Essigsäureanhydrid Diacetat.

Äthanolamine.

Aus dem Äthylenoxyd lassen sich durch Umsetzung mit wässerigem Ammoniak leicht die drei Äthanolamine $OH.CH_2CH_2.NH_2$, $(OH.CH_2CH_2)_2NH$, $(OH.CH_2CH_2)_3N$ darstellen[40]) und durch Destillation aus der wässerigen Lösung rein erhalten. Natürlich entsteht um so mehr Di- und Tri-Äthanolamin, je mehr Äthylenoxyd auf eine bestimmte Menge Ammoniak zur Einwirkung gebracht wird.

Technische Verwendung der Glykolverbindungen.

Von den Glykolverbindungen haben nach den mannigfachsten Versuchen in den verschiedensten Richtungen in größerem Maße Verwendung gefunden: das Glykol selber als Gefrierschutzmittel, das Glykoldinitrat als Zusatz zum Nitroglycerin, um dieses schwergefrierbar zu machen, und endlich einzelne Äther und organische Ester des Glykols als Lösungsmittel für Celluloseester, unter diesen vor allem der Glykol-monoäthyläther und das Glykol-diacetat. Die Eigenschaften einzelner Verbindungen, soweit sie für ihre technische Verwendung Bedeutung haben, werden im folgenden kurz beschrieben.

Äthylenchlorid.

Äthylenchlorid[41]), $CH_2Cl.CH_2Cl$, (Kp. 83,5°, F —36°, $D^{20°}_{4°} = 1{,}2569$), ist eine dem Tetrachlorkohlenstoff ähnliche Flüssigkeit, die gleich diesem gutes Lösevermögen für die verschiedensten Stoffe, wie Öle, Fette, Wachse, zeigt. Vorteilhaft ist die geringe Dichte gegenüber anderen Chlorkohlenwasserstoffen für den Verbraucher, denn dieser erhält je Tonne Lösungsmittel 790 l Äthylenchlorid gegenüber 680 l Trichloräthylen bzw. 630 l Tetrachlorkohlenstoff. Im November 1926 wurde das Produkt zu 6 c/lb (= RM. 0,56/kg) bei Bezug in Tankwagen durch die C. u. C. geliefert[42]).

Beim Kochen mit Wasser in Eisenapparaturen besitzt es etwa die gleiche Beständigkeit gegen Verseifung wie Trichloräthylen und Propylenchlorid.

Zwei Nachteile des Äthylenchlorids sind zu nennen. Erstens ist es zwar als Flüssigkeit nicht leicht zu entzünden und die Flamme bei kleinen Mengen ohne Mühe, z. B. durch geringes Blasen, zum Verlöschen zu bringen. Auch liegt nach Angabe der C. u. C. die untere Explosionsgrenze von Äthylenchlorid in Luft bei etwa 6% gegenüber etwa 1,4% bei Benzol, Benzin und ähnlichen Lösungsmitteln, so daß die Feuersgefahr stark vermindert ist. Immerhin ist sie nicht ganz ausgeschaltet. Zweitens wirkt sein Dampf ebenso wie der der übrigen ihm verwandten Chlorderivate des Methans und Äthans narkotisch[43]). Wohl aus diesen Gründen hat das Äthylenchlorid nicht die Einführung gefunden, die man auf Grund seiner übrigen Eigenschaften erhoffte.

Propylenchlorid, $CH_3.CHCl.CH_2.Cl$ (Kp. 98°, $D_{14°} = 1{,}1656$), verhält sich unter den angegebenen Bedingungen ganz entsprechend wie Äthylenchlorid.

Glykol[44]) (Kp. 197,2°, F —17,4 bis —11,5°, $D^{20°}_{4°} = 1{,}1132$). Auf die mannigfache Brauchbarkeit des Glykols hat man seinerzeit die größten Hoffnungen gesetzt und für die verschiedensten Zwecke, meist in Anlehnung an die Verwendung von Glycerin, Patente angemeldet. Ich nenne nur beispielsweise folgende Verwendungen: Weichmachen von Textilwaren und dergleichen[45]); Enthärten von Holz[46]); Reinigen gebrauchter Papiergewebe[47]); Herstellung von Vervielfältigungs- und Druckerwalzen[48]); Herstellung von Druck- und Stempel-

[33]) Bodforss, S. 61.

[34]) I. G., Franz. Pat. 610 282 (30. 1. 1926).

[35]) Davidson (C. u. C.), Amer. Pat. 1 614 883 (7. 2. 1924); Äther des Propylenglykols: Amer. Pat. 1 633 927 (20. 7. 1925).

[36]) Kurt H. Meyer, D. R. P. 332 677. Rodebusch (U. S. Industrial Alcohol Co.), Amer. Pat. 1 430 324 (8. 5. 1919).

[37]) C. u. C., Amer. Pat. 1 534 752 (21. 5. 1920).

[38]) Wurtz: „Über die Glykole oder zweiatomigen Alkohole." Übersetzt von M. u. A. Ladenburg, Leipzig, 1909, S. 83.

[39]) Besonders glatt vollzieht sich die Anlagerung in Gegenwart von etwas Ferrichlorid (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 45 [1929]).

[40]) Knorr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 909 [1897].

[41]) G. O. Curme, Chem. metallurg. Engin. **25**, 999 [1921].

[42]) Kileffer, Ind. Engin. Chem. **19**, 636 [1927].

[43]) Chem. Ztrbl. **1921**, I, 583; Chem.-Ztg. **44**, 780 [1920].

[44]) Physikalische Eigenschaften: Taylor u. Rinkenbach, Ind. Engin. Chem. **18**, 676 [1926]. Verwendung: G. O. Curme u. Young, Chem. metallurg. Engin. **28**, 169 [1923].

[45]) D. R. P. 305 192.

[46]) D. R. P. 379 978 und andere.

[47]) D. R. P. 305 427, 306 000.

[48]) Anm. G. 45 100.

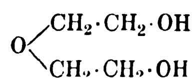
farben[49]); Stahlhärtebad[50]); Verfilzen von Fasern[51]); Veresterung freier Fettsäuren[52]); Zusatz zu Fruchtsäften in der Kosmetik an Stelle von Glycerin usw.

Bisher hat sich jedoch nur ein einziger Verwendungszweck für das Glykol, abgesehen von der Benutzung als synthetisches Rohmaterial, als wirklich lohnend erwiesen, nämlich als Mittel zum Frostbeständigmachen von Wasser, insbesondere für Autokühler. Diese Verwendung geht zurück auf ein Amer. Pat. von Hibbert[53]), das später offenbar von der C. u. C. übernommen wurde. Im Jahre 1926 hat die C. u. C. das Glykol unter dem Namen „Prestone" als Gefrierschutzmittel in den Handel gebracht und in einem ausführlichen Merkblatt die Anwendung desselben sowie seine Vorzüge von Glycerin und Alkohol erläutert. Glykol bewirkt von den drei Mitteln bei Anwendung der verhältnismäßig geringsten Menge die größte Senkung des Gefrierpunktes des Wassers. Um z. B. eine erst bei —25° erstarrende Lösung herzustellen, muß dieselbe 40% Glykol oder 47% Alkohol oder 49% Glycerin enthalten. Gegenüber Alkohol hat Glykol ferner den Vorteil, daß es beim Kochen der Lösung nicht verdampft und daß es die Lackierung des Autos nicht angreift, gegenüber Glycerin, daß seine Lösung eine geringere Viscosität besitzt und daß es, falls das Wasser aus der Lösung verdampft sein sollte, unter Atmosphärendruck unzersetzt siedet. Gewisse Nachteile scheinen darin zu liegen, daß das Glykol etwas erweichend auf Gummi wirkt und daß es ferner, anscheinend leichter als Alkohol, durch feinste Poren in Metallblechen dringt[54]). Inzwischen hat auch die I. G. Glykol in Deutschland als Gefrierschutzmittel unter dem Namen „Glysanthin" in den Handel gebracht[55]).

Polyglykole[56]).

Während Glykol sich in seinen Eigenschaften dem Grade nach beträchtlich vom Glycerin unterscheidet, z. B. viel geringere Viscosität besitzt und immerhin so flüchtig ist, daß es für lagerbeständige Imprägnierung von Textilien ungeeignet ist, sind die Polyglykole dem Glycerin ähnlicher.

1927 hat die C. u. C. Diäthylenglykol[57])



(Kp. 245°) in den Handel gebracht und empfohlen als Lösungsmittel für Nitrocellulose (auch der Monoäthyläther ist geeignet), zur Herstellung von Sprengstoff (Dinitro-diäthylenglykol), als Ersatz für Glycerin, insbesondere, wo es auf hohe Hygroskopizität ankommt, für Druckfarben und Tinten, als Rohmaterial für Synthesen, z. B. synthetische Harze.

Glykoläther[58]).

Die zunächst auf Brauchbarkeit als Lösungsmittel untersuchten Acetate des Glykols hatten einen zu hohen Siedepunkt und befriedigten auch in ihren sonstigen Eigenschaften nicht vollständig. Nun löst bekanntlich ein Gemisch von Äther und Alkohol viel besser als jede Komponente allein Nitrocellulose. So kam man darauf, eine Reihe von Verbindungen darzustellen, die zwei Radikale in einem Molekül vereinigen, z. B. Verbindungen, die eine Alkohol- und eine Estergruppe enthalten, ferner Ätheralkohole, Ketonalkohole[59]).

Von diesen hat sich besonders der Glykol-monoäthyläther, der Äther- und Alkoholgruppe in sich vereinigt, als vorzügliches Lösungsmittel mit geeignetem Siedepunkt (135°) und daher rascher Verdunstung erwiesen. Über die Verwendung der Verbindung als Lösungsmittel für Nitrocellulose bestehen in U. S. A. verschiedene Patente[60]). Ferner hat die I. G. eine entsprechende Anmeldung über die Verwendung von Glykolmonoäthern als Lösungsmittel eingereicht.

1927 wurde der Glykolmonoäthyläther von der C. u. C. unter dem Namen „Cellosolve" in den Handel gebracht. Ferner sind eine ganze Reihe von Mono- und Di-Äthern des Äthylen- und Propylenglykols dargestellt und auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden. Es sind farblose, bewegliche Flüssigkeiten mit schwachem Geruch. Über Di-Äther sowie die entsprechenden Äther-, Ester- usw. -verbindungen ist zu sagen, daß sie von den Mono-Äthern in ihrer Eignung als Lösungsmittel in mancher Hinsicht übertroffen werden. Letztere haben schnell einen großen Verbrauch in der Celluloselackindustrie gefunden[61]).

Auch die I. G. bringt seit 1927 solche Äther auf den Markt, auch acylierte, nämlich: Glykol-monomethyläther („Methylglykol"), Glykol-monoäthyläther („Äthylglykol"), Glykol-monobutyläther, Methyl-glykolacetat, Äthyl-glykolacetat usw.[62]).

Auch Äther des Diäthylen-glykols sind untersucht worden. Seit 1928 liefert die C. u. C. Diäthylen-glykolmonoäthyläther („Carbitol", Kp. 186°) und Diäthylenglykol-monobutyläther („Butylcarbitol", Kp. 222°) als Lösungs- und Weichmachungsmittel mit schwächerer Lösewirkung und sehr langsamer Verdunstung.

Glykolester.

Die meistverwendeten rein organischen Ester des Glykols sind das Mono- und insbesondere Diacetat.

Glykoldiacetat[63]) (Kp. 186°) ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Nitro- und Acetylcellulose; allerdings liegt der Siedepunkt etwas hoch. In Amerika hat es weite Verwendung in der Lackindustrie gefunden. Es bestehen Patente für seine Verwendung als Lösungsmittel für Celluloseacetat[64]), für Glyptallacke[65]), zur Herstellung von Hornmassen aus Eiweißstoffen[66]).

Glykolmonoacetat (Kp. 181°) ist ein ziemlich gutes Lösungsmittel. Es wird von der I. G. hergestellt. Man hat es als Lösungsmittel für Lacke aus Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten vorgeschlagen[67]).

Auch Phthalsäureester des Glykols haben technische Verwendung gefunden[68]).

Glykol-dinitrat.

Glykol-dinitrat besitzt den besonderen Vorzug, Nitroglycerin schwer gefrierbar zu machen, wenn man es

[49]) D. R. P. 309 911. [50]) D. R. P. 316 800.
[51]) D. R. P. 307 791. [52]) D. R. P. 315 222 und andere.
[53]) Amer. Pat. 1 213 368 (10. 1. 1916), deckt auch Polyglykole.
[54]) D. B. Keyes, Ind. Engin. Chem. 19, 1119 [1927]; dort auch weitere Literatur über Gefrierschutzmittel.
[55]) Merkblatt der I. G.; ferner z. B. V.D.I.-Nachrichten vom 14. 11. 1928, S. 5; Chem.-Ztg. 52, 905 [1928].
[56]) Davidson, Ind. Engin. Chem. 18, 670 [1926].
[57]) Rinkenbach, ebenda 19, 474 [1927].
[58]) Davidson, ebenda 18, 669 [1926].
[59]) Keyes, Ind. Engin. Chem. 17, 1120 [1925].
[60]) Shipley u. Given (Atlas Powder Comp.), Amer. Pat. 1 533 516 (24. 6. 1924), 1 618 481 (18. 4. 1925), 1 618 483/84 (18. 4. 1925). Davidson (C. u. C.), Amer. Pat. 1 614 883 (7. 2. 1924), 1 633 927 (20. 7. 1925), 1 644 417/20 (3. 6. 1924).
[61]) Reid u. Hofmann, Ind. Engin. Chem. 20, 497 [1928].
[62]) Siehe die Werbeschrift „Lösungsmittel" der I. G., ferner Noll, Chem.-Ztg. 51, 546 [1927].
[63]) Taylor u. Rinkenbach, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1305 [1926]. [64]) Young, Amer. Pat. 1 522 852 (1. 4. 1923).
[65]) British Houston Co., Franz. Pat. 235 595 (13. 6. 1925).
[66]) Schmidt, Franz. Pat. 240 174 (18. 9. 1925).
[67]) B. A. S. F., D. R. P. 403 645 (25. 8. 1922).
[68]) Noll, Chem.-Ztg. 51, 567 [1927].

diesem in gewisser Menge zusetzt[69]). Naoum[70]) hat ferner vor einigen Jahren darauf hingewiesen, daß das Glykoldinitrat einen idealen Zerfall zu Stickstoff, Wasser und Kohlendioxyd zeigt. Trotzdem wurde selbst zu einer Zeit, als der Preis des Glykols noch unter dem des Glycerins lag, die Verwendung von Glykoldinitrat von deutschen und Schweizer Sprengstoffwerken abgelehnt mit der Begründung, die physiologischen Wirkungen dieser Verbindung[71]) seien infolge der höheren Flüchtigkeit noch übler als die des Glycerintrinitrats, so daß hieran die Verarbeitung scheitere. Auch besitze man bereits zufriedenstellende Stoffe, z. B. Nitro-polyglycerine, um Frostsicherheit des Dynamits zu erreichen.

Den Mut und das Geschick, diese Schwierigkeit der physiologischen Wirkung zu überwinden, hat offenbar das Ausland. Rinkenbach hat die chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften des Glykoldinitrats genauer untersucht und ferner nähere Angaben über die Verwendung der Verbindung in der Dynamitfabrikation gemacht[72]). Der Gefrierpunkt von Glykoldinitrat liegt bei —23°, der von Glycerintrinitrat bei + 13°. 25% Glykoldinitrat im Nitroglycerin genügen, um die Mischung für jede Winterkälte genügend froststbeständig zu machen.

Inzwischen soll die Verwendung von Glykoldinitrat als Zusatz zu Dynamit in U. S. A. beträchtlichen Umfang angenommen haben. Nach Stettbacher, auf dessen Bericht über die Verwendung von Glykoldinitrat im übrigen verwiesen sei[73]), sollen in England und Amerika nur noch schwer gefrierbare Dynamite aus direkt nitrierten Glycerin-Glykol-Mischungen hergestellt werden, und auch in Frankreich stellt man das Glykoldinitrat bereits an vielen Orten her. Bis Mitte 1927 hat das Bureau of Mines in U. S. A. bereits 25 Glykoldinitrat enthaltende Sprengstoffe für Kohlenbergwerke zugelassen.

Der amerikanische Verbrauch von Glykol zur Herstellung von frostbeständigen Dynamiten wird für 1927 auf 4000 t geschätzt[74]). Ob ferner Diäthylenglykol-Dinitrat[75]) Bedeutung in der Sprengstofftechnik erlangen wird, bleibt abzuwarten. In den neuesten Inseraten der C. u. C. wird dieser Zweck nicht mehr genannt.

Äthanol-amine.

Das Gemisch dieser Basen, enthaltend 0—5% Mono-, 20—25% Di- und 70—75% Tri-Äthanolamin, wird seit kurzem von der C. u. C. in den Handel gebracht. Es ist eine viscose, fast farblose, stark basische Flüssigkeit von schwachem ammoniakalischen Geruch, mischbar mit Wasser. Mit Fettsäuren verbinden die Basen sich zu Seifen mit guter Emulgierungsfähigkeit. Die zweckmäßige technische Anwendung muß sich erst noch herausstellen.

Wirtschaftliches.

Die Frage, ob die gesteigerte Produktion von Glykol, insbesondere in Amerika, für das Fallen der Glycerinpreise verantwortlich zu machen sei, ist wiederholt in Zeitungen und Zeitschriften in bejahendem Sinne beantwortet worden[76]).

Bei rein zeitlicher Betrachtung scheinen die Tatsachen diese Ansicht zu rechtfertigen. In den Jahren 1925 und 1926 stieg der Preis des reinen Glycerins[77]) bis auf nahezu 2,50 M. je Kilogramm. 1926 begann die amerikanische Glykolproduktion mit 2250 t und steigerte sich angeblich 1927 auf etwa 15 000 t, während im gleichen Zeitraum die Glycerinpreise ständig und 1928 bis unter 0,90 M. heruntergingen. Es liegt an sich nahe, hier einen Zusammenhang anzunehmen.

Andererseits hat sich der Preis des Glykols bis heute auf etwa 2,— M. bei einem angeblichen Einstandspreis von 1,20 bis 1,30 M. je Kilogramm gehalten. Dieser Preis ist so hoch über dem Glycerinpreis, und die Menge an Glykol im Vergleich mit der Weltproduktion (weit über 100 000 t[78])) so verhältnismäßig klein, daß, von dieser Seite gesehen, der außerordentliche Preissturz nicht begründet erscheint. Man möchte also annehmen, daß die damalige Steigerung des Glycerinpreises eine künstliche war, hauptsächlich wohl zurückzuführen auf die derzeitige amerikanische Propaganda für die Verwendung von Glycerin als Gefrierschutzmittel für Autokühler und die entsprechenden spekulativen Käufe, sowie die dadurch gesteigerte Produktion. Der darauffolgende Preissturz des Glycerins erscheint in diesem Licht als eine natürliche Regulierung zwischen Angebot und Nachfrage. [A. 42.]

[69]) Ältere Literatur siehe Brooks, Chem. metallurg. Engin. 22, 629 [1920].
[70]) Ztschr. angew. Chem. 35, 465 [1922].
[71]) Vgl. Döllken, Münch. med. Wchschr. 1928, 294.
[72]) Ind. Engin. Chem. 18, 1195 [1926]; Chem. metallurg. Engin. 34, 296 [1927].
[73]) Fortschrittsberichte d. Chem.-Ztg. 53, 13/14, ferner S. 1 u. 12 [1929].
[74]) Chemische Ind. 1928, 1263.
[75]) W. Rinkenbach, Ind. Engin. Chem. 19, 925 [1927].
[76]) Z. B. Chemische Ind. 1928, 625; Fortschrittsberichte d. Chem.-Ztg., l. c.
[77]) Z. B. Chemische Ind., l. c.
[78]) Produktion 1925 allein in U. S. A. 45 000 t Rohglycerin (80%ig); Chemische Ind. 1927, 956, Anm. 4.

Über die Cellulosexanthogenessigsäure.

Von Tadashi Nakashima.
Institute of physical and chemical research, Tokyo-Komagome.

(Eingeg. 1. März 1929.)

Wird äthylxanthogensaures Kalium mit dem Äthylester der Monochloressigsäure behandelt, so erhält man den Äthylester der Äthylxanthogenessigsäure[1]). Eine ähnliche Reaktion mit Viscose wurde neulich von Lilienfeld[2]) patentiert.

Der Verfasser hat früher mit anderen gefunden, daß man aus der Viscose mit höheren Fettsäurechloriden nur die Fettsäureester der Cellulose, aber kein Umsetzungsprodukt des Natriums der Xanthogensäure erzielt. Seitdem hat Verfasser die Reaktion der Viscose mit Monochloressigsäure studiert.

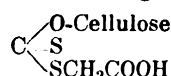
Viscose wurde mit verdünnter Essigsäure behandelt, um die Nebenprodukte zu zersetzen und zu neutralisieren, darauf wurde das Natriumsalz der Monochloressigsäure zugesetzt. Die Reaktion schreitet langsam fort, dabei wird die Lösung zuerst hellgrünlich, durchsichtig und dünnflüssig, beim weiteren Fortschreiten wiederum dicker, um sich zuletzt in Gallert zu verwandeln.

Das erzielte Produkt ist in Wasser löslich und wird aus der Lösung mit Alkohol oder Salzlösung gefällt. Der

[1]) C. O. Cĕch u. Steiner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 8, 902 [1875]. E. Biilmann, Liebigs Ann. 339, 355 [1905].
[2]) Engl. Pat. 231, 800, 1924.
[3]) G. Kita, I. Sakurada u. T. Nakashima, Journ. Cell. Institut, Tokyo, 2, 8 [1927].

mit Alkohol oder Salzlösung erschöpfend (bis das Filtrat neutral wird) ausgewaschene Niederschlag sieht wie das Natriumsalz des Cellulosexanthogenates aus.

Während Cellulosexanthogenat mit Schwefelsäure leicht in Cellulose, Schwefelkohlenstoff und Natriumsulfat zersetzt wird, ist dagegen dieser Niederschlag schwer zersetzbar, der S-Gehalt bleibt durch ein fünf Minuten langes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unverändert. Damit ist es sichergestellt, daß hier eine andere Verbindung aus Viscose gebildet worden ist. Diese Verbindung ist nicht Celluloseglykolsäure, denn sie ist gegen Alkalilauge unbeständig, enthält äquivalente Mengen CS_2 an das Natrium gebunden; es ist vielmehr Cellulose-xanthogenessigsäure



vorhanden, wie die Herstellungsweise, die Eigenschaften sowie die Analyse bestätigen.

Die Cellulose-xanthogenessigsäure wird aus der wässerigen Lösung ihres Natriumsalzes durch Schwefelsäure gefällt. Sie ist in Wasser unlöslich und gegen Erhitzen ziemlich beständig. In Alkalilauge wird sie farblos, durchsichtig gelöst, aber beim langen Stehen wird sie hellgrün und gallertartig und regeneriert schließlich Cellulose. Das von der regenerierten Cellulose abfiltrierte Filtrat entwickelt beim Ansäuern Schwefelwasserstoff. Nach dem Austreiben desselben durch Erhitzen wird es mit Äther ausgezogen. Der Ätherextrakt hinterläßt nach dem Verdunsten eine gelbe, ölige Masse von schlechtem Geruch. Sie wird durch Abfiltrieren von der festen Masse abgetrennt. Ihre wässerige Lösung färbt sich mit Ammoniak und Ferrichlorid dunkelrotpurpur, eine Farbenreaktion, welche für Thioglykolsäure spricht.

Weil xanthogensaures und xanthogenessigsaures Natrium sich gegen Mineralsäure verschiedenartig verhalten, können beide getrennt bestimmt werden, so daß man den Verlauf der Umsetzung verfolgen kann. Es ist natürlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der verwendeten Menge der Monochloressigsäure abhängt. Verwendet man z. B. ein Mol. Monochloressigsäure auf 1 Mol. Cellulose, so verläuft die Reaktion langsam; bei 9° wird die Reaktionsmasse nach 70 Stunden gallertig, während bei zwei Molen Monochloressigsäure nach 48 Stunden und bei fünf Molen nach 10 Stunden die Masse gallertig wird. Im ersten und zweiten Falle laufen die beiden Reaktionen der Umsetzung des xanthogensauren Natriums und der Monochloressigsäure sowie die Zersetzung der Xanthogensäure parallel. Daher nimmt das gesamte gebundene Alkali allmählich ab, wie Abb. 1 und 2 zeigen.

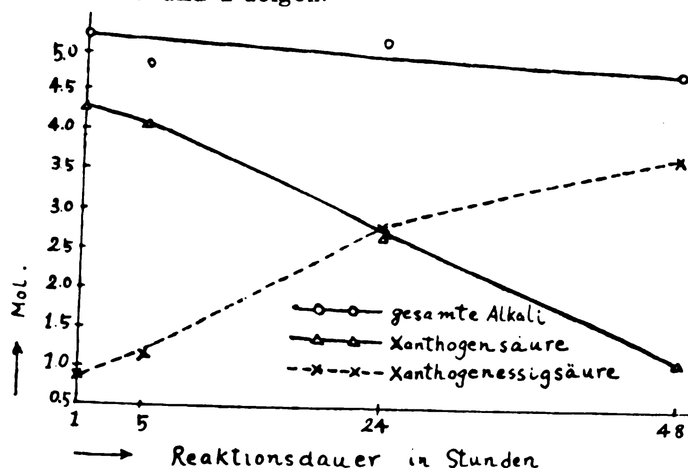


Abb. 1.

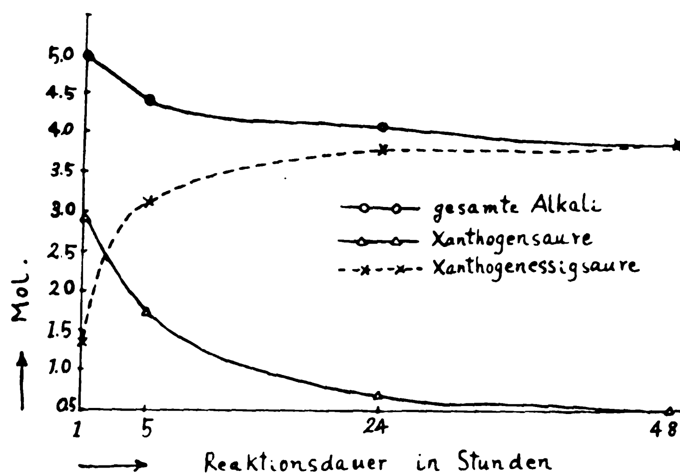


Abb. 2.

In erstem Falle (Abb. 1) verläuft die Zersetzung der Xanthogensäure und die Bildung der Xanthogenessigsäure langsam, weil eine zu kleine Menge Monochloressigsäure zugegen ist, während sie im zweiten Falle schnell verläuft und nach 48 Stunden die Xanthogensäure völlig verbraucht hat. Im dritten Falle ist die Umsetzungsgeschwindigkeit so schnell, daß keine Zeit für die Selbstzersetzung bleibt und das Alkali der Viscose quantitativ durch den Essigsäurerest umgesetzt wird. Es ist auch von Interesse, daß bei der Gelbildung durch Umsetzung Xanthogensäure nicht oder nur spurweise vorhanden ist.

Metallsalze der Xanthogenessigsäure. Setzt man $CuSO_4$-, $AgNO_3$-, $HgNO_3$-, $BaCl_2$-, $ZnSO_4$-Lösung der Lösung des Natriumsalzes der Cellulose-xanthogenessigsäure zu, so erhält man durch Umsetzung den Niederschlag des betreffenden Metallsalzes. Das Kupfersalz ist hellblau, die anderen sind weiß gefärbt.

Experimenteller Teil.

Rohmaterialien: Monochloressigsäure Merck. 10%ige wässerige Lösung wurde mit der äquivalenten Menge Bicarbonat neutralisiert verwendet.

Zur Darstellung der Viscose wurden 5 g Baumwollpapier in 50 ccm 18%ige Natronlauge getaucht, dreifach abgepreßt und zwei Tage altern gelassen. Nach der Zerfaserung wurden 3,5 g Schwefelkohlenstoff zugesetzt, bei 9° 5—6 Stunden lang einwirken gelassen, mit 68 g Wasser verdünnt und bei 9° zwei Tage lang reifen gelassen. Die so hergestellte Viscose enthält 0,51 Mole gebundenes Alkali auf $C_6H_{10}O_5$. Außerdem wurden 5 g CS_2 anstatt 3,5 g verwendet, sonst unter gleichen Bedingungen. Dabei betrug die Bindung des Alkalis 0,66 Mol.

Die Viscose wurde mit etwa 30 ccm Wasser verdünnt und mit 100 ccm 0,25 n-Essigsäure angesäuert, um die Nebenprodukte zu zersetzen. Darauf wurde monochloressigsaures Natrium zugesetzt und bei 9° stehengelassen. Folgende Mengenverhältnisse wurden verwendet:

Probe	Angewandte CS_2-Menge	Angewandte $CH_2ClCOOH$-Menge
	g	g
A	3,5	3
B	3,5	6
C	5,0	15

Versuche über die Eigenschaften der Cellulose-xanthogenessigsäure, die bei der Analyse berücksichtigt wurden:

1. *Beständigkeit gegen Schwefelsäure.*

a) Probe C wurde nach dreitägiger Reifung auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure untersucht; die Bestimmung der Zersetzungsprodukte wurde nach der hier üblichen Methode ausgeführt. Auf eine gewisse Menge der gereinigten Probe wurde im Zersetzungskolben Schwefelsäure unter gleichzeitigem Einströmen von Wasserstoff zugesetzt und bis nahe auf 100° erhitzt. Der bei der Zersetzung entwickelte H_2S bzw. CS_2 wird in $ZnSO_4$-Lösung bzw. in alkoholischer Kalilauge in Kaliapparaten aufgefangen und jodometrisch bestimmt. Nach sechsstündiger Erhitzung entwickelte sich bei dieser Probe kein H_2S und kein CS_2. Nach weiterer sechsstündiger Erhitzung konnte die Entwicklung kleiner Mengen H_2S beobachtet und gleichzeitig Verkohlung festgestellt werden. Die Viscose verhält sich aber ganz anders. Hier wird der im xanthogensauren Natrium gebundene Schwefel vollkommen als CS_2 abgespalten. Wird z. B. Viscose, die mit 3,5 g CS_2 hergestellt wurde, mit verdünnter Essigsäure behandelt und nach dem Stehen bei 9° mit Kochsalzlösung gereinigt und zersetzt, so entwickelt sich eine dem im xanthogensauren Natrium gebundene äquivalente Menge von CS_2, wie folgende Zahlen zeigen:

Das aus 0,2126 g regenerierter Cellulose entsprechende xanthogensaure Natrium verbrauchte 29,1 ccm $n/_{50}$-Jodlösung ($f = 0,9627$). (CS_2 0,43 Mol.) Das aus 0,2092 g regenerierter Cellulose entsprechende xanthogensaure Natrium verbrauchte 10,8 ccm $n/_{20}$-Natronlauge. (Na 0,43 Mol.)

b) Eine kleine Menge der Probe C wurde nach der Reinigung eine Stunde lang mit Schwefelsäure gekocht. Im Filtrate wurde keine Schwefelverbindung, die Jod verbraucht, beobachtet.

2. *Beständigkeit gegen das Erhitzen.*

Cellulose-xanthogenessigsäure wurde mit Schwefelsäure fünf Minuten lang erhitzt, gründlich ausgewaschen, bis das Filtrat keine H_2SO_4-Reaktion mehr gab. Ein Teil wurde gleich nach dem Abpressen zwischen Filterpapier, der andere nach zweistündigem Trocknen bei 105° der Bestimmung des Schwefelgehaltes nach *Carius* unterworfen. Die Abweichungen der Bestimmung liegen innerhalb der Fehlergrenze, so daß also das Erhitzen keinen Schwefelverlust zur Folge hat:

	Feuchte Probe		Bei 105° getrocknete Probe	
Subst. in g	10,37	13,06	—	—
Getrocknete Subst. in g	(0,2477)	(0,333)	0,2870	0,5684
$BaSO_4$ in g	0,2053	0,2650	0,2448	0,4702
CS_2 in Mol. auf $C_6H_{10}O_5$	0,377	0,358	0,391	0,376

Aus obigem ersieht man, daß Cellulose-xanthogenessigsäure gegen Schwefelsäure und Erhitzen beständig ist.

3. *Verhalten gegen Alkalilauge.*

Die mit Schwefelsäure gereinigte Probe wurde in 0,1 n-Natronlauge gelöst und nach längerem Stehen wiederum mit Schwefelsäure gefällt. Die Bestimmung des Schwefelgehaltes zeigt, daß die Probe nach mehrtägigem Stehen fast völlig zersetzt ist.

Dauer des Stehens in Tagen	1	5
Subst. in g	11,60	10,18
Getrocknete Subst. in g	0,2888	0,2535
$BaSO_4$	0,0806	0,0042
CS_2 in Mol. auf $C_6H_{10}O_5$	0,10	0,01

Analyse. Ist die Probe durch Beendigung der Reaktion gebildet, so gestaltet sich die Analyse einfach. Eine Probe aus der Zwischenstufe der Reaktion enthält aber noch unveränderte Xanthogensäure. So ist es nötig, Xanthogenessigsäure neben Xanthogensäure getrennt zu bestimmen. Xanthogenessigsäure wird durch Erhitzen während kurzer Zeit in Schwefelsäure und durch Trocknen bei 105° nicht zersetzt, beim Kochen des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure wird aber Xanthogensäure allein zersetzt und die Xanthogenessigsäure mit der regenerierten Cellulose ausgefällt. Von der nicht mit Schwefelsäure behandelten Probe wird der gesamte Schwefel auch als Xanthogensäure bestimmt und auf die getrocknete Substanz berechnet, und zwar in Mol. auf $C_6H_{10}O_5$ ausgedrückt.

a) *Gesamte gebundene Alkalimenge und Xanthogenessigsäuremenge.* Die mit verdünnter Essigsäure und gesättigter Kochsalzlösung gereinigte Probe wird mit einer bestimmten Menge 0,1 n-H_2SO_4 5 Minuten lang gekocht und nach 12 Stunden auf ein trockenes, tariertes Filter abfiltriert. Das Filtrat wird mit 0,1 n-Natronlauge rücktitriert. Aus dem Verbrauch der Schwefelsäure und dem Rückstandsgewicht wird die gebundene Alkalimenge berechnet. Der Rückstand wird nach zweistündigem Trocknen bei 105° gewogen und nach *Carius* sein Schwefelgehalt bestimmt. Daraus wird die gebundene Xanthogenessigsäure berechnet.

b) *Gesamte Schwefelmenge.* Von dem mit Salzlösung gereinigten Produkt wird die gesamte S-Menge nach *Carius* bestimmt. Schwefel, als CS_2 berechnet, soll der gesamten Alkalimenge äquivalent sein, was praktisch erwiesen ist.

c) *Die in Xanthogensäure gebundene Schwefelmenge.* Sie wird aus der Bestimmung des CS_2, welcher aus der mit Kochsalzlösung gereinigten Probe entwickelt wird, berechnet.

Versuch 1. Probe B. Einwirkungsdauer 7 Stunden. Gebundenes Alkali der Viscose als Rohmaterial betrug 0,50 Mol.

Bestimmung der Xanthogenessigsäure: 0,2591 g getrocknete Subst.: 0,2102 g $BaSO_4$, 0,366 Mol. Xanthogenessigsäure. — Bestimmung der Xanthogensäure: 9,64 g Subst. (0,2294 g als getrocknete Subst.): 8,0 ccm $n/_{50}$-J-Lösung ($f = 1,008$), 0,148 Mol. Xanthogensäure. — Bestimmung des gesamten gebundenen Alkalis: 0,2591 g getrocknete Subst.: 6,52 ccm 0,1 n-NaOH ($f = 0,9469$), 0,503 Mol. Alkali. — Bestimmung des gesamten Schwefels: 8,26 g Subst. (als getrocknete Subst. 0,1966 g): 0,2246 g $BaSO_4$, 0,515 Mol. S (CS_2).

In obigem Beispiel stimmt 0,515 Mol. gesamter gebundener Schwefel (CS_2) auf $C_6H_{10}O_5$ mit 0,503 Mol. gesamtem gebundenem Alkali innerhalb der Fehlergrenze überein, und die Summe von 0,366 Mol. Xanthogenessigsäure und 0,148 Mol. Xanthogensäure ist gleich dem gesamten Alkali oder Schwefel.

Versuch 2. Probe C. Auf Viscose wird Monochloressigsäure im Überschuß angewandt. Hier schreitet die Reaktion schnell voran, und die Umsetzung ist vollständig. Gebundenes Alkali der Viscose als Rohmaterial betrug 0,66 Mol.

Bestimmung der Xanthogenessigsäure: 0,2107 g getrocknete Substanz, 0,2610 g $BaSO_4$, 0,667 Mol. Xanthogenessigsäure. — Bestimmung der Xanthogensäure: null. — Bestimmung des gesamten Alkalis: 0,1996 g getrocknete Substanz, 9,8 ccm $n/_{20}$ NaOH ($f = 0,0513$), 0,632 Mol. Alkali.

Verlauf der Reaktion. Während des Verlaufes der Reaktion wurden Proben nach gewissen Zeiträumen herausgenommen und der Verlauf der Reaktion untersucht.

Versuch 1. Probe A.

Reaktionsdauer in Stunden:	1	5	24	48
Xanthogenessigsäure in Mol.	0,081	0,118	0,277	0,367
Xanthogensäure in Mol.	0,430	0,410	0,275	0,109
Ges. Schwefel (CS_2) in Mol.	0,517	0,528	0,552	0,476
Gesamtes Alkali in Mol.	0,520	0,481	0,518	0,476

Versuch 2. Probe B.

Reaktionsdauer in Stunden:	1	5	24	48	240
Xanthogenessigsäure in Mol.	0,142	0,267	0,379	0,382	0,381
Xanthogensäure in Mol. . .	0,296	0,176	0,046	0,000	0,000
Ges. Schwefel (CS_2) in Mol.	0,438	0,443	0,415	0,382	0,381
Gesamtes Alkali in Mol. . .	0,447	0,436	0,405	0,384	0,383

Die analytischen Daten des Versuchs 2 sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

Versuch 2.

Xanthogenessigsäure:

Reaktionsdauer in Stunden:	1	5	24	48	240
Getrocknete Substanz in g .	0,1898	0,2296	0,3124	0,2728	0,2788
$BaSO_4$ in g	0,0696	0,1447	0,2602	0,2470	0,2330
Xanthogenessigsäure in Mol.	0,142	0,266	0,379	0,284	0,381

Xanthogensäure:

Reaktionsdauer in Stunden:	1	5	24	48
Getrocknete Substanz in g .	0,2309	0,1733	0,2223	0,2336
$n/_{50}$ J in ccm (f = 1,0) . .	18,9	7,7	2,4	0,00
Xanthogensäure in Mol. . .	0,2965	0,175	0,045	0,00

Gesamtes Alkali:

Reaktionsdauer in Stunden:	1	5	24	48	240
Getrocknete Substanz in g .	0,1898	0,2296	0,3124	0,2928	0,2788
$n/_{10}$ NaOH in ccm (f = 0,9469)	4,95	5,35	6,30	5,62	5,3
Gebundenes Alkali in Mol. .	0,447	0,436	0,405	0,388	0,383

[A. 38.]

Untersuchungen über die Allylcellulose.

Von Ichiro Sakurada, Kyoto.
Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo-Komagome.

(Eingeg. 1. März 1929.)

Untersuchungen über die Verätherung der Kohlenhydrate sind verhältnismäßig neu. Aber Methyl- bzw. Äthyläther wurde eingehend von Irvin und seinen Mitarbeitern, von Heß u. a. studiert. Sie haben damit die Chemie der Kohlenhydrate, besonders jene der Cellulose, wesentlich gefördert.

Im allgemeinen sind die Äther der Cellulose beständig und haben charakteristische Eigenschaft. Die Synthese der Celluloseäther ist wissenschaftlich sowie auch technisch sehr interessant, weil man aktive Reste mit verschiedenen Gruppen in Form von Äthern einführen kann.

Verfasser hat die Herstellung des Allyläthers der Cellulose mit Hilfe von Allylbromid unternommen.

Die Allyläther der Kohlenhydrate sind noch wenig bekannt, und es liegen nur die Untersuchungen von Tomecko und Adams[1]) und von Frey[2]) (Laboratorium Staudinger) vor. Tomecko u. a. haben aus Dextrinen und verschiedenen Stärkearten Äther gemäß der Bruttoformel $C_{13}H_{24}O_{10}$, d. h. einen Monoäther der C_{12}-Einheit, hergestellt. Auch aus Cellulose soll ein ähnliches Derivat erhalten worden sein. Aber die analytischen Resultate entsprechen besser der Cellulose. Frey hat die Allylierung der Hexose und Sukrose unternommen und die Sukroseverbindung näher studiert, über die Allylierung der Cellulose aber nichts berichtet.

Verfasser hat das in 40—50%iger Natronlauge suspendierte, zerschnittene Baumwollpapier der Wirkung des Allylbromides unterworfen und durch einmalige Behandlung die höchsten Äther, d. h. Tri- bzw. Diäther, der C_6-Einheit erzielt. Die Bestimmung der Halogenaufnahme gab ein übereinstimmendes Resultat mit der Elementaranalyse und zeigte, daß die Doppelbindung intakt geblieben war. Weiter konnte er ein Tetrabromid, das dem Diallyläther der Cellulose entspricht, in verhältnismäßig reinem Zustand isolieren.

Höhere Allyläther sind in Äthylalkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff u. a. teilweise löslich, aber die Löslichkeit ist im allgemeinen kleiner als erwartet wurde, und dabei gelang es nicht, einen Äther, der 100%ig in Lösung geht, herzustellen. Ein Grund dafür könnte vielleicht in der geringeren physikalischen Veränderung der Cellulose liegen, da die Ätherifikation verhältnismäßig einfach verlief. Aber man kann aus dem Vergleich mit anderen Äthern und Estern vermuten, daß der in organischen Lösungsmitteln völlig lösliche Äther darstellbar sein muß.

Der gut gereinigte Äther ist gegen Erhitzen beständig, indem er beim Erhitzen auf 210° im Capillarröhrchen schneeweiß bleibt und anscheinend keine Veränderung zeigt.

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2698 [1923].

[2]) Dissert. Eidgenössischen Techn. Hochschule Zürich, Nr. 452.

Experimenteller Teil.

Allylierung: Das fein geschnittene Baumwollpapier wurde in 40 bis 50 vol.-%iger Natronlauge getaucht und, wenn nötig, nach einem Tag vier- bis fünfmal abgepreßt. Darauf wurde das auf die gesamte Alkalimenge als überschüssig berechnete Allylbromid zugesetzt, und, da die Reaktion bei Zimmertemperatur nicht fortschritt, wurde das Gemisch unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad erhitzt. Läßt man das Allylbromid in Benzol gelöst einwirken, so geht die Reaktion in derselben Zeit sehr glatt, selbst mit kleiner Menge Natronlauge und Allylbromid, vor sich.

Bei unserem Versuch wurde kein Rührer benutzt, obgleich er die Reaktionsdauer verkürzen dürfte. Es ist merkwürdig, daß hier durch eine einmalige Behandlung Triäther erzielt werden, was bei Methyl- bzw. Äthylcellulose erst nach vielmaliger Wiederholung der Verätherung erzielt werden kann.

Zur Reinigung wird das Reaktionsprodukt zuerst mit Essigsäure beinahe neutralisiert, das nicht veränderte Allylbromid und der Allylalkohol werden mit Dampf abdestilliert, und im Soxhlet werden die Salze mit Wasser entzogen. Nach dem Trocknen wird das Produkt wiederum mit Alkohol ausgezogen. Dabei geht ein Teil in den Alkohol über. Der unlösliche Teil wird wiederum mehr als zehnmal mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Der in Alkohol gelöste Anteil wird durch Zusatz von Wasser gefällt und nach gründlichem Auswaschen wie früher getrocknet. Der so gereinigte Äther ist gegen Erhitzen beständig. Ein ähnlicher Versuch wurde mit Hydrocellulose nach Girard ausgeführt.

Versuch 1. 0,57 g Baumwollpapier, 5 ccm 51%ige Natronlauge und 8,5 ccm Allylbromid wurden unter zeitweisem Schütteln bei Zimmertemperatur 7 Tage lang stehen gelassen. Dabei konnte keine Zunahme des Gewichtes des Papieres beobachtet werden, so daß die Allylierung zu versagen scheint.

Versuch 2. 1,48 g Baumwollpapier, 15 ccm 45,6 vol.-%ige Natronlauge und 20 ccm Allylbromid wurden periodisch 32 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die Ausbeute betrug 2,50 g, d. h. 1,69 g auf 1 g Baumwollpapier, und dies entspricht beinahe jener des Triäthers. Die theoretische Aus-

beute des Mono-, Di- bzw. Triäthers aus 1 g Cellulose ist wie folgt.

	Mono-äther	Di-äther	Tri-äther
Ausbeute aus 1 g Cellulose .	1,25	1,49	1,74

Versuch 3. 2,17 g Hydrocellulose, 15 ccm 45,6 vol.-%ige Natronlauge und 20 ccm Allylbromid wurden 40 Stunden lang erhitzt. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, weil hier die Verluste erheblich waren.

Analyse des alkohollöslichen Anteiles: 0,1436 g Subst.: 0,3348 g CO_2; 0,1051 g H_2O.

$C_6H_7O_3(C_3H_5)_3$. Ber.: C 63,5; H 7,8.
Gef.: C 63,58; H 8,22.

Somit entspricht der lösliche Anteil dem Triäther.

Analyse des alkoholunlöslichen Anteiles. 0,1406 g Subst.: 0,2478 g CO_2; 0,0762 g H_2O.

Gef.: C 48,00; H 6,09.

Nach diesem analytischen Resultat ist der unlösliche Anteil ein Gemisch von unveränderter Cellulose und Monoallyläther. Im Gegensatz zum Baumwollpapier ist die Hydrocellulose pulverförmig, und wenn sie in Alkalilauge getaucht wird, sinkt sie zu Boden und bildet eine vom Allylbromid gesonderte Schicht, so daß die Reaktionsmasse nicht gleichmäßig ist. Der in Alkohol lösliche Anteil kann in Allylbromid gelöst und völlig veräthert werden, während der unlösliche Teil, der gründlichen Einwirkung entzogen, unvollkommen veräthert wird.

Die Zusammensetzung des Mono-, Di- und Triäthers ist wie folgt:

Formel:	$C_6H_{10}O_5$	$C_6H_9O_5C_3H_5$	$C_6H_8O_5(C_3H_5)_2$	$C_6H_7O_5(C_3H_5)_3$
Mol.-Gew. der C_6-Einheit	162	202	242	282
C % . . .	44,4	53,5	59,5	63,5
H % . . .	6,2	6,9	7,4	7,8

Versuch 4. 2,47 g Baumwollpapier wurden in 45,6 vol.-%iger Natronlauge eingetaucht und auf 11,2 g abgepreßt. Darauf wurden 12 ccm Allylbromid in 60 ccm Benzol 30 Stunden lang einwirken gelassen. Bei der Verwendung des Benzols ist der Verlust bei der späteren Reinigung groß. So wurden 2,5 g Alkoholunlösliches und 0,8 g Lösliches erhalten.

Analyse des alkoholunlöslichen Anteiles. 0,1595 g Subst.: 0,3403 g CO_2; 0,1123 g H_2O.

$C_6H_8O_5(C_3H_5)_2$. Ber.: C 59,5; H 7,4.
Gef.: C 58,20; H 7,70.

Analyse des alkohollöslichen Anteiles. 0,1340 g Subst.: 0,3006 g CO_2; 0,0895 g H_2O.

Gef.: C 61,17; H 7,48.

Der alkoholunlösliche Anteil entspricht beinahe dem Diäther, während der unlösliche dem Gemisch aus Di- und Triäther entspricht.

Versuch 5. Aus 2,21 g Baumwollpapier, ähnlich wie Versuch 4, wurden 2,82 g Alkoholunlösliches und 0,3 g Lösliches erhalten.

Analyse des alkoholunlöslichen Anteiles. 0,1600 g Subst.: 0,3493 g CO_2; 0,1067 g H_2O.

$C_6H_8O_4(C_3H_5)_2$. Ber.: C 59,5; H 7,4.
Gef.: C 59,54; H 7,46.

Halogenzahl des Celluloseallyläthers.

Weil Allylalkohol eine Doppelbindung enthält, müßte der Celluloseallyläther ein Halogenadditionsprodukt ergeben.

0,1 g alkohollöslicher Anteil des Versuches 5 wurde in 100 ccm 95%igem Alkohol gelöst und mit 0,2-n-alkoholischer Bromlösung titriert. Bei Zusatz von 8—9 ccm wurde die Lösung binnen 1—2 Minuten entfärbt. Der gelöste Celluloseallyläther nimmt aber beinahe die der Doppelbindung entsprechende Brommenge auf. Um die aufgenommene Menge quantitativ zu ermitteln, wurde die Bestimmung mit der Wijsschen Lösung, wie in der Fettchemie allgemein üblich, ausgeführt, es konnte ein befriedigendes Resultat erzielt werden, weil die Probe in Tetrachlorkohlenstoff und Wijsscher Lösung quillt, ohne darin löslich zu sein.

Ein Vorversuch sollte feststellen, ob die Muttersubstanz Cellulose das Halogen der Wijsschen Lösung absorbiert oder nicht, und hierfür wurde Hydrocellulose auf übliche Weise 24 bzw. 48 Stunden lang mit der Lösung behandelt; es wurden praktisch übereinstimmende Resultate erzielt, die darauf hinwiesen, daß die Cellulosesubstanz Halogen nicht verbraucht.

Die Jodzahlen des Mono-, Di- und Triallyläther sind, wie folgt:

Äther:	Mono	Di	Tri
Jodzahl:	125	210	270

Beispiele der Jodzahlbestimmung sind unten angegeben.

Probe	Wirkungsdauer in Stunden	Substanz in g	ccmHypo-Lösung*)	Jodzahl
Alkoholunlöslicher Äther d. Versuchs 3	17	0,0992	2,60	50,0
Alkohollöslicher Äther d. Versuchs 4	17	0,1068	12,22	217,7
Do	41	0,0933	10,75	220,1
Alkoholunlöslicher Äther d. Versuchs 4	17	0,1573	13,65	165,5
Alkoholunlöslicher Äther d. Versuchs 5	24	0,0941	10,20	206,5

*) 1 ccm Hypolösung entspricht 0,01905 g Jod.

Durch Vergleich mit den analytischen Resultaten erkennt man, daß der Celluloseallyläther entsprechend seiner Doppelbindung Halogen quantitativ aufnimmt.

Analyse des Celluloseallyläthers nach Zeisel.

Es wurde gefunden, daß wie bei Trimethyl- bzw. Äthylcellulose Jodwasserstoff (spez. Gew, 1,7), wie er gewöhnlich in der Methoxylbestimmung angewandt wird, zur vollständigen Verseifung noch ungenügend ist. Es dürfte daher notwendig sein, ein geeignetes Quellungsmittel und viel konzentrierteren Jodwasserstoff anzuwenden.

Ein Beispiel der Bestimmung sei hier angegeben. Probe: der alkohollösliche Äther des Versuchs 4. 0,0872 g Subst.: 0,1484 g AgJ.

$C_6H_8O_3(C_3H_8)_2$. Ber.: 47,1 Allyloxyd. Gef.: 41,27.

Bromid der Allylcellulose.

0,25 g des alkoholunlöslichen Äthers des Versuchs 5, der dem Diäther entspricht, wurden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und mit 25 ccm 0,5-n-Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff, die der berechneten Menge beinahe doppelt entsprach, behandelt. Nach einem Tag wurde nacheinander mit Hypo, Alkohol und warmem Wasser ausgewaschen. So wurden 0,53 g schneeweißes Bromid erzielt. Beim Erhitzen während kurzer Zeit auf 190° zersetzt es sich nicht, und sein Bromgehalt entspricht praktisch dem Tetrabromid.

0,1629 g Subst.: 0,2064 g AgBr.

$C_6H_8O_4(C_3H_5Br_2)_2$. Ber.: 56,9 Br. Gef.: 53,92 Br.

Bei dieser Untersuchung wurden wir durch die Kaiserliche Akademie unterstützt, welcher wir auch an dieser Stelle unseren ergebenen Dank aussprechen. [A. 40.]

Wann ist die Herstellung eines Arzneigemisches patentfähig?

Von Patentanwalt Dr. EMIL MÜLLER, Berlin.

(Eingeg. 23. Februar 1929.)

Mit dieser Frage beschäftigt sich eine Entscheidung der Beschwerdeabteilung des Patentamtes, die folgenden Wortlaut hat:

„Durch § 1 Ziffer 2 des PG. ist unter anderem auch für Arzneimittel die Erteilung von Erzeugnis-(Stoff-)Patenten verboten und der Patentschutz nur für bestimmte, zur Herstellung dienende Verfahren zugelassen. Wenn nun das Patentamt das Herstellungsverfahren eines Arzneimittels nur dann als patentfähig ansieht, wenn das Verfahren sich als eine im eigentlichen Sinne technische Neuerung darstellt, so geschieht das hauptsächlich aus der Erwägung heraus, daß es andernfalls gewöhnlich zur Erteilung eines verkappten Erzeugnispatentes kommen würde. Dies trifft vor allem bei Verfahren zu, die in dem einfachen, technisch nicht neuen Mischen mehrerer Arzneistoffe bestehen und bei denen auch das Erzeugnis nichts anderes als das einfache Gemisch, also nichts chemisch-technisch Neues ist. Ein die Herstellung eines Arzneimittelgemisches durch einfaches Zusammenmischen der Bestandteile schützendes Patent würde also im Grunde nur ein Arzneimittel schützen, denn es ist gleichgültig für den Begriff Arzneimittel, ob dieses aus einem einheitlichen Stoff oder aus einem Stoffgemisch besteht.

Es liegt auf der Hand, daß es sich bei den Gegenständen aller sechs Ansprüche der vorliegenden Anmeldung nur um Arzneimittelgemische handelt, die als solche geschützt sein würden, wenn das Zusammenmischen als Verfahren geschützt würde.

Patentrechtlich anders sind diejenigen Fälle zu beurteilen, in denen ein einheitliches, therapeutisch wertvolles neues Erzeugnis nach einem an sich bekannten chemischen Verfahren hergestellt wird. Diese Herstellung muß sich notwendigerweise als eine technische Neuerung darstellen. Denn zu einem neuen Ergebnis kann man nur auf einem neuen Wege gelangen. Für seine Patentierung ist es gleichgültig, welcher Art das Bedürfnis ist, das durch das Erzeugnis vermöge seiner besonderen Beschaffenheit befriedigt werden soll. Der Schutzfähigkeit eines solchen technischen Verfahrens tut es daher auch keinen Eintrag, wenn das Erzeugnis vielleicht ausschließlich therapeutisches Interesse für die Allgemeinheit besitzt. An einem neuen Verfahren solcher Art fehlt es aber, wenn nur ein Zusammenmischen stattfindet, dessen Ergebnis nur das ist, daß die gemischten Stoffe lediglich nebeneinander zur Geltung kommen.

Sonach mußte der Beschluß der Prüfungsstelle bestätigt werden."

In dieser Entscheidung wird also gesagt, daß das Herstellungsverfahren des Arzneimittels eine technische Neuerung darstellen müsse, um patentfähig zu sein. Danach wird in Verfahren, die in einem bloßen Mischen bestehen, nichts Patentfähiges gesehen, weil eben das Mischen nichts technisch Neues ist. Wenn aber bei dem Mischen chemische Einwirkung der Komponenten der Mischung aufeinander stattfindet, dann handelt es sich eben nicht nur um das bloße Mischen, sondern um ein chemisches Verfahren. Dieses chemische Verfahren ist dann patentfähig, wenn das erhaltene Produkt neue therapeutisch wichtige Eigenschaften hat. Hierzu ist zu sagen, daß es nicht darauf ankommen kann, ob das Verfahren selber alt ist oder nicht. Es kann nur darauf ankommen, ob das erhaltene Produkt neue wichtige Eigenschaften zeigt, auch wenn diese Eigenschaften auf therapeutischem Gebiet liegen. Wenn man also durch Mischen von gewissen Arzneimitteln einen Stoff erhält, der nur ein Gemisch ist, der aber eine therapeutische Wirkung zeigt, die größer ist als die Summenwirkung der einzelnen Komponenten, so wird man dieses Verfahren patentieren müssen. Das Patentamt hat die Patentierung einer derartigen Mischung schon früher abgelehnt; so hat es ein Verfahren, das im Mischen von Antipyrinbasen, citronensaurem Antipyrin und Coffein — das sogenannte Migränin — bestand, trotz der die zu erwartende Summenwirkung erheblich übersteigenden Heilkräfte des Erzeugnisses vom Patentschutz ausgeschlossen, weil ein bloßes Mischen vorliege. Die obige Entscheidung der Beschwerdeabteilung des Patentamts gibt als Grund an, es handele sich in solchen Fällen um nichts anderes als um den Schutz des Arzneimittels selber, denn andere Verfahren als Mischungsverfahren kämen nicht in Betracht. Wenn also das Mischungsverfahren jemandem geschützt sei, hätte er auch auf dem Umwege über den Schutz des Verfahrens ein Monopol für den Stoff. Das Patentgesetz lehne aber nach ausdrücklicher Vorschrift den Schutz von Arzneimitteln als solche ab.

Es ist wohl richtig, daß ein derartiger Schutz des Verfahrens auf den Schutz des Stoffes herauskommt, aber das Patentgesetz läßt doch den Schutz von Verfahren zur Herstellung von Arzneimitteln zu. Auch in anderen Fällen liegt die Sache ähnlich. Chemische Stoffe als solche sind nach ausdrücklicher Vorschrift des Patentgesetzes vom Patentschutz ausgenommen, und trotzdem schützt das Patentamt Verfahren zur Herstellung von Legierungen, die in einem bloßen Mischen der Komponenten bestehen; auch hier hätte man also auf dem Umwege des Verfahrens einen Schutz des Stoffes.

Die Entscheidung der Beschwerdeabteilung will, wenn ein chemischer Prozeß eintritt, das Verfahren zur Herstellung von Arzneimitteln schützen, und zwar auch dann, wenn der nach dem Verfahren erhaltene Stoff nur neue therapeutisch wichtige Eigenschaften zeigt, während das Verfahren selber an sich nichts Eigentümliches bietet. Das Patentamt schließt aus der Neuheit der Wirkung auf die Neuheit des Verfahrens, d. h. auf eine auf technischem Gebiet liegende Neuerung. Die therapeutische Wirkung wird also nur herangezogen, um damit die neue technische Wirkung zu beweisen. Diese Auffassung des Patentamts stellt eine Milderung dar einer früheren Praxis, die sich allmählich angebahnt hat. Danach sollten therapeutische Wirkungen überhaupt für die Beurteilung der Patentfähigkeit ausscheiden. Jetzt genügen sie. Sie sollen aber nur genügen, wenn chemische Wirkungen der Komponenten vor sich gehen, die zu einem einheitlichen Erzeugnis führen, und zwar auch dann, wenn das Verfahren an und für sich bekannt ist, aber eben bei diesen Komponenten noch nicht angewendet worden ist. Die therapeutischen Wirkungen sollen nicht genügen beim bloßen Mischen.

Man wird fordern müssen, daß auch bloße Mischungsverfahren, die nur zu einem Gemisch führen, wenn dieses Gemisch überraschende therapeutische Wirkungen zeigt, patentfähig sind. [A. 53.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Zur Bestimmung des Wassergehalts in Leim und Gelatine.

Von E. Sauer und H. Dillenius,
Laboratorium für anorgan. Chemie und anorgan.-chem. Technologie der Techn. Hochschule Stuttgart.

(Eingeg. 3. April 1929.)

Der Wassergehalt der Leimsubstanz in lufttrockenem Zustand erreicht beträchtliche Werte, er steht im Gleichgewicht mit dem Wasserdampfdruck der umgebenden Luft und ändert sich mit letzterem. Diese Erscheinung ist auf die Art des Feinbaus des Leimgels zurückzuführen.

Eine zuverlässige Bestimmung des Wassergehaltes der Leimsubstanz ist mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft, da die vollständige Wasserabgabe nur bei einer weitgehenden Zerkleinerung erfolgt, und da eben bei dieser Zerkleinerung schon ein Verlust wesentlicher Wassermengen zu erwarten ist. Außerdem ist zu beachten, daß der Wassergehalt auf den Querschnitt einer Leimtafel recht verschieden verteilt ist, so daß nur bei Entnahme einer guten Durchschnittsprobe brauchbare Werte erhalten werden.

Nach Schlesinger[1]) führt man die Wasserbestimmung in der Weise durch, daß man die zu untersuchende Leimtafel zerschlägt und von den Bruchstellen einige Gramm der Substanz abschneidet. Diese wird im Trockenschrank während mehrerer Stunden bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Von anderen Autoren werden weitere Methoden zur Bestimmung des Wassergehalts auf ähnlichem Wege angegeben, die sich meist nur in der Art der Vorbereitung der Probe voneinander unterscheiden. Von einigem Interesse ist das Verfahren von J. Fels[2]), welches auf einer stufenweisen Entwässerung beruht. Zunächst wird eine größere Probe, am besten eine oder mehrere Leimtafeln, grob zerkleinert und einige Stunden bei 110° getrocknet und die Wasserabnahme festgestellt. Von der vorgetrockneten Gesamtmenge wird ein Durchschnittsmuster entnommen und im Mörser pulverisiert. Die Entwässerung läßt sich bei dem teilweise getrockneten Material wesentlich leichter erreichen als mit der ursprünglichen Substanz. Eine kleine Probe des fein pulverisierten Materials wird weiter bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Gesamtwassergehalt ergibt sich durch Addition der auf Prozent umgerechneten Gewichtsverluste der beiden Trockenoperationen. Auch dieses Verfahren wird keine völlig einwandfreien Ergebnisse liefern, da sich der Wassergehalt der Probe bei der zweiten Zerkleinerung durch Wiederaufnahme von Wasser aus der Luft sicherlich ändert.

Um von diesen unvermeidlichen Fehlerquellen unabhängig zu werden, wurde mehrfach der Vorschlag gemacht, aus einer größeren Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Leims eine Lösung herzustellen und eine genau abgemessene Teilmenge dieser Flüssigkeit zur Bestimmung des Trockengehalts zu verwenden.

Ein solches Trockenverfahren, bei welchem die gelöste Leimsubstanz als Ausgangsmaterial dient, finden wir zum erstenmal von Woy beschrieben. Er löst 50 g der trockenen Leimsubstanz in heißem Wasser auf, spült die Lösung in einem Liter-Meßkolben und füllt schließlich mit warmem Wasser bis zur Marke auf. Mit einer Pipette werden 25 ccm entnommen, in einer Platinschale eingedampft und bei 110° getrocknet. In drei Stunden soll die Gewichtskonstanz eingetreten sein.

Schlesinger[4]) verfährt ähnlich, er mißt jedoch die Leimlösung mit einer Bürette ab, die von einem auf 30° erwärmten Heizmantel umgeben ist.

Auch F. Baum umgeht die Schwierigkeiten, die sich bei der Zerkleinerung der Leimtafeln einstellen, indem er aus dem zu untersuchenden Material eine Leimlösung bzw. ein Leimgel herstellt und von diesem entsprechende Teile für die Bestimmung des Trockengehalts entnimmt.

2. Ermittlung eines zuverlässigen Verfahrens zur Bestimmung des Wassergehalts im Leim.

Auf Grund der bisherigen Erfahrung erscheint es ausgeschlossen, unter Anwendung der kompakten, festen Leimsubstanz als Ausgangsmaterial den Wassergehalt in zuverlässiger Weise zu bestimmen.

Dagegen konnte von einem Entwässerungsverfahren, welches von der gelösten Substanz ausgeht, eher ein günstiges Ergebnis erwartet werden. Aus diesem Grunde wurde in vorliegender Arbeit näher untersucht, ob die Wasserbestimmung nach vorheriger Auflösung der Substanz praktisch durchführbar ist und zuverlässige Resultate liefert.

Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes: Man wägt eine bestimmte Menge der festen Substanz ab, löst in Wasser auf und stellt ein genau abgemessenes Flüssigkeitsquantum her; von der homogenen Lösung entnimmt man eine gewisse Teilmenge, trocknet dieselbe in einer möglichst dünnen Schicht und berechnet daraus den Trockengehalt der Gesamtlösung; die Differenz gegenüber dem Gesamtgewicht stellt den Wasserverlust dar, der in Prozent umgerechnet wird.

3. Versuchsanordnung.

Als Ausgangsmaterial diente teils Tafelleim, teils Leimpulver, Leimflocken und Gelatinepulver.

Zur Ausführung der Versuche wurde je eine größere Menge, 25—100 g, abgewogen und in einem Meßkolben zur Lösung gebracht. Sehr wesentlich ist die Art des Abmessens einer Teilmenge. Dies kann nicht in der üblichen Weise mit Pipetten oder Büretten geschehen, da die Lösung schon bei 25—30° erstarrt. An sich ist es nicht notwendig, daß die Lösung bei derselben Temperatur abgemessen wird, auf welche die Meßgefäße geeicht sind; erforderlich ist jedoch, daß die Stammlösung und die entnommene Teilmenge genau die gleiche Temperatur besitzen. Die Teilmenge braucht nicht eine bestimmte Kubikzentimeterzahl darzustellen, sie muß jedoch ein ganz bestimmter Anteil der Gesamtmenge sein.

Bei allen später beschriebenen Versuchen wurde eine Temperatur von 40° angewandt; zur Einstellung dieser Temperatur diente ein Thermostat, bestehend aus einem größeren Blechtopf, der in mittlerer Höhe mit einem Siebboden versehen und mit einem Filzmantel

[1]) Schlesinger, Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 7. A., Bd. IV, S. 461.

[2]) Chem.-Ztg. 31, 500 [1907].

[3]) Ztschr. öffentl. Chem. 4, 759 [1898].

[4]) loc. cit.

isoliert war; die konstante Temperatur wurde mittels Gasflamme und Quecksilber-Thermoregler eingehalten.

Zum Abmessen der Lösung sind Pipetten ungeeignet, da sie wegen der Dickflüssigkeit der heißen Lösung nur unvollständig auslaufen; eher kommen Büretten in Frage. Die Schwierigkeit besteht darin, daß die Bürette mit einem Heizmantel umgeben werden muß, der ebenfalls auf 40° zu halten ist. Besonders besteht die Gefahr, daß die Lösung im Hahn erstarrt. Bei der Ausführung mehrerer Versuche ist die Reinigung solcher Büretten umständlich und zeitraubend. Die besten Ergebnisse ließen sich mit kleinen Meßkölbchen erreichen; es wurden solche von 25 und 10 ccm benutzt, die also $^1/_{40}$ bzw. $^1/_{100}$ des Inhalts eines Literkolbens darstellen.

Es ist unbedingt notwendig, die betreffenden Kolben durch Auswägen nachzuprüfen, um festzustellen, ob das Verhältnis 1 : 40 bzw. 1 : 100 tatsächlich besteht, evtl. ist ein Korrektionsfaktor anzubringen.

Es ist leicht, den Inhalt der kleinen Kolben auf gleiche Temperatur zu bringen wie die Stammlösung und sie quantitativ, d. h. durch Nachspülen mit Wasser, zu entleeren.

Die Gefäße, die zum Trocknen der Lösung dienen, müssen folgenden Anforderungen genügen:

1. Die Trocknung muß in sehr dünner Schicht erfolgen, die Trocknungsgefäße müssen daher breit und flach sein und einen vollkommen ebenen Boden besitzen.
2. Der trockene Leimkörper darf nicht an der Wand des Gefäßes haften.
3. Die Gefäße müssen zur Wägung möglichst luftdicht verschließbar sein, da die entwässerte Leimsubstanz sehr hygroskopisch ist.

Auf Grund eingehender Versuche erwiesen sich am zweckmäßigsten als Trockengefäße flache Wägegläser von 70—80 mm Durchmesser mit gut eingeschliffenem Deckel. In dieselben wurden flache Schalen aus dünnem Aluminiumblech eingesetzt, da an diesem Material die Leimsubstanz beim Trocknen nicht haftet; ein ganz schwaches Einfetten des Aluminiumeinsatzes ermöglicht später ein leichtes Herauslösen der Leimschicht. Die Trocknung wurde in einem Trockenschrank vorgenommen, der zwecks Konstanthaltung der Temperatur mit einem Quecksilber-Thermoregler versehen war. Zur Abkühlung wurden die Wägegläser gut geschlossen in einen mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Exsikkator gestellt. Über die Ausführung der Versuche im einzelnen siehe Abschnitt 8.

4. Nachprüfung an Hand der direkten Entwässerungsmethode.

Nach Festlegung der Einzelheiten für die Ausführung des neu anzuwendenden Trockenverfahrens war es vor allem notwendig, auf Grund vergleichender Messungen zu ermitteln, ob die so gefundenen Werte für den Wasserverlust dem tatsächlichen Feuchtigkeitsgehalt des Leimes entsprechen.

Es war immerhin denkbar, daß wohl bei den einzelnen Versuchsreihen unter sich übereinstimmende Werte gefunden wurden, daß jedoch diese Werte etwa infolge einer in der Methode liegenden konstanten Fehlerquelle nicht den tatsächlichen Wassergehalt wiedergaben. Eine Kontrolle wurde erreicht durch gleichzeitig vorgenommene Trockenversuche, bei welchen das Ausgangsmaterial in lufttrockenem Zustand direkt entwässert wurde, und zwar wurden diese Parallelversuche jeweils gleichzeitig im gleichen Trockenschrank durchgeführt.

Bei diesen Vergleichsproben mußten natürlich die früher erwähnten Mißstände, die bei der Zerkleinerung und Probenahme der trockenen Leimsubstanz hervortreten, vermieden werden. Dies geschah durch Verwendung äußerst fein zerkleinerter Leimsorten in Form von Leimpulver und Leimflocken. Durch gutes Durchmischen und längeres Stehenlassen der Proben in geschlossenen Gefässen konnte mit einer Entnahme vollkommen homogener Proben gerechnet werden; ein Wasserverlust vor Beginn der Trocknung war ebenfalls nicht zu befürchten, da hier eine weitere Zerkleinerung der Substanz nicht vorgenommen werden mußte.

5. Einfluß der Trockendauer auf den Vorgang der Entwässerung.

Bei den folgenden Versuchen wurden durchweg die beiden oben angegebenen Verfahren gleichzeitig nebeneinander angewendet. Die Methode, die sich der Vermittlung der gelösten Substanz bedient, wird nachstehend bezeichnet als „Verfahren I", die direkte Entwässerungsmethode als „Verfahren II".

Versuchsreihe 1.

Ausgangsmaterial: Gelatinepulver I und II, je 2 Parallelversuche a und b.

Verfahren I: 25 g zu 500 ccm gelöst, entnommen 25 ccm = 1,25 g Ausgangsmaterial.

Verfahren II: 1,000 g abgewogen und getrocknet.

Temperatur: 110° C.

Tabelle 1.

Nr.	Zeit Std.	Gelatine I Gewichtsabnahme bei der Trocknung				Gelatine II Gewichtsabnahme bei der Trocknung			
		Verfahren I		Verfahren II		Verfahren I		Verfahren II	
		%	%	%	%	%	%	%	%
1	5	—	—	—	—	—	—	—	—
2	7	14,80	14,78	15,60	15,56	14,25	14,00	14,90	14,85
3	9	15,12	15,10	15,72	15,70	14,50	14,46	15,12	14,90
4	12	15,20	15,19	15,75	15,72	14,62	14,60	15,20	15,20
5	15	15,32	15,30	15,82	15,76	14,75	14,76	15,20	15,20
6	18	15,32	15,30	15.82	15,76	14,75	14,76	15,20	15,20
7	45	15,32	15,30	15,82	15,76	—	—	—	—

Als Ergebnis ist festzustellen, daß nach 12 bzw. 15 Stunden hier Gewichtskonstanz eingetreten ist. Nach den beiden Trocknungsmethoden zeigen sich jedoch trotz erreichter Gewichtskonstanz wesentliche Unterschiede im Wasserverlust.

6. Einfluß der Schichtdicke auf die Trocknung.

Es wurde vermutet, daß die ungenügende Wasserabgabe bei Verfahren I auf die zu hohe Dicke der Schicht des Trockenrückstandes zurückzuführen ist. Bei der nachfolgenden Versuchsreihe werden Lösungsmengen von geringerem Trockengehalt, und zwar von 1,0 g bis herab zu 0,2 g zur Wasserbestimmung verwendet. Dementsprechend erhält man Trockenschichten von abnehmender Dicke, da die Bodenfläche des Wägeschälchens immer die gleiche bleibt. Die aus dem Durchmesser der Schale, der Gewichtsmenge und dem spezifischen Gewicht des Trockenleims berechnete Schichtdicke ist in der nachstehenden Tabelle mit aufgeführt.

Versuchsreihe 2.

Ausgangsmaterial: Gelatinepulver Nr. III, Trockentemperatur 110°.

Trockendauer: 15 Stunden.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Zur Bestimmung des Wassergehalts in Leim und Gelatine.

Von E. Sauer und H. Dillenius,
Laboratorium für anorgan. Chemie und anorgan.-chem. Technologie der Techn. Hochschule Stuttgart.

(Eingeg. 3. April 1929.)

Der Wassergehalt der Leimsubstanz in lufttrockenem Zustand erreicht beträchtliche Werte, er steht im Gleichgewicht mit dem Wasserdampfdruck der umgebenden Luft und ändert sich mit letzterem. Diese Erscheinung ist auf die Art des Feinbaus des Leimgels zurückzuführen.

Eine zuverlässige Bestimmung des Wassergehaltes der Leimsubstanz ist mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft, da die vollständige Wasserabgabe nur bei einer weitgehenden Zerkleinerung erfolgt, und da eben bei dieser Zerkleinerung schon ein Verlust wesentlicher Wassermengen zu erwarten ist. Außerdem ist zu beachten, daß der Wassergehalt auf den Querschnitt einer Leimtafel recht verschieden verteilt ist, so daß nur bei Entnahme einer guten Durchschnittsprobe brauchbare Werte erhalten werden.

Nach Schlesinger[1]) führt man die Wasserbestimmung in der Weise durch, daß man die zu untersuchende Leimtafel zerschlägt und von den Bruchstellen einige Gramm der Substanz abschneidet. Diese wird im Trockenschrank während mehrerer Stunden bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Von anderen Autoren werden weitere Methoden zur Bestimmung des Wassergehalts auf ähnlichem Wege angegeben, die sich meist nur in der Art der Vorbereitung der Probe voneinander unterscheiden. Von einigem Interesse ist das Verfahren von J. Fels[2]), welches auf einer stufenweisen Entwässerung beruht. Zunächst wird eine größere Probe, am besten eine oder mehrere Leimtafeln, grob zerkleinert und einige Stunden bei 110° getrocknet und die Wasserabnahme festgestellt. Von der vorgetrockneten Gesamtmenge wird ein Durchschnittsmuster entnommen und im Mörser pulverisiert. Die Entwässerung läßt sich bei dem teilweise getrockneten Material wesentlich leichter erreichen als mit der ursprünglichen Substanz. Eine kleine Probe des fein pulverisierten Materials wird weiter bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Gesamtwassergehalt ergibt sich durch Addition der auf Prozent umgerechneten Gewichtsverluste der beiden Trockenoperationen. Auch dieses Verfahren wird keine völlig einwandfreien Ergebnisse liefern, da sich der Wassergehalt der Probe bei der zweiten Zerkleinerung durch Wiederaufnahme von Wasser aus der Luft sicherlich ändert.

Um von diesen unvermeidlichen Fehlerquellen unabhängig zu werden, wurde mehrfach der Vorschlag gemacht, aus einer größeren Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Leims eine Lösung herzustellen und eine genau abgemessene Teilmenge dieser Flüssigkeit zur Bestimmung des Trockengehalts zu verwenden.

Ein solches Trockenverfahren, bei welchem die gelöste Leimsubstanz als Ausgangsmaterial dient, finden wir zum erstenmal von Woy beschrieben. Er löst 50 g der trockenen Leimsubstanz in heißem Wasser auf, spült die Lösung in einem Liter-Meßkolben und füllt schließlich mit warmem Wasser bis zur Marke auf. Mit einer Pipette werden 25 ccm entnommen, in einer Platinschale eingedampft und bei 110° getrocknet. In drei Stunden soll die Gewichtskonstanz eingetreten sein.

Schlesinger[4]) verfährt ähnlich, er mißt jedoch die Leimlösung mit einer Bürette ab, die von einem auf 30° erwärmten Heizmantel umgeben ist.

Auch F. Baum umgeht die Schwierigkeiten, die sich bei der Zerkleinerung der Leimtafeln einstellen, indem er aus dem zu untersuchenden Material eine Leimlösung bzw. ein Leimgel herstellt und von diesem entsprechende Teile für die Bestimmung des Trockengehalts entnimmt.

2. Ermittlung eines zuverlässigen Verfahrens zur Bestimmung des Wassergehalts im Leim.

Auf Grund der bisherigen Erfahrung erscheint es ausgeschlossen, unter Anwendung der kompakten, festen Leimsubstanz als Ausgangsmaterial den Wassergehalt in zuverlässiger Weise zu bestimmen.

Dagegen konnte von einem Entwässerungsverfahren, welches von der gelösten Substanz ausgeht, eher ein günstiges Ergebnis erwartet werden. Aus diesem Grunde wurde in vorliegender Arbeit näher untersucht, ob die Wasserbestimmung nach vorheriger Auflösung der Substanz praktisch durchführbar ist und zuverlässige Resultate liefert.

Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes: Man wägt eine bestimmte Menge der festen Substanz ab, löst in Wasser auf und stellt ein genau abgemessenes Flüssigkeitsquantum her; von der homogenen Lösung entnimmt man eine gewisse Teilmenge, trocknet dieselbe in einer möglichst dünnen Schicht und berechnet daraus den Trockengehalt der Gesamtlösung; die Differenz gegenüber dem Gesamtgewicht stellt den Wasserverlust dar, der in Prozent umgerechnet wird.

3. Versuchsanordnung.

Als Ausgangsmaterial diente teils Tafelleim, teils Leimpulver, Leimflocken und Gelatinepulver.

Zur Ausführung der Versuche wurde je eine größere Menge, 25—100 g, abgewogen und in einem Meßkolben zur Lösung gebracht. Sehr wesentlich ist die Art des Abmessens einer Teilmenge. Dies kann nicht in der üblichen Weise mit Pipetten oder Büretten geschehen, da die Lösung schon bei 25—30° erstarrt. An sich ist es nicht notwendig, daß die Lösung bei derselben Temperatur abgemessen wird, auf welche die Meßgefäße geeicht sind; erforderlich ist jedoch, daß die Stammlösung und die entnommene Teilmenge genau die gleiche Temperatur besitzen. Die Teilmenge braucht nicht eine bestimmte Kubikzentimeterzahl darzustellen, sie muß jedoch ein ganz bestimmter Anteil der Gesamtmenge sein.

Bei allen später beschriebenen Versuchen wurde eine Temperatur von 40° angewandt; zur Einstellung dieser Temperatur diente ein Thermostat, bestehend aus einem größeren Blechtopf, der in mittlerer Höhe mit einem Siebboden versehen und mit einem Filzmantel

[1]) Schlesinger, Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 7. A., Bd. IV, S. 461.
[2]) Chem-Ztg. 31, 500 [1907].
[3]) Ztschr. öffentl. Chem. 4, 759 [1898].
[4]) loc. cit.

isoliert war; die konstante Temperatur wurde mittels Gasflamme und Quecksilber-Thermoregler eingehalten.

Zum Abmessen der Lösung sind Pipetten ungeeignet, da sie wegen der Dickflüssigkeit der heißen Lösung nur unvollständig auslaufen; eher kommen Büretten in Frage. Die Schwierigkeit besteht darin, daß die Bürette mit einem Heizmantel umgeben werden muß, der ebenfalls auf 40° zu halten ist. Besonders besteht die Gefahr, daß die Lösung im Hahn erstarrt. Bei der Ausführung mehrerer Versuche ist die Reinigung solcher Büretten umständlich und zeitraubend. Die besten Ergebnisse ließen sich mit kleinen Meßkölbchen erreichen; es wurden solche von 25 und 10 ccm benutzt, die also $^1/_{40}$ bzw. $^1/_{100}$ des Inhalts eines Literkolbens darstellen.

Es ist unbedingt notwendig, die betreffenden Kolben durch Auswägen nachzuprüfen, um festzustellen, ob das Verhältnis 1 : 40 bzw. 1 : 100 tatsächlich besteht, evtl. ist ein Korrektionsfaktor anzubringen.

Es ist leicht, den Inhalt der kleinen Kolben auf gleiche Temperatur zu bringen wie die Stammlösung und sie quantitativ, d. h. durch Nachspülen mit Wasser, zu entleeren.

Die Gefäße, die zum Trocknen der Lösung dienen, müssen folgenden Anforderungen genügen:

1. Die Trocknung muß in sehr dünner Schicht erfolgen, die Trocknungsgefäße müssen daher breit und flach sein und einen vollkommen ebenen Boden besitzen.

2. Der trockene Leimkörper darf nicht an der Wand des Gefäßes haften.

3. Die Gefäße müssen zur Wägung möglichst luftdicht verschließbar sein, da die entwässerte Leimsubstanz sehr hygroskopisch ist.

Auf Grund eingehender Versuche erwiesen sich am zweckmäßigsten als Trockengefäße flache Wägegläser von 70—80 mm Durchmesser mit gut eingeschliffenem Deckel. In dieselben wurden flache Schalen aus dünnem Aluminiumblech eingesetzt, da an diesem Material die Leimsubstanz beim Trocknen nicht haftet; ein ganz schwaches Einfetten des Aluminiumeinsatzes ermöglicht später ein leichtes Herauslösen der Leimschicht. Die Trocknung wurde in einem Trockenschrank vorgenommen, der zwecks Konstanthaltung der Temperatur mit einem Quecksilber-Thermoregler versehen war. Zur Abkühlung wurden die Wägegläser gut geschlossen in einen mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Exsikkator gestellt. Über die Ausführung der Versuche im einzelnen siehe Abschnitt 8.

4. Nachprüfung an Hand der direkten Entwässerungsmethode.

Nach Festlegung der Einzelheiten für die Ausführung des neu anzuwendenden Trockenverfahrens war es vor allem notwendig, auf Grund vergleichender Messungen zu ermitteln, ob die so gefundenen Werte für den Wasserverlust dem tatsächlichen Feuchtigkeitsgehalt des Leimes entsprechen.

Es war immerhin denkbar, daß wohl bei den einzelnen Versuchsreihen unter sich übereinstimmende Werte gefunden wurden, daß jedoch diese Werte etwa infolge einer in der Methode liegenden konstanten Fehlerquelle nicht den tatsächlichen Wassergehalt wiedergaben. Eine Kontrolle wurde erreicht durch gleichzeitig vorgenommene Trockenversuche, bei welchen das Ausgangsmaterial in lufttrockenem Zustand direkt entwässert wurde, und zwar wurden diese Parallelversuche jeweils gleichzeitig im gleichen Trockenschrank durchgeführt.

Bei diesen Vergleichsproben mußten natürlich die früher erwähnten Mißstände, die bei der Zerkleinerung und Probenahme der trockenen Leimsubstanz hervortreten, vermieden werden. Dies geschah durch Verwendung äußerst fein zerkleinerter Leimsorten in Form von Leimpulver und Leimflocken. Durch gutes Durchmischen und längeres Stehenlassen der Proben in geschlossenen Gefässen konnte mit einer Entnahme vollkommen homogener Proben gerechnet werden; ein Wasserverlust vor Beginn der Trocknung war ebenfalls nicht zu befürchten, da hier eine weitere Zerkleinerung der Substanz nicht vorgenommen werden mußte.

5. Einfluß der Trockendauer auf den Vorgang der Entwässerung.

Bei den folgenden Versuchen wurden durchweg die beiden oben angegebenen Verfahren gleichzeitig nebeneinander angewendet. Die Methode, die sich der Vermittlung der gelösten Substanz bedient, wird nachstehend bezeichnet als „Verfahren I", die direkte Entwässerungsmethode als „Verfahren II".

Versuchsreihe 1.

Ausgangsmaterial: Gelatinepulver I und II, je 2 Parallelversuche a und b.

Verfahren I: 25 g zu 500 ccm gelöst, entnommen 25 ccm = 1,25 g Ausgangsmaterial.

Verfahren II: 1,000 g abgewogen und getrocknet.

Temperatur: 110° C.

Tabelle 1.

Nr.	Zeit Std.	Gelatine I Gewichtsabnahme bei der Trocknung				Gelatine II Gewichtsabnahme bei der Trocknung			
		Verfahren I		Verfahren II		Verfahren I		Verfahren II	
		%	%	%	%	%	%	%	%
1	5	—	—	—	—	—	—	—	—
2	7	14,80	14,78	15,60	15,56	14,25	14,00	14,90	14,85
3	9	15,12	15,10	15,72	15,70	14,50	14,46	15,12	14,90
4	12	15,20	15,19	15,75	15,72	14,62	14,60	15,20	15,20
5	15	15,32	15,30	15,82	15,76	14,75	14,76	15,20	15,20
6	18	15,32	15,30	15.82	15,76	14,75	14,76	15,20	15,20
7	45	15,32	15,30	15,82	15,76	—	—	—	—

Als Ergebnis ist festzustellen, daß nach 12 bzw. 15 Stunden hier Gewichtskonstanz eingetreten ist. Nach den beiden Trocknungsmethoden zeigen sich jedoch trotz erreichter Gewichtskonstanz wesentliche Unterschiede im Wasserverlust.

6. Einfluß der Schichtdicke auf die Trocknung.

Es wurde vermutet, daß die ungenügende Wasserabgabe bei Verfahren I auf die zu hohe Dicke der Schicht des Trockenrückstandes zurückzuführen ist. Bei der nachfolgenden Versuchsreihe werden Lösungsmengen von geringerem Trockengehalt, und zwar von 1,0 g bis herab zu 0,2 g zur Wasserbestimmung verwendet. Dementsprechend erhält man Trockenschichten von abnehmender Dicke, da die Bodenfläche des Wägeschälchens immer die gleiche bleibt. Die aus dem Durchmesser der Schale, der Gewichtsmenge und dem spezifischen Gewicht des Trockenleims berechnete Schichtdicke ist in der nachstehenden Tabelle mit aufgeführt.

Versuchsreihe 2.

Ausgangsmaterial: Gelatinepulver Nr. III, Trockentemperatur 110°.

Trockendauer: 15 Stunden.

Tabelle 2.

Art der Trocknung	Teilmenge	Schichtstärke	Gelatine III Gewichtsabnahme nach 15 Stunden		Flockenleim I Gewichtsabnahme nach 15 Stunden	
			a	b	a	b
	g	mm	%	%	%	%
Verfahren I (Lösungsverfahren)	1,0000	0,180	14,15	14,12	12,90	12,91
	0,9000	0,162	14,23	14,21	13,01	13,00
	0,8000	0,144	14,30	14,29	13,01	13,02
	0,7000	0,126	14,60	14,61	13,10	13,08
	0,6000	0,108	14,80	14,80	13,32	13,30
	0,5000	0,090	15,00	14,99	13,37	13,40
	0,4000	0,072	15,00	14,99	—	—
	0,3000	0,054	15,01	15,00	—	—
	0,2000	0,036	15,01	15,00	—	—
Verfahren II	1,0000	—	15,01	15,01	13,40	13,39

Der Einfluß der Dicke der Trockenschicht auf den Grad der Entwässerung ist deutlich feststellbar. Die Trocknung nach Verfahren I ist nur vollständig, wenn die Leimschicht einen Durchmesser von weniger als 0,09 mm besitzt. Dies entspricht bei der Größe der angewandten Wägeschälchen einer Teilmenge von 0,5 g.

Bei dieser Schichtdicke stimmt der nach Verfahren I gefundene Wassergehalt auch überein mit der durch direkte Trocknung der feinpulverisierten Substanz ermittelten Wassermenge. Setzt man die Schichtstärke noch weiter herab, so erhöht sich der Wasserverlust nicht mehr, ein Beweis, daß der tatsächliche Wassergehalt erfaßt ist.

7. Einfluß der Temperatur auf den Grad der Entwässerung.

Weiterhin wurde noch festgestellt, welchen Verlauf der Entwässerungsvorgang bei höheren Temperaturen besonders hinsichtlich Geschwindigkeit und Ausmaß der Wasserabgabe nimmt.

Versuchsreihe 3.

Ausgangsmaterial: Leimflocken I und Gelatinepulver.
Trockentemperatur: 120 und 150°.
Teilmenge bei Verf. I: 0,5000 g = Schichtdicke 0,090 mm.
Trockendauer: 6—16 Stunden.

Tabelle 3.

Trockentemperatur	Trocknungsmethode	Zeit in Std.	Flockenleim I Gewichtsverlust		Gelatinepulver Gewichtsverlust	
			a	b	a	b
Grad			%	%	%	%
110	Verfahren I	15	13,37	13,40	—	—
	Verfahren II	15	13,39	13,40	—	—
120	Verfahren I	6	12,70	12,71	14,90	14,85
		8	12,80	12,75	15,31	14,96
		10	13,00	12,92	15,60	15,52
		12	13,41	13,32	15 66	15,62
		14	13,41	13,40	15,66	15,68
		16	13,41	13,40	—	—
	Verfahren II	8—16	13,40	13,40	15,68	15,68
150	Verfahren I	6	12,90	12,80	15,40	15,38
		8	13,41	13,41	15,72	15,70
		10	13,60	13,60	15,80	15,81
		12	13,60	13,60	15,80	15,81
	Verfahren II	6—16	13,60	13,60	15,80	15,80

Die Versuchsreihen lassen erkennen, daß eine Temperatursteigerung auf 120° die Wasserabgabe kaum erhöht. Nimmt die Trockentemperatur bis 150° zu, so wird noch eine geringe Zunahme des Wassergehalts festgestellt. Andererseits kommt jedoch eine derartig hohe Entwässerungstemperatur nicht in Betracht, da bei dieser schon eine Veränderung der Leimsubstanz eintritt. Obige Ergebnisse haben insofern eine Bedeutung, als danach geringe Schwankungen der Trockentemperatur keinen Einfluß auf die Höhe des konstanten Endwerts ausüben. Die Geschwindigkeit der Wasserabgabe wird durch die Temperatursteigerung in allen Fällen wesentlich erhöht.

Weitere Versuche beschäftigten sich mit dem Einfluß höherer Temperaturen (120 und 150°) auf den Grad der Entwässerung bei verschiedener Schichtdicke des Trockenrückstandes.

Es konnte für mehrere Leimsorten übereinstimmend ermittelt werden, daß ähnlich wie bei 110° auch bei Temperaturen bis zu 150° erst bei Schichtstärken unterhalb von 0,09 mm der endgültige Wert für den Wassergehalt zu erreichen ist.

8. Zweckmäßige Ausführung des indirekten Verfahrens zur Bestimmung des Wassergehalts in Leim.

Unter Berücksichtigung der ausgeführten Versuche möchten wir nachstehende Form des Entwässerungsverfahrens für die Untersuchung technischer Leimsorten in Vorschlag bringen. Die zu untersuchende Leimtafel oder eine größere Durchschnittsprobe wird sorgfältig abgewogen (50—80 g) und in ein Becherglas von etwa 1 Liter Fassungsvermögen gegeben. Man füllt bis zur Hälfte mit kaltem Wasser auf und läßt 24 Stunden quellen. Nach dieser Zeit wird zur vollständigen Lösung des Leims das Becherglas in ein 70° heißes Wasserbad gebracht und einige Zeit (½ Stunde) darin stehen gelassen; war der Leim vorher gut gequollen, so geht die Lösung sehr schnell vor sich.

Die Leimlösung wird in einen 1000-ccm-Meßkolben übergeführt, das Becherglas gut ausgespült und das Waschwasser in den Meßkolben gegeben, bis die Leimlösung sich quantitativ im Meßkolben befindet (bei Verwendung von Leimpulver, Flocken oder Perlen wird direkt im Meßkolben aufgelöst). Der Meßkolben wird in einen Thermostaten von 40° gebracht und bis nahe zur Marke mit heißem Wasser aufgefüllt. Nach etwa einer Stunde hat der Meßkolben die Thermostaten-Temperatur angenommen und kann mit 40° heißem Wasser bis zur Marke aufgefüllt werden. Man schüttelt gut durch, um eine vollständig gleichmäßige Lösung des Leimes zu bekommen.

Etwa 9 ccm der Leimlösung werden mit einer Pipette entnommen und in ein 10-ccm-Meßkölbchen eingefüllt, das letztere ebenfalls in den Thermostaten eingestellt. Nach 10 Minuten hat das Kölbchen die Thermostatentemperatur angenommen und kann mit der Stammlösung bis zur Marke aufgefüllt werden. Die mit dem Meßkölbchen abgemessenen 10 ccm werden in ein flaches Wägeglas mit Aluminiumeinsatz oder in eine Aluminiumdose mit dicht schließendem Deckel übergespült. Die dazu verwendeten Wägegläser bzw. Aluminiumschalen sollen einen möglichst großen Durchmesser (7—8 cm) haben, um eine Verteilung der Lösung in breiter Fläche auf dem Boden und eine möglichst geringe Schichtdicke des zu trocknenden Leimes zu erreichen.

Das Meßkölbchen wird gut ausgespült und das Waschwasser ebenfalls in das Wägeglas gebracht, bis die Lösung quantitativ im Wägeglas enthalten ist. Das letztere wird im Trockenschrank bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, die mit Sicherheit nach 15 Stunden erreicht ist. Da der Gehalt der Leimlösung an Leim genau bekannt ist und 10 ccm abgemessen werden, so kann auch die Gewichtsmenge an Leim in 10 ccm berechnet werden. Die Abkühlung der dicht geschlossenen Wägegläser erfolgt in einem Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure; man wiegt bei geschlossenem Wägeglas, da die getrocknete Leimsubstanz sehr hygroskopisch ist.

Die Gewichtsabnahme gegenüber der berechneten Menge wird in Prozent ausgedrückt und als Wassergehalt angegeben.

9. Untersuchung einiger Handelsleime.

Es war noch von Interesse, festzustellen, ob der Wassergehalt von Tafelleimen, besonders bei sogenannten Dickschnittsorten, Unterschiede zeigt, je nachdem, ob die Wasserbestimmung durch direkte Trocknung oder nach dem oben beschriebenen Auflöseverfahren vorgenommen wurde. Wir führten die Untersuchung für zehn verschiedene Leimsorten nach beiden Methoden aus; die Durchschnittsproben für das direkte Verfahren wurden in der Weise entnommen, daß die betreffende Leimtafel mehrmals quer durchsägt, die Sägespäne schnell in ein geschlossenes Gläschen gesammelt und für die Wasserbestimmung benutzt wurden; die enthaltenen Werte finden sich in Tabelle 4.

Tabelle 4.
Vergleichstabelle von Verfahren I und II.

Nr.	Verw. Material	Stärke d. Tafeln	Gewichtsabnahme Verfahren I	Gewichtsabnahme Verfahren II
1.	Leimtafel	dünn	15,40%	15,30%
2.	„	„	14,90%	14,80%
3.	„	**dick**	**15,20%**	**14,30%**
4.	Leimtafel	**dick**	**15,66%**	**13,60%**
5.	„	mittel	13,80%	13,20%
6.	„	**dick**	**15,20%**	**13,20%**
7.	„	mittel	13,90%	13,30%
8.	„	dünn	14,30%	14,00%
9.	Leimperlen	—	14,70%	14,60%
10.	Leimtafel	mittel	13,30%	12,40%

Nach obiger Vergleichstabelle sind in einzelnen Fällen beträchtliche Unterschiede des Wassergehalts für die beiden Verfahren festzustellen, und zwar sind die Werte bei Methode I sämtlich höher; ganz besonders treten diese Unterschiede bei Untersuchung von Leimtafeln größerer Dicke hervor. Der Fehler bei Verfahren II rührt von den während der Zerkleinerung der Substanzen entstehenden Wasserverlusten her, die natürlich bei Verfahren I vermieden werden. Die Überlegenheit des neu vorgeschlagenen Verfahrens zur Bestimmung des Wassergehaltes in Leim gegenüber der direkten Trockenmethode ist somit klar ersichtlich. [A. 56.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Verein österreichischer Chemiker, Wien.

Außerordentliche Hauptversammlung am 16. Februar 1929.

Dr.-Ing. H. Schmid: *„Geschwindigkeitsmessungen an stürmisch verlaufenden Reaktionen."*

1923 wurde eine Arbeit veröffentlicht, die einen neuen Weg zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten beinhaltete; ihr lag der Gedanke zugrunde, das Zeitmaß in Längenmaß zu transformieren, d. h. die Reaktionszeit durch den Abstand der Meßstelle von der Mischkammer (der eintretenden Stoffe) anzugeben. Vortr. bespricht die Ursachen für die Zweifelhaftigkeit der nach dieser und anderen Methoden erhaltenen Zahlen. Die Hauptschwierigkeit der Strömungsmethode lag bisher darin, daß die Reaktionen zu rasch verlaufen. Dr. Schmid suchte darum die Strömungsmethode so weit auszubilden, daß sie für die Ermittlung der Kinetik rasch verlaufender Reaktionen ausgenützt werden kann. Er verknüpfte daher diese Methode mit der in der Kinetik erfolgreich angewendeten Stockungsmaßnahme und nachträglicher chemischer Analyse. Diese Überlegung veranlaßte Vortr. zur Abänderung der für derartige Versuche bisher gebräuchlichen Apparatur. Sie besteht jetzt nur aus Glas, weil Metallteile eine Reaktion u. U. katalytisch beeinflussen könnten; überdies wird unter Luftabschluß gearbeitet. Die Apparatur besteht — wie Vortr. an vergrößerten Zeichnungen und an Modellen zeigt — aus dem Reaktionsrohre, drei parallelgeschalteten Strömungspipetten, drei Woulffschen Flaschen, zwei Druckhähnen mit dreifacher Bohrung, wodurch es möglich wird, die Strömung der beiden Reaktionsflüssigkeiten und der Stockflüssigkeit gleichzeitig zu unterbrechen, schließlich aus einem Reservegefäß. Beide Reaktionsflüssigkeiten treten aus zwei Düsen, die tangential an dem Reaktionsrohr angeordnet sind, in dieses ein: dadurch wird (infolge Wirbelbildung) eine momentane Durchmischung der Flüssigkeiten ermöglicht. Die entstehenden Flüssigkeitswirbel bewirken eine gleichmäßige translatorische Bewegung der Flüssigkeitsteilchen in jedem Querschnitte des Rohres. Sobald die Reaktion an einer Stelle B des Reaktionsrohres gestoppt wird — die Reaktionszeit ist ja gegeben —, läßt sich leicht die Zeit bestimmen, die die Flüssigkeitsteilchen brauchen, um von der Stelle A (beim Düsenansatz) nach B zu gelangen. Wenn während der Zeit = t Vccm durchfließen und v das Volumen des Reaktionsraumes ist, ist die Reaktionszeit $= \frac{v}{V} \cdot t$.

Damit die Flüssigkeitswirbel nicht zerstört werden, wendet Dr. Schmid bei seinem Apparat keine Mischkammer an. Da die Reaktionszeit eine Funktion des Reaktionsvolumens ist, anderseits die Reaktionsröhren selbst glasbläserisch leicht herzustellen sind, kann die Reaktionszeit erheblich variiert werden. Die Wirbel, die gut beobachtet werden können, bestehen aus Schrauben, deren Gang sich um so mehr vergrößert, je weiter die Flüssigkeitsteilchen von der Eintrittsstelle entfernt sind. Die Bewegung ist gleichzeitig translatorisch und rotatorisch. Damit die Stockung an der Stelle B augenblicklich eintritt, muß die Stockflüssigkeit durch ein eigenes, senkrecht zur Reaktionsröhre angebrachtes Röhrchen den reagierenden Flüssigkeiten entgegengeworfen werden. Schließlich kommt die Lösung in einen Analysenkolben, wo der Fortschritt der Reaktion genau bestimmt werden kann. Die einwandfreie Bestimmung der zu untersuchenden Flüssigkeitsmenge ist Voraussetzung für das Gelingen der Versuche, weshalb die Einhaltung bestimmter Arbeitsvorschriften notwendig ist.

In der Diskussion betonte Prof. Abel, er halte die neue Methode für außerordentlich wichtig. Durch Jahre habe er die Schüttelmethode, die viele Schwierigkeiten bietet, ausgeführt; jetzt sei die Möglichkeit gegeben, diese Arbeit in Bruchteilen von Sekunden und auf einfachste Art durchzuführen. Die Methode des Dr. Schmid erleichtert die Homogenisierung und ist daher für heterogene Reaktionen besonders bedeutsam. Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten ist dies die rascheste und zuverlässigste unter den gegenwärtig bekannten Methoden.

Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft.

Der Hauptausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft tagte in Berlin unter Beteiligung von Vertretern der Reichsressorts und der Länderregierungen. Es wurde über den Fortgang der Arbeiten, insbesondere über die großen Gemeinschaftsforschungen berichtet, die in den von der Notgemeinschaft gebildeten Kommissionen durchgeführt werden. Der uneingeschränkte Fortgang dieser Arbeiten wurde als unbedingte wissenschaftliche, wirtschaftliche und soziale Notwendigkeit bezeichnet.

Der Hauptausschuß stellte fest, daß die gesamte deutsche wissenschaftliche Forschung durch die im Reichshaushaltsplan vorgesehenen Kürzungen außerordentlich ernst betroffen sei. Die von der Notgemeinschaft übernommenen großen Aufgaben im Bereiche der experimentellen Forschung, der Wirtschaft einschließlich der Landwirtschaft, der Volksgesundheit und des Volkswohls, der Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses auf allen Forschungsgebieten, wissenschaftlicher Publikationen und des Bibliothekswesens werden bei Durchführung der beabsichtigten Streichungen unerträgliche Einschränkungen erfahren müssen. Lebenswichtige Forschungen, deren Durchführung im Interesse des wirtschaftlichen Standards und des technischen Fortschritts, der Wettbewerbsfähigkeit und geistigen Geltung Deutschlands unabweisbar notwendig ist, müssen brachliegen. Besonders wurde betont, daß die Förderung der jüngeren aufstrebenden Kräfte auch durch Ermöglichung eigener, methodisch hochstehender Forschungen erfolgen müßte.

In einer lebhaften Debatte, die den Vorsprung des Auslandes auf Teilgebieten scharf herausarbeitete, wurde die Hoffnung ausgesprochen, daß alle beteiligten Stellen in Reichstag, Reichsrat und Reichsregierung sich der schweren hier entstehenden Notlage nicht verschließen und in Würdigung der Bedeutung wissenschaftlicher Leistung für die deutsche Zukunft der Notgemeinschaft ausreichende Mittel für die Durchführung ihrer wachsenden Aufgaben werden zukommen lassen können.

Im Hauptausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft wurde ferner von dem Ergebnis der soeben durchgeführten Neuwahl der Fachausschüsse Kenntnis gegeben. Außer den Professoren und Privatdozenten der wissenschaftlichen Hochschulen haben die außerhalb der Hochschulen stehenden Forscher in großer Zahl an der Wahl mitgewirkt. Die Wahl wurde geheim und ohne bestimmte Wahlvorschläge durchgeführt. Abgegeben wurden über 4500 Stimmen. Die bisherigen Mitglieder der Fachausschüsse sind zum großen Teil wiedergewählt worden; daneben ist auch eine Reihe neuer Fachreferenten für bisher nicht besonders vertretene Spezialfächer gewählt. Die Arbeit in den Fachausschüssen der Notgemeinschaft hat durch diese Neuwahl eine neue Grundlage und die Äußerung des allgemeinen Vertrauens aller schaffenden Kräfte der deutschen Forschung erfahren.

American Wood Preservers Association.

Die 25. Jahresversammlung in Louisville (Kentucky) vom 22. bis 24. Januar brachte, wie immer, eine Reihe bemerkenswerter Vorträge aus allen Gebieten dieser Industrie. Da die meisten derselben zu sehr speziell sind, so seien von ihnen nur die Titel angegeben, und im übrigen wird auf das etwa im Juli erscheinende Proceedings of the 25. annual Convention verwiesen. J. D. MacLean: *„Absorption von Holzschutzmitteln sollte auf die Abmessungen des Holzes basiert werden."* — Snyder: *„Termiten, Zerstörer des Holzes, und der Kampf des Menschen gegen sie."* — Snell: *„Benutzung von Holzscheiben als Substrat in Giftwirkungsprüfungen."* — Blaess: *„Erfahrungen der Illinois Central Bahn mit Holzschutzmitteln."* — Bateman: *„Beziehungen zwischen Luftfeuchtigkeit und Konzentration von Chlorzinklösungen."* — Wilson: *„Tränkung von Holz im offenen Tank."* — Shipley: *„Entwicklung und Ziele der Holzimprägnierungsindustrie."*

Dem Vortrage von Shipley sind einige Ziffern zu entnehmen, die zeigen, welche Bedeutung die Holzkonservierung für die chemische Industrie hat. Die Zahl der Imprägnieranstalten in Amerika betrug zur Zeit der Gründung der Vereinigung 30, heute 142. Die Menge an Holz, welche 1928 imprägniert wurde, berechnet sich zu etwa 10 Millionen Kubikmeter, und man hofft, daß sie in 20 Jahren auf etwa das Vierfache gesteigert ist. Augenblicklich dehnt sich das Geschäft jährlich um etwa 30% aus. Die beiden wichtigsten Schutzstoffe sind Teeröl und Chlorzink. An Teeröl wurden im Jahre 1928 rund 225 000 000 Gallonen, etwa 1 Million Tonnen, verbraucht. 40% hiervon wurden importiert, fast ausschließlich aus England und Deutschland. Shipley rechnet aber aus, daß die amerikanische Hochofenindustrie den ganzen Bedarf liefern könnte, wenn ihre Öfen entsprechend ausgebaut würden. Der Verbrauch an Chlorzink betrug zur gleichen Zeit etwa 20 Millionen Pfund. Auch hier hofft man auf wesentliche Steigerung. Das Chlorzink wird ausschließlich im Lande erzeugt. In beträchtlichem Umfange werden auch Mischungen von Teeröl mit Chlorzink und von Teeröl mit Petroleumölen benutzt. Die Menge an Petroleumölen, welche in diese Mischungen geht, wird auf rund 20 Millionen Gallonen geschätzt. Dr. Dr.-Ing. F. Moll.

RUNDSCHAU

Photosynthese von Zucker aus Kohlensäure im Laboratorium. Das Problem, wie die Pflanzen aus der Kohlensäure der Luft Kohlehydrate herstellen können, ist in den letzten Jahren von Prof. Baly von der Universität Liverpool (vgl. die von ihm gegebene Übersicht in Nature **122**, 207 [1928]; Science **68**, 364 [1928]; Chem. Ztrbl. **1929**, I, 200, ausführliche Mitteilungen I—III; Baly und Mitarbeiter, Proceed. Roy. Soc., London, Serie A, **116**, 197 ff. [1927]; Chem. Ztrbl. **1927**, II, 2492, 2493) der Lösung näher gebracht worden. Nach den bekannten Reaktionen der Photochemie ist zur photochemischen Überführung von Kohlensäure in Zucker: $6H_2CO_3 = C_6H_{12}O_6 - 6O_2$, eine so große Energiemenge nötig, daß diese nicht durch Licht des sichtbaren Spektrums, sondern erst durch ultraviolettes Licht der Wellenlänge 210 $m\mu$ geliefert werden kann. Es stellte sich zunächst heraus, daß bei der Einwirkung von Licht auf Kohlensäure die Beschaffenheit der Oberfläche eine viel größere Rolle spielt als die reduzierende Wirkung von Zusätzen. Anfangs wurden Zucker erhalten durch Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Kohlensäure, die durch eine wäßrige Aufschwemmung von reinem, frisch dargestellten Aluminiumhydroxyd durchströmte. Bedeutend wichtiger war die Feststellung, daß man auch mit Licht aus dem sichtbaren Teil des Spektrums Bildung von Kohlehydraten erreichen konnte, wenn man Aufschwemmungen von farbigen Carbonaten benutzte, wie z. B. von grünem Nickelcarbonat oder rosafarbigem Kobaltcarbonat. Auf die Reinheit insbesondere auf die Freiheit der benutzten Carbonate von Alkali muß bei den Versuchen besonders Wert gelegt werden, sonst kann die Wirkung des Lichtes auf die durchperlende Kohlensäure vollständig ausbleiben. Die Ähnlichkeit zwischen der Photosynthese in der Pflanze und im Laboratorium beschränkt sich nicht auf die Tatsache, daß die bei beiden entstehenden Produkte dieselben sind. Es war möglich, die für gleiche dem Licht ausgesetzte Flächenräume von lebenden Blättern und von Glasgefäßen im Laboratorium synthetisierten Mengen von Kohlehydraten zu vergleichen, und diese Mengen waren ungefähr dieselben. In beiden Fällen verläuft auch die Photosynthese nicht schneller, als der Erholung der Oberfläche von ihrer Vergiftung durch den bei der Reaktion entstehenden Sauerstoff entspricht. Besonders hervorgehoben wird von Baly die Tatsache, daß die zur Umwandlung der Kohlensäure nötige sehr große Energie in zwei Teilen zugeführt wird, erstens durch die Oberfläche und dann durch das sichtbare Licht. Mit der Untersuchung der erhaltenen Zucker ist er so weit, daß er sagen kann, der photosynthetisch erhaltene Zuckersirup ist eine Mischung, die Trauben- oder Fruchtzucker oder beide neben komplexeren Kohlehydraten enthält. Nach Baly ist die Erkenntnis, daß die photochemische Umwandlung der Kohlensäure in Zucker auf so außerordentlich hohen Energiestufen verläuft, ein Schlüssel, der uns die Türe der Biochemie aufschließt.

Ein weiteres Anzeichen dafür, daß die Photosynthese in vitro dem in der Natur vor sich gehenden Prozeß entspricht, gibt nach den neuesten Untersuchungen von Baly und Hood (Proceed. Roy Soc., London, Serie A, **122**, 393 [1929]) die Ähnlichkeit beider Prozesse in ihrem Verhalten gegenüber Temperatureinflüssen. Die Ausbeute an Kohlehydraten nimmt bei den Laboratoriumsversuchen linear zu bis zu einem Maximum bei einer Temperatur von 31°, und es ist schon lange bekannt, daß auch die Photosynthese in einigen Algen nach einem entsprechenden Gesetz erfolgt. Über 31° sinkt die Produktion an Kohlehydraten und ist bei etwa 48° ungefähr Null geworden. Ein botanisches Analogon hierzu ist bekannt in der Existenz eines Temperaturoptimums in natürlichen Blättern, wobei die Assimilations-Temperaturkurve der von Baly gefundenen sehr ähnlich ist und insbesondere eine ausgeprägte Spitze bei 38° zeigt. (20)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Anläßlich der 42. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau wurden Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil. Dr. med. H. Fischer für seine meisterhaften Forschungen über den Blut- und Gallenfarbstoff die Liebig-Denkmünze und Dr. phil. A. Grün, Direktor der Chemischen Werke in Grenzach, o. Prof. an der Universität Freiburg, die Adolf-Baeyer-Denkmünze, für seine hervorragenden Verdienste auf dem Gebiete der Fettchemie, verliehen. — Prof. Dr. P. Walden, Rostock, wurde für seine vielseitigen Verdienste um die Chemie im allgemeinen, die physikalische Chemie und Geschichte der Chemie im besonderen, zum Ehrenmitglied des Vereins deutscher Chemiker ernannt*).

*) Ausführlicher Text der Ehrungen in der nächsten Nummer.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Schmelzpunkttabelle der organischen Verbindungen, ein Hilfsbuch für Pharmazeuten, Chemiker und Biologen. Von Prof. Dr. Asahina, Prof. Dr. Nakao, Dr. Tsukamoto, Nakahashi, Tokyo und Kyoto. Verlag von Nankodo, 1928. Geb. 5,— $.

Das vorliegende, von japanischen Gelehrten herrührende Tabellenwerk ist deutsch geschrieben, nur das Vorwort und das erste Titelblatt sind in japanischer Sprache verfaßt; es ist offenbar in erster Linie für Biochemiker, insbesondere für die arzneichemische Forschungsrichtung, bestimmt. Während die ebenfalls im Jahre 1928 erschienenen „Schmelzpunkttabellen zur organischen Molekular-Analyse" von R. Kempf und Fr. Kutter (Verlag von Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig) zehn Spalten für jede angeführte Verbindung aufweisen, enthält das japanische Tabellenwerk nur je fünf Spalten; es fehlt vor allem das Beilstein-Zitat, das durch abgekürzte Hinweise auf diejenigen Werke (Beilstein, Husemann und Hilger, Luders, Asahina und Murayama, Pictet, E. Schmidt) ersetzt ist, in welchen die betreffende Verbindung zu finden ist. Für den eigentlichen Zweck — schnelle, vorläufige Identifizierung mit bekannten Verbindungen durch den Schmelzpunkt — dürften die gebrachten Angaben durchaus genügen. Ein Sachregister im Umfange von 46 Seiten beschließt das Buch. Sehr bemerkenswert ist die große Sorgfalt, mit der die Drucklegung in deutscher Sprache bewirkt wurde.

Wedekind. [BB. 9.]

Herstellung photographischer Lösungen. Von J. I. Crabtree und G. E. Metthews. Aus dem Englischen übersetzt von E. Emmermann. Enzyklopädie der Photographie und Kinematographie. 92 Seiten. Verlag W. Knapp, Halle 1929. Preis RM. 4.50.

Eine sachgemäße Anweisung zur Herstellung der mannigfachen Lösungen, die in der Photographie verwendet werden. Für den Chemiker findet sich wenig Neues in dem Hefte, doch wird die Arbeit für viele Photographierende doch ihren Wert haben. Es ist indessen auffallend, daß solche Bücher aus dem Englischen übersetzt werden müssen. Vielleicht hat der „Tag des Buches" die Folge, daß in Zukunft auch derartige praktische Ratgeber im eigenen Lande erzeugt werden.

Lüppo-Cramer. [BB. 94.]

Das Kunstseiden-Taschenbuch. Ein praktisches Nachschlagebuch für Hersteller, Kaufleute, Volkswirtschaftler und Wissenschaftler von Dr. H. Stadlinger, Charlottenburg, beratender Chemiker für Industrie und Handel, Schriftleiter der „Chemiker-Zeitung". Finanz-Verlag G. m. b. H., Berlin C 2, 1929.

Ein rechtes Buch zur rechten Zeit, auf welches nicht nur der Fachmann, sondern die große Zahl derjenigen gewartet hat, die sich für die neue Weltindustrie interessieren, aber mehr oder weniger von derselben — nichts verstehen. Das ist der Fall trotz der vielen Schlagworte, wie Glanzstoff, Pauly-Kupfer, Bemberg-Strümpfe, Luft-Seide, Stapelfaser usw., die in Wort und Schrift gehandhabt werden; nur sehr wenige Laien wissen, was dieselben bedeuten, auch diejenigen nicht, die Tag für Tag die Börsenkurse der großen Kunstseidenfabriken verfolgen und mit dem größten Interesse die Nachrichten über die Herabsetzung der Viscoseseidenpreise, über Neugründungen von Acetatseidenfabriken, über die Verbindung der Lonza mit der Enka, über das Verhältnis der Tubize zur Celanese lesen.

Die Möglichkeit, sich dieses Wissen zu verschaffen, ist nicht nur für den Laien, sondern auch für den Techniker und selbst den Chemiker recht schwierig, da es eine einheitliche, kurze Zusammenfassung der in der umfangreichen Literatur enthaltenen historischen, patentrechtlichen, fabrikatorischen und wirtschaftlichen Tatsachen nicht gab.

Diese Lücke hat Stadlinger durch das Kunstseiden-Taschenbuch ausgefüllt, welches in knapper, gedrängter Form eine Übersicht gibt über alles, was irgendwie den Fachmann, den Verarbeiter, die Börsenwelt, den Verbraucher interessieren kann. Er findet Angaben über die Geschichte der Kunstseide, d. h. die Erfindungen und technischen Grundlagen, auf denen sich die moderne Kunstseidenindustrie aufgebaut hat, über die verschiedenen Arten der im Handel befindlichen Seiden, ihre Herstellung, ihre Behandlung, ihre Verarbeitung, ihre Färbung, ihre Untersuchung, ihre Unterscheidung.

Besonders wertvoll ist der wirtschaftliche Teil des Buches, in welchem eine Aufzählung sämtlicher bestehender Kunstseidefabriken der ganzen Welt unter Angabe ihrer Produktion und des investierten Kapitals und eine tabularische Übersicht über die internationalen Zusammenhänge der großen Konzerne sowie die Entwicklung der großen Kunstseideunternehmungen der Welt, die Produktionsziffern der einzelnen Länder und die Preisbildung der verschiedenen Kunstseidesorten und Qualitäten enthalten ist. Wenn man aus der kleinen Tabelle über die Weltproduktion der Kunstseide ersieht, daß dieselbe im Jahre 1900 tausend, im Jahre 1927 aber bereits 133 000 t betrug, so erhellt aus diesen Zahlen ohne weiteres, welche große Bedeutung dieses neue Textilmaterial in wenigen Dezennien erlangt hat und welche Rolle es in Zukunft auf dem Weltmarkte spielen dürfte. Darum ist Stadlinger Dank zu zollen, daß er das Eindringen in dieses neue Gebiet durch sein Taschenbüchlein und nicht zuletzt durch das originelle, angefügte kleine Lexikon „Was ist?" erleichtert hat, durch welch letzteres man sich im Augenblick über die wichtigsten „Stichworte" unterrichten kann. Störend wirken in der Anordnung des Buches die vielen eingehefteten farbigen Inserate, wenngleich diese ebenfalls dazu dienen dürften, die Kenntnis der Kunstseidefabrikation zu erleichtern, insbesondere die in der Kunstseideindustrie gebräuchlichen Apparaturen. In einer nächsten Auflage sollten sie in den angehefteten Inseratenteil verbannt werden. In dieser zweiten Auflage sollten auch die an dieser Stelle unnötigen Angaben über Volumengewicht, Atomgewichte, Thermometerskalen usw., die zu dem Thema des Buches in keiner näheren Beziehung stehen, wegbleiben, dagegen wäre es vielleicht zweckmäßig, eine Nummernliste der wichtigsten Patente und Patentanmeldungen zu bringen. Auch wäre es zu begrüßen, wenn der Autor mehr Kontakt mit der Kunstseideindustrie bekäme und in die Lage versetzt würde, mehr Betriebszahlen, beispielsweise Angaben über Raum-, Energie-, Dampf- und Wasserbedarf, Zahl der Arbeiter und Arbeiterinnen pro Einheit einer Viscose-, Kupfer- oder Acetatseideanlage, zu bringen. Auch wäre es wünschenswert, wenn die in der ersten Auflage etwas stiefmütterlich behandelte Acetatseide, der neueste, sich in vollster Entwicklung befindende Zweig der Kunstseideindustrie, etwas eingehendere Behandlung fände.

Aber auch ohne dies erfüllt das Taschenbuch seinen Zweck, weitesten Kreisen die Möglichkeit zu geben, das neue Gebiet als Ganzes zu überblicken und in kurzer Zeit in seine Einzelheiten eindringen zu können, und erfüllt das, was der Autor selbst als sein Ziel bezeichnet hat: Vielen Vieles zu bringen.

A. Eichengrün. [BB. 105.]

Artificial Silk. Von Dr.-Ing. Franz Reinthaler. Chapman Hall, London 1928.

Nach einer kurzen Darstellung der wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Cellulose wendet sich der Verfasser sofort den einzelnen Verfahren zu und behandelt zunächst den ältesten Prozeß: Das Nitroseidespinnen. Hier wird ein sehr kurzer, klarer Überblick über die einzelnen Arbeitsschritte gegeben, soweit sie allgemein bekannt bzw. aus den Patentschriften zu entnehmen sind.

In derselben übersichtlichen und kurzen Form wird dann das Kupferseideverfahren dargestellt. Etwa der vierfache Raum ist, der technischen Bedeutung entsprechend, dem Viscoseprozeß gewidmet. Hier wird besonders auf neuere Ergebnisse der Technik: Lilienfeldseide, Luftseide usw. näher eingegangen. Dann folgt eine Beschreibung des Acetatseideverfahrens, eine Übersicht über die übrigen Ester- und Ätherseiden und schließlich ein Abschnitt über Stapelfasern.

Das nächste Kapitel enthält eine außerordentlich begrüßenswerte Zusammenstellung der physikalischen und technischen Eigenschaften der Kunstseide und ist mit ausgezeichneten Abbildungen und vorzüglichen Tabellen ausgestattet. Man kann nicht leicht in einem anderen Buch so viel technisch und wissenschaftlich interessantes Material finden wie in diesem und dem nächsten Kapitel, das die Prüfungsmethoden der Kunstseide bespricht.

Der zehnte Abschnitt gibt einen kurzen, aber doch das Wesentliche enthaltenden Ausschnitt aus der Kunstseidefärberei.

Kurze Abschnitte über die wirtschaftliche Bedeutung der Kunstseide-Industrie und andere Glanzfasern schließen das Buch ab. Es wird zweifellos seinen Platz in den Laboratorien und auf den Schreibtischen aller derjenigen finden, die sich mit der Herstellung von Kunstseide beschäftigen oder die sich überhaupt für diesen interessanten und wichtigen Teil der modernen präparativen Chemie interessieren.

H. Mark. [BB. 322.]

Einführung in die Gerbereiwissenschaft. Leitfaden für Studierende und Praktiker. Von Universitätsprofessor Dr. Georg Grasser, Leiter des Institutes für Gerbereiwissenschaft an der kaiserlichen Hokkaido-Universität Saporo (Japan). 173 Seiten, mit 22 Abbildungen und 52 Tabellen. Paul Schulze Verlag, Leipzig 1928. RM. 12,—.

Das zunehmende Interesse für die gerbereichemische Forschung, das sich in der steigenden Zahl wertvoller Publikationen in den Fachzeitschriften äußert, drückt sich jetzt auch in einem Anwachsen der einschlägigen Buchliteratur aus. Das vorliegende Werkchen bietet dadurch Neues, daß es der großen Zahl jüngerer Arbeiten, und zwar sowohl des Inlandes wie des Auslandes, die das Gesicht der Lederchemie und Forschung in den letzten Jahren verändert haben, Rechnung trägt. So vermittelt es, vielfach nur kurz referierend, unter ausführlicher Zitierung der Originalliteratur wahrhaft eine Einführung in die heutige Gerbereiwissenschaft, die Studenten und Praktikern gleich willkommen sein wird. *O. Gerngross.* [BB. 290.]

Die künstlichen Düngemittel. Von A. v. Nostitz und J. Weigert. Band XVI von Enkes Bibliothek für Chemie und Technik. Herausgegeben von Prof. Dr. Vanino. Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart 1928. Preis RM. 28,—.

Auf dem Gebiete der Pflanzenernährung ist eine beträchtliche Anzahl wissenschaftlicher Werke und praktischer Düngungsratgeber vorhanden. Das neu erschienene Werk von Prof. Dr. v. Nostitz und Reg.-Rat Weigert zeichnet sich aber durch eine besonders glückliche Art des Aufbaues und der Beschreibung aus.

Der gewählte Titel bezeichnet, streng genommen, nur den Hauptteil dieses umfassenden Werkes, tatsächlich bildet das gesamte Gebiet der Pflanzenernährung — also neben der künstlichen auch die natürliche organische Düngung — den Inhalt der Arbeit. Die Besonderheit und zugleich der außergewöhnliche Wert des Buches liegt in der Art, wie dieser Stoff, der dem Praktiker teilweise recht spröde und schwer verständlich erscheinen mag, behandelt und dem Verständnis des Lesers nahegebracht wird. Die Verfasser stellen nicht etwa die grundlegenden wissenschaftlichen Fragen der Pflanzenernährung in theoretischer Abhandlung nebeneinander, sondern sie zeigen vor allem die engen Zusammenhänge auf, die zwischen technischer und landwirtschaftlicher Wissenschaft einerseits und landwirtschaftlicher Praxis andererseits bestehen.

Das Werk beginnt mit einem kurzen historischen Rückblick auf die Wege, welche die Düngerlehre im Laufe der vergangenen Jahrhunderte gegangen ist. Nach einer kurzen Statistik des neuzeitlichen Verbrauchs künstlicher Düngemittel behandeln dann die Verfasser die grundlegenden Gedanken der Düngerlehre, die ihren Ursprung hat in der Erkenntnis, daß den Kulturpflanzen bei ihrer gesteigerten Ertragsleistung eine regelmäßige beträchtliche Zufuhr von Nährstoffen unentbehrlich ist. Allerdings ist es nicht gleichgültig, in welcher Form der Pflanze die Nährstoffe zur Verfügung gestellt werden, der Vermittler jeder Düngungsmaßnahme, der Boden, würde in diesem Falle unter Umständen eines Tages seine Arbeit einstellen. Daß zwischen Bodenbeschaffenheit und Düngung zahlreiche Beziehungen bestehen, ist durch Erforschung der chemischen, physiologischen und bakteriellen Vorgänge im Boden bekanntgeworden. Demzufolge widmen auch Nostitz und Weigert dem Thema „Düngung und Boden" eine besondere Betrachtung. Vornehmlich auf Grund der Humustheorie Thaers hat sich die Erkenntnis durchgesetzt, daß die Grundlage jeder Düngungsmaßnahme eine möglichst weitgehende Anreicherung des Bodens mit Humus ist. In richtiger Beurteilung der Bedeutung dieser Frage behandeln die Verfasser das Gebiet der organischen, also humusbildenden Düngung in umfassender Weise, ehe sie sich dem Hauptthema, der Verwendung künstlicher Düngemittel, zuwenden.

Sowohl von einer Besprechung der Düngesalze als auch von Düngungsratschlägen für die einzelnen Fruchtarten ausgehend, wird das gesamte Gebiet der künstlichen (mineralischen) Düngung behandelt. Einerseits gehen die Verfasser auf alle agrikulturchemischen und landwirtschaftlichen Fragen der Kunstdünger-Anwendung ein, die den Praktiker betreffen, als da sind: Bedeutung und Wirkung des Nährstoffs im Pflanzenkörper, Eigenschaften der einzelnen nährstoffgleichen Düngemittel, Art der Anwendung, Zeitpunkt der Düngung, Mischung, Lagerung usw. Auf der anderen Seite wird aber außerdem das gesamte technische Gebiet der Gewinnung bzw. Erzeugung mineralischer Düngemittel dem Verständnis des Landwirts nähergebracht.

Diese Art der Betrachtung erscheint mir außerordentlich wertvoll! Wird doch dadurch der Blick des Landwirts auch einmal auf die Geistes- und Handarbeit, auf die Mühen und Aufwendungen gelenkt, die nötig sind, um dem deutschen Landwirt zu jeder Ernteperiode die von ihm gewünschten Pflanzennährsalze in die Hand zu geben. Der Leser des Werkes von Nostitz und Weigert wird sich bewußt, in welch enger Verbundenheit Industrie und Landwirtschaft Schulter an Schulter stehen und zusammenhalten müssen. Der Gegensatz zwischen diesen beiden mächtigen Wirtschaftsgruppen, von dem unverantwortlich gern geredet wird, ist nur künstlich konstruiert. In Wirklichkeit hängen einerseits die Industrie und ihre Berufsstände von dem Wohlergehen und der Arbeit der deutschen Landwirtschaft ab, andererseits aber stützt sich auch der gedeihliche Bestand und Fortschritt der Landwirtschaft nicht zum wenigsten auf die Schaffenskraft und die Errungenschaften der Industrie und besonders der in ihr arbeitenden Chemiker und Ingenieure. In dieser Hinsicht aufklärend und ausgleichend zu wirken, ist einer der besonderen Vorzüge des genannten Buches. *E. von der Heyde.* [BB. 284.]

Reduktions-Tabelle für Heizwert und Volumen von Gasen. Von Obering. K. Ludwig, Berlin. 3. erweiterte Auflage. Verlag R. Oldenbourg, München 1928. Preis geh. RM. 1,50.

Dieses Tabellenwerk stellt ein sehr nützliches Hilfsmittel dar für die Umrechnung der Heizwerte von Gasen und der Gasvolumina auf den Normalzustand (0°, 760 mm) bzw. auf 15° und 760 mm. Die in Tabellenform geordneten Werte für den Faktor $F = \frac{760\,(273 + t)}{273\,(C - \tau)}$ mit ihren Logarithmen gestatten durch einfache Multiplikation bzw. Division, die gefundenen Heizwerte bzw. Volumina auf den Normalzustand umzurechnen.

Die Werte des Faktors F sind angegeben für den Temperaturbereich 6°—29° und für Barometerstände von 700—779 mm. Mit diesen Wertgrenzen ist in der Mehrheit der Fälle auszukommen. Für außergewöhnliche Temperaturen und Drucke ist die Formel zur Errechnung des Faktors angegeben.

Im Anhang bringt das Werk eine Übersicht über den Heizwert verschiedener fester, flüssiger und gasförmiger Brennstoffe sowie eine Reihe von Daten, die der Gasfachmann gelegentlich braucht.

Insgesamt hat dies beliebte Hilfsbüchlein seine alte Bedeutung und seinen Platz behalten; seine Verwendung wird steigen. *F. Frank.* [BB. 375.]

Leitertafeln für die Bier- und Malzanalyse und Berechnung der Ausbeute. Von Dr. F. Eckhardt, München. Verlag F. Carl, Nürnberg (Allgemeine Brauer- und Hopfen-Zeitung). RM. 6,—.

Für die Ausrechnung der Analysen von Bier und Malz sowie der Ausbeute im Sudhaus und Gärkeller aus den gefundenen spezifischen Gewichten der Würze usw. gibt es verschiedene Tabellen sowie Rechenschieber, durch welche die rechnerische Arbeit wesentlich abgekürzt wird oder ganz in Fortfall kommt. In vorteilhafter Weise ersetzen die graphischen Tafeln von Dr. Eckhardt das Zahlenrechnen. Gleichnamige Werte sind auf bezifferten geraden Linien aufgetragen, die in bestimmter Lage zueinander stehen. Verbindet man zwei bekannte, zueinander gehörige, aber auf zwei verschiedenen Skalen, auf gut deutsch: „Leitern", eingezeichnete Wertpunkte

miteinander durch eine gerade Linie, so wird dadurch der gesuchte Wert gefunden. Im Schnittpunkt dieser Verbindungslinie mit der dritten Leiter liest man den gesuchten Wert ab. Sind vier Werte voneinander abhängig, werden natürlich vier Leitern benötigt. Anstatt eine wirkliche Linie zu ziehen, legt man auf die betreffende Tafel eine durchsichtige Ableseschiene aus Celluloid, auf deren Unterseite eine feine Linie scharf eingeritzt ist. Zwischen zwei benachbarten Teilstrichen liegende Teilwerte lassen sich leicht abschätzen. In einer Sammelmappe finden sich fünf Leitertafeln, je eine für Bieranalyse, Malzanalyse und drei für die Sudhaus- und Gärkellerausbeute. Der große Maßstab der Tafeln, 47 × 26 cm, ermöglicht eine weitgehende Unterteilung der Leitern und somit die größte Genauigkeit der Ermittlungen. Die spezifischen Gewichte sind bei 17,5° C zu bestimmen, sie entsprechen den Doemens-Tabellen zur Malz- und Bieranalyse. Diese ist nach der amtlichen Plato-Tabelle berechnet, die für die spezifischen Gewichte eine Temperatur von 20° C zugrunde legt. Beigefügt ist der Mappe eine Anleitung zum Gebrauche der einzelnen Tafeln.

Die Vorteile der Eckhardt-Leitertafeln sind eine einfache Handhabung, rasche, bequeme Ablesung ohne Anstrengung der Augen, große Übersichtlichkeit, leichter Einblick in die Folgen einer fehlerhaften Bestimmung des einen oder anderen Faktors. Ihre Benutzung ist gleichbedeutend mit großer Zeitersparnis. Die Leitertafeln werden daher leicht den Weg in die Laboratorien der Malz- und Brauindustrie finden.

Engelhard. [BB. 86.]

Neue Wege zur Wassersterilisierung (Katadyn). Von Dr. Georg A. Krause, München. 20 Seiten, mit 2 Abb. und 5 Tabellen. Verlag von J. F. Bergmann, München 1928. Preis RM. 1,20.

Die Metalle können außer der längst bekannten „chemischgiftigen" auch noch eine ganz andersartige, eine „oligodynamische" Wirkung hervorrufen. Durch Berührung mit Metallen erhält Wasser eine solche Wirksamkeit. Kupfer z. B. ist auch in reinem Wasser noch so weit löslich, daß es mit empfindlichen Reaktionen nachgewiesen werden kann. Die oligodynamische Wirkung geht mit seinen Lösungsverhältnissen parallel. Das gleiche gilt für Silber.

Es ist von Krause ein technisches Verfahren ausgearbeitet worden, damit das Silber durch Schaffung eines optimalen Verhältnisses zwischen Volumen und Oberfläche eine besonders hohe Aktivierung erreicht. Das Silber wird einem Bläh- bzw. Verblasverfahren unterworfen, wodurch es auf beliebige Träger festhaltend aufgebracht werden kann. Krause nennt dieses Silber „Katadyn-Silber" und das ganze Verfahren „Katadyn-Verfahren".

Das Katadyn-Silber verleiht dem Wasser nach Stunden oder bei der Durchrieselung geeigneter, mit Katadyn-Silber ausgestatteter Filter schon nach Bruchteilen von Minuten eine beträchtliche bactericide Kraft. Das mit Katadyn-Silber zusammengebrachte Wasser enthält höchstens Spuren (0,00015 mg/l) Silber, die genügen, um pathogene Keime restlos abzutöten. Die dem Wasser einmal verliehene Aktivierung bleibt ihm — auch wenn der Kontakt mit dem Katadyn-Silber unterbrochen wird — ungeschwächt erhalten. Keine der im Wasser gewöhnlicherweise vorkommenden Mineralien und keine der nach Krause zum Vergleich herangezogenen organischen Bestandteile verhindern die oligodynamische Wirkung in erkennbarer Weise. Nach den Untersuchungen von Krause ist ein mit Katadyn-Silber behandeltes Wasser sauerstoffreicher und schmeckt frischer als unbehandeltes Wasser. Eine Voraussetzung für die gute Wirksamkeit des Katadyn-Silbers ist die Entfernung der Schwebestoffe durch geeignete Vorfiltration oder Ausfällung.

Nach Ansicht von Krause hat das Verfahren eine große Zukunft, u. a. im Haushalt, in der Nahrungsmittelindustrie und bei der Behandlung des Wassers in Schwimmbädern. Zu letzterem Zweck will mir auf Veranlassung von Dr. Krause das Süddeutsche Seruminstitut in München eine Versuchsapparatur zur Verfügung stellen, um durch einen praktischen Versuch im großen das Verfahren nachprüfen zu können. Ich werde darüber auf der diesjährigen Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, Fachgruppe Wasserchemie, berichten.

W. Olszewski. [BB. 5.]

Chemische Widerstandsfähigkeit von Beton. Von Dr. Richard Grün. 2. Auflage. Zement u. Beton G. m. b. H., Berlin 1928. RM. 2,—.

Mit Recht weist der Verfasser im Vorwort zur 2. Auflage seines Buches darauf hin, daß die Widerstandsfähigkeit von Beton gegen chemische Angriffe jetzt endlich auch die Beachtung weiterer Kreise der Bauwelt findet, was in einem Anschwellen der Literatur über diesen Gegenstand zum Ausdruck kommt. So mußte das Werk bei seiner zweiten Auflage nicht unwesentlich erweitert werden; diese Erweiterung greift in glücklicher Ergänzung des Stoffes über das eigentliche Thema hinaus und umfaßt eine Besprechung der vom Verfasser vorgeschlagenen „Normen" für die Prüfung von Schutzanstrichen und eine Anleitung zum Aufbringen der Schutzanstriche nebst einer Besprechung der Anstrichmassen nach Art, Herkunft und Bewährung.

Im einzelnen behandelt das Werk in gesonderten Abschnitten: das Wesen des Betons, die einzelnen Zementarten und ihre Zuschlagsstoffe, die aggressiven Flüssigkeiten und die Möglichkeiten, den Beton gegen chemische Angriffe zu schützen. Während der Verfasser sich bei seinen allgemeinen Ausführungen offenbar mit Absicht tunlichster Kürze befleißigt, ist der Besprechung der einzelnen für die Zerstörung von Beton in Betracht kommenden Stoffe ein breiter Raum von 31 Seiten gewidmet und hier in tabellarischer Übersicht alles das gebracht, was nach dem heutigen Stande der Technik über die chemische Widerstandsfähigkeit von Beton zu sagen ist. Der Verfasser ist bei dieser Art der Gestaltung des Gegenstandes einem Verfahren treu geblieben, das er erstmalig bei der Bearbeitung des Bandes „Flüssigkeitsbehälter" des Handbuches für Eisenbeton anwandte, das inzwischen auch von anderen Autoren übernommen wurde, und das sich für die übersichtliche Behandlung der aggressiven Stoffe als hervorragend geeignet erweist.

Nach Schilderung der Gefahren, die dem Beton drohen, und der Maßnahmen zu ihrer Abwehr bilden den Schluß des Werkes die bereits eingangs erwähnten Abschnitte über Prüfung, Aufbringung und Art und Wesen der Schutzanstriche.

Das Buch ist mit großer Sachkenntnis und gutem Geschick geschrieben; es gibt eine klare Auskunft über alle Gefahren, denen der Beton ausgesetzt ist, und über die Mittel, die für ihre Abwehr in Betracht kommen. Es ist für die Praxis geschrieben und kann dem Praktiker auch in der neuen Auflage bestens empfohlen werden. *Hans Kühl.* [BB. 54.]

Die Weine des sächsischen Elbtales von Prof. Dr. A. Heiduschka und Dr. C. Pyriki. Verlag von Theodor Steinkopff. Dresden und Leipzig 1928. Geh. RM. 4,—.

Die Verhältnisse des historisch sehr alten sächsischen Weinbaues finden in dem vorliegenden Buch eine sehr eingehende Behandlung, die angesichts der lebhaften und erfolgreichen Bestrebungen in neuerer Zeit, den ehemals blühenden Weinbau Sachsens wieder zu heben, von besonderem Interesse sind. Wie aus der Einleitung hervorgeht, waren noch in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts 6000 ha Weinberg in Sachsen vorhanden, von denen infolge der Verheerungen durch die Reblaus nur mehr etwa 300 ha übrig sind. Die ausführlichen Untersuchungen von sächsischen Mosten und Weinen zeigen, daß die Mostgewichte verhältnismäßig recht hoch sind und die Säuregehalte durchschnittlich in mittleren Grenzen liegen, so daß auch die Bedingungen für die Erzeugung naturreiner Weine vielfach günstig sind. Aus den umfangreichen Untersuchungen über die Einzelbestandteile der sächsischen Weine sind besonders die über die Säureverhältnisse hervorzuheben, welche sich auch auf Feststellung der einzelnen in Betracht kommenden organischen Säuren erstrecken. Die potentielle Acidität der sächsischen Weine ist, wie oben schon erwähnt, im Vergleich mit anderen deutschen Weinbaugebieten nicht hoch, die Wasserstoffionenkonzentration dagegen eher etwas höher. Weitere Untersuchungen über Ester, Stickstoffverbindungen, Aschenbestandteile u. a. sind ebenfalls sehr ausführlich, desgleichen die anschließende Zusammenstellung und Bilanzierung der Analysenwerte. Spezielle Untersuchungen über die Inversionsgeschwindigkeit, über Oxydase- und Peroxydasegehalt und über Vitamingehalt vervollständigen das Buch, das für den sächsischen Weinbau ein umfassendes analytisches Material und einen sehr wertvollen Beitrag zur Weinstatistik liefert. *Rüdiger.* [BB. 378.]

Lehrbuch der Physik zu eigenem Studium und zum Gebrauch bei Vorlesungen. Von E. Riecke. Herausgegeben von Prof. Dr. E. Lecher † und Prof. Dr. A. Smekal. Siebente, verbesserte und um eine Darstellung der Atomphysik vermehrte Auflage. Zweiter Band: Magnetismus und Elektrizität — Atomphysik. 725 S., 319 Abb., Gr. 8°. Verlag Walter De Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1928. Geb. RM. 17,—.

Lehrbücher altern rascher als Menschen; es ist fast immer vergebliche Mühe, durch Bearbeitungen die Geschlossenheit erster Auflagen zu bewahren. Das Rieckesche Lehrbuch spiegelt in seiner heutigen Gestalt den Wandel der physikalischen Entwicklung innerhalb eines Menschenalters deutlich wieder. Neben glänzenden Darstellungen aus Atom- und Elektronenphysik durch Smekal stehen Abschnitte, die in ihrer altertümlichen Fassung nur durch die Geschichte des Buches zu begreifen sind; hinzu kommt, daß Zusammengehöriges vielfach noch auseinandergerissen ist, weil in früheren Jahrzehnten die betreffenden Beziehungen nicht genügend bekannt waren. Das Buch hat eine rein physikalische Einstellung, so daß die Anwendungen stark zurücktreten, womit vielleicht nicht allen Lesern, insbesondere aus chemischen Kreisen, gedient ist. *Gudden.* [BB. 364.]

Anleitung zur Erkennung und Prüfung der Arzneimittel des Deutschen Arzneibuches, zugleich Leitfaden für Apothekenrevisoren. Von Dr. Max Biechele. Auf Grund der VI. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches neubearbeitet und mit Erläuterungen usw. versehen von Dr. Richard Brieger, wissenschaftlichem Redakteur der Pharmazeutischen Zeitung. 16. Auflage (2. Auflage der Neubearbeitung). Verlag Julius Springer, Berlin 1929. Geb. RM. 17,40; durchschossen RM. 19,50.

Wenn ein zweifellos wohl in großer Auflage erschienenes Buch, wie das vorliegende, bereits nach zwei Jahren eine neue Auflage erlebt, wird man daraus schließen dürfen, daß es einem Bedürfnisse entsprach und seine Brauchbarkeit erwiesen hat. Das ist auch der Fall. Das Buch ist ein kluger, gewissenhafter und nie versagender Ratgeber in allen Fragen, die sich an die Prüfungsvorschriften des Deutschen Arzneibuches, Ausgabe VI, knüpfen und deshalb ein unentbehrliches Requisit in allen pharmazeutischen und pharmazeutisch-chemischen Laboratorien geworden, in welchen die Arzneimittelprüfung und -beurteilung vorgenommen wird. Als erfreuliche Bereicherung gegenüber der vorigen Auflage erweist sich die Ausgestaltung des Reagenzienverzeichnisses durch Hinweise auf die Verwendungsarten der Reagenzien. Bei den für „medizinische Untersuchungen" in Betracht kommenden Reagenzien ist allerdings davon Abstand genommen worden.

Wer eine Unterweisung und Deutung für die Arzneibuchmethoden sucht, sollte sich der Biechele-Briegerschen Anleitung bedienen. *H. Thoms.* [BB. 129.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Hamburg. Der Verein hielt am 26. April 1929 eine wissenschaftliche Sitzung ab.

Dr. Schwarzkopf, Hamburg: *„Die Bleichung der vegetabilischen Öle."*

Vortr. betonte die Schwierigkeiten der Erforschung der in den Ölen und Fetten vorkommenden Farbstoffe, verurteilte die unsinnige Mode der Herstellung der hochgebleichten Speiseöle und technischen Fette, wodurch ein großes Volksvermögen für einen nutzlosen Zweck verausgabt wird. Es wurden sodann ausführlich die chemischen Oxydations- und Reduktions-Bleichmethoden, die insbesondere für die technischen Fette in Frage kommen, besprochen. Den größeren Verwendungskreis beanspruchen die Absorptionsmethoden, für welchen Zweck besonders die hochaktiven Kohlen und die Bleicherden dienen.

Nach Erörterung der Begriffe der Ab- und Adsorption wurden die Herstellungs- und Wirkungsweisen der aktiven Kohlen eingehend geschildert, ebenso jene der veredelten Bleicherden und die mutmaßliche geologische Entstehung derselben. [illegible]rend noch vor etwa 10 Jahren ausschließlich ausländis[illegible]herden benutzt wurden, werden heute die bedeut[illegible]meren hochaktiven Erden in großem Maßstab in [illegible]gestellt und tragen so zur Erhaltung des Volks-[illegible]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKERINNEN

Verein Deutscher Chemikerinnen. Sitzung vom 13. April 1929 in Köln.

I. Neuwahlen: Als stellvertretende Vorsitzende wurde für die Zeit vom 1. Januar 1929 bis 1. Januar 1932 Frau Dr. Plohn gewählt; als Vertreterin im Vorstandsrat für die gleiche Zeit Dr. Toni Masling.

II. Der Beitrag für 1929 wurde mit 3,— RM. festgesetzt, er ist bis spätestens 1. Juni an die Kassiererin, Dr. Langen, Düsseldorf, Hohenzollernstr. 5, oder an deren Postscheckkonto Essen 271 48 einzuzahlen.

III. Bericht über die Zusammenarbeit mit dem Akademikerinnenbund. Auch im vorigen Jahr gestaltete sich die Zusammenkunft der einzelnen Ortsgruppen mit dem Bunde äußerst rege. So fand z. B. in Köln alle zwei Monate eine Zusammenkunft statt, woran der Verein Deutscher Chemikerinnen regen Anteil nahm. Es wurden Besichtigungen sozialer Einrichtungen gemacht, und nicht nur Fragen allgemein interessierenden Inhalts vorgetragen und erörtert, sondern auch politische Schritte getan, um die Lage der berufstätigen Akademikerin zu bessern. (Einrichtung einer „Mensa" für Studentinnen.)

IV. Die nächsten Zusammenkünfte finden jeweils abends 8,30 Uhr statt: Sonnabend, den 8. Juni, Düsseldorf, Hohenzollernstr. 5, Sonnabend, den 16. August, Sonnabend, den 12. Oktober, und Sonnabend, den 7. Dezember, Köln, Eifelstraße 21 III.

V. Der Posten für die Werbearbeit des Vereins und Berufsauskunft wurde Frau Dr. Steiner-Hanel (Akkumulatorenfabrik Gottfried Hagen, Köln-Kalk) übertragen.

Für eine der nächsten Zusammenkünfte wurde eine Aussprache über folgendes Thema vorgeschlagen: Die Betätigung der Chemikerin in wissenschaftlichen und Industrielaboratorien, sowie die Erschließung solcher Gebiete, auf denen die Mitarbeit der Chemikerinnen besonders angebracht zu sein scheint, wie z. B. nach amerikanischem Muster auf dem Gebiete der Hauswirtschaftswissenschaft (Diätküchenwesen).

Die Schriftführerin: Dr. Sauerborn.

Am 7. Mai verstarb nach längerem Leiden der Leiter unserer Elektrischen Abteilung

Herr Dr. Ernst Haagn.

Aufbauend auf einer gründlichen wissenschaftlichen Ausbildung und gestützt auf eine hervorragende technische Begabung, hat er unserer Firma sein Leben lang wertvolle Dienste geleistet. vor allem durch die Entwicklung unserer Elektrischen Abteilung, die in der Vielseitigkeit ihrer Arbeitsgebiete selbst das beste Zeugnis ablegt für den beweglichen. immer neuen Problemen sich zuwendenden Geist ihres langjährigen Leiters Dr. Haagn. Während so sein Name mit den technischen Erfolgen der Firma auf einem bedeutenden Spezialgebiet aufs engste verknüpft ist, lebt er auch in unserem Herzen weiter als der stets liebenswürdige Mensch und der von allen Angehörigen der Firma hochgeschätzte Freund.

Hanau, den 14. Mai 1929.

W. C. Heraeus
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

V[illegible] W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR. FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291 POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ 38.—	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ 28.—	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ 36.—	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ 66.—	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ 84.—	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 22 | 1. JUNI 1929 • SEITE 561—636 | 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

Lehrbuch der Physik zu eigenem Studium und zum Gebrauch bei Vorlesungen. Von E. Riecke. Herausgegeben von Prof. Dr. E. Lecher † und Prof. Dr. A. Smekal. Siebente, verbesserte und um eine Darstellung der Atomphysik vermehrte Auflage. Zweiter Band: Magnetismus und Elektrizität — Atomphysik. 725 S., 319 Abb., Gr. 8°. Verlag Walter De Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1928. Geb. RM. 17,—.

Lehrbücher altern rascher als Menschen; es ist fast immer vergebliche Mühe, durch Bearbeitungen die Geschlossenheit erster Auflagen zu bewahren. Das Rieckesche Lehrbuch spiegelt in seiner heutigen Gestalt den Wandel der physikalischen Entwicklung innerhalb eines Menschenalters deutlich wieder. Neben glänzenden Darstellungen aus Atom- und Elektronenphysik durch Smekal stehen Abschnitte, die in ihrer altertümlichen Fassung nur durch die Geschichte des Buches zu begreifen sind; hinzu kommt, daß Zusammengehöriges vielfach noch auseinandergerissen ist, weil in früheren Jahrzehnten die betreffenden Beziehungen nicht genügend bekannt waren. Das Buch hat eine rein physikalische Einstellung, so daß die Anwendungen stark zurücktreten, womit vielleicht nicht allen Lesern, insbesondere aus chemischen Kreisen, gedient ist. *Gudden.* [BB. 364.]

Anleitung zur Erkennung und Prüfung der Arzneimittel des Deutschen Arzneibuches, zugleich Leitfaden für Apothekenrevisoren. Von Dr. Max Biechele. Auf Grund der VI. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches neubearbeitet und mit Erläuterungen usw. versehen von Dr. Richard Brieger, wissenschaftlichem Redakteur der Pharmazeutischen Zeitung. 16. Auflage (2. Auflage der Neubearbeitung). Verlag Julius Springer, Berlin 1929. Geb. RM. 17,40; durchschossen RM. 19,50.

Wenn ein zweifellos wohl in großer Auflage erschienenes Buch, wie das vorliegende, bereits nach zwei Jahren eine neue Auflage erlebt, wird man daraus schließen dürfen, daß es einem Bedürfnisse entsprach und seine Brauchbarkeit erwiesen hat. Das ist auch der Fall. Das Buch ist ein kluger, gewissenhafter und nie versagender Ratgeber in allen Fragen, die sich an die Prüfungsvorschriften des Deutschen Arzneibuches, Ausgabe VI, knüpfen und deshalb ein unentbehrliches Requisit in allen pharmazeutischen und pharmazeutisch-chemischen Laboratorien geworden, in welchen die Arzneimittelprüfung und -beurteilung vorgenommen wird. Als erfreuliche Bereicherung gegenüber der vorigen Auflage erweist sich die Ausgestaltung des Reagenzienverzeichnisses durch Hinweise auf die Verwendungsarten der Reagenzien. Bei den für „medizinische Untersuchungen" in Betracht kommenden Reagenzien ist allerdings davon Abstand genommen worden.

Wer eine Unterweisung und Deutung für die Arzneibuchmethoden sucht, sollte sich der Biechele-Briegerschen Anleitung bedienen. *H. Thoms.* [BB. 129.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Hamburg. Der Verein hielt am 26. April 1929 eine wissenschaftliche Sitzung ab.

Dr. Schwarzkopf, Hamburg: *„Die Bleichung der vegetabilischen Öle."*

Vortr. betonte die Schwierigkeiten der Erforschung der in den Ölen und Fetten vorkommenden Farbstoffe, verurteilte die unsinnige Mode der Herstellung der hochgebleichten Speiseöle und technischen Fette, wodurch ein großes Volksvermögen für einen nutzlosen Zweck verausgabt wird. Es wurden sodann ausführlich die chemischen Oxydations- und Reduktions-Bleichmethoden, die insbesondere für die technischen Fette in Frage kommen, besprochen. Den größeren Verwendungskreis beanspruchen die Absorptionsmethoden, für welchen Zweck besonders die hochaktiven Kohlen und die Bleicherden dienen.

Nach Erörterung der Begriffe der Ab- und Adsorption wurden die Herstellungs- und Wirkungsweisen der aktiven Kohlen eingehend geschildert, ebenso jene der veredelten Bleicherden und die mutmaßliche geologische Entstehung derselben. Während noch vor etwa 10 Jahren ausschließlich ausländische Bleicherden benutzt wurden, werden heute die bedeutend wirksameren hochaktiven Erden in großem Maßstab in Deutschland hergestellt und tragen so zur Erhaltung des Volksvermögens bei.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKERINNEN

Verein Deutscher Chemikerinnen. Sitzung vom 13. April 1929 in Köln.

I. Neuwahlen: Als stellvertretende Vorsitzende wurde für die Zeit vom 1. Januar 1929 bis 1. Januar 1932 Frau Dr. Plohn gewählt; als Vertreterin im Vorstandsrat für die gleiche Zeit Dr. Toni Masling.

II. Der Beitrag für 1929 wurde mit 3,— RM. festgesetzt, er ist bis spätestens 1. Juni an die Kassiererin, Dr. Langen, Düsseldorf, Hohenzollernstr. 5, oder an deren Postscheckkonto Essen 271 48 einzuzahlen.

III. Bericht über die Zusammenarbeit mit dem Akademikerinnenbund. Auch im vorigen Jahr gestaltete sich die Zusammenkunft der einzelnen Ortsgruppen mit dem Bunde äußerst rege. So fand z. B. in Köln alle zwei Monate eine Zusammenkunft statt, woran der Verein Deutscher Chemikerinnen regen Anteil nahm. Es wurden Besichtigungen sozialer Einrichtungen gemacht, und nicht nur Fragen allgemein interessierenden Inhalts vorgetragen und erörtert, sondern auch politische Schritte getan, um die Lage der berufstätigen Akademikerin zu bessern. (Einrichtung einer „Mensa" für Studentinnen.)

IV. Die nächsten Zusammenkünfte finden jeweils abends 8,30 Uhr statt: Sonnabend, den 8. Juni, Düsseldorf, Hohenzollernstr. 5, Sonnabend, den 16. August, Sonnabend, den 12. Oktober, und Sonnabend, den 7. Dezember, Köln, Eifelstraße 21 III.

V. Der Posten für die Werbearbeit des Vereins und Berufsauskunft wurde Frau Dr. Steiner-Hanel (Akkumulatorenfabrik Gottfried Hagen, Köln-Kalk) übertragen.

Für eine der nächsten Zusammenkünfte wurde eine Aussprache über folgendes Thema vorgeschlagen: Die Betätigung der Chemikerin in wissenschaftlichen und Industrielaboratorien, sowie die Erschließung solcher Gebiete, auf denen die Mitarbeit der Chemikerinnen besonders angebracht zu sein scheint, wie z. B. nach amerikanischem Muster auf dem Gebiete der Hauswirtschaftswissenschaft (Diätküchenwesen).

Die Schriftführerin: Dr. Sauerborn.

Am 7. Mai verstarb nach längerem Leiden der Leiter unserer Elektrischen Abteilung

Herr Dr. Ernst Haagn.

Aufbauend auf einer gründlichen wissenschaftlichen Ausbildung und gestützt auf eine hervorragende technische Begabung, hat er unserer Firma sein Leben lang wertvolle Dienste geleistet, vor allem durch die Entwicklung unserer Elektrischen Abteilung, die in der Vielseitigkeit ihrer Arbeitsgebiete selbst das beste Zeugnis ablegt für den beweglichen, immer neuen Problemen sich zuwendenden Geist ihres langjährigen Leiters Dr. Haagn. Während so sein Name mit den technischen Erfolgen der Firma auf einem bedeutenden Spezialgebiet aufs engste verknüpft ist, lebt er auch in unserem Herzen weiter als der stets liebenswürdige Mensch und der von allen Angehörigen der Firma hochgeschätzte Freund.

Hanau, den 14. Mai 1929.

W. C. Heraeus
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—,	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 22 — 1. JUNI 1929 * SEITE 561—636 — 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 561—636 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13 | 1. Juni 1929, Nr. 22

42. HAUPTVERSAMMLUNG DES VEREINS DEUTSCHER CHEMIKER
ZU BRESLAU VOM 21. BIS 26. MAI 1929

DIENSTAG, DEN 21. MAI

15 Uhr: **Vorstandssitzung.**

Anwesend: vom *Vorstand:* Prof. Dr. P. Duden, Vorsitzender, Dr. Fürth, stellvertr. Vorsitzender, Dr. Goldschmidt, Schatzmeister; Beisitzer: Dr. Buchner, Dr. Dressel, Prof. Hofmann, Prof. Pfeiffer, Dr. Urban; *Altvorsitzender:* Prof. Dr. Stock; von der *Schriftleitung der Angewandten:* Prof. Binz, Dr. Foerst; vom *Verlag Chemie:* Dir. Degener; von der *Geschäftsstelle:* Prof. Dr. Klages, Dr. Scharf, ferner Prof. Rassow.

Herr Duden begrüßt die Erschienenen, insbesondere Herrn Fürth, den er zu seiner Wiederherstellung beglückwünscht.

Punkt 1. Allgemeines, Programm der Hauptversammlung:

Herr Duden begrüßt Herrn Nachtwey, den er gebeten hat, zu diesem Punkt der Tagesordnung Ausführungen zu machen. Herr Nachtwey macht auf verschiedene wichtige Punkte des allgemeinen Programmes aufmerksam. Der Vorsitzende dankt ihm hierfür sowie für die außerordentlich große Mühe und Arbeit, die er auf sich genommen hat.

Punkt 2. Jahresbericht des Vorstandes:

Der Jahresbericht des Vorstandes ist den Mitgliedern des Vorstandes schriftlich zugestellt. Sie erklären sich unter Verzicht auf Verlesung mit dem Inhalt einverstanden[1]). Herr Klages ergänzt den Jahresbericht durch ein Referat über den Schutz des Chemikertitels. Der Vorstand beauftragt die Geschäftsstelle, den Bezirksvereinen die Frage vorzulegen, ob sie den Schutz des Chemikertitels trotz der damit verbundenen Schwierigkeiten für wünschenswert erachten, und sie zu bitten, falls sie diese Frage bejahen, konkrete Fälle mitzuteilen, in denen sich aus dem mangelnden Schutz Nachteile für unseren Stand ergeben haben. An der Aussprache beteiligten sich die Herren Buchner, Duden, Fürth, Hofmann, Klages, Stock und Urban.

Punkt 3. Abrechnung und Haushaltsplan; Beitrag 1930:

Herr Goldschmidt erläutert die Jahresabrechnung für 1928 und Vermögensübersicht. Der Betriebsverlust von 38 300 M. ist im wesentlichen auf Teil B der Vereinszeitschrift „Die Chemische Fabrik" zurückzuführen. Der unter Berücksichtigung des Gewinnvortrages aus dem Vorjahre von 10 800 M. verbleibende Verlust von 27 500 M. soll vom Vereinsvermögen abgeschrieben werden, das hierdurch nahezu aufgezehrt wird.

Punkt 4. Hauptversammlung 1930 in Frankfurt a. M. u. ff. Jahre:

Herr Duden berichtet, daß Frankfurt die Einladung für 1930 aufrechterhalte, und daß Herr Buchner die Vorbereitungen für die Achema bereits energisch in Angriff genommen habe. Die Eröffnung der Hauptversammlung wird auf Dienstag, den 16. Juni 1930, mit der Eröffnung der Achema festgesetzt.

Für 1931 soll Wien als Hauptversammlungsort in Aussicht genommen werden.

Punkt 5. Ehrungen 1930:

An Ehrungen kommen in Betracht Ehrenmitgliedschaft, die Liebig-Denkmünze und die Emil Fischer-Denkmünze. Die Vorstandsmitglieder werden gebeten, sich mit dieser Frage bereits zu befassen. Die Geschäftsstelle wird gemäß dem bereits im Vorjahre gefaßten Vorstandsbeschluß einige Monate vor der nächsten Vorstandssitzung, also voraussichtlich November, mit der Aufforderung an die Vorstands- und Ehrenmitglieder herantreten, Vorschläge für die Ehrungen zu machen. Auf Anregung des Herrn Stock wird die unbedingte Bindung an die gemachten Vorschläge wieder aufgehoben.

Punkt 6. Satzungsänderung:

Dem vom Bezirksverein Leipzig eingebrachten Abänderungsantrag zu Satz 16, Absatz 3, wird dadurch Rechnung getragen, daß diesem Absatz folgender zweiter Satz hinzugefügt wird:

„Ausnahmen können vom Vorstand und Vorstandsrat genehmigt werden." . . .

Im übrigen soll der Antrag in unveränderter Form vorgelegt werden. (Die Gründung eines Bezirksvereins in Königsberg und Danzig soll energisch in Angriff genommen werden.)

Punkt 7. Chemiestudium und Chemikernachwuchs:

Herr Pfeiffer berichtet über das Ergebnis des für die Beratung dieser Fragen eingesetzten Ausschusses, in dem die Herren Biltz, Duden, Eucken, Gerichten, Goldschmidt, Pfeiffer und Pschorr vertreten waren, und liest folgende, vom Ausschuß gefaßte Entschließung vor:

Beschluß:

Der Verein deutscher Chemiker hat sich auf seiner diesjährigen Hauptversammlung eingehend mit der Frage des Chemiestudiums und der Berufsaussichten für Chemiker beschäftigt. Eine aus Hochschullehrern, Leitern chemischer Werke und angestellten Chemikern zusammengesetzte und hierfür berufene Kommission kam nach eingehender Beratung zu der Feststellung, daß zurzeit noch eine starke Berufsüberfüllung besteht. Es ist zu erwarten, daß diese in den nächsten Jahren zurückgehen wird, sofern die allgemeine wirtschaftliche Lage Deutschlands sich befriedigend gestaltet. Insgesamt bietet bei diesen Verhältnissen die Chemie besonders tüchtigen und für Chemie interessierten jungen Leuten voraussichtlich befriedigendere Aussichten, als es in den letzten Jahren der Fall war. Das erhebliche Mittel erfordernde Studium der Chemie sollte indes nur dann gewählt werden, wenn eine solche besondere Eignung vorhanden ist.

Eine Abwanderung der Chemiestudierenden von den großen, oft überfüllten Hochschulen nach den kleineren wird nicht nur als im Interesse der Belebung dieser Lehrstätten, sondern auch im Interesse der Studierenden liegend erachtet, da der kleinere Kreis von Schülern eine mehr persönliche Ausbildung erleichtert. (Änderung dieses Absatzes siehe Vorstandsrat S. 565.)

Zu dem Antrag Buchner-Skita[2]) hat sich der Ausschuß folgendermaßen geäußert:

Punkt I erledigt sich durch Beschluß I.

Punkt II Der Verein deutscher Chemiker hat sich in erhöhtem Maße durch seine Mitwirkung im Zentralstellennachweis für akademisch naturwissenschaftliche Berufe und in der Karl Goldschmidt-Stelle dieser Aufgabe gewidmet.

Punkt III Die Angelegenheit ist nur durch Anfrage bei den in Betracht kommenden Ministerien zu lösen. Der Verein wird solche Anträge stellen.

Punkt IV Der Verein deutscher Chemiker wird den Antrag an den Verband der Laboratoriums-Vorstände weiterleiten, zu dessen Aufgabenkreis diese Frage vorwiegend gehört. Der Verein deutscher Chemiker ist aber bereit, an der Weiterarbeit der Frage mitzuarbeiten.

Der Vorstand macht sich diese Entschließung des Ausschusses zu eigen. Zur Frage der Statistiken ist von dem Ausschuß folgender Beschluß gefaßt worden:

[1]) Vgl. S. 562.

[2]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. S. 323 u. 343.

„Statistiken sollen vom Verein deutscher Chemiker nur auf Basis der Erhebungen des Vereins vorgenommen werden, unter Hinzuziehung der in Berlin ansässigen Herren des Verbandes der Laboratoriums-Vorstände, Geh. Rat Pschorr, Prof. Schlenk, Prof. Simonis."

Auf Anfrage des Herrn Stock teilt Herr Scharf mit, daß auf die von Herrn Stock angeregte Umfrage wegen der Anfänger im Sommersemester 1929 die Mehrzahl der Institute geantwortet habe, die im Jahre 1928 56% der Gesamtzahl der Anfänger aufzuweisen hatten. Bei diesen Instituten ergibt sich von Sommersemester 1928 auf Sommersemester 1929 eine Steigerung der Anfängerzahlen von rd. 32%.

Punkt 8. Zeitschriften und Verlag:

Da die Zeitschriftenangelegenheiten bereits ausgiebig unter Punkt 3 besprochen wurden, beschränkt sich Herr Degener auf Mitteilung der sonstigen Veröffentlichungen des Vereins:

a) Generalregister, das im ersten Vierteljahr vollendet worden ist und bereits im nächsten Jahr gewisse Überschüsse verspricht.

b) Mitgliederverzeichnis, das im Herbst herauskommen wird. Er hofft hierfür auf ein günstigeres finanzielles Ergebnis bei der Anzeigenwerbung als in der vorhergehenden Auflage.

Auf Antrag des Herrn Binz erklärt sich Herr Klages bereit, für die Rubrik „Mitteilungen der Geschäftsstelle" verantwortlich zu zeichnen.

Punkt 9. Bezirksvereine, Fachgruppen: Fall Würth:

Es werden Differenzen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe besprochen.

Punkt 10. Richtlinien für Vortragende:

Der Vorstand beschließt die Verbindlichkeit der bestehenden Richtlinien für die Vortragenden in den Fachgruppensitzungen. Auf Wunsch des Herrn Rassow wird in die Richtlinien noch ein neuer Punkt aufgenommen: „Für Vorträge mit Filmen wird eine Anmeldefrist von mindestens vier Wochen vorgeschrieben." Auf Anregung des Herrn Degener werden einige Änderungen beschlossen, die im Hinblick auf die jetzt bei den Fachgruppen üblichen Monographien nötig werden.

Punkt 11. Verschiedenes: a) Beitrag zum Damnu:

Auf Antrag des Herrn Pfeiffer wird der Beitrag in der früher üblichen Höhe von 500 M. beschlossen.

b) Herr Scharf berichtet über die Anregung des Bezirksvereins Bremen, Firmen zur Hauptversammlung ausdrücklich einzuladen. Der Vorstand stimmt dem Vorschlage zu, zunächst einmal die Bezirksvereine zur Aufstellung von Listen von Firmen aufzufordern, an die die Einladungen ergehen sollen.

c) Es wird über die Rechtsauskunftstelle gesprochen.

Schluß der Sitzung ½8 Uhr.

gez. Duden. Scharf.

MITTWOCH, DEN 22. MAI

10 Uhr.

Sitzung des Vorstandsrates.

Vorsitzender: Herr Duden. Schriftführer: Herr Scharf.

Der Vorsitzende verliest das Begrüßungstelegramm, das unser Ehrenmitglied und Altvorsitzender, Geh. Rat Duisberg, bei Rückkehr von seiner Weltreise von Hamburg aus abgesandt hat; es lautet wie folgt:

„Soeben von Weltreise Hamburg eingetroffen sende allen Teilnehmern der Hauptversammlung herzliche Grüße und wünsche gewohnten guten und schönen Verlauf. Duisberg."

Der Vorsitzende begrüßt die Altvorsitzenden Prof. Quincke und Prof. Stock. Er dankt Herrn Prof. Stock nochmals für die erfolgreiche Leitung der Vorstandsgeschäfte und hofft, daß der Verein sich auch fernerhin auf diesen Stock stützen kann. Herr Duden stellt fest, daß die Ankündigung der Hauptversammlung am 5. Januar und die Tagesordnung der Mitgliederversammlung am 23. März fristgemäß veröffentlicht sind. Ebenso ist auch der Antrag auf Satzungsänderung, sowie der Antrag Buchner/Skita fristgemäß eingegangen und am 23. März bekanntgemacht. Der Antrag auf Satzungsänderung ist von 456 Mitgliedern unterstützt (verlangte Mindestzahl 434). Herr Scharf verliest die Vertreterliste. Es sind für den Vorstand, die Altvorsitzenden, Bezirksvereine und angegliederte Vereine insgesamt 98 Stimmen, für die Fachgruppen 22 Stimmen vertreten.

1. Wahlen in den Vorstand und in das Kuratorium der Hilfskasse:

Aus dem Vorstand scheiden satzungsgemäß aus und sind wieder wählbar: die Herren Goldschmidt, als Fabrikleiter, Urban, als Angestellter, Pfeiffer, als Wissenschaftler.

Die Vorschlagsliste der Bezirksvereine enthält außer den Genannten die folgenden Namen:

I. Fabrikleiter: Dr. Karl Merck, Darmstadt, Komm.-Rat Dr. Alb. Weil, Görlitz.

II. Angestellte: Dr. Martin Müller-Cunradi, Merseburg.

III. Wissenschaftler: Prof. Dr. Fritz Eisenlohr, Königsberg, Prof. Dr. W. J. Müller, Wien.

Die geheime schriftliche Abstimmung hat folgendes Ergebnis: Es sind abgegeben 98 Stimmzettel, davon 0 ungültig.

Es erhielten an Stimmen: Gruppe I: Goldschmidt 71, Merck 24, Weil 3; Gruppe II: Urban 70, Müller-Cunradi 28; Gruppe III: Pfeiffer 70, Eisenlohr 16, Müller 12.

Gewählt sind mithin: Goldschmidt, Urban, Pfeiffer; Ersatzmänner: Merck, Müller-Cunradi, Eisenlohr.

Den Vorstand bilden ab 1. Januar 1930:

I. Fabrikleiter: Direktor Prof. Dr. Paul Duden, Frankfurt a. M.-Höchst (gewählt bis 31. 12. 1930); Direktor Dr. Max Buchner, Hannover (gewählt bis 31. 12. 1931); Generaldirektor Dr. Theo Goldschmidt, Essen (gewählt bis 31. 12. 1932).

II. Angestellte: Dr. Oskar Dressel, Köln-Mülheim (gewählt bis 31. 12. 1931); Dr. Arthur Fürth, Köpsen bei Weißenfels (gewählt bis 31. 12. 1930); Dr. Urban, Berlin (gewählt bis 31. 12. 1932).

III. Wissenschaftler: Prof. Dr. Fritz Hofmann, Breslau (gewählt bis 31. 12. 1930); Prof. Dr. August Klages, Berlin (gewählt bis 31. 12. 1931); Prof. Dr. Paul Pfeiffer, Bonn (gewählt bis 31. 12. 1932).

Kuratorium der Hilfskasse: Der Vorstandsrat stimmt der Wiederwahl des Herrn Klages zu.

2. Ehrungen:

Der Vorstandsrat nimmt zustimmend zur Kenntnis, daß Prof. Hans Fischer die Liebig-Denkmünze und Prof. Adolf Grün die Ad. Baeyer-Denkmünze verliehen werden.

Er erklärt sich einstimmig damit einverstanden, daß der Mitgliederversammlung die Ernennung Prof. Waldens zum Ehrenmitgliede vorgeschlagen wird.

3. Jahresbericht und Jahresabrechnung; Wahl der Rechnungsprüfer:

Der Jahresbericht des Vorstandes wird verlesen und genehmigt.

Jahresbericht des Vorstandes.

In dem vergangenen Jahre überstieg die Zahl der Mitgliedsanmeldungen die der Vorjahre, während umgekehrt die Zahl der Austritte einen in den letzten Jahren nicht mehr gekannten niedrigen Stand erreichte, so daß wir einen nur in den Inflationsjahren übertroffenen Zuwachs von 406 Mitgliedern zu verzeichnen haben.

Im laufenden Jahre hat die Zahl der Anmeldungen zwar gegen das Vorjahr etwas nachgelassen. Immerhin ist der Neuzugang an Mitgliedern höchst erfreulich, so daß wir am 1. Mai 8908 Mitglieder zählten und bestimmt hoffen dürfen, daß noch im Laufe des Jahres das 9000. Mitglied aufgenommen werden wird. Wir bitten die Bezirksvereine und Fachgruppen und alle Mitglieder, Vorstand und Geschäftsstelle in ihrer Werbearbeit eifrig zu unterstützen. Die Stoßkraft unserer Bestrebungen wird in dem Maße weiterwachsen, in dem wir uns dem Idealzustande nähern, alle Fachgenossen bei uns zu vereinigen.

Das immer wieder zutage tretende Bestreben, für einzelne Teilgebiete chemischer Arbeit Sondervereine zu gründen, ist leider geeignet, der notwendigen und erstrebenswerten Zusammenfassung aller Chemiker in einem Vereine entgegenzuwirken. Unsere Fachgruppen, die nach Bedarf weiter auszubauen oder neu zu begründen sind, sind durchaus in der Lage, alle Interessen der Fachgebiete, auch in Arbeitsaus-

schüssen usw. zu wahren. Sie können das um so mehr, als sie jederzeit der Unterstützung durch den Gesamtverein sicher sind, der durch seinen Einfluß fördernd auf ihre Entwicklung einzuwirken vermag und auch in der Lage ist, die Zusammenarbeit der Fachgruppen mit anderen Organisationen und Verbänden in die Wege zu leiten. Der Verein erblickt in dem Ausbau seiner Fachgruppen und ihrer erhöhten Wirksamkeit ein wichtiges Mittel, die Bedeutung unseres Standes und die Bedeutung chemischer Arbeit, auch weiteren Kreisen, mehr als bisher zum Bewußtsein zu bringen.

Die Hauptversammlung Dresden, deren Bedeutung durch die fast gleichzeitig abgehaltene Centenarfeier der Technischen Hochschule und andere Veranstaltungen eine gewisse Beeinträchtigung erfuhr, verlief ausgezeichnet. Die Besucherzahl war nicht erheblich geringer als bei der Hauptversammlung in Essen, die durch besondere Vorzüge, durch die Nähe der Zentren chemischer Industrie und durch die mit der Hauptversammlung verbundene „Achema", ausgezeichnet war. Die Dresdner Hauptversammlung war gewissermaßen ein Beispiel dafür, daß nicht im starren Schema das Heil liegt, sondern in der Anpassungsfähigkeit an die besonderen Erfordernisse, wie dies durch den ganz verschiedenartigen Charakter und Verlauf der letzten Hauptversammlungen zum Ausdruck gekommen ist. In Essen Betonung der Besichtigungen unter Zurückstellung der Fachgruppensitzungen, in Dresden wieder Bevorzugung von Fachgruppensitzungen in Verbindung mit stärkerer persönlicher Fühlungnahme der einzelnen Mitglieder. Die diesjährige Tagung in Breslau wird ihre besondere Note durch die Oberschlesienfahrt erhalten unter Verzicht auf die zweite bisher geübte allgemeine Sitzung.

Neue Veranstaltungen im Rahmen unserer Hauptversammlung bilden zwei Vortragsabende, die dazu bestimmt sind, die breite Öffentlichkeit für unsere Arbeit zu interessieren. Herr Prof. Binz hat einen öffentlichen Vortrag über „Chemie und Landwirtschaft" übernommen. Die Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe veranstaltet einen Sprechabend, bei welchem der Film „Die schützende Hand" des Reichsausschusses für Sachwerterhaltung zur Vorführung gelangt.

Der Verein hat auch dieses Jahr wieder auf Vorschlag der Bezirksvereine mehr als 40 Stipendien zum Besuche der Hauptversammlung verliehen. An dieser Maßnahme glaubte der Vorstand trotz angespannter Finanzlage festhalten zu sollen, um dadurch das Interesse besonders der jüngeren Mitglieder an den für unser ganzes Vereinsleben überaus wichtigen Bezirksvereinen wachzuhalten. Eine weitere Förderung der Bezirksvereine ist durch Erstattung der Fahrtkosten für auswärtige Vortragende erreicht worden. Wir stellen mit Befriedigung fest, daß auch die Zahl der Bezirksvereinsmitglieder erheblich gestiegen ist. Dementsprechend ist auch das Konto „Rückvergütung an die Bezirksvereine" nicht unbeträchtlich gewachsen.

Die Fachgruppen haben auf der Dresdner Hauptversammlung fleißig gearbeitet, in 160 Vorträgen wurden große Gebiete chemischer Tätigkeit behandelt. Einzelne Fachgruppen, vor allem die Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe, die Fachgruppe für Wasserchemie und die Fachgruppe für Landwirtschaftschemie haben im Laufe des Jahres weiter eine erhebliche Tätigkeit entfaltet und neue Mitglieder unserem Hauptverein zugeführt. Die erstgenannte Fachgruppe hat teils im Anschluß an den beim Verein Deutscher Ingenieure bestehenden „Fachausschuß für Anstrichtechnik", teils auch selbständig Sprechabende für Farbenverbraucher an verschiedenen Orten veranstaltet; ein solcher Abend ist auch jetzt in Breslau vorgesehen, zu dem auch der Handel und die Behörden eingeladen sind. Die Fachgruppe für Wasserchemie hat in ihrem „Arbeitsausschuß der deutschen Einheitsverfahren für Wasseruntersuchung" erfolgreich weitergearbeitet; sie ist auch jetzt wieder mit dem größten Vortragsprogramm auf dem Plane. Der von ihr mit Erfolg beschrittene Weg der Herausgabe ihrer Vorträge in einer Monographie, dem Jahrbuch „Vom Wasser", ist auch für andere Fachgruppen vorbildlich geworden. Die Herausgabe derartiger zusammenfassender Vorträge liegt durchaus im Interesse unseres Zeitschriftenwesens, das dadurch von einer kaum zu bewältigenden Zahl von an sich wertvollen, aber nur für einen engeren Interessentenkreis bestimmten Vortragsmanuskripten entlastet wird.

Unter den „angegliederten Vereinen" hat sich einer, nämlich die „Chemikervereinigung für die Kaliindustrie", auflösen müssen, weil er seine Bedeutung durch die starke Konzentrationsbewegung in der Kaliindustrie verloren hat. Wer an die wohlgelungenen Kalitage dieser Vereinigung in früheren Jahren zurückdenkt, wird die durch die Zeitverhältnisse begründete Auflösung nur bedauern können.

Die Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, deren Tätigkeit unseren Mitgliedern aus Teil B unserer Vereinszeitschrift, der Chemischen Fabrik, hinreichend bekannt ist, hat ihre Vorarbeiten zur Achema VI, die im Anschluß an unsere nächstjährige Tagung in Frankfurt a. M. stattfinden wird, bereits begonnen.

Der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands wird in Breslau nur eine kurze geschäftliche Sitzung abhalten, da er seine Hauptversammlung erst für den Herbst in Braunschweig angesetzt hat.

Von dem „Allgemeinen Deutschen Gebührenverzeichnis für Chemiker", von dem erst im Frühjahr die vierte Auflage erschienen war, machte sich wegen der wachsenden Unkosten, unter denen die Laboratorien zu leiden haben, bereits im November die Neuausgabe der fünften Auflage mit durchschnittlich um 15% erhöhten Sätzen notwendig. Die behördliche und gerichtliche Anerkennung des Gebührenverzeichnisses ließ in den letzten Jahren dank der Wirksamkeit unseres Vereins kaum zu wünschen übrig, nachdem bereits vor Jahren Reichsgericht und Preußisches Kammergericht und die wichtigsten Handelskammern seine Sätze als übliche Preise bezeichnet hatten. 1927 folgten dann das Thüringische Ministerium für Justiz und 1928 die Stadt Berlin für ihre Untersuchungsämter. Um so bedauerlicher sind die Unterbietungen, die fortgesetzt von einzelnen Laboratorien ausgehen.

Mit dem Verband selbständiger öffentlicher Chemiker und mit der „Dechema", Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, sind wegen der Überlassung der Initialen des Vereins Sonderverträge abgeschlossen worden.

Die Vereinszeitschrift ist bekanntlich im vergangenen Jahre durch Herausgabe der „Chemischen Fabrik" weiter ausgebaut worden, die als Teil „B" der Vereinszeitschrift ebenfalls achttägig erscheint, so daß unsere Mitglieder jetzt wieder wie in den Jahren 1913 bis 1920 zweimal wöchentlich beliefert werden. Trotz mancher entgegenstehender Bedenken hat sich der Vorstand hierzu entschlossen und so auch im Interesse der „Dechema" ein Organ für das chemische Apparatewesen geschaffen. Wir erhoffen von der Chemfa eine wertvolle Bereicherung dieses chemischen Arbeitsgebietes.

Das Generalregister der letzten zwanzig Jahrgänge der Zeitschrift für angewandte Chemie wurde völlig neu in Übereinstimmung mit den Grundsätzen des chemischen Zentralblattes bearbeitet. Der Absatz ist gut. Künftig werden aber auf Grund der damit gemachten Erfahrungen jeweils zehn Jahrgänge zu einem Generalregister vereinigt werden.

Mit besonderer Sorgfalt wurde auch die Frage des Chemiestudiums und unseres chemischen Nachwuchses im verflossenen Berichtsjahr behandelt. Die Ergebnisse der Hochschultagung in Dresden und die der neuerdings vorliegenden Hochschulstatistik wurden herangezogen und bearbeitet. Die Frage der Ausbildung der Chemiker und die Frage, ob eine Ermunterung zum Studium der Chemie z. Zt. am Platz ist, stehen im Vordergrund des Interesses. Eine Kommission, welche vom Vorstande eingesetzt wurde, hat bereits über diese Angelegenheit am Dienstag vormittag beraten. Über das Ergebnis der Verhandlungen wird noch berichtet werden.

Von wichtigen Ereignissen und Arbeiten seien noch genannt: Die Gründung des „Verbandes deutscher chemischer Vereine", zu dem sich unser Verein mit der Deutschen Chemischen Gesellschaft und der Bunsengesellschaft zwecks Vertretung gemeinsamer Interessen der Vereine, insbesondere auch bei internationalen Anlässen, zusammengeschlossen hat. Den Vorsitz des neuen Verbandes hat Geheimrat Prof. Dr. Haber übernommen, unser Verein ist darin durch seinen Vorsitzenden und durch Prof. Dr. Stock vertreten.

Unser Eintreten für die beamteten Chemiker aus Anlaß der neuen Besoldungsordnung, das sich noch bis in das Betriebsjahr mit einer Eingabe zugunsten der Regierungschemiker der Reichszollverwaltung hineinzog, führte zu der Bildung eines Ausschusses der beamteten Chemiker des

Reichs und der Länder. Die Vorbereitungen für die weitere Ausgestaltung dieses Ausschusses, insbesondere der Zusammenarbeit mit dem Verband deutscher Diplomingenieure und anderen Vereinigungen, sind fortgeschritten. Als Obmann des Ausschusses wurde Oberreg.-Rat Dr. Schall vom Reichspatentamt gewählt.

Der Fachnormenausschuß Chemie wurde im Rahmen des Deutschen Normenausschusses e. V. bei der Geschäftsstelle unseres Vereins gegründet. Seine Tätigkeit erstreckt sich darauf, die bei der Normung auftretenden chemischen Fragen gemeinsam mit den an der Normung beteiligten Verbänden und Ausschüssen zu klären und die auf chemischem Gebiete herantretenden Normungsbestrebungen auf ihre Bedürfnisfrage zu prüfen. Er steht in engster Zusammenarbeit mit dem Deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik und dem Reichsausschuß für Lieferbedingungen. Der Verein ist im Präsidium des Deutschen Normenausschusses vertreten.

Der Vorstand, in den am 1. Januar 1928 an Stelle von Prof. Quincke Prof. Fritz Hofmann eintrat, hielt im vergangenen Jahre drei Sitzungen ab, am 14. Januar in Frankfurt a. M., am 29. Mai in Dresden und am 2. Dezember in Berlin. Außerdem fanden häufige Beratungen zwischen dem Vorsitzenden, dem Schatzmeister, den anderen Vorstandsmitgliedern und der Geschäftsstelle statt. Mit Schluß des Geschäftsjahres schied der bisherige Vorsitzende, Prof. Dr. Stock, statutengemäß aus dem Vorstande aus. Vorstand und Geschäftsführung wissen, mit welch großem Erfolge sich Prof. Stock der Vereinstätigkeit angenommen hat und wieviel der Verein seiner Initiative und seiner Tatkraft zu danken hat. Allen Mitgliedern unseres Vereins, die die Hauptversammlungen besuchten oder an ihren Veranstaltungen und Sitzungen teilnahmen, wird die Erinnerung an seine geschickte, eindrucksvolle Verhandlungsleitung, an sein Bestreben, zu helfen und zu fördern, stets lebendig bleiben. Neu gewählt in den Vorstand wurde Dr. Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover. Den Vorsitz des Vereins übernahm Prof. Dr. P. Duden, Höchst a. M.

Abrechnung und Bericht der Rechnungsprüfer liegen gedruckt vor. Die Abrechnung des Vereins, der Hilfskasse und der Stiftungen wird von Herrn Goldschmidt erläutert. Der Betriebsverlust der Vereinsrechnung in Höhe von 27 500 M. soll vom Vereinsvermögen abgeschrieben werden. Der Vorstandsrat erklärt sich damit einverstanden, daß die Herren Alexander und Wilcke als Revisoren der Mitgliederversammlung zur Wiederwahl vorgeschlagen werden. Zur Ergänzung des Berichtes über die Hilfskasse richtet Herr Goldschmidt an die Firmen, die dankenswerterweise im vergangenen Jahre Spenden zur Verfügung gestellt haben, einen Appell, diese Zuwendungen auch in den folgenden Jahren zu wiederholen, und bittet den Vorstandsrat, in diesem Sinne zu wirken. Die durch die Entwertung stark zusammengeschrumpfte E. A. Merckstiftung hofft er durch Fühlungnahme mit Herrn Dr. K. Merck auffüllen zu können.

Zu den Erläuterungen über die Ursache des Betriebsverlustes entspinnt sich eine eingehende Aussprache über die Vereinszeitschrift, an der sich die Herren Alexander, Auerbach, Bach, Binz, Bucherer, Degener, Duden, Fertig, Geigel, Koebner, W. J. Müller, Prausnitz, Pummerer, Roth und Stock beteiligen. Von den zur Aussprache gebrachten Punkten seien erwähnt die allseitig gebilligte Forderung, unter keinen Umständen die Fortschrittsberichte, deren Wert für den viel beschäftigten Wissenschaftler und Praktiker unbestritten ist, unter der Einschränkung leiden zu lassen (Roth). Ferner eine Aussprache über die Notwendigkeit der Patentlisten und Patentreferate, deren Veröffentlichung einen erheblichen Teil der Kosten der Chemfa ausmacht (Bach). Die Notwendigkeit wird im Gegensatz zu Herrn Bach von einer Reihe anderer Redner unbedingt bejaht. Herr Stock wiederholt seine bereits in der Vorstandssitzung gegebene Anregung, die im Umfang seit 1926 gewachsenen Aufsätze wieder auf den früheren Durchschnittsumfang zu bringen und richtet einen Appell an die Mitglieder des Vorstandsrates, die vielfach auch zu den Autoren der Vereinszeitschrift gehören, dieser Notwendigkeit Rechnung zu tragen und dadurch die Schwierigkeiten der Schriftleitung zu verringern.

Herr Alexander übernimmt es, in der Mitgliederversammlung den Antrag auf Entlastung des Vorstandes zu stellen.

4. Haushaltsplan; Festsetzung von Jahresbeitrag und Hauptversammlung 1930:

Der gedruckt vorliegende Haushaltsplan wird nach Erläuterungen durch den Schatzmeister vom Vorstandsrat genehmigt.

Der Jahresbeitrag wird in der Höhe des bisherigen festgesetzt.

Als Hauptversammlungsort für 1930 soll auf Einladung von Herrn Prof. Mayer der Mitgliederversammlung **Frankfurt a. M.** vorgeschlagen werden. Für 1931 wird auf Einladung von Herrn Prof. W. J. Müller, Wien in Aussicht genommen, die Bunsengesellschaft beabsichtigt, ihre Tagung unmittelbar vorher von Pfingstmontag bis Mittwoch abzuhalten.

5. Antrag auf Satzungsänderung:

Der wesentliche Punkt der Satzungsänderung, der in einer Abänderung der Kompetenzen zwischen Vorstandsrat und Mitgliederversammlung besteht, wird von den Herren Duden und Stock eingehend begründet. Herr Quincke legt demgegenüber seine bereits schriftlich dem Vorstand unterbreitete Stellungnahme dar, er wiederholt seinen Abänderungsvorschlag zu Satz 15 zweiter Absatz:

„Die Mitgliederversammlung beschließt über Genehmigung des Tätigkeitsberichtes und der Bilanz, sowie des nächsten Jahresbeitrages; ihre Tagesordnung umfaßt ferner die Verkündigung der Ehrungen und der Vorstandswahl. Wegen der Auflösung des Vereins siehe Satz 20."

Dementsprechend ist in Satz 13 unter c) statt Entgegennahme Beratung zu setzen.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Duden, Geigel, Mayer, Pschorr, Quincke, Rassow und Stock. Der Antrag Quincke wird mit 108 Stimmen gegen 12 Stimmen abgelehnt. Der Antrag des Vorstandes wird in dem gleichen Stimmenverhältnis angenommen.

Zu Satz 2 d wird nach einer Aussprache, an der sich die Herren Auerbach, Bach, Böttger, Bucherer, Duden, Haupt, Goldschmidt, Geigel, Scharf und Schlösser beteiligten, die alte Fassung durch einstimmigen Beschluß wieder hergestellt. Der Absatz lautet infolgedessen:

„durch Auszeichnung hervorragender Leistungen deutscher Chemiker."

Der Bezirksverein Leipzig hatte beantragt, in Satz 16, Absatz 3, die Zahl 100 durch 60 zu ersetzen. Um den vom Bezirksverein Leipzig beabsichtigten Zweck zu erreichen, schlägt der Vorstand vor, zu dem Absatz 3 hinzuzufügen als zweiten Satz:

„Ausnahmen bedürfen der Zustimmung des Vorstandes und des Vorstandsrates."

Ferner wird einstimmig beschlossen, in Satz 10, Absatz 1, die in Klammern gesetzten Worte

„Fabrikbesitzern, Direktoren, Besitzern und Leitern öffentlicher Laboratorien"

zu streichen.

6. Standesfragen, Technikerkammer, Berufsbezeichnung Chemiker.

Herr Klages berichtet, daß eine Verwirklichung der Technikerkammer nicht in Aussicht gestellt werden könne. Die Angelegenheit wird infolgedessen von der Tagesordnung der künftigen Versammlungen abgesetzt werden. Zu der Frage des Schutzes der Berufsbezeichnung Chemiker berichtet er von dem Beschluß des Vorstandes, die Bezirksvereine zu befragen, ob sie die Notwendigkeit bejahen und sie aufzufordern, konkrete Fälle mitzuteilen, in denen sich aus dem mangelnden Schutz Nachteile für unseren Stand ergeben haben.

7. Zusammenarbeit mit dem Deutschen Normenausschuß und anderen Organisationen:

Herr Klages berichtet über den Fachnormenausschuß Chemie im Deutschen Normenausschuß.

Eine Anfrage des Herrn Bucherer nach dem Schicksal der Denkschrift über die Gebührenordnung für Zeugen und Sachverständige beantwortet Herr Scharf dahin, daß die noch fehlenden Antworten der Bezirksvereine eingefordert werden, und daß dann das vorliegende Material gemeinsam mit dem

Verband selbständiger öffentlicher Chemiker und dem Gebührenausschuß gesichtet wird. Weiterhin ist beabsichtigt, diese Angelegenheit mit dem Ausschuß für Gebührenordnung beim Verein Deutscher Ingenieure weiter zu bearbeiten.

8. **Statistik der Chemiker und Chemiestudierenden; Stellenvermittlung; Karl Goldschmidtstelle für chemisch-wissenschaftliche Betriebsführung; Rechtsauskunftsstelle:**

Die gedruckt vorliegenden Berichte werden genehmigt. Herr Scharf ergänzt die Statistik der Chemiestudierenden durch Mitteilungen über die jüngsten Feststellungen über die Zahl der Anfänger im Sommersemester 1929 (vgl. Protokoll der Vorstandssitzung, Seite 561).

9. **Antrag Buchner-Skita.**

Hierzu berichtet Herr Pfeiffer über die Beschlüsse des Sonderausschusses vom Dienstag, dem 23. d. M. (siehe Protokoll der Vorstandssitzung, Seite 561). Nach eingehender Aussprache, an der sich die Herren Bach, Bucherer, da Rocha-Schmidt, Duden, Feist, Haupt, Klages, Koebner, Meltzer, Pummerer, Pschorr, Pfeiffer, Rabald, Rassow, Roth, Stock, Stockmann, Volhard beteiligten, wird die Ausschußentschließung angenommen mit der Änderung, daß in dem letzten Absatz an Stelle von

„nicht nur als im Interesse der Belebung dieser Lehrstätten"

gesagt wird

„nicht nur als im Interesse gleichmäßiger Verteilung der Studierenden".

Die Stellungnahme des Ausschusses zu den einzelnen Punkten des Antrages Buchner/Skita (vgl. Vorstandssitzungsprotokoll) wird von den Antragstellern gutgeheißen.

10a. Zeitschrift: Bericht über die Entwicklung des Umfanges liegt gedruckt vor.

10b: Die Berichte über die Tätigkeit der Bezirksvereine, die gedruckt vorliegen, werden zur Kenntnis genommen.

10c: Die Berichte über die Arbeiten des Gebührenausschusses für chemische Arbeiten sowie der Echtheitskommission der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie liegen gedruckt vor. Herr Luther macht Mitteilung von der beabsichtigten Gründung einer „Gesellschaft für wissenschaftliche Photographie". Herr Rassow berichtet über einen Antrag der Fachgruppen im Vorstandsrat:

„Im Vorstand soll ein Fachgruppenausschuß gebildet werden, der sich besonders mit der Entwicklung und dem Gedeihen der Fachgruppen befassen soll."

Herr W. J. Müller, Wien, spricht im Namen des Vorstandsrates dem Vorstand und der Geschäftsführung den Dank für ihre Tätigkeit aus.

Schluß der Vorstandsratssitzung 14 Uhr.

gez. Duden. Scharf.

Industriebesichtigungen.

Folgende Industriebetriebe waren den Teilnehmern am Mittwoch vormittag zugänglich: Linke-Hofmann-Busch-Werke A.-G.; Halpaus-Cigaretten-Fabrik G. m. b. H.; Hydrometer, Breslauer Wassermesserfabrik A.-G.; Schultheiß-Patzenhofer-Brauerei A.-G.; Lagerbierbrauerei E. Haase, G. m. b. H.; Steingutwerke A.-G.; Papierfabrik Sacrau G. m. b. H.

Die Hauptversammlung wurde abends um 8 Uhr durch eine

Begrüßungsfeier

im Concerthaus, zu der die Stadt die Chemiker geladen hatte, eröffnet. Oberbürgermeister Dr. Wagner führte in seinem Willkommengruß etwa folgendes aus: Als vor sechzehn Jahren aus Anlaß der großen Ausstellung zur Jahrhundertfeier der Befreiungskriege der Verein deutscher Chemiker hier tagte, stand die Stadt in einer Zeit wirtschaftlicher Blüte, heute hat die Wirtschaft der Stadt schwer zu ringen. Um so angenehmer empfindet es Breslau, daß die Zahl der Teilnehmer an der heutigen Versammlung doppelt so groß ist als die vor sechzehn Jahren. Er sieht darin ein Zeichen des Mitgefühls im schweren Kampf um die Existenz. Breslau birgt in seinen Mauern eine große Anzahl chemischer Forschungsstätten der Universität, der Technischen Hochschule und der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Leider ist aber die Zahl der rein chemischen Betriebe in Breslau nicht sehr groß; um so erfreulicher ist die neuerdings erfolgte Errichtung einer Superphosphatfabrik und einer Glanzstoffabrik im Norden der Stadt, die 2000 Arbeitern Brot gibt. Wenn auch der reiche Arbeitsplan der Tagung die Chemiker sehr stark in Anspruch nehmen werde, so mögen sie doch die Zeit finden, die Schönheiten der Stadt in Augenschein zu nehmen. Bei Besichtigung der neuen Stadtteile wird man erkennen, daß die Stadt sich kräftig regt und nicht verzweifelt.

Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. P. Duden, Frankfurt:

„Hochansehnliche Festversammlung! Sehr verehrter Herr Oberbürgermeister! Nachdem Sie namens der Stadt Breslau uns einen so herzlichen Willkommensgruß entboten haben, lassen Sie mich namens des Gesamtvorstandes unsere heutige Versammlung herzlichst willkommen heißen. Mein Gruß gilt zuerst unseren Mitgliedern, die aus dem ganzen Reich hier zusammengeströmt sind in einer Zahl von fast 1400.

Mein Gruß und Dank gilt vorerst der Stadt Breslau, die uns heute in diesen schönen Räumen so gastlich empfängt, den Herren Vertretern der hohen Behörde, der beiden Breslauer Hochschulen, der wissenschaftlichen Gesellschaften, die uns nahestehen, und allen anderen Gästen, die uns durch ihre Teilnahme an unserem heutigen Abend erfreuen und ehren.

Mit allgemeiner Sympathie wurde von unserem Verein im vergangenen Jahre Ihre Einladung aufgenommen. Ich freue mich, daß dieser Zug nach dem Osten hier so vollbesetzt angekommen ist und diese Sympathie in die Tat umgesetzt hat. Jeden von uns führen Berufs- und Ferienreisen über Deutschlands Grenzen hinaus. Wie wenige wissen mehr, als daß hier ein furchtbar saurer Wein wächst. Für die meisten von uns sind — ich muß sagen leider — Breslau und Schlesien so ziemlich eine terra incognita, aber ich glaube, ich kann Ihnen jetzt schon sagen, daß wir alle, die wir Breslau nicht näher kannten, erstaunt sind, wie reizvoll und überraschend schön sich das Bild Ihrer Stadt präsentiert, dieser alten fürstbischöflichen Residenz, mit den vielen Zeugen alter, deutscher Kultur und Baukunst in diesem wunderschönen Frühlingsschmuck.

Auch die schönen Berge Schlesiens sowie das industrielle Oberschlesien werden wir durch Ihre freundliche Einladung wenigstens im Fluge auf der vorgesehenen Oberschlesienfahrt kennenlernen. Hierfür danken wir Ihnen besonders. Wir werden sicher eine Fülle von Anregungen gerade von diesem hochinteressanten Besuch mitnehmen.

Ein hart einschneidendes politisches Machtwort stellte diesen Landesteil fast von heute auf morgen vor gänzlich geänderte Produktions- und Absatzverhältnisse. Noch ringen Sie zäh um den Wiederaufbau dieses Wirtschaftsgebietes. Da muß es jeden wirtschaftlich und technisch Interessierten aufs höchste fesseln, zu sehen, wie Sie dieses auch für Gesamtdeutschland so wichtige Problem angefaßt und wie weit Sie es gelöst haben.

In diesem Bezirk ist auch die Chemie ein Eckpfeiler Ihrer Wirtschaft und wird es in noch ungeahnt höherem Maße vielleicht schon in naher Zukunft sein. Wer kann sagen, was die chemische Auswertung der Kohle noch in sich birgt, welche Entwicklung die Celluloseveredelung noch nehmen wird, deren jüngstes Kind, die Kunstseide-Industrie, sich ja auch hier angesiedelt hat; dieser Art gibt es noch viele Möglichkeiten, die ich hier nicht erörtern kann.

Unsere jetzige Tagung weist ein vollbesetztes Programm auf. Sechzehn Fachgruppen werden in mehr als 140 Vorträgen ihr Arbeitsgebiet behandeln.

In diesen äußerlichen Zahlen drückt sich auch für den Fernerstehenden der gewaltige Umfang der Chemie aus, die heutzutage eine ganze Reihe von Disziplinen umfaßt, reichend von der Atomerforschung auf der einen Seite bis zu den feinsten biologischen Problemen der lebenden Zelle auf der anderen Seite. Diese gewaltige, noch immer anschwellende Verbreiterung unseres Wissensgebietes wurzelt in der Intensität des ganzen Wissenschaftsgetriebes von heute. Eine Gemeinschaftsarbeit aller Kulturvölker ist da am Werke, und die gewaltige Entwicklung des Verkehrs fördert diese gegenseitige Unterstützung, diesen gegenseitigen Austausch. Hier gibt es keine geistigen Zollschranken, die so oft bei materiellen

Gütern den Austausch erschweren, und was die gewaltige Vertiefung unserer Wissenschaft anlangt, so ist sie, will man ein Moment als Dominante hervorheben, zum großen Teil der Eroberung der Chemie durch die Physik zu danken. Das Licht, das die moderne Physik ausstrahlt, durchleuchtet den Aufbau komplizierter Naturstoffe und läßt die Kinetik des chemischen Geschehens erkennen. Hand in Hand damit geht eine immer fortschreitende Verfeinerung der Methodik und unseres Handwerkszeuges, der Apparatur. Der Chemiker muß bei seinen Experimentalarbeiten mit dem Schauspieldirektor im Vorspiel zu Goethes Faust sagen:

„Ein Mann, der recht zu wirken denkt,
muß auf das beste Werkzeug halten."

Dank diesem dauernden Fortschreiten der Chemie und ihrer unversieglichen Kraft, Neues zu schaffen! Möge sich diese auch hier bewähren, und mögen sich auf unserer diesjährigen Tagung durch die chemische Affinität, welche unseren Verein zusammenhält, nicht nur freundschaftliche Fäden zwischen allen Breslauer Herren und uns knüpfen, sondern auch, wenn sie verklungen ist, nützliche und sichtbare Spuren in Ihrem Wirtschaftsleben hinterlassen durch die schöpferische Kraft, die nun einmal der Chemie innewohnt."

Der Oberpräsident der Provinz Niederschlesien, Herr Lüdemann, begrüßt die Tagung als einen Kongreß von Männern, die es sich zur Aufgabe gestellt haben, einen wichtigen Teil der deutschen Zukunft wissenschaftlich vorzubereiten. Auch er gibt der Überzeugung Ausdruck, daß die Arbeiten der Chemiker sich als fruchtbar erweisen werden für das ganze Volk und besonders für die Provinz Schlesien.

Prof. Dr. Ehrenberg, Rektor der Universität, begrüßt die Hauptversammlung als wandernde Akademie, die die Ergebnisse der Forschungen weitgehend bekanntgibt und Kritik ermöglicht. Er betont besonders, daß Gelder, die für die Forschung namentlich auf dem Gebiete der Chemie ausgegeben werden, reiche Zinsen tragen, ganz besonders aber auch der Arbeiterschaft zugute kommen. Als Beispiel hierfür weist er auf die Arbeiten Habers hin, die, mit verhältnismäßig geringfügigen Mitteln durchgeführt, Zehntausenden von Arbeitern für Jahre hinaus Brot und Arbeit geben.

Prof. Dr. Gottwein, Rektor der Technischen Hochschule, hob die Bedeutung chemischer Forschung für alle übrigen Zweige der Wissenschaft und Technik hervor. Er nannte als Beispiele die Werkstoffe, den Schutz der Maschinen durch Anstrichfarben, die Schaffung flüssiger Brennstoffe für die Motoren.

Geh. Rat Prof. Dr. F. Haber: „Im Namen von 34 deutschen wissenschaftlichen und technischen Vereinen[1]) und der physikalisch-chemischen Gesellschaft in Madrid sage ich dem Verein deutscher Chemiker, der uns eingeladen hat, und der Stadt Breslau, die diese Tagung gastlich aufnimmt, Gruß und Dank. Die Tagung, die uns heute hier vereinigt, findet alljährlich statt und führt die Vereinsmitglieder und die Gäste bald im einen und bald im anderen Teile Deutschlands zusammen. Der andere Ort bereichert die Belehrung, die wir suchen und finden durch die Besichtigung anderer technischer Einrichtungen. Unter den Teilnehmern der Versammlung aber ist immer eine erhebliche Zahl, die aus dem Versammlungsorte oder dem Landesteile stammen, in dessen Mittelpunkt der Versammlungsort gelegen ist, und für sie hat der Ort der Tagung besondere Bedeutung. Die Tagung wird ihnen zur Darstellung der kulturellen Kraft des heimatlichen Kreises, dargeboten auf den Gebieten der Kultur, die ihnen durch die Berufsarbeit des Lebens besonders nahestehen, und zu einer Heerschau über den großen Kreis gleich bestrebter Landsleute, eindrucksvoll grppiert um die vertrauten heimatlichen Führer. Ich selbst bin ein Kind dieser Stadt und empfinde im Herzen, indem ich hier das Wort nehme, das Gefühl der Heimatszugehörigkeit, obwohl ich seit 50 Jahren nicht mehr hier lebe, in der Erinnerung an meine Jugend und im Gedächtnis der Eltern und Großeltern, die auf dem Friedhof dieser Stadt ruhen. Mit der Jugenderinnerung aber wird die Geschichte dieser Stadt lebendig, und aus dem Schatze verblaßten Schulwissens tauchen die Tatsachen einer Jahrhunderte alten Vergangenheit auf. Die Sandvorstadt ruft mir ins Gedächtnis zurück, daß hier vor fast 1000 Jahren polnisch und durch den seltsamen Zufall eines großen Handwerkerzustroms aus dem fernen europäischen Westen französisch gesprochen wurde, und der Stadtteil links der Oder gemahnt daran, wie danach vor fast 700 Jahren Breslau eine deutsche Stadt geworden ist. Alles, was außerhalb der Oderinsel lag, war im Mongolenkriege zerstört, der Herzog und sein Heer im benachbarten Liegnitz gefallen. Wenn je Kriegsunglück für Stadt und Land ein Ende zu bedeuten schien, so war es damals. Was aber ging aus diesem Zustande einer fürchterlichen Vernichtung hervor? Die deutsche wirtschaftliche Kraft richtete die deutsche Stadt auf, deutsche Bauern kamen und bevölkerten die Landschaft, und wenige Geschlechter reichten aus, um eine solche Blüte und einen solchen Reichtum auf dieser vordem fremden Erde zu schaffen, daß 100 Jahre nach dem Zusammenbruch das Rathaus stand, das durch die Jahrhunderte bis zum heutigen Tage die Bewunderung, ja die Ehrfurcht des Beschauers geweckt hat. Wie kam es aber, daß dieser Erfolg deutschen wirtschaftlichen Lebens erreicht wurde? Was machte diese Landschaft stark und reich genug, damit in ihrer Mitte diese deutsche Stadt aufwachsen konnte? Die Kulturgeschichte lehrt uns, daß es der deutsche eiserne Pflug war, der den hölzernen Pflug der Slawen verdrängte, weil er die Erde tiefer aufriß und eine größere Fruchtbarkeit weckte. Der eiserne Pflug und hinter ihm der eiserne Fleiß, getragen von dem friedlichen Stolze auf die eigene Sprache und die eigene Art!

Verehrte Anwesende, heute führen wir, die wir hier versammelt und vertreten sind, den deutschen eisernen Pflug. Er ist kein körperliches Werkzeug mehr, und die Erde, die er aufreißt, ist eine geistige Erde. Er nennt sich in der Sprache des Alltags die technische Wissenschaft und Erfahrung. Wir haben das Zutrauen, daß dieser Pflug, gehandhabt mit der wirtschaftlichen Kraft unseres Landes, mit dem hingebenden Fleiße der alten Tage, der nirgends mehr als hier in der deutschen Ostprovinz zur unverbrüchlichen Lebensart der Menschen gehört, gegenüber dem schwächeren Werkzeug der Nachbarn nach dem kriegerischen Unglück unserer Tage ebenso erfolgreich durchdringen wird wie vor zwanzig und mehr Geschlechtern.

Aber ein Unterschied ist zwischen dem eisernen Pflug und dem eisernen Fleiß der Vergangenheit und der Gegenwart. Damals zog der einzelne seine Furchen für sich im Boden. Sein Werkzeug war das Werkzeug des einzelnen Mannes. Unser Erfolg in der technischen Wissenschaft und Wirtschaft stammt von dem geordneten Zusammenwirken großer Kreise. Das Zusammenwirken und die Einfügung in den Dienst einer gemeinsamen Idee sind in unserem Lande durch die 100 Jahre der allgemeinen Wehrpflicht zu einem gemeinsamen Zuge der Menschen geworden. Nun ists an dem lebenden Geschlecht, diesen Zug in neuen nationalen Lebensformen im Laufe schwerer Zeit festzuhalten und zu betätigen. Nun ists an uns,

[1]) Vertreten waren: Brennkrafttechnische Gesellschaft; Bund angestellter Akademiker; Bund dtsch. Architekten; Bund dtsch. Fabriken feuerfester Erzeugnisse; Dtsch. Beleuchtungstechn. Ges., Dtsch. Bunsenges. für angewandte phys. Chemie; Dtsch. Chemische Gesellschaft; Dtsch. Ges. für techn. Physik; Dtsch. Kautschukges.; Dtsch. Pharmazeutische Ges.; Dtsch. Verband für die Materialprüfungen der Technik; Dtsch. Verband technisch-wissenschaftl. Vereine; Dtsch. Verein für den Schutz des gewerbl. Eigentums; Ges. dtsch. Metallhütten und Bergleute; Ges. dtsch. Naturforscher und Ärzte; Justus-Liebig-Ges.; Kaiser Wilhelm-Ges. zur Förderung der Wissenschaften; Kolloid-Gesellschaft; Preuß. Landesgruppe beamteter Nahrungsmittelchemiker; Reichsbund dtsch. Technik; Reichsverband der dtsch. Industrie; Sociedad Espanola des Fisica Quimica, Madrid; Verband dtsch. Elektrotechniker; Verband dtsch. Patentanwälte; Verband landwirtschaftl. Versuchsstationen; Verband selbst. öffentl. Chemiker Deutschlands; Verein dtsch. Eisenhüttenleute; Verein dtsch. Gießereifachleute; Verein dtsch. Kalkwerke; Verein österreich. Chemiker; Verein zur Wahrung der Interessen der chem. Industrie Deutschlands; Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und Ingenieure; Vereinigung öffentl. analyt. Chemiker Sachsens; Vereinigung selbst. Metallanalytiker; Zentralverband preuß. Dampfkesselüberwachungsvereine.

ein öffentliches Leben auf die Einsicht zu bauen, daß wir den anders denkenden Landsmann, den wir nicht zu unserer Meinung bekehren können, nicht vergewaltigen dürfen, sondern berücksichtigen müssen, wenn wir den neuen Aufschwung nehmen wollen. Landsmannschaft geht vor Parteigegensatz, und die Grenzprovinzen sind die Stelle, das Vorbild abzugeben.

Möge das Zusammenwirken im wissenschaftlichen und technischen Leben, das bei dieser Tagung durch die Vertretung der fremden wissenschaftlich-technischen Vereine zum Ausdruck kommt und in schier selbstverständlicher Ungetrübtheit durch die Jahrzehnte dauert, ein Vorbild für das öffentliche Leben abgeben und eine Gewähr für den stillen Fortgang der Gesittung und die Erneuerung des Wohlstandes, auf den uns der eiserne Pflug und der eiserne Fleiß einen Anspruch unter den Menschen geben.

Der Verein deutscher Chemiker aber, der Pflug und Fleiß auf einem der fruchtbarsten Äcker der geistigen Welt führt, möge seine Erfolge fortsetzen, und diese Stadt, die eine geschichtlicher Merkstein im Grenzlande für den Segen ist, der aus der zusammengefaßten Kraft deutschen Strebens und Könnens erwächst, möge jetzt nach dem Weltkrieg in neuen Tagen aufblühen wie vor 700 Jahren nach der Mongolenschlacht."

Namens des Ortsausschusses begrüßt Prof. Dr. Julius Meyer die Gäste. Er bat, etwaige Mängel zu entschuldigen, die vielleicht nicht einmal die Geschicklichkeit und Arbeitskraft des Geschäftsführers des Breslauer Ortsausschusses, Dr. Nachtwey, beheben konnte. Wenn das Festefeiern auch nicht in unsere Zeit paßt und der schwer ringenden Stadt auch übel anstehen würde, so bedeutet doch für die Chemiker die Arbeit selbst ein Fest. Mögen die arbeitsreichen Tage für die Teilnehmer Festtage sein, an die sie sich immer gern erinnern werden.

Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. P. Duden:

„In allen Ihren Worten, wenn ich zusammenfassend antworten darf, sind freundliche Gesinnungen und Wünsche sowie Wertschätzung unserer Arbeit zum Ausdruck gekommen. Namens unseres Vereins danke ich Ihnen herzlichst dafür und hoffe, daß der durch die Fürsorge des Breslauer Bezirksvereins vorbereitete Verlauf unserer Jahresversammlung alle schönen Hoffnungen rechtfertigen wird.

Die Herren haben darauf hingewiesen, daß der Verein bereits vor sechzehn Jahren in Breslau tagte, es war das im Jahre der Jahrhundertfeier, welche der Erinnerung an die große Zeit Preußens vor 100 Jahren galt. Sie haben auch ausgeführt, daß ein in wirtschaftlicher und politischer Beziehung anderes Breslau, vor allem aber ein anderes Schlesien uns heute empfängt, das in schweren wirtschaftlichen Kämpfen um seinen Wiederaufbau steht. Um so mehr, meine Herren, haben wir Ihnen zu danken, daß Sie uns mit derselben Herzlichkeit und Gastlichkeit wie damals empfangen.

Die wirtschaftlichen Schwierigkeiten des Landes, die in Ihren Ausführungen mehrfach durchklangen, sind ja vor genau vier Wochen bei der Osttagung des Reichsverbandes der Deutschen Industrie hier eingehend behandelt worden. Nach den Ausführungen, die damals gemacht worden sind, stehen handelswirtschaftliche und vor allem Verkehrsprobleme zurzeit als die aktuellsten Sorgen im Vordergrund Ihres Interesses. Ich stimme aber als Chemiker mit dem Herrn Vorredner darin überein, daß gerade die Chemie wesentlich zur Stärkung der Wirtschaftskräfte Ihrer Provinz beitragen kann. In dem so reich und vielseitig entwickelten industriellen Leben der Provinz Schlesien ist ein großer Teil der bodenständigen Industrie eng mit der Chemie verbunden oder wird völlig von ihr getragen:

die moderne Kohlewirtschaft, mit der Auswertung der Kohle als Kraftquelle sowohl wie als chemischer Rohstoff für weitere Veredelung, die Eisen-, Blei- und Zinkindustrie mit ihren eigenartigen metallurgischen Prozessen — die Cellulose- und Kunstseide-Industrie, letztere ein erst in den Anfängen stehender Zweig der chemischen Industrie — die Textilindustrie mit ihren mannigfachen chemischen Hilfsstoffen — die Keramik und die Zementindustrie — die Maschinenindustrie, welcher die Chemie neue Baustoffe zur Verfügung stellt, endlich die Landwirtschaft mit den ihr angegliederten Industriebetrieben (Zuckerindustrie, Stärke, Gärungsprozesse u. ä. m.): zahllose Fäden verknüpfen gerade dieses fundamentalste aller Gebiete mit der Chemie. Es ist für uns Chemiker kein Zweifel, daß in fast all den genannten Bezirken durch eine weitere Durchdringung mit chemischer Arbeit noch wesentliche Fortschritte zu erwarten sind. Gewiß, die Früchte chemischer Arbeit reifen manchmal nur langsam und erfordern zunächst Opfer; nur eine exakte experimentelle Forschung, die Zeit erfordert, ist die Grundlage weiteren gewerblichen Fortschrittes. Das ist ja doch letzten Endes das ganze Geheimnis der Weltgeltung der deutschen Chemie und der Weltstellung der deutschen chemischen Industrie gegenüber einer nicht zu unterschätzenden und vielfach auf einer günstigeren Rohstoffbasis aufgebauten Konkurrenz des Auslandes. Welcher Hinweis könnte hier in Breslau nachdrücklicher den Wert chemischer Arbeit unterstreichen als die Erinnerung an die vor 25 Jahren begonnenen Arbeiten des Sohnes dieser Stadt, unseres Ehrenmitgliedes und chemischen Führers Fritz Haber? Seinem Ingenium verdankt Deutschland das Samenkorn der Stickstoffindustrie, dessen weltwirtschaftliche Bedeutung ja heute jedem vor Augen steht, die chemische Wissenschaft aber außerdem die fruchtbarsten Arbeiten und Anregungen auf den mannigfaltigsten Gebieten. Ein solch lebendiges und leuchtendes Beispiel möge auch hier im Osten die Überzeugung vom Wert chemischer Arbeit immer mehr Allgemeingut werden lassen, und es möchten dann in praktischer Auswirkung dieses Gedankens recht viele tüchtige Chemiker hier eine fruchtbare Lebensarbeit finden. Auch in diesem Sinne wünsche ich unserer Tagung einen vollen Erfolg.

Lassen Sie uns nun noch der engen Verbundenheit zwischen Ost und West, die aus allen Worten heute abend durchgeklungen ist, Ausdruck geben durch ein Begrüßungstelegramm an die Stelle, in welcher sich die Einheit unseres Vaterlandes verkörpert:

Reichspräsident von Hindenburg,
Berlin.

„Die zur zweiundvierzigsten Hauptversammlung in Breslau und Oberschlesien versammelten deutschen Chemiker senden dem ehrwürdigen Präsidenten ehrerbietige Grüße. Als Vertreter der chemischen Wissenschaft und Industrie hoffen wir mit dahin wirken zu können, daß unser Vaterland aus der schweren wirtschaftlichen Bedrängnis sich wieder emporarbeitet.

Der Vorstand des Vereins deutscher Chemiker."

Das Antworttelegramm lautete:

„Vielen Dank für die freundlichen Grüße, die ich mit den besten Wünschen für erfolgreichen Verlauf Ihrer Tagung herzlichst erwidere.

von Hindenburg, Reichspräsident."

Die Feier schloß mit dem Deutschlandlied und einem musikalischen Nachspiel.

DONNERSTAG, DEN 23. MAI

9 Uhr.

Mitgliederversammlung. 1. Teil.

Vorsitzender: Prof. Dr. Duden. Schriftführer: Dr. Scharf.

Im vollbesetzten großen Saale des Concerthauses eröffnete Prof. Dr. Duden die Mitgliederversammlung mit folgender Ansprache:

„Lassen Sie mich vor Eintritt in die Tagesordnung einige allgemeine Bemerkungen vorausschicken, die sich einmal auf unseren Verein und zweitens auf die Gesamtlage der Chemie nach der wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Seite hin beziehen.

Was zunächst unseren Verein anlangt, so können wir im ganzen eine zufriedenstellende Entwicklung konstatieren, die Mitgliederzahl ist gestiegen, er repräsentiert augenblicklich mit seinen fast 9000 Mitgliedern den ganz überwiegenden Anteil unserer im Beruf stehenden Fachgenossen.

Wichtiger noch ist das geistige Leben des Vereins in den Bezirksvereinen und Fachgruppen, das ihm erst Inhalt gibt. Die Sitzungsberichte weisen das aus, sie spiegeln zugleich in der Vielseitigkeit der Vorträge und Veranstaltungen die ungeheure Breite der modernen chemischen Forschung wider. Die Physik und ihre Methoden haben die Chemie weitgehend erobert. Die feinsten organischen Probleme, wie die Strukturermittlung hochmolekularer Naturstoffe, die Erforschung von Vitaminen und Enzymen, die Probleme der lebenden normalen und problematischen Zelle sind durch das Zusammenarbeiten von Chemie und Physik zugänglich gemacht.

Erfreulicherweise erfahren solche großen Fragen, an denen die gesamte Kulturwelt interessiert ist, immer mehr Förderung durch internationale Zusammenarbeit und Verständigung. Ich erinnere hier an das vor wenigen Wochen eingeweihte Adolf-Harnack-Haus in Dahlem, das solchem internationalen Zusammenarbeiten dienen soll, an die Liebig-Feier in Darmstadt, die Berthelot-Feier in Paris. Unser Verein hat sich mit der Deutschen Chemischen Gesellschaft und der Bunsen-Gesellschaft zu einem Verband zusammengeschlossen, der unter der Führung von Herrn Haber steht, um die deutschen Interessen bei allen solchen internationalen chemischen Fragen in angemessener Weise zu wahren.

Auch unsere Hauptvereinszeitschrift, die Zeitschrift für angewandte Chemie, spiegelt diese Entwicklung unserer Wissenschaft wider. Wir dürfen konstatieren, daß sie immer mehr zum Rückgrat unseres Vereins geworden ist, und der Vorstand hält es für unbedingt nötig, sie trotz mancher finanzieller Schwierigkeiten auf dem bisherigen hohen Niveau fortzuführen. Wir verdanken diese Wertschätzung, welche die Zeitschrift genießt, einmal den ersten Federn aus dem Kreis unserer Fachgenossen, welche sich ihr zur Verfügung stellen, und ferner ganz besonders unserem verehrten Schriftleiter, Herrn Prof. Dr. Binz, dem ich, gewiß auch in Ihrem Namen, an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Chemischer Unterricht und chemische Forschung sind heutzutage eine sehr kostspielige Angelegenheit, und es stoßen sich oft hart im Raume die Anforderungen, welche die verfeinerte Wissenschaft stellen muß, mit den Mitteln, die auf der anderen Seite der Staat oder die Staaten zur Verfügung stellen können. Auch nach dieser Richtung hin hat unser Verein sich wiederholt eingesetzt für eine reichere Dotierung der Chemie. Wir müssen auf der anderen Seite auch von seiten unseres Vereins mit Dank der verständnisvollen und weitgehenden Hilfe gedenken, welche die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaften und ihr verehrter Präsident, Herr Staatsminister Dr. Schmitt-Ott, der chemischen Forschung zuteil werden ließen. Es würde unserer Wissenschaft ohne diese Unterstützung nicht möglich sein, mit den reicher dotierten Forschungen des Auslandes Schritt zu halten. Die Bemühungen der Herren, welche uns in diesem Selbstverwaltungskörper der Notgemeinschaft vertreten — in erster Linie Herr Haber und Herr Stock — sind darauf gerichtet, trotz der schwierigen finanziellen Lage auch weiterhin ausreichende Mittel für uns zu erhalten.

Betrachtet man nun nach der wirtschaftlichen Seite Chemie und chemische Arbeit, so hebt sich eines heraus: Unzweifelhaft ist es immer mehr Allgemeingut im Bewußtsein aller Kulturvölker geworden, welche steigende wirtschaftliche Bedeutung der Chemie im Gesamtwirtschaftsleben zukommt. In den meisten unserer Nachbarländer und in den Vereinigten Staaten hat, wenn man so sagen darf, eine Art Chemisierungsprozeß Platz gegriffen; Zollschranken und andere staatliche Maßnahmen haben vielfach diese Entwicklung begünstigt. So konnte es gar nicht ausbleiben, daß der relative Anteil Deutschlands an der Erzeugung der chemischen Güter der Welt gegenüber der Vorkriegszeit zurückgehen mußte und, wie die Statistik ausweist, auch zurückgegangen ist, obwohl Produktions- und Ausfuhrwert der deutschen chemischen Industrie, absolut genommen, von Jahr zu Jahr angestiegen sind und der Ausfuhrwert im Jahre 1928 die Höhe von 1,3 Milliarden Mark erreicht hat. Diese Wertzahl für den chemischen Export Deutschlands zeigt die fundamentale Wichtigkeit unserer internationalen Handelsbeziehungen bzw. Handelsverträge, speziell für die chemische Industrie, gleichzeitig auch die große Bedeutung der Arbeit des unserem Verein nahestehenden Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands, welcher als Berater der Regierung diesem Gebiet einen großen Teil seiner Arbeit widmet. Die ausgezeichnete Zeitschrift des Vereins, „Die Chemische Industrie", wird ja auch unseren Mitgliedern zugeleitet und sollte auch bei uns möglichst viele Leser finden.

Aber man mißt den chemischen Standard eines Landes nicht nur nach Tonnen und Mark. Man kann insgesamt ohne Überhebung sagen, daß, gestützt auf exakte chemische Forschung, auf technische und kaufmännische Organisation, der qualitative Stand der deutschen chemischen Industrie keinen Vergleich zu scheuen braucht. Wir können vielmehr durchaus die Erwartung aussprechen, daß sie sich trotz mancher Vorbelastung günstig weiterentwickeln wird, solange gediegene chemische Arbeit sie wie bisher durchdringt.

Wir sehen ja vor unseren Augen eine weitgehende Umlagerung der gesamten Wirtschaft sich vollziehen; weitgehende Verschmelzungen, Konzentration, Rationalisierung sind die äußeren Kennzeichen der neuen Wirtschaftsformen. Daß bei dieser Umbildung die Freude des einzelnen am Beruf, die Möglichkeit des tüchtigen Menschen, ohne allzu lange Wartejahre unterzukommen und seine Aufstiegsmöglichkeit zu verantwortlicher Stellung bleiben mögen, das ist eine fundamentale Angelegenheit unseres Standes und damit der chemischen Wirtschaft überhaupt.

Lassen Sie mich mit dem Wunsche schließen, daß dieses Zutrauen, dieses Gefühl der Zusammengehörigkeit in unserer Industrie auf allen Seiten stets lebendig bleiben möge, dann wird sie das Ausland uns nicht so leicht nachmachen können."

1. Wahlen in den Vorstand und das Kuratorium der Hilfskasse:

Das Wahlergebnis für Vorstand und Kuratorium der Hilfskasse (vgl. Niederschrift der Vorstandsratssitzung) wird zustimmend zur Kenntnis genommen.

2. Ehrungen:

Prof. Dr. Duden: „Der Vorstand hat auch in diesem Jahre die Verleihung einer Ehrenmitgliedschaft beschlossen.

Wenn Sie den sehr eng gezogenen Kreis der Ehrenmitglieder durchmustern, so finden Sie, daß sich an diese Namen in gleicher Weise wissenschaftliche und industrielle Verdienste einerseits und besondere Förderung des gesamten Chemikerstandes und unseres Vereins andererseits anknüpfen. Auch dieses Mal haben wir diese beiden Gesichtspunkte in den Vordergrund gestellt und haben die Freude, Ihnen einen Namen von besonderem Klang für diese Ehrung vorzuschlagen: Herrn Geheimen Staatsrat Professor Dr. Paul Walden.

Herr Walden blickt auf eine erfolgreiche Arbeit auf elektrochemischem Gebiet zurück, durch welche er als Schüler Wilhelm Ostwalds die Erkenntnis dieses Gebietes bis in die jüngste Zeit bahnbrechend vertieft hat. Als er dann später eine gewisse „Waldensche Umkehr" vollzog, indem er sich organischen Untersuchungen zuwandte, hat er auch hier durch Anwendung physikalisch-chemischer Methoden neue Erkenntnisse gewonnen, die ja seinen Namen tragen. Wir könnten uns heute die Entwirrung isomerer Verhältnisse bei Naturstoffen oder ihre Synthesen ohne diese Arbeit gar nicht mehr denken. Der Krieg hat Herrn Walden dann jahrelang äußerlich von uns losgerissen, als sich dann aber nach dem Kriege die Gelegenheit bot, wieder mit der deutschen Wissenschaft zusammenzuwirken, da war sein Eintritt in eine deutsche Hochschule ein Gewinn für die gesamte deutsche Chemie und den deutschen Chemikerstand.

Herr Walden hat als ein Meister des Wortes und der Feder sich zur Verfügung gestellt, wenn es galt, von großen Gesichtspunkten aus die Bedeutung unserer Wissenschaft einem engeren oder weiteren Kreise zu schildern: Die Chemie als Kulturfaktor, die historische Entwicklung der Chemie und endlich die großen Persönlichkeiten, die in ihr wirkten. Durch seine Vorträge im Ausland hat Walden auch dort überall das Ansehen der deutschen Chemie gemehrt.

Und nicht zuletzt hat unser neues Ehrenmitglied auch warmen persönlichen Anteil genommen an den Sorgen des Chemikerstandes, die in der Berufsüberfüllung und den Schwierigkeiten des Nachwuchses liegen. Mit Rat und Tat hat er sich innerhalb und außerhalb unseres Vereines in

dieser Frage betätigt. So ist sein Erscheinen auf unseren Hauptversammlungen für uns stets eine besondere Freude gewesen, und dieser engen Verbundenheit mit uns und unserem Dank möchten wir durch Verleihung der Ehrenmitgliedschaft heute Ausdruck verleihen.

Die Urkunde lautet:

‚Der Verein deutscher Chemiker ernennt in seiner zweiundvierzigsten Hauptversammlung zu Breslau am 23. Mai 1929 Herrn

Professor Dr. Paul Walden in Rostock

zu seinem Ehrenmitgliede.

Paul Walden ist der vielseitigste Chemiker unserer Zeit, und in jedem seiner Gebiete hat er Grundlegendes geleistet. In der physikalischen Chemie schuf er die Elektrochemie der nichtwässerigen Lösungen, in der organischen schrieb er den größten Teil des mit Bischoff herausgegebenen Grundwerkes über Stereochemie und hinterließ der Nachwelt das wunderbare Problem der „Waldenschen Umkehrung", in der Geschichte der Chemie hat er in manche dunkle Stelle hineingeleuchtet. Keiner hat mehr genaue Messungen durchgeführt, auf die man sich dauernd verlassen kann, denn in der Gewissenhaftigkeit der Arbeit ist er uns allen ein Vorbild.

Duden,
Vorsitzender des V. d. Ch.'"

Der Vorschlag wird von der Versammlung unter lebhaftem Beifall angenommen.

„Ferner hat der Vorstand beschlossen, die Liebig-Denkmünze Herrn Geh. Rat Prof. Dr. phil., Dr. med. Hans Fischer, München, zu verleihen.

Das Diplom lautet:

‚Der Verein deutscher Chemiker e. V. verleiht in seiner zweiundvierzigsten Hauptversammlung zu Breslau, am 23. Mai 1929

Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. phil., Dr. med.

Hans Fischer

für seine meisterhaften Forschungen über den Blut- und Gallenfarbstoff die

Liebig-Denkmünze

und überreicht ihm diese hierüber ausgefertigte Urkunde.

Mit sicherer Hand hat er in das Gewirr der Spaltungsprodukte dieser lebenswichtigen Naturstoffe Klarheit gebracht, die komplizierten Pyrrolkörper der Porphyrin-Klasse enträtselt, ihre Verbreitung und ihre Beziehungen zum Chlorophyll-Farbstoff auf sichere experimentelle Grundlage gestellt. Durch die Synthese des Hämins hat er endlich diese in Anlage und Durchführung gleich bewunderungswerten Arbeiten gekrönt.

Duden,
Vorsitzender des V. d. Ch.'"

Der Vorschlag wird von der Versammlung unter lebhaftem Beifall angenommen.

„Diese knappen Sätze des Diploms, die ich soeben verlesen habe, umschließen eine so gewaltige Summe von erfolgreicher experimenteller und auch organisatorischer Arbeit, daß es kaum möglich ist, sie in dieser Sitzung den Anwesenden noch näher zu umschreiben. Diese Arbeiten gehören sicherlich zu den schönsten Erfolgen der organischen Chemie der letzten Jahre.

Aber es ist gewiß im Sinne des abwesenden Herrn Fischer, wenn ich in diesem Augenblick, in dem wir die Gesamtheit seiner wunderbaren Arbeiten überblicken, auch des Forschers gedenke, der ebenfalls ein Lebensalter der Forschungsarbeit auf die Aufklärung des Blutfarbstoffes verwandt hat, und der vor wenigen Wochen durch einen plötzlichen Tod mitten aus seiner Lebensarbeit abgerufen wurde: William Küster, Stuttgart.

William Küster hat vor allem den oxydativen Abbau des Blutfarbstoffes studiert, die Natur der Häminsäure festgestellt und dieses wichtige Spaltprodukt aus Acetessigester synthetisiert. Er entwarf auf Grund eines sehr begrenzten Tatsachenmaterials schon 1912 ein Formelbild des Hämins, das spätere Forschungen in allen wesentlichen Zügen als richtig erwiesen haben. William Küster zeigte damit den intuitiven Blick des Forschers, der über das vorhandene Material hinaus in die Zukunft zu sehen vermag, und hat seinen Namen dauernd mit diesem Gebiet der Blut- und Gallenfarbstoffe verbunden.

Somit zeigt unsere Wissenschaft in klassischer Stufenfolge die Aufklärung der Konstitutionen des Alizarins, des Indigos, des Chlorophylls und des Hämins.

Ich habe Ihnen ferner namens des Vorstandes und Vorstandsrates vorzuschlagen, daß wir durch Verleihung der Adolf Baeyer-Denkmünze die hervorragenden Arbeiten auf dem Gebiet der Fettchemie, die wir Herrn Prof. Dr. Adolf Grün verdanken, auszeichnen."

Der Vorschlag wird von der Versammlung unter lebhaftem Beifall angenommen.

„Ich habe die Ehre, sehr geehrter Herr Professor, Ihnen folgende Urkunde zu überreichen:

‚Der Verein deutscher Chemiker verleiht in seiner zweiundvierzigsten Hauptversammlung zu Breslau am 23. Mai 1929 Herrn

Dr. phil. Adolf Grün,
Direktor der Chemischen Werke in Grenzach,
ordentlicher Honorarprofessor an der Universität Freiburg,

dem ausgezeichneten Forscher, der durch seine tief eindringenden analytischen und synthetischen Versuche auf dem Gebiete der Fette, durch seine meisterhafte Lecithin- und Kephalin-Synthese und durch sein großzügiges Werk: „Analyse der Fette und Wachse", die Chemie aliphatischer Verbindungen grundlegend gefördert hat, die

Adolf Baeyer-Denkmünze.'

Meine Damen und Herren, ich will nicht davon sprechen, ob es nicht an und für sich bereits ein großes Verdienst ist, in einem Zeitalter, in dem die schlanke Linie alles beherrscht, seine Lebensarbeit dem Gebiete der Fette und Öle zu widmen, aber zweifellos haben Ihre tief eindringenden Arbeiten auf diesem schwierigen Gebiete, sehr geehrter Herr Kollege, eine so klare und schlanke, von Erfolg zu Erfolg führende Linie gehabt, daß Sie eines der biologisch und technisch umfangreichsten Gebiete der organischen Chemie weitgehend aufgeklärt und bereichert haben.

Vor genau 25 Jahren erschienen Ihre ersten Arbeiten auf diesem Gebiete aus der Züricher Hochschulzeit; anknüpfend an Forschungen Berthelots konnten Sie in einem stufenweisen Aufbau gemischtsäurige Glyceride mit 2 oder 3 Säureradikalen erhalten und hierdurch die Synthese der Fette ein wesentliches Stück weiterführen. Ihre schönen Experimentalarbeiten zeigten, wie unerwartet mannigfach und leicht der Austausch der verschiedenen Bausteine dieser Fette sich durch Umesterung vollzieht, und daß unsere Formulierungen einer Vervollkommnung bedürfen, wenn sie die labilen Verhältnisse dieser Körperklasse wiedergeben sollen.

Es ist Ihnen auch durch schöne Experimental-Arbeiten gelungen, zwar nicht das gesamte Gehirn, wohl aber die im Gehirn vorkommenden Lecithine und Kephaline, diese interessanten Phosphatide in durchsichtiger Weise zu synthetisieren. In Ihren experimentellen und literarischen Arbeiten verfolgten Sie neben den präparativen Gesichtspunkten auch die biologische Seite dieses Gebietes: Die Beziehung der Glycerinfette zu den im Organismus weit verbreiteten Stearinen, die Frage des Vitamingehaltes der Fette, die Frage ihrer Spaltung und ihren Wiederaufbau durch Fermente. Berücksichtigt man weiter, daß Sie diese höchst erfolgreiche Forschertätigkeit zu verbinden wußten mit der Leitung eines bedeutenden technischen Werkes, das aus Ihren Arbeiten wertvolle technische Vorteile gewinnen konnte, so scheint mir Ihre Lebensarbeit in vorbildlicher Weise die Verknüpfung von Technik und Wissenschaft darzustellen, in der wir einen Wesensteil der deutschen Chemie erblicken.

Noch liegen auf diesem Gebiete Fragen allerersten Ranges vor: Fettsäure-Synthese mittels der der neuen Kohlenchemie entnommenen Bausteine, die enzymatische oder mikrobiologische Fettbildung durch Hefe und Schimmelpilze u. a. m. Mögen Ihnen wie bisher reiche Erfolge auf Ihrem Arbeitsgebiete erwachsen."

Herr Prof. Grün antwortete:

„Meine sehr geehrten Herren! Es wird mir schwer, in diesem Augenblick, den ich selbstverständlich als den Höhepunkt meiner beruflichen Laufbahn empfinde, mich richtig aus-

zudrücken und die Worte des Dankes und der Freude zu finden. Als unser hochverehrter Vorsitzender, Herr Prof. Duden, mir von der Absicht des Vereins und des Vorstands Mitteilung machte, mir die Ehrung zuteil werden zu lassen, war ich erfreut und bestürzt zugleich, denn ich legte mir die Frage vor, ob meine Arbeiten würdig seien, in irgendeine Beziehung zum Namen Baeyer gebracht zu werden. Ich habe mich dann damit begnügt, indem ich mir sagte, der Vorstand wird mich unparteiischer beurteilen, als ich selbst es tue und hat vielleicht in Betracht gezogen, daß es für einen Techniker schwieriger ist, sich mit wissenschaftlichen Problemen zu beschäftigen und etwas zu leisten, das über das Werk, in dem er tätig ist, hinausgeht. Er hat es wohl in finanzieller Hinsicht leichter, weil ihm oft mehr Mittel zu Gebote stehen, er hat es aber schwerer in bezug auf die Zeit, über die er verfügen kann. Nur einen Bruchteil meiner Zeit konnte ich für diese Arbeiten aufwenden, oft dauerte es Monate und Jahre, bis ich ein Problem, das mich freute, in Angriff nehmen konnte, oft mußte ich es wieder zurückstellen.

Ich bedanke mich herzlichst für die außerordentliche Auszeichnung, die Sie mir zuteil werden ließen."

Erste allgemeine Sitzung.

Prof. Dr. A. Stock, Karlsruhe i. B.: *„Beryllium."*

Beryllium, vor hundert Jahren fast gleichzeitig mit Aluminium und Magnesium zum erstenmal hergestellt, war bis vor kurzem ein schwer zugängliches Metall von rein wissenschaftlicher Bedeutung. Auch die elektrolytische Darstellung stieß bei ihm wegen des hohen Schmelzpunkts, 1285°, auf Schwierigkeiten. Diese wurden erst vor etwa 10 Jahren durch das Verfahren von Goldschmidt, Stock und ihren Mitarbeitern überwunden, das auf der Elektrolyse eines Beryllium-Barium-Fluorid-Gemisches mit wassergekühlter Eisenkathode bei über 1300° beruht und von Siemens & Halske technisch weitergebildet wurde. Natürlicher Rohstoff ist der an vielen Orten in reichlicher Menge vorkommende Beryll, aus dem sich nach Aufschließen mit Natriumfluorsilicat die erforderlichen Elektrolytsalze auf einfachem Wege gewinnen lassen. Die Elektrolyse liefert jetzt Berylliumstücke von über 1 kg Gewicht und von großer Reinheit.

Auch in den Vereinigten Staaten nahm man sich neuerdings des Metalles an. Wie es scheint, elektrolysiert man dort Natrium-Beryllium-Chlorid bei etwa 700° und schmilzt das in Flittern abgeschiedene Metall nachträglich zusammen. In wirtschaftlicher Hinsicht scheint kein großer Unterschied zwischen beiden Verfahren zu bestehen. Der Berylliumpreis wird nach der bevorstehenden Fertigstellung einer Anlage bei Siemens & Halske, die 1 t Metall im Jahre liefern soll, etwa 1,— M. je Gramm betragen und bei steigendem Verbrauch und Verbilligung der Salzherstellung, die die Kosten in erster Linie bestimmt, weiter sinken.

Da jetzt genug Beryllium für Versuche großen Maßstabs vorhanden ist, ließ sich seine praktische Anwendbarkeit in den verschiedensten Richtungen prüfen. Das reine Metall eignet sich wegen seiner großen Durchlässigkeit für kurzwellige Strahlungen (17mal besser als bei Aluminium) zur Anwendung in Röntgenröhren u. dgl.; Härte und Preis erschweren die allgemeinere Verwendung als Werkstoff. In Amerika setzt man Hoffnungen auf die leichten Legierungen von Beryllium mit Aluminium. In Deutschland schenkte man seine Aufmerksamkeit hauptsächlich den Legierungen mit Schwermetallen, bei denen überraschende Vergütungsmöglichkeiten auftreten. Berylliumbronzen aus Kupfer mit einigen Hundertsteln Beryllium besitzen hohe elektrische Leitfähigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit, lassen sich in der Kälte leicht bearbeiten und durch nachträgliches Erwärmen auf Stahlhärte bringen. Sie bilden einen ausgezeichneten Werkstoff für chemisch und mechanisch stark beanspruchte Konstruktionsteile. Zusätze von 0,01 bis 0,02% Beryllium sind beim Guß von „Leitfähigkeitskupfer" als Desoxydationsmittel dem bisher meist benutzten Phosphor in verschiedener Hinsicht überlegen. Eine technische Zukunft ist auch für gewisse berylliumhaltige Eisenlegierungen zu erwarten.

Die Wissenschaft zieht ebenfalls daraus Nutzen, daß sie jetzt über Beryllium verfügt. Z. B. ist die Borchemie dadurch leichter zugänglich geworden, daß man die Borwasserstoffe aus Berylliumborid statt wie bisher aus Magnesiumborid darstellen und so viel reiner bekommen kann.

An den Vortrag schloß sich die Vorführung eines vortrefflichen bei Siemens & Halske hergestellten „Berylliumfilms." In einer Reihe von Trickaufnahmen wird das Prinzip des Verfahrens erläutert. Daneben finden sich Trickkurven, welche die dem Aluminium sehr ähnliche Preisbewegung des Berylliums zeigen. Von dem hohen Preis von 200.— M. je Gramm ist im Laufe von sieben Jahren ein Sturz bis auf 1.— M. für das Gramm erfolgt. Die Abwärtsbewegung scheint schnell fortzuschreiten. Weitere Bilder zeigten die Eigenschaften des Metalls, wie sie bereits Prof. Stock in seinem Vortrage erwähnt hatte. Der Film soll der Technik als Wegweiser für die Nutzanwendung der günstigen Eigenschaften des Berylliums dienen.

Geh. Rat Prof. Dr. F. Haber, Berlin: *„Über Verbrennungs- und Explosionsvorgänge."*

Die Vorstellung, die man noch vor fünfzig Jahren über die Lichtemission des Innenkegels der Bunsenflamme hatte, war nicht haltbar. Später gelang es, das Spektrum im sichtbaren und ultravioletten Gebiet gut aufzunehmen und drei Gruppen von Banden herauszuschälen, die als Wasserdampfbanden, Banden verbrennender Kohlenwasserstoffe und Swanbanden wiedergegeben werden, die man aber nicht deuten konnte. Die Emission eines Spektrums verlangt eine emittierende Substanz, beim Linienspektrum ein Atom, beim Bandenspektrum ein Molekül. Nach den neueren Untersuchungen hat man Banden mit zweiatomigen Bandenträgern aufzulösen gelernt, und darunter am genauesten diejenigen, bei denen das eine der Atome ein Wasserstoffatom ist. Diese zweiatomigen Hydride bilden eine viel größere Gruppe von Verbindungen, als wir noch vor wenigen Jahren annahmen, und unter diesen sind zwei Stoffe, die wir in den Flammen Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltender Brennstoffe regelmäßig antreffen, nämlich das Hydroxyl OH und das Methin CH, zu ihnen kommt als drittes das Dicarbon CC. Sie sind die Träger der drei genannten Spektren, die wir seit langem kennen. Die Beobachtungen über die Bandenspektren haben im Vorjahr die Kenntnis von dem Zerfall des Wassers in molekularen Wasserstoff und in Hydroxyl gebracht. Das Hydroxyl, das in jeder Flamme des Wasserstoffs oder wasserstoffhaltiger Substanzen auftritt, ist ein Zwischenprodukt der Verbrennung; den genauen Mechanismus seiner Entstehung aus Sauerstoff und Wasserstoff und seines Übergangs zu Wasser kennen wir nicht. Am Beispiel des Hydroxyls und seines Spektrums erläuterte Vortr. das Schicksal der Energie, die beim Umsatz in Freiheit gesetzt wird. Diese Energie haftet zunächst an den einzelnen Molekülen, die aus dem Umsatz hervorgehen, geht von diesen Primärteilchen bei einem frühen Zusammenstoß mit einem geeigneten Molekül an dieses über und kann es in einen chemisch verschiedenen Zustand überführen. Durch Messung der Strahlung des Hydroxyls im ultravioletten Gebiet konnte man schließen, daß diese Strahlung nicht thermischen Ursprungs, sondern aus dem chemischen Geschehen hervorgegangen ist. Bei Betrachtung der Verbrennungsvorgänge und dem Studium des Leitvermögens der Flammen kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoffe erhält man ein weiteres Beispiel für die Wirksamkeit von energiereichen Primärteilchen, die von der chemischen Reaktion herstammen und, geladen mit der beim Umsatz freiwerdenden Energie, mit anderen Teilchen zusammenstoßen. Das Beispiel eines gewöhnlichen chemischen Umsatzes läßt sich bei der Wasserbildung aus den Elementen zeigen. Das Studium des Verhaltens von atomistischem Sauerstoff hat zu der Einsicht geführt, daß zwei Wasserstoffatome, die sich im Gasraum begegnen, keineswegs regelmäßig zu Molekülen zusammentreten. Sie vereinigen sich an einer festen Wand viel leichter, und wenn die Wasserstoffatome bei der Gasreaktion die Rolle von Zwischenstoffen spielen, so müssen Wände den Ablauf nicht begünstigen, sondern stören. Dies ist anscheinend mit den bekannten Tatsachen unvereinbar. Man darf aber den Einfluß der Wand auf die Gasreaktion nicht in dem Temperaturgebiet untersuchen, in welchem im freien

Gasraum kein Umsatz erfolgt, sondern bei den höheren Temperaturen zwischen 500 und 600°, bei denen er im freien Gasraum zu verlaufen beginnt. Dann findet man in der Tat, daß der Ablauf in weiteren Gefäßen begünstigt und in engeren benachteiligt ist, so wie man es erwarten muß, wenn Wasserstoffatome für die Gasreaktion einen Zwischenkörper abgeben und feste Wände diesen Zwischenkörper durch Vereinigungsmoleküle zerstören. Nimmt man nun Wasserstoffatome als Zwischenprodukte der Wasserstoffverbrennung an, dann gibt es Knallgasexplosionen, bei welchen die Entstehung dieser Wasserstoffatome aus thermischen Gründen nicht zu verstehen ist. Wohl aber läßt sich die Spaltung der Wasserstoffmoleküle in Atome erklären, wenn man einen chemischen Vorgang der Wasserbildung aus Hydroxyl und Wasserstoffatomen annimmt. Nimmt man als Zwischenprodukt der Knallgasverbrennung Hydroxyle und Wasserstoffatome an, dann bleibt noch der eigentliche Mechanismus dieses Vorgangs zu erklären. Die frühere Ansicht, daß bei Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in einer Knallgasflamme Sauerstoff- und Wasserstoffmoleküle sich durch Addition verbunden haben, erfährt jetzt eine Veränderung. Mit den Quantenvorstellungen kamen für alle Energieformen die genau bestimmten diskreten Werte, die allein mit dem Bestand des Moleküls verträglich waren. Es entstand die Lehre vom Dreierstoß als Bedingung für eine Additionsreaktion. Die Additionsreaktion verliert den Charakter des einfachsten Vorgangs, und die Austauschreaktion, bei der zwei chemisch verschiedene Anfangstoffe zwei neue Endprodukte liefern, rückt in den Vordergrund. Bei Sauerstoff und Wasserstoff liefert Addition Hydroperoxyd, der Austausch zwei Hydroxyle. Die Erfahrung zeigt, daß bei gewöhnlicher Temperatur weder das eine noch das andere erfolgt und die chemisch verschiedenen Moleküle praktisch unbegrenzte Zeit unverändert im Knallgasgemisch bestehen. Es muß der endotherme Vorgang einer Aktivierung eintreten, der die eine Molekülsorte oder beide in eine reaktionsfähige Form bringt. Über das Wesen dieses Aktivierungsvorgangs konnte man vor einem Jahr noch keine entscheidende Vorstellung geben. Nun ist die zweite Vorstellung sehr wahrscheinlich geworden durch die neueren Arbeiten auf dem Gebiete der Wellenmechanik. Die wellenmechanische Betrachtungsweise hat den Wasserstoff, den wir bisher immer für eine einheitliche Form des Elements gehalten haben, als ein Gemisch aus Ortho- und Parawasserstoff erklärt, und in den letzten Wochen hat diese Voraussage ein glänzende experimentelle Bestätigung gefunden. Dies ist eine sehr bedeutsame Stütze für andere aus der wellenmechanischen Vorstellung gefolgerte Zusammenhänge. Die Theorie scheint zu ergeben, daß zwei Moleküle, die grundsätzlich imstande sind, eine exotherme Austauschreaktion einzugehen, bei der Annäherung sich abstoßen, bis sie nahe genug gekommen sind. Die neuen Vorstellungen lehren, daß keine Aktivierungswärme erforderlich ist, wenn das eine Molekül zweiatomig, das andere einatomig ist, und dasselbe gilt, wenn es sich um den Umsatz eines zweiatomigen Moleküls mit zwei einzelnen anderen Atomen handelt, also z. B. um den Umsatz des Sauerstoffmoleküls mit zwei Wasserstoffatomen. Man kann nun den Mechanismus der Wasserbildung aus den Elementen darstellen, indem man annimmt: Den Anfang wird die Umsetzung eines Sauerstoffmoleküls mit einem Wasserstoffmolekül zu zwei Hydroxylen geben, dieser Vorgang erfordert eine Aktivierungswärme und verläuft erst bei gesteigerter Temperatur. Jedes Hydroxyl wird mit dem molekularen Wasserstoff, auf den es trifft, in einer Austauschreaktion ohne Aktivierungswärme ein Molekül Wasser und ein Wasserstoffatom liefern können: $OH + H_2 = H_2O + H$; zwei Wasserstoffatome werden mit einem Sauerstoffmolekül wieder ohne Aktivierungswärme zwei Hydrole zurückbilden: $H + O_2 + H = 2OH$.

Dies liefert eine Reaktionskette, die so lange fortschreitet, bis ein Hydroxyl und ein Wasserstoffatom in der benachteiligten Additionsreaktion zu Wasser zusammentreten. In gleicher Weise wird eine Addition zweier Wasserstoffatome zu einem Wasserstoffmolekül eine Kettenfolge zum Abbruch bringen. Die Primärteilchen, die bei diesen Additionsvorgängen entstehen, mögen neue Wasserstoffatome durch Stoß hervorbringen. Wir brauchen noch eine Erweiterung des experimentellen Wissens von den Reaktionen der mehratomigen Moleküle mit Atomen und Molekülen. Wenn wir bei der Wasserstoffverbrennung z. B. statt zweier Hydroxyle Hydroperoxyd finden, so können wir vermuten, daß es sich um einen Vorgang an der Wand handelt, der anders als im freien Gasraum verläuft, und wenn wir bei Verbrennungsvorgängen Ozon beobachten, so können wir daran denken, daß es sich um einen Vorgang handelt, bei dem zwei Hydroxyle und ein Sauerstoffmolekül ein Ozonmolekül und ein Wassermolekül liefern. Noch sehr unvollkommen sind unsere Kenntnisse über die Reaktionen der Wasserstoffatome mit den Molekülen der Kohlenwasserstoffe. Wir werden erst weitere Ergebnisse abwarten müssen, um diese Elementarvorgänge übersichtlich ordnen zu können. Für heute wird es uns genügen müssen, daß von dem Theater der chemischen Vorgänge, von dem Schönbein gesagt hat, daß wir nur das wissen, was vor dem Aufgehen und hinter dem Niedergehen des Vorhangs liegt, ein erster Eindruck des eigentlichen Stückes gewonnen ist.

Landrat Dr. Urbanek: *„Oberschlesien."*

Die Piasten, die eingangs des Mittelalters in Oberschlesien wie in Niederschlesien herrschen, wenden sich dem deutschen Kulturkreis zu und rufen deutsche Siedler ins Land. Im 14. Jahrhundert kann Oberschlesien als im wesentlichen eingedeutscht angesehen werden. Nicht allein die städtische, sondern auch die ländliche und die kirchliche Verfassung beruht auf deutscher Grundlage. In den Kämpfen von Reformation und Gegenreformation verlassen aber die Deutschen das platte Land, während sie sich in den Städten halten. Als verwahrlostes Gebiet fällt im ersten Schlesischen Kriege auch Oberschlesien an Friedrich den Großen, der seine Aufmerksamkeit vor allen Dingen der wirtschaftlichen Hebung, insbesondere der Förderung des Bergbaues und der Industrie, zuwendet. Die Wiedergewinnung des Landes für das Deutschtum geschieht durch die Industrie. Die Wege der Industrie sind die Kraftlinien des Deutschtums geworden. Je näher ein Ort der Eisenbahn lag, desto mehr hat er bei der großen Volksabstimmung deutsch gestimmt. Der Redner schildert dann dieses jüngste Kapitel aus der Geschichte Oberschlesiens, das zugleich ein Stück Weltgeschichte ist, er sprach von der Bedeutung des Landes durch Frankreich, England und Italien, von den drei polnischen Aufständen und von der Volksabstimmung am 20. März 1921. 60% der Stimmen wurden für Deutschland, 40% für Polen abgegeben. Er gab eine Beschreibung des Landes und ging besonders auf die drei Grundpfeiler industrieller Betätigung ein, auf die Kohle, auf das Eisen und auf das Zinkerz. So findet sich bei Beuthen das reichste Kohlenvorkommen nicht nur von Schlesien, sondern vom Kontinent, das an Mächtigkeit die Flöze des Ruhrgebiets weit überragt und auch auf den Quadratmeter Fläche gerechnet, eine größere monatliche Förderung aufweist. Die oberschlesische Eisenindustrie ist erwachsen aus dem Vorhandensein von Eisenerzen in der Gegend von Karnowitz. Bei Gleiwitz begründete Friedrich der Große die noch heute vorhandene staatliche Hütte, wo 1813 das Eiserne Kreuz gegossen wurde. Zinkerzbau fand sich nur in der Gegend von Beuthen; zusammen mit dem Zinkerzbau wird auch noch Blei und etwas Silber gewonnen. Vortr. schildert die Verhältnisse nach der Festsetzung der Genfer Grenze und geht auf die Grundlagen der Teilung ein. Auf Grund des Zahlenverhältnisses bei der Volksabstimmung, bei der 40% der Stimmen für Polen und 60% für Deutschland abgegeben wurden, hat man die Teilung zwar so vorgenommen, daß auf Deutschland diesem Verhältnis entsprechend 58% der Bevölkerung, auf Polen 42% entfielen. Aber auf die dahinter liegenden materiellen Werte wurde weniger Rücksicht genommen. So kamen von den Kohlenvorkommen Oberschlesiens 92,5%, von der Kohlenförderung 57%, von der Zinkerzförderung 82,5%, von der Eisenhüttenerzeugnug 67% an Polen, desgleichen die Zinkhütten, die im oberschlesischen Bezirk vorhanden waren. Einige Zinkerzgruben blieben zwar Deutschland erhalten, doch besteht keine Möglichkeit, ihre Verhüttung in Oberschlesien durchzuführen; es soll demnächst bei Magdeburg eine Zinkhütte ins Leben gerufen werden, die das oberschlesische Zink verarbeitet. Eingehend schildert Vortr. das Problem der geographischen Lage Schlesiens, das man mit

dem Begriff der Wirtschaftsferne zusammengreifen kann; Oberschlesien hat eine halbinsulare Gestalt erhalten. Das Teilgutachten des Enqueteausschusses hat ein erschütterndes Bild über die Wirtschaftsgestaltung des deutschen Ostens gegeben. Die oberschlesische Kohlenindustrie wird sich damit abfinden müssen, daß der deutsch-polnische Handelsvertrag ihr Einbuße bringt. Die oberschlesische Montan- und Hüttenindustrie ist aber bestrebt, eine Erleichterung in ihrer Wirtschaftsferne durch Bewilligung billigerer Eisenbahntarife zu erreichen. Hierzu erstrebt sie insbesonders den Ausbau der Oderwasserstraße zu leistungsfähigen Schiffahrtswegen. Wenn es gelänge, die Rohstoffe im Lande einer Veredlung zuzuführen, dann könnten die hohen Frachten für die wertvolleren veredelten Erzeugnisse leichter getragen werden.

Mitgliederversammlung. 2. Teil.

Anwesend 8 Vorstandsmitglieder, 90 Mitglieder.

3. Jahresbericht und Jahresabrechnung; Wahl der Rechnungsprüfer:

Der Jahresbericht wird verlesen. Die Anwesenden gedenken der Toten durch Erheben von ihren Plätzen.

Die Jahresabrechnung wird genehmigt, und die Herren Dr. Alexander und Dr. Wilcke werden als Rechnungsprüfer wiedergewählt.

Auf Antrag des Herrn Alexander wird nach Erläuterung durch den Vorstand dem Schatzmeister Entlastung erteilt und der Dank für die Mühewaltung ausgesprochen.

4. Haushaltsplan; Jahresbeitrag und Hauptversammlung 1930.

Der Haushaltsplan liegt gedruckt vor, er wird von Herrn Goldschmidt erläutert.

Die Mitgliederversammlung beschließt, den Jahresbeitrag für 1930 in gleicher Höhe wie bisher zu belassen.

Als Ort der Hauptversammlung 1930 wird Frankfurt bestimmt. Für 1931 wird Wien in Aussicht genommen.

5. Antrag des Vorstandes auf Satzungsänderungen:

Der Antrag wird mit den vom Vorstandsrat beschlossenen Änderungen mit allen gegen eine Stimmenthaltung angenommen. An der Aussprache beteiligten sich die Herren Buß, Duden, Gerichten, Stock.

6. Standesfragen:

Herr Klages wiederholt die in der Vorstandssitzung gemachten Darlegungen (vgl. Seite 561 des Protokolles).

7. Zusammenarbeit mit dem Deutschen Normenausschuß und den anderen Organisationen:

Kurze Mitteilungen des Herrn Klages über diesen Punkt werden zustimmend zur Kenntnis genommen.

8 a. Statistik der Chemiker und Chemiestudierenden.

8 b. Stellenvermittlung.

8 c. Karl Goldschmidt-Stelle für chemisch-wissenschaftliche Betriebsführung.

8 d. Rechtsauskunftsstelle.

Die gedruckt vorliegenden Berichte werden genehmigt.

9. Antrag Buchner-Skita:

Die Entschließung des Ausschusses, vgl. Vorstands- und Vorstandsratssitzungen, wird genehmigt.

10 a. Zeitschrift:

Bericht über die Entwicklung des Umfanges liegt gedruckt vor. Herr Duden macht Mitteilungen über die durch die Finanzlage des Vereins notwendig gewordene mäßige Einschränkung des Umfanges und betont unter allgemeinem großen Beifall die vorzügliche Entwicklung des Inhaltes der Zeitschrift, die der Mitarbeit so vieler angesehener Fachgenossen und vor allem der Schriftleitung durch Herrn Binz zu verdanken ist.

10 b. Die Berichte über die Tätigkeit der Bezirksvereine, die gedruckt vorliegen, werden zur Kenntnis genommen.

10 c. Die Berichte über die Arbeiten der Dechema, des Gebührenausschusses für chemische Arbeiten sowie der Echtheitskommission der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie liegen gedruckt vor. Herr Duden verweist auf die nächstjährige Achema, die, wie immer, gemeinsam mit unserer Hauptversammlung in Frankfurt a. M. stattfinden wird.

11. Verschiedenes:

Herr Buß spricht dem Vorsitzenden und Vorstand namens der Versammlung den Dank aus für ihre Mühewaltung, desgleichen dem Ortsausschuß für die gewandte Vorbereitung der Hauptversammlung.

Herr Duden schließt sich dem letzteren Dank unter besonderer Hervorhebung der Verdienste des Herrn Prof. Meyer und des Herrn Dr. Nachtwey an.

Schluß der Sitzung um 13 Uhr 45 Min.

gez.: Duden, Scharf.

Geselliger Abend im Friebeberg,

im Saal der Bonbonnière.

Nach dem Abendessen versammelte man sich im Theaterraum der Bonbonnière, und Prof. Dr. Julius Meyer verlas unter großem Beifall ein

Flugblatt zur 42. Hauptversammlung
Einführung in das Studium der Chemie
von Paul Diels.
Der Sondergruppe für Einschränkung des chemischen Unterrichts gewidmet vom Oppositions-Ausschuß.

Es folgte die Aufführung eines Singspieles:

Zwei Elysier finden Anschluß
Ein mehr oder weniger weihevolles Festspiel in 6 Bildern.
Musik: Von Mozart bis Kálmán.

1. Bild: Im Elysium (Berzelius. Liebig. Hebe. Mercurius. Zwei Epheben.). 2. Bild: In der Geschäftsstelle (Berzelius. Liebig. Sekretär. Assistent. Ein Herr.). 3. Bild: Im Chemischen Institut (Berzelius. Liebig. Assistent. Fräulein stud. chem.). 4. Bild: Bei der Eignungsprüfung (Berzelius. Liebig. Frau Dr. Maja [persönliches Auftreten!]. Oberköhler. Fräulein stud. chem.). 5. Bild: Bei der I. G. (Berzelius. Liebig. Fräulein stud. chem. Der Direktor der Verkaufsabteilung. Der Direktor der Personalabteilung. Und etliche andere Gestalten!). 6. Bild: Im Friebeberg (Berzelius. Liebig. Fräulein stud. chem.). Zum Schluß: Alle an Alle.
Musikalische Leitung: Kapellmeister Franz Marszalek (Dirigent des Breslauer Rundfunk-Orchesters). Darsteller: Die ständige Truppe des Breslauer Professoriums. Einstudierung des Tanzes: Frau Dr. Gebek, Univ.-Tanzlehrerin.

Das erste Bild zeigte, wie Berzelius und Liebig im Elysium den Plan fassen, die Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau zu besuchen. Drei Genien, wie in der Zauberflöte die „drei Damen", überreichen ihnen als Talismane zwar nicht Glockenspiel und Flöte, wohl aber Professor Rassows Reisetasche als untrügliches Legitimationszeichen für die „Geschäftsstelle", ferner die Zauberschilde „I. G." und „V. d. Ch." Mit dieser Ausrüstung geht es auf die Erdenreise. Der Spielzettel läßt den Gang der Handlung, die vielfachen Prüfungen und Abenteuer der beiden Elysier — Fräulein stud. chem. ist natürlich Helene Willfuer — ahnen. Leider gelang es der Schriftleitung nicht, das Manuskript des Spiels zu erhalten. Während sonst in akademischen Ulkzeitungen und scherzhaften Darbietungen fast nie die Klippe der harmlosen Belanglosigkeit umschifft wird, stand dieses Stück hoch über dem Üblichen und war so witzig und künstlerisch durchgeführt, daß fast jeder Zuhörer sich spontan über das Außergewöhnliche der Leistung äußerte. Dichter und Darsteller durften sich in die stürmischen Beifallskundgebungen teilen; die Ehrenkränze, die ihnen Prof. W. I. Müller im Namen des Vereins deutscher Chemiker überreichte, waren verdient. Prof. Arndt, Breslau, hat den Text verfaßt, Berzelius war von Prof. Andreae gespielt, Liebig von Dr. Metz, beide in fast physiognomisch treuer Maske, Fräulein stud. chem. Willfuer von Frau Regierungs- und Baurat Nitzsch.

FREITAG, DEN 24. MAI

20 Uhr:

Öffentlicher, allgemeinverständlicher Vortrag

im Musiksaal der Universität, Universitätsplatz 1.

A. Binz, Berlin: *„Chemie und Landwirtschaft."*

Zur Zeit von Albrecht Thaer galt der Humus als Nährstoff der Pflanzen, von deren anorganischen Bestandteilen man glaubte, sie entständen in der Pflanze durch die geheimnisvolle Lebenskraft. Liebig dagegen lehnte die Theorie von

Humus und Lebenskraft ab und lehrte 1840 durch seine „Mineraltheorie", daß die Pflanze anorganische Bestandteile aus dem Boden aufnehmen müsse. Die daraus entstandene Kunstdüngerindustrie hat seither die Erträgnisse der Äcker vervielfacht. Diese Entwicklung führt in steter Linie bis 1914, um dann aber nicht still zu stehen, sondern teils angeregt durch den Krieg, teils trotz der Kriegsnöte weiterzuschreiten.

Durch den Krieg angeregt wurde in erster Linie der Ausbau der deutschen Stickstoffindustrie, die auf Liebigs Lehre fußt, und deren Errungenschaften der ganzen Welt zugute kommen. Aber diese Theorie deckt nicht mehr alles. Neue Erkenntnisse ergaben sich daraus, daß während des Krieges Mangel an Kalk und an Stalldünger eintrat; die hierdurch verursachte Verschlechterung und Versäuerung des Bodens und die Schädigung nützlicher Bodenbakterien gaben Anlaß zu Forschungen, welche die kolloidchemischen und biochemischen Vorgänge im Boden in einem neuen Lichte erscheinen lassen. Man sieht in dem Acker heute nicht mehr nur eine kunstdüngerbedürftige Mineralschicht, vielmehr redet man von der „lebenden Ackerkrume", die als Nährstoff für ihre mikroskopischen Lebewesen des Humus bedarf. Lebenskraft und Humustheorie sind also wieder zur Geltung gekommen und, ohne daß Liebigs Mineraltheorie erschüttert wäre, hat doch Thaer nach 100 Jahren gegen Liebig recht behalten. Diese Wandlung des landwirtschaftlich-chemischen Denkens hat zu wertvollen biochemischen Erfindungen geführt. Man verwandelt Stallmist durch Vergären in „Edelmist" und erhält dadurch dem Boden Stickstoffmengen, deren Wert bei allgemeiner Einführung des Verfahrens sich für Deutschland auf jährlich 400 Millionen Mark berechnet. Durch Vergärung von Grünfutter in Silos werden Konserven für die tierische Ernährung gewonnen, welche zusammen mit der Gewinnung von Viehfutter durch Entbittern von Lupinen und durch Darstellung von Traubenzucker aus Holz uns von der Einfuhr ausländischen Kraftfutters unabhängig machen sollen. Parallel gehen die Maßnahmen zum Schutz der Pflanzen vor Schädlingen, welche die deutsche Ernte jährlich um mindestens eine Milliarde Mark beeinträchtigen, und die chemotherapeutische Bekämpfung tierischer Infektionskrankheiten, insbesondere der den Milchertrag mindernden Streptokokken. Das hierfür erfundene Selectan bedeutet insofern einen grundsätzlichen Fortschritt, als die Mehrzahl der behandelten frischen Fälle geheilt werden konnte, der endgültige Erfolg läßt sich indessen noch nicht beurteilen, weil betreffs des Erregers der Krankheit noch Unklarheiten bestehen. Immerhin hat die Erfindung des Selectans dazu geführt, daß die Frage der Eutererkrankung der Kuh auf breiterer Basis studiert wird als bisher.

Neben diesen durch die Not der Zeit angeregten Arbeiten entwickelten sich trotz der Kriegsnot rein wissenschaftliche Forschungen, insbesondere bezüglich der chemischen Wirkungen des Lichtes im pflanzlichen und tierischen Organismus.

An diesen Fortschritten in Theorie und Praxis ist Deutschland zwar nicht allein, aber doch an erster Stelle beteiligt. Hindernd wirkt der Mangel an Mitteln, und der Staat sollte seine Sparmaßnahmen nicht auf die Wissenschaft ausdehnen.

20 Uhr:

Sprechabend der Fachgruppe für Körperfarben und Anstrichstoffe.

Auditorium Maximum der Technischen Hochschule.

Dr. H. Wagner, Stuttgart: *„Fassadenfarben."*

Die „farbige Bewegung" hat weitere Kreise ergriffen, als deren Urheber erhofft hatten. So erhebt sich die Frage, ob wir werkstofftechnisch das erfüllen können, was die Bewegung verlangt, oder ob die künstlerische Idee über ein technisch noch nicht erreichtes vages Ziel hinausjagt. Die Erfahrungen der letzten Jahre, insbesondere die vielen Prozesse zwischen Lieferanten und Verbrauchern, sind nicht immer erfreulich, aber sie können nicht verallgemeinert werden. Im allgemeinen können wir die Bedingungen für die Buntfarbenbewegung technisch erfüllen. Das Gebiet ist sehr unübersichtlich, und es ist daher zu begrüßen, daß von verschiedenen Seiten großzügige Anstrichversuche unternommen wurden. Besonders Breslau hat sich in dieser Hinsicht verdient gemacht, die anstrichtechnischen Versuche von Stadtbaurat Dr. Althoff sind in ganz Deutschland bekanntgeworden. Freilich muß bei solchen Versuchen stets dem fachlich vorgebildeten Chemiker die gebührende Stellung eingeräumt werden. Es ist erfreulich, daß sich die Industrieverbände geeinigt haben, den Begriff der Fassadenfarben im Sinne des Vorschlags des Lieferanten anzuerkennen. Es sind darunter solche Farben zu verstehen, die sich in wässerigen Bindemitteln — in Kalk und Öl — im Außenanstrich verarbeiten lassen, ohne sich durch Licht oder durch die Einwirkung chemischer Bestandteile der Bindemittel zu verändern bzw. die nur unvermeidbare, geringe Veränderung aufweisen. Da die Öltechnik in optischer Hinsicht am günstigsten ist, muß es allein in ihr gestattet sein, diese hohen Ansprüche etwas herabzuschrauben. Allerneueste Erfahrungen, besonders die des kalten Winters, haben gezeigt, daß Holzöllacke mit Vorsicht zu gebrauchen sind. Es gibt auch Ultramarinsorten, die aus dem Holzöl sofort Fettsäure ausflocken. Die wäßrigen Bindemittel taugen fast durchweg im Freien zum Anstrich auf gehobeltem Holz nicht; das gilt auch für die Wassergastechnik. Streng zu unterscheiden ist zwischen der gewöhnlichen Wassergastechnik, die nur Zufallserfolge gibt, und als eine Wiederverkieselung zwischen Farbenbindemittel und als charakteristische wirkliche Silicattechnik am wenigsten übersichtlich ist. Theoretisch ist die Umsetzungsmöglichkeit von Emulsionen mit Kalk erwiesen. Ob sie sich praktisch durchführen läßt, müssen erst Versuche ergeben. Klarer als das Gebiet der Bindemittel hebt sich das der Farbenkörper heraus. Die Beschränkung der Fassadenfarbenmusterkarte ist für den Künstler kein Unglück. Je größer der Künstler, desto einfacher ist seine Palette. Für das Augenblickswerk mögen, besonders in der Lacktechnik, auch Teerfarbstoffe Verwendung finden, für Dauerwerke dürfen nur Fassadenfarben gebraucht werden. Fassadenechte Farben haben wir in gelb, orange, rot, violett, blau, grün, braun, weiß, grau und schwarz. Die einzelnen wichtigsten Vertreter werden kurz mit ihren Besonderheiten beschrieben. Insbesondere wird auf den Säuregipsgehalt mancher Eisenfarben, auf die Gefährlichkeit ungeeigneter Substrate und auf die wichtigsten Prüfungsmethoden aufmerksam gemacht. Besonders ist die Aufklärung über die verschiedenen Sorten Chromorange und Ultramarin sowie über die Mischbarkeit der Fassadenfarben untereinander nötig. Die Mischung von Ultramarin und Bleifarben ist im allgemeinen unbedenklich. Bleiweiß ist das beste Weiß für außen, doch scheint sich im Seeklima mancherorts Titanweiß mindestens ebensogut bewährt zu haben. Zinkweiß ist auch im Wasserglas, Lithopone in Öl zum Grundanstrich verwendbar. Die Verbraucher müssen den Chemiker im Kampf um die Schaffung klarer Handelsgebräuche und einwandfreier Bezeichnungen und gegen die Verwässerung der Begriffe und Geheimnistuerei auf dem Farbengebiet unterstützen. Sie können aber auch Vertrauen haben zu unserer heutigen Farbenfabrikation, die selbst eifrigst bemüht ist, alle zweifelhaften Sorten auszumerzen und unter dem Namen „Fassadenfarben" nur das zu erzeugen, was wirklich diesen Namen verdient.

C. P. v. Hoek, Hilversum (Holland): *„Die Erhärtung der Grundanstriche."*

Unter Grundanstrichen hat man alle Anstriche außer dem allerletzten Deckanstrich zu verstehen. Die verschiedenen Grundanstriche müssen eine ausreichende Härte aufweisen, sonst entstehen vielerlei Anstrichfehler. Mittel zur Förderung des Erhärtungsvermögens von Grundierfarben sind: 1. Erhöhung des Pigmentgehaltes; 2. Erniedrigung des Gehaltes an fetten Bindemitteln; 3. Verwendung nichtverharzender Verdünnungsmittel; 4. genau ausreichende Sikkativierung und 5. Verwendung von Pigmenten, welche die Erhärtung eher fördern statt hemmen.

Die Bedingungen 1 bis 3 sind genügend bekannt, brauchen also keine Erläuterung. Bezüglich der Sikkativierung wird auf die Untersuchungen von Rhodes und van Wirt hingewiesen, welche fanden, daß Leinöl ohne Sikkativ in demselben Zeitraum mehr flüchtige Oxydationsprodukte verloren hatte als Leinöl mit 0,2% Pb. Auf die erhärtungsfördernde bzw. -hemmende Wirkung der Pigmente ist nicht nur die etwaige Seifenbildung von Einfluß, sondern es machen sich auch die Sauerstoffaufnahme und die Entweichung der flüch-

tigen Oxydationsprodukte geltend. Rhodes und van Wirt verdanken wir in dieser Beziehung viele aufklärende Daten.

Die chemisch aktiven Pigmente ergeben meistens harte, die inaktiven Pigmente jedoch weiche Farbfilme. Die chemisch inaktiven Pigmente verhalten sich in physikalischer Hinsicht oft nicht ganz neutral, was z. B. bei Verwendung von Titandioxyd in Gummi deutlich zutage tritt. Gummi wird, nach Ditmar, bei Überschreitung eines bestimmten Prozentsatzes TiO_2 weich und klebrig. Dasselbe tritt auch bei Farbschichten auf, wenn auch in geringerem Maße. Daher ergeben Titandioxyd-, Titanweiß-, Lithopone-, Zinksulfid- und Eisenoxydfarben weiche Filme, während Bleiweiß-, Zinkweiß- und Bleimennigefarben harte Grundanstriche liefern. Demzufolge sind die erstgenannten nicht, die letztgenannten Farben dagegen wohl für Grundierung geeignet.

Zu dem Vortrag waren die Vertreter des Handwerks und andere Verbraucher (Eisenbahn, Behörden usw.) geladen.

SONNABEND, DEN 25. MAI

Oberschlesienfahrt.

Frühmorgens, bei hellem Sonnenschein, führten Sonderzüge etwa 800 Chemiker von Breslau nach Oberschlesien, wo die wichtigsten Werke in Oppeln, Cosel, Gleiwitz, Hindenburg und Beuthen in einzelnen Gruppen besichtigt wurden. Der beschränkte Raum verbietet es leider, all die Firmen noch einmal aufzuzählen, deren Betriebe zur Besichtigung offen standen[1]).

Überall wurden fachliche Belehrungen und Gastlichkeit mit besonderer Herzlichkeit geboten. Alle Teilnehmer erhielten einen tiefen Eindruck von den außerordentlichen Anstrengungen, mit denen Industrie und Wirtschaft die schwere Lage in Oberschlesien zu überwinden trachten und die teilweise eine völlige Umorganisation der Werke, ja oft der Fabrikationsverfahren notwendig machten.

Diese Stimmung kam besonders in der **Abschlußfeier** im großen Saal des Schützenhauses zu Beuthen zum Ausdruck, die Prof. Dr. Duden mit einer Begrüßung des Oberpräsidenten, des Oberbürgermeisters von Beuthen und der anderen Gäste eröffnete. Er wies darauf hin, daß der Verein deutscher Chemiker schon vor 30 Jahren in Oberschlesien — Königshütte gehörte damals noch dazu — getagt habe. Was man heute bei den vielen Besichtigungen, wenn auch nur im Fluge, erkennen konnte, das seien die Zähigkeit und die Kraft gewesen, mit der hier in organisatorischer Arbeit den Veränderungen der wirtschaftlichen Lage Rechnung getragen werde. Man hält das zusammen, was verblieb, und wenn irgendwo ein Teil durch die Grenzziehung abgeschnitten wurde, ist man bestrebt, das Verbliebene neu organisch zusammenzufügen. Die Sachverständigen haben erklärt, daß der Wärmeinhalt der oberschlesischen Kohle zwischen Braunkohle und Ruhrkohle liege; aber wenn man aus der Wärme des Empfangs, den die Chemiker in Oberschlesien gefunden haben, einen Schluß ziehe, dann müsse die schlesische Kohle noch viel hochwertiger sein als selbst die Ruhrkohle.

Oberpräsident Dr. Lukascheck brachte die Grüße der Reichs- und Staatsbehörden und gleichzeitig auch der Kommunalleiter Oberschlesiens, besonders des Oberbürgermeisters Dr. Knakrick. Oberschlesien hat darum geworben, daß der Westen komme, aus der Überzeugung heraus, daß nur die Kraft des ganzen Deutschlands helfen könne, die Nöte zu überwinden. Nun sind die Chemiker mit ihrer wissenschaftlichen Kraft gekommen, um auch mitzuhelfen, daß der Osten nicht unterliege. Kohle, Erz, Eisen und Zement sind voll von chemischen Problemen, und wenn die Rationalisierung auf maschinentechnischem Gebiete vielleicht schon sehr weit fortgeschritten ist, so bieten sich noch für sie ungeahnte Möglichkeiten in der chemischen Technik. So ist vielleicht durch die Chemie die schwierigste Frage Oberschlesiens, die Transportfrage, zu lösen. —

Generaldirektor Dr. Brennecke begrüßte die Teilnehmer im Namen der oberschlesischen Montan-Industrie. Wenn es gelingt, aus der Kohle durch die Arbeit des Chemikers flüssige Brennstoffe zu erzeugen, dann kann darin die Lösung wenigstens eines Teils der wirtschaftlichen Notlage Oberschlesiens erblickt werden. —

Der Vorsitzende des oberschlesischen Bezirksvereins deutscher Chemiker, Dr. Damm, hieß die Chemiker in Oberschlesien herzlichst willkommen. Oberschlesien könne nicht architektonisch schöne Arbeitsstätten aufweisen und so habe man zunächst mit einiger Sorge dem Besuch des Hauptvereins entgegengesehen. Das Wort Sorge müsse in Oberschlesien besonders groß geschrieben werden. Aber wir klagen nicht, denn Klagen ist ein Zeichen der Schwäche, und schwach fühlen wir uns noch lange nicht.

Prof. Dr. Quincke, Hannover: *„Die Erfolge und Probleme chemischer Forschung."*

Vortr. schildert die Erfolge und Probleme chemischer Forschung auf den Gebieten der Brennstoffverarbeitung, der Metallurgie und der Baustoffe, welche Oberschlesiens Hauptindustrien umfassen, und zeigt, wie der Fortschritt dieser Industrien, neben der immer betonten Organisation, an den forschenden Geist des Chemikers gebunden ist. Er geht von der Erforschung der Eigenschaften der Kohle und ihrer Verarbeitungsmöglichkeiten durch die Kaiser Wilhelm-Institute in Mülheim und Breslau aus und erörtert ausführlicher den Ersatz der alten Rostfeuerung durch Staubkohlen-, Gas- und Ölheizung. Die vielbesprochene Kohleverflüssigung der Leunawerke, bei der petroleum- und benzinartige Öle durch Hochdruckdestillation der Kohle unter Einwirkung von Kohlengasen gewonnen werden, ist der glänzende Erfolg dieser chemischen Arbeiten. Ihnen schließt sich die Herstellung des Holzgeistes aus Wassergasen an und ebenso die Fabrikation weiterer alkoholischer Produkte, die für schnelltrocknende Lacke und vielleicht auch für die Fabrikation des Kautschuks hohe Bedeutung haben. Daneben steht der andere Weg der Ausbildung der Lindeschen Luftverflüssigung für die Abtrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen aus den Kohlengasen, um hieraus synthetisch Ammoniak und organische Verbindungen zu erhalten.

Die Herstellung harten Kokses aus beliebiger Kohle und die Erzeugung billiger Kunstfasern für Textilstoffe aus Holz bilden die Hauptprobleme dieser Gruppe.

Der Vortrag geht dann zur Metallurgie über und weist auf die metallographische Untersuchung und die herrschenden Edelstähle als fraglose Erfolge rein chemischer Arbeit hin. Die Bedeutung chemischer Probleme für die Fragen einer Abänderung der heutigen Eisenverhüttung und der Bleigewinnung wird gestreift und das Problem einer besseren Verarbeitung der Zinkerze geschildert, denen die Chemie bereits die chlorierende Röstung, die elektrische Destillation und die elektrolytische Raffination brachte. Ebenso wird auf die Verhüttung der Nickelerze hingewiesen, die in dem chemischen Mondprozeß, der durch Kohlenoxydbehandlung das Nickel gasförmig aus dem Erze austreibt, ihren besten Aufarbeitungsweg erhielten.

In der Betrachtung der dritten Gruppe, der Baustoffe, führt Vortr. aus, daß die Chemie der Zementfabrikation die Studien über die Zementbestandteile gab, weiter den Eisenzement aus Hochofenschlacken, den Gipszement mit seiner gleichzeitigen Schwefelsäurefabrikation, den Schmelzzement, während die Glasindustrie dem Laboratorium die reinen Jenaer Gläser und das widerstandsfähige Quarzglas verdankt. Die Keramik endlich gewann die Aufklärung ihrer Brennprozesse durch Sillimanitbildung, die Studien über plastische Eigenschaft und Gießbarkeit der Tone, die chemischen und physikalischen Prüfungsmethoden.

Der Vortrag beweist mit diesem Bilde der Erfolge der letzten Jahrzehnte, wie bei allen Fabrikationen, die auf Stoffveredelung beruhen, daß nur vermehrte Arbeit des Chemikers den Fortschritt gewährleisten wird.

In einem Schlußwort brachte Prof. Dr. Duden nochmals den Dank der Chemiker für die gastliche Aufnahme, die sie in Schlesien, in Breslau, wie in Oberschlesien gefunden hätten, zum Ausdruck.

Kurz vor dem Aufbruch sprach Oberbürgermeister Dr. Knakrick noch einige Abschiedsworte.

*

Die übrigen Veranstaltungen (Programm für die Damen, Ausflüge in die schlesischen Berge) verliefen gemäß den Ankündigungen[2]).

[1]) Vgl. Chem. Fabrik 2, 223/24 [1929].

[2]) Chem. Fabrik 2, 222 [1929].

GESCHÄFTSBERICHT

DES VORSTANDES DES VEREINS DEUTSCHER CHEMIKER FÜR DAS JAHR 1928

3.*) Mitgliederbewegung.

Gesamtzahl der Mitglieder am 31. 12. 1927		8262
Neu eingetreten		830
		9092
Austritte	365	
Gestorben	59	424
Bestand am 31. 12. 1928		8668

Mitgliederbewegung vom 1. 1. bis 30. 4. 1929		
Neu eingetreten	274	
Gestorben	22	
Gestrichen	12	240
Bestand am 30. 4. 1929		8908

Die Entwicklung des Vereins seit dem 1. 1. 1888 wird durch die nachfolgende Übersicht wiedergegeben:

	Mitgliederbestand am 1. 1	Neu angemeldet	Ausgetreten	Gestorben	Reiner Zuwachs	Zahl der Bezirksvereine	Zahl der Fachgruppen	Zahl d. selbst. Ortsgruppen	Zahl der angegliedert. Vereine
1888	—	—	—	—	237	—	—	—	—
1890	429	—	—	—	139	5	—	—	—
1895	1120	—	—	—	9	9	—	—	—
1900	2096	430	105	15	310	18	—	—	—
1905	3118	357	173	20	164	19	—	—	—
1910	4131	480	137	36	317	20	12	—	—
					Abnahme				
1915	5410	168	157	88	77	23	13	—	—
1916	5333	233	181	68	16	23	13	—	—
					Zunahme				
1917	5317	260	130	80	50	23	13	—	—
1918	5367	475	238	61	176	23	14	—	—
1919	5549	684	165	61	458	26	14	—	—
					Abnahme				
1920	6001	554	920	67	433	23	13	—	—
					Zunahme				
1921	5568	1150	215	59	876	23	14	—	1
1922	6444	1669	240	45	1384	25	14	—	2
1923	7828	1017	567	53	403	24	15	—	2
					Abnahme				
1924	8225	637	1447	46	856	26	14	--	3
					Zunahme				
1925	7369	823	427	38	358	26	14		3
1926	7727	798	547	62	189	27	15	2	4
1927	7916	838	423	69	348	27	16	2	4
1928	8262	830	365	59	406	28	16	2	4
1929	8668								

*) Die Ziffern vor den einzelnen Überschriften entsprechen den Punkten der Tagesordnung der Mitgliederversammlung.

A. Mitgliederstand der Bezirksvereine am 30. 4.

Bezirksvereine	1929	1928	1927	1926	1925	1923	1922	1921	1920	1919	1905
Aachen	52	60	52	45	24	65	74	70	55	55	39
Berlin	67	125	167	177	124	154	191	202	255	255	265
Braunschweig	66	77	83	80	60	53	—	—	—	—	—
Bremen	54	55	42	39	29	25	28	28	28	20	—
Dresden	326	228	227	180	142	275	306	274	252	253	206
Frankfurt	566	534	501	348	293	236	245	209	218	242	163
Gr. Berlin und Mark	923	858	628	584	426	478	527	502	516	536	220
Hamburg	311	293	290	304	146	279	273	193	175	173	101
Hannover	225	196	182	165	124	173	174	158	144	134	124
Hessen	48	45	37	35	28	34	36	29	27	57	—
Leipzig	228	220	216	214	197	187	173	150	123	117	—
Magdeburg	63										
Mittel-Nieder-Schlesien	250	246	230	189	53	54	67	67	63	61	63
Niederrhein	164	166	153	157	144	185	189	171	156	159	—
Nordbayern	177	170	182	296	202	206	210	215	201	189	71
Oberhessen	51	58	56	74	69	110	93	80	43	—	—
Oberrhein	679	687	680	498	266	458	435	389	325	302	253
Oberschlesien	71	65	63	58	19	—	—	—	—	—	—
Oesterreich	133	110	114	111	100	103	—	—	—	—	—
Pommern	78	83	71	45	46	45	51	56	47	51	35
Rheinland	676	594	535	509	449	520	577	580	488	579	247
Rheinland-Westfalen	527	505	408	345	298	326	341	322	324	307	155
Saar	32	36	31	20	10	25	26	24	24	24	29
Sachsen und Anhalt	477	466	329	299	259	292	331	249	269	284	249
Schleswig-Holstein	42	40	37	33	14	25	31	33	30	19	—
Südbayern	172	169	160	—	—	—	—	—	—	—	—
Thüringen	78	64	53	27	—	—	—	—	—	—	—
Württemberg	212	224	236	243	178	147	198	152	127	126	61
	6748	6374	5763	5075	3700	4455	4621	4202	4050	4012	2398

B. Selbständige Ortsgruppen.

	1929	1928	1927								
Chemnitz	23	13	24	—	—	—	—	—	—	—	—
Göttingen	26	10	18	—	—	—	—	—	—	—	—

C. Fachgruppen.

Laut unserem Verzeichnis hatten die Fachgruppen folgende Mitgliederzahlen.

	Mitglieder 1929	1928	1927	1926	1925	1924	1923
Analytische Chemie	110	122	125	103	105	96	124
Anorganische Chemie	261	257	224	226	247	238	260
Brennstoff- und Mineralölchemie	220	329	257	269	269	261	256
Fettchemie	103	104	92	96	23	19	10
Gärungschemie	51	49	44	43	46	48	57
Geschichte der Chemie	19	17	11	13	12	8	11
Gewerblicher Rechtsschutz	84	70	55	61	68	61	71
Med.-pharmazeutisch. Chemie	168	175	175	120	127	116	140
Körperfarben und Anstrichstoffe	142	100	77	27	28	—	24
Organische Chemie	155	156	165	193	159	44	172
Photochemie und Photographie	62	60	47	48	48	72	46
Unterrichtsfragen u. Wirtschaftschemie	69	80	72	79	77	131	150
Chemie der Farben- und Textilindustrie	180	179	167	124	131	131	15
Wasserchemie	156	153	116	—	—	—	—
Landwirtschaftschemie	134	140	65	—	—	—	—
Fachgruppe für gerichtliche, soziale u. Lebensmittelchemie	45	41	—	—	—	—	—

Aus den Berichten der Bezirksvereine.

Die Zusammensetzung der Vorstände s. Seite 271, 414 (Zeitschrift für angewandte Chemie).

Bezirksverein Berlin. Es fanden acht Sitzungen, eine Besichtigung und ein Ausflug statt. Vorträge: „*Der Wettbewerb der behördlichen Anstalten, ihre sachliche und wirtschaftliche Folgen für die freien Berufe, das Unlautere und die ähnlichen Verhältnisse, welche die Vereinsinstitute schaffen.*" — „*Das Chloren des Wassers in städtischen Wasserwerken und dessen Wirkung auf die Flußfische.*" — „*Isolierstoffe aus dem Bereich der organischen Chemie.*" — „*Feststellung von Schriftfälschungen sowohl mit Tinten wie mit Tinten- und Bleistift mit Hilfe von Zeitunterschiedsmessungen und Beobachtungen der Schriftzugkreuzung.*" — „*Die gesetzlichen Maßnahmen gegen das Kurpfuschertum und die Arzneimittelgesetzgebung.*" — „*Erfahrungen mit dem neuen Lebensmittelgesetz.*" (Die Vorträge waren teils mit Lichtbildern.)

Braunschweig. Es fanden sieben Sitzungen statt. Vorträge: „*Fein-Struktur-Untersuchung und Materialprüfung mit Röntgenstrahlen.*" — „*Gesichtspunkte für die Speisewasseraufbereitung mit Rücksicht auf die Anforderungen der neuzeitlichen Dampferzeugung.*" — „*Kennzeichen des kolloiden Zustandes und die kolloid-chemische Untersuchungsmethodik.*" — „*Ordnungszahl und Wärmetönung.*" — „*Die Gewinnung von Eisen aus seinen Erzen unter Vermeidung des Hochofens.*" — „*Aus der Praxis eines Gerichtschemikers.*" — „*Dreißig Jahre Radiumforschung.*"

Bremen. Es fanden zehn ordentliche Mitgliederversammlungen, acht Vorstandssitzungen, ein geselliges Beisammensein und eine Helgolandfahrt statt. Vorträge: „*Stereochemie und Technik.*" — „*Über den inneratomaren Aufbau des Planetensystems.*" — „*Die Verflüssigung der Kohle.*" — „*Die drei Coffein-Präparate des D. A. B. VI.*" — „*Die Ferngasversorgung Deutschlands durch die Industriereviere.*" — Die Versammlungen wurden gemeinsam mit der Pharmazeutischen Gesellschaft abgehalten.

Frankfurt. Es fanden neun Vortragsabende, zwei Vorstandssitzungen und eine Besichtigung statt.

Groß-Berlin und Mark. Es fanden neun ordentliche Sitzungen, verbunden mit Nachsitzungen, und eine Besichtigung statt. Eine Reihe Vorträge unter dem Kennzeichen „*Baustoffe der chemischen Betriebe*" wurde gehalten. Auf der Hauptversammlung Dresden wurde die Namensänderung „Märkischer Bezirksverein in „Groß-Berlin und Mark" beschlossen. Vorträge: „*Der Aufruf des Reichsbundes deutscher Technik betr. Reichstagswahl.*" — „*Über Erfolge der angewandten Chemie in der Hämatologie*" (mit Lichtbildern und Vorführungen). — Film: „*Das Kupfer, seine Gewinnung und Verarbeitung.*" — „*Die Mittel zur Erzeugung extrem tiefer Temperaturen und elektrische Messung bei diesen*" (mit Lichtbildern). — „*Papier und Papierfabrikation*" (mit Lichtbildern und Filmvorführungen). — „*Vorführung des Apparates zur Untersuchung der Luft auf ihren Gehalt an Verunreinigungen, insbesondere an Quecksilberdämpfen.*" — „*Die Fortschritte der Photographie und Kinematographie*" (mit Vorführungen). — „*Die Wasserstoffionenkonzentration und ihre praktische Messung in Wissenschaft und Technik*" (mit Vorführungen). — „*Die Entwicklung der Ernährungslehre.*" — „*Die Vitamine und ihre Bedeutung*" (mit Lichtbildern). — Film: „*Die Ernährung.*" — „*Zement und chemische Industrie.*" — „*Schutz des Zementes durch Anstrich.*" — „*Magnesit*" (mit Vorführungen). — „*Steatit*" (mit Vorführungen). — „*Kunstharz*" (mit Vorführungen). — „*Verwendung von Porzellan, Steinzeug und Schamotte in chemischen Betrieben.*"

Hamburg. Es fanden sechs wissenschaftliche Sitzungen, vier Vorstandssitzungen, drei geschäftliche Sitzungen, eine Besichtigung und zwei gesellige Veranstaltungen statt. Vorträge: „*Die historische Entwicklung der Aluminium-Industrie, ihre volkswirtschaftliche Bedeutung für Deutschland. Das Wichtigste über Aluminiumlegierungen und ihre Anwendungsmöglichkeiten*" (mit Film). — „*Schwefelsäuregewinnung nach dem Kontaktverfahren.*" — „*Einfluß des Fettansatzes auf die Eigenschaften der Seifen.*" — „*Neuere Darstellungsmethoden der Lipoide und ihre Anwendung in der Technik.*" — „*Die Auswirkungen des neuen Lebensmittelgesetzes auf Handel, Industrie und Laboratoriumspraxis.*" — „*Die verschiedenen Methoden der Bodenuntersuchung unter besonderer Berücksichtigung der Neubauer-Methode.*" — „*Waschen von Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten im kontinuierlichen Arbeitsgang.*" — „*Die Verteilung von Elektrolyten und Nicht-Elektrolyten zwischen Seifenkern, Leim und Unterlauge.*" — „*Vorkommen, Bestimmung und Veränderungen von pflanzlichen und tierischen Lipoiden.*"

Hessen. Es fanden sechs Sitzungen, eine Besichtigung und regelmäßige Zusammenkünfte statt. Vorträge: „*Über Aluminium*" (mit Film). — „*Die Verwendung ultravioletter Strahlen in der Chemie*" (mit Demonstrationen). — „*Vitamine*" (mit Lichtbildern). — „*Untersuchungen über Alkalicellulose und Cellulosexanthogenat.*" — „*Der augenblickliche Stand der Ligninforschung.*"

Leipzig. Es fanden regelmäßige Sitzungen statt. Vorträge: „*Die technische Geschichte des Aluminiums.*" — „*Aufgaben der gerichtlichen Chemie.*" — „*Der Chemiker in der Meisterindustrie.*" — „*Die Anomalien starker Elektrolyte.*" — „*Bindemittel für Anstrichstoffe.*" — „*Das mikrophotographisch bewegte Bild im Dienst der wissenschaftlichen Forschung*" (Film).

Mittel- und Niederschlesien. Es fanden neun Sitzungen statt. Vorträge: „*Zur Chemie micellarlöslicher Kohlenhydrate.*" — „*Die Chemie und ihre Bedeutung für den Pflanzenschutz.*" — „*Über die Konstitution des Portlandzementklinkers.*" — „*Eine gärungswissenschaftliche Forschungsreise.*" — „*Die 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker.*" — „*Chemische Glasprüfungsmethoden und neuere Anschauungen über die Konstitution des Glases.*" — „*Über kosmische Chemie.*" — „*Aus der Geschichte des Indigos.*" — „*Chemische Fragen bei der Reinigung städtischer Abwässer.*" — „*Weißes Steinzeug.*"

Niederrhein. Es fanden monatliche Zusammenkünfte, drei Besichtigungen und zwei wissenschaftliche Sitzungen statt. Vorträge: „*Über Modifikationen des Kohlenstoffs.*" — „*Über Aluminium*" (Film). — „*Der Begriff des Lebendigen.*" — „*Membranen als Objekt physiko-chemischer und physiologischer Forschung.*" — „*Aus der Pharmakologie des Stoffwechsels.*"

Oberhessen. Es fanden fünf Sitzungen und ein Ausflug statt. Vorträge: „*Über die Chemie der Hormone.*" — „*Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen.*" — „*Über die quellenanalytischen Untersuchungen Justus von Liebigs.*" — „*Die Gegenwart und die Zukunft des Liebig-Museums.*"

Oberrhein. Es fanden Wanderversammlungen statt. Vorträge: „*Über die geistige Leistung der Tiere.*" — „*Über die röntgenographischen Bestimmungsmethoden der Struktur der Stoffe, besonders der von hochmolekularen Substanzen.*" — „*Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen molekularer Asymmetrie und pharmakologischer Wirkung.*" — „*Die Theorie von G. N. Lewis als Grundlage einer neuen allgemein gültigen Vorstellungsform über den Bau der Moleküle polarer und unpolarer Verbindungen.*" — „*Über Cellulose.*" — „*Die Beweglichkeit der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen in wässeriger Lösung.*" — „*The formulation of sugars as sixatom rings.*" — „*Über die röntgenographischen Aussagen betr. die Struktur hochmolekularischer Substanzen.*" — „*Fortschritte in der Herstellung von Leichtmetallen.*" — „*Quantenhafter Energieaustausch und chemische Reaktion.*" — „*Über Isomere in der Anthracengruppe.*" — „*Die potentiometrische Analyse von Legierungen.*" — „*Über die Säurenatur von Ammonsalzen in flüssigem Ammoniak.*" — „*Über die Herstellung von Schwefelsäure aus Gips.*" — „*Über Struktureigenschaften und technische Verwertung des Kautschuks.*" — „*Die elektrische Leitfähigkeit als Kriterium der chemischen Bindungsart.*" — „*Über die Kontitution des Kautschuks.*" — „*Koordinative Bindung und Elektronentheorie der Valenz.*" — „*Chemoliminescenz und chemische Bindung.*" — „*Elektrochemische Fragen.*" — „*Über Schmiermittel.*" — „*Die vermeintliche Isomerie des Dicyclohexyls.*" — „*Über polymere Kieselsäureester.*" — „*Anwendung optischer Methoden in der Chemie und Kolloidchemie.*" — „*Neue Methoden der Bodenuntersuchung und ihre Bedeutung für die Landwirtschaft.*" — „*Über polymere Kieselsäureester.*" — „*Über die Einteilung der Kolloide.*" — Die Ortsgruppe Darmstadt hielt folgende Vorträge ab: „*Lignin und Cellulose.*" — „*Flüssige Brennstoffe.*" — „*Neue Wege in der Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen.*" — „*Zur Kenntnis des Lignins.*" — „*Starke Elektrolyte.*"

Österreich. Es fanden vier Mitgliederversammlungen und vier Vorstandssitzungen statt. Vorträge: *„Über experimentelle Untersuchungen zur Aufstellung einer Systematik der Tonerdehydrate und einige sich hierbei ergebende allgemeine Leitsätze.“ — „Über Massenspektroskopie.“ — „Veredelung von Legierungen.“ — „Das Wasser, seine Gewinnung und Veredlung.“*

Pommern. Es fanden zwei Sitzungen, drei Gesellschaftsabende, zwei Besichtigungen und ein Ausflug statt. Vorträge: *„Indien“* (mit Lichtbildern). — *„Über Kautschuk.“ — „Synthetische Edelsteine.“*

Rheinland. Es fanden vier Mitgliederversammlungen, fünf Vorstandssitzungen, drei Besichtigungen, eine Gautagung und ein Gesellschaftsabend statt. Vorträge: *„Über Kunstseide.“ — „Die Verflüssigung der Kohle.“ — „Die Kakaoerzeugnisse und ihre Herstellung unter Berücksichtigung ihrer geschichtlichen Entwicklung.“ — „Der Begriff des Lebendigen.“ — „Membranen als Objekt physikochemischer und physiologischer Forschung.“ — „Aus der Pharmakologie des Stoffwechsels.“ — „Das Wasser, seine Gewinnung und Veredlung“* (Film). — *„Die physiologischen Reaktionen der Düngemittel.“* — Die Ortsgruppe Bonn hielt folgende Vorträge ab: *„Experimentelle Beiträge zur Theorie der Adsorption.“ — „Die Bandspektren und ihre Bedeutung für die Chemie.“ — „Farberscheinungen bei Spiropyranen.“ — „Physikochemische Untersuchungen an Molekularverbindungen.“ — „Die Verflüssigung der Kohle.“ — „Über Kieselsäuren.“ — „Neueres über Hormone.“ — „Vorführung von Gewebskulturen normaler und bösartiger Zellen im Film.“ — „Neue Ergebnisse der Auxochromtheorie.“ — „Nebenvalenzverbindung und Farbe.“ — „Auxochrome.“ — „Über die Kristallstruktur cyclischer Verbindungen.“*

Rheinland-Westfalen. Es fanden vier Mitgliederversammlungen, eine Gautagung, zwei Besichtigungen und drei Vorstandssitzungen statt. Vorträge: *„Neuere Ergebnisse der Isotopen- und Elementenforschung“* (mit Lichtbildern). — *„Fortschritte auf dem Gebiet der Thermochemie.“ — „Der Begriff des Lebendigen.“ — „Membranen als Objekte physikochemischer und physiologischer Forschung.“ — „Aus der Pharmakologie des Stoffwechsels.“ — „Feuerselbstschutzgeräte.“ — „Gasschutzgeräte.“* — Die Ortsgruppe Bochum hielt regelmäßig zweimal im Monat Sitzungen ab. Die Ortsgruppe Dortmund kam einmal im Monat zusammen. Vortrag: *„Die patentfähige Erfindung.“* — Die Ortsgruppe Dortmund hielt zwei Besichtigungen ab. — Ortsgruppe Essen. Es fanden monatliche Zusammenkünfte sowie eine Besichtigung statt. Das in Gemeinschaft mit der Ortsgruppe Bochum veranstaltete Winterfest war gut besucht. Die Ortsgruppe Hagen hielt 11 Sitzungsabende ab. Ein Frühlings-, Herbst- und Nikolausfest wurden mit der Ortsgruppe Dortmund gefeiert. Vorträge: *„Kautschuk.“ — „Legierungen.“ — „Ätherische Öle und Riechstoffe.“ — „Kunstseide.“* — Die Ortsgruppe Münster hielt drei größere Sitzungen ab. Vorträge: *„Neue Wege der Atomphysik.“ — „Der Einfluß von Zuschlägen auf die Eisengleichgewichte und seine Beziehungen zu den gemischten Katalysatoren.“ — „Die Unabhängigkeit der Eiweißhydratation von der Eiweißionisation.“*

An der Saar. Es fanden zwölf Versammlungen statt. Vorträge: *„Der derzeitige Stand der Tieftemperaturverkokung mit besonderer Berücksichtigung der Saarkohle.“ — „Die direkte Stahlerzeugung.“ — „Kautschuk und seine Verarbeitung.“ — „Das Backen und Blähen der Steinkohle.“ — „Über Harnanalysen.“ — „Chemische Technologie der Naturvölker.“ — „Hauptversammlung Dresden.“ — „Über die Entwicklung der I. G. Farbenindustrie A.-G. in den Nachkriegsjahren.“ — „Über den Zeitstudienkursus.“ — „Asphalt und Teer im Straßenbau.“ — „Neuzeitliche Abwasserreinigung.“ — „Über Gasanalyse.“*

Südbayern. Es fanden acht Versammlungen und drei Besichtigungen statt. Vorträge: *„Sterine und Gallensäuren; Stand der Konstitutionsfrage, ihre gegenseitigen Beziehungen und physiologische Bedeutung.“ — „Die Chemie im Feuerlöschwesen.“ — „Das Verfahren der chemischen Waschung zur Rückgewinnung flüchtiger Stoffe.“ — „Theorien der Katalyse und ihre technische Bedeutung.“ — „Mineral- und Gesteinssynthesen, einschließlich der Edelsteinsynthesen.“ — „Das periodische System der Elemente im Lichte der neueren Forschung.“ — „Geschichtliche Rückblicke auf Chemie und Technik des Altertums und Mittelalters.“ — „Aufnahme und Wiedergabe von Sprache, Gesang und Musik auf Schallplatten nach dem neuesten Stande der Technik“* (mit Vorführungen). — *„Die Anwendung und Wirkung neuzeitlicher Luftstickstoffdüngemittel.“ — „Blütenfilm.“*

Bezirksverein Thüringen. Es fanden fünf Versammlungen statt. Vorträge *„Die Modifikationen des Schwefels und das Kristallwachstum.“ — „Fettanalyse und Fetthärtung.“ — „Die Physik der tiefsten Temperaturen.“ — „Das Wasser, seine Gewinnung und Reinigung.“ — „Die Diffusion durch Membranen, eine Methode zur Untersuchung des Systems Elektrolyt—Wasser.“*

Württemberg. Es fanden sechs Vortrags- und vier Vorstandssitzungen, eine Besichtigung und ein Ausflug statt. Vorträge: *„Über Filtrationserscheinungen.“ — „Über die Herstellung des Aluminiums und seine Legierungen, sowie ihre Verarbeitung und Verwendung“* (mit Filmvorführungen). — *„Über physikalisch-chemische Untersuchungen zur Systematik der sauren Salze.“ — „Über katalytische Wirkungen bei Mineralwässern.“ — „Über Mineral- und Gesteinssynthese mit Vorführung synthetischer Mineralien.“ — „Über periodisches System und neue Atomtheorie.“*

Totenliste für das Jahr 1928.

Dr. Paul Behrend, Hamburg.
Carl Bergsten, Brauereiingenieur, Leipzig.
Dr. H. Besseler, Düsseldorf.
Prof. Dr. Arthur Böhm, Berlin-Lichterfelde.
Dr. Max Breslauer, Handelschemiker, Berlin.
Dr.-Ing. Hans Carstens, Leverkusen.
Prof. Dr. Theodor Curtius, Geheimer Rat, Heidelberg.
Dr. Selmar Eckleben, Danzig.
Dr. Carl Ewald, Fabrikbesitzer, Sobernheim.
Dr. E. Feder, Nahrungsmittelchemiker, Aachen.
Prof. Dr. Hans Fleißner, Leoben.
Dr. Ludwig Föcking, Bonn.
Dr. Hans Foersterling, Jamesbury.
Prof. Dr. E. Fromm, Wien.
Prof. Dr. Dr. med. h. c. J. Gadamer, Geh. Reg.-Rat, Marburg.
Dr. Fritz Gebelein, Halle a. d. S.
Dr. Robert Kurt Georgi, Leipzig.
Dr. Artur Glaeßner, Wien.
Curt Großmann, Hart.
Dipl.-Ing. Karl Haase, Bergschullehrer, Bad Salzbrunn.
Dr. Rudolf Hagenbach, Basel.
Dr. Erich Hardtmann, Neu-Rössen.
Karl Hepke, Bergwerksdirektor, Teutschenthal.
Dr. Johannes Herbing, Halle a. d. S.
Dr. Otto Holle, Regierungsrat, Berlin.
Dr. Rudolf Jay, Leipzig.
Dr. Hermann Keil, Berlin-Charlottenburg.
Direktor Alfred Koch, Hann.-Münden.
Direktor Wilhelm Küsel, Bernburg.
Dr. Hugo Kunze, Chefchemiker und Laboratoriumsvorstand der Borsigwerke, Borsigwerk O.-S.
Prof. Dr. Roberto Lepetit, Mailand.
Dr.-Ing. Heinz Lorenz, Dresden.
Dr. Erwin Mantel, Saarau.
Prof. Dr. B. M. Margosches, Brünn.
Dr. Oscar Markfeldt, Berlin.
Dr. Adolf Markus, Dresden.
Dr. Hermann Metzke, Oberlößnitz-Radebeul.
Dr. C. Möllenhoff, Leverkusen.
Dr. Paul Parr, Hindenburg.
Prof. Dr. phil et med., Dr.-Ing. E. h. Theodor Paul, Geh. Reg.-Rat, München.
H. P. Pelka, Berlin-Pankow.
Dr. Dr.-Ing. E. h. Dr. nat. h. c. Fritz Raschig, Ludwigshafen.
Dr. Walter Rössel, Schönebeck.
Dr. Leo Sambraus, Stolzenhagen-Kratzwiek.
Dr. Kurt Schädel, Berlin-Steglitz.
Dr. Josef Schiele, dipl. Landwirt, München.
Dr. Emil Schiffer, Essen.
Bruno Schlotter, Bad Köstritz.
Dr. jur. et phil. Felix Schneider, Köln-Mülheim.
Josef Schümmer, Essen.

Dr. Walter Sorger, Frankfurt a. M.
Dr. Erwin Stotz, Castrop-Rauxel.
Dr. Otto Standtke, Berlin.
J. Tinschert, Köln-Deutz.
Dr. Otto Weingarten, Duisburg.
Dr. E. Weiß, Morgensternwerk.
Dr. Gustav Wicke, Berlin-Tempelhof.
Dr. Th. Wieland, Pforzheim.
Dr. Emil Wolf, Rastatt.

Totenliste für das Jahr 1929.

Dr. Otto Behrens, Fabrikdirektor, Niederau.
Dr. Alfred Bogisch, Feuerbach.
Dr. Richard Ehrenstein, Hamburg.
Dr. Gerhard Elsinghorst, Münster.
Dr. Wilhelm Graf, Bad Nauheim.
L. Gutersohn, Berlin.
Dr. Willy Jeroch, Berlin-Südende.
Jacob Joussen, Apotheker, Düsseldorf.
Prof. Dr. Georg Kassner, Geh. Reg.-Rat, Münster.
Dr. Wilhelm Kolb, Mannheim-Wohlgelegen.
Dr. Dr.-Ing. E. h. Hermann Krey, Halle a. d. Saale.
Prof. Dr. Dr. med. h. c. William Küster, Stuttgart.
Dr. Emmo Löbl, Leipzig.
Dr. Otto Mayer, Berlin-Charlottenburg.
Dipl.-Ing. Elisabeth von Oepen, Berlin-Halensee.
Dr. Carl Ohligmacher, Miltitz.
Dr. Dr.-Ing. E. h. Franz Oppenheim, Geheimer Reg.-Rat, Berlin.
Dr. Otto Pohl, München.
Prof. Dr. Th. Posner, Greifswald.
Dr. Josef Posselt, Ludwigshafen.
Wolfgang Röhrig, cand. chem., Berlin-Wilmersdorf.
Dr. J. Rühle, Bentheim.

Vermögensübersicht

des Vereins für den 31. Dezember 1928.

Besitz:		M.	Pf.
Kasse	352,76		
Portokasse	113,03		
Schecks	37,60	503	39
Postscheckguthaben	5 654,20		
öst. Postsparkassenguthaben	748,93	6 403	13
Wertpapiere		96 048	19
Einrichtung		10 917	58
Schuldner		25 590	78
Verlag Chemie:			
Unsere Beteiligung		6 600	—
Zeitschriftenlisten		430	—
Papierlager		970	33
Forderung an das Vereinsjahr 1929		3 904	03
Generalregister		12 235	—
Verlustvortrag	38 332,94		
abzgl. Gewinnvortrag des Vorjahres	10 834,45	27 498	49
		191 100	92

Verbindlichkeiten:		M.	Pf.
Dresdner Bank		5 079	—
Gläubiger		30 987	46
Verlag Chemie: laufende Rechnung		31 987	33
Einnahme für Rechnungsjahr 1929		78 518	99
Guthaben der C. Duisberg-Stiftung	11 873,70		
Guthaben der E. A. Merck-Stiftung	1 326,12	13 199	82
Rücklage des Vereins		31 328	32
		191 100	92

Betriebsergebnis

des Vereins für den 31. Dezember 1928.

Ausgaben:	1927 M.	Pf.	1928 M.	Pf.
Geschäftsführung, Beirat, Rechtsauskunftsstelle	62 561	41	64 145	40
Redaktion	28 652	43	52 922	20
Honorare, Literatur	38 339	98	58 109	79
Rückvergütungen für Bezirksvereine und Kosten der Ausschüsse	18 831	29	21 902	18
Drucksachen, Mitgliederverzeichnis, Hauptversammlung 1928	2 599	71	8 336	12
Vorstandsunkosten, Ehrungen	4 002	70	4 112	90
Vorstands- und Vorstandsratssitzung	11 257	65	11 871	80
Mitgliedschaft in anderen Vereinen	2 871	75	2 149	05
Karl Goldschmidt-Stelle	5 000	—	10 000	—
Zentralstellennachweis	—	—	6 500	—
Kursverlust auf Wertpapiere	1 254	07	1 605	41
Reisestipendien	—	—	4 998	08
Zuschuß zu den Kosten der technischen Herstellung der Zeitschriften	—	—	24 816	23
Abschreibungen auf Außenstände und Inventar	4 009	33	—	—
Betriebsüberschuß 1927	14 165	95	—	—
	193 546	27	271 469	16

Einnahmen:	1927 M.	Pf.	1928 M.	Pf.
Mitgliedsbeiträge	182 998	76	221 763	57
Zinsen	5 211	53	4 595	75
Verschiedene Einnahmen	2 555	69	6 260	50
Aufwertung von Wertpapieren	2 185	—	505	—
Zeitschriftenlistenüberschuß	44	15	11	40
Überschuß aus den Kosten der technischen Herstellung der Zeitschriften	551	14	—	—
Betriebsverlust 1928	—	—	38 332	94
	193 546	27	271 469	16

Vermögensübersicht der Hilfskasse

für den 31. Dezember 1928.

Besitz:	M.	Pf.	Verbindlichkeiten:		M.	Pf.
Wertpapiere	92021	74	Vermögen am 1. Januar 1928	73247,82		
Forderung an den Verein deutscher Chemiker	13883	23	Betriebsüberschuß	34187,15	107434	97
Forderung an das Geschäftsjahr 1929	1530	—				
	107434	97			107434	97

Betriebsergebnis der Hilfskasse

für den 31. Dezember 1928.

Ausgaben:	M.	Pf.	Einnahmen:	M.	Pf.
Allgemeine Ausgaben	490	12	Spenden	47732	42
Unterstützungen	23556	35	rückgez. Darlehen	2130	—
Betriebsüberschuß	34187	15	Zinsen	8284	20
			Aufwertung von Wertpapieren	50	—
			Kursgewinn an Wertpapieren	37	—
	58233	62		58233	62

C. Duisberg-Stiftung.

Vermögensübersicht für den 31. Dezember 1928.

Besitz:		Verbindlichkeiten:		
		Vermögen am 1. Januar 1928	M. 11201.60	
Forderung an den Verein deutscher Chemiker	M. 11873.70	Zugang lt. Betriebsergebnis	„ 672.10	M. 11873.70
	M. 11873.70			M. 11873.70

Betriebsergebnis für den 31. Dezember 1928.

Ausgaben:		Einnahmen:	
Betriebsüberschuß	M. 672.10	Zinsen aus Guthaben beim Verein deutscher Chemiker	M. 672.10

E. A. Merck-Stiftung

Vermögensübersicht für den 31. Dezember 1928.

Besitz:		Verbindlichkeiten:		
		Vermögen am 1. Januar 1928	M. 1251.06	
Forderung an den Verein deutscher Chemiker	M. 1326.12	Zugang lt. Betriebsergebnis	„ 75.06	M. 1326.12
	M. 1326.12			M. 1326.12

Betriebsergebnis für den 31. Dezember 1928.

Ausgaben:		Einnahmen:	
Betriebsüberschuß	M. 75.06	Zinsen aus Guthaben beim Verein deutscher Chemiker	M. 75.06

Bericht der Rechnungsprüfer.

Heute nahmen wir in der Geschäftsstelle des Vereins deutscher Chemiker e. V., Berlin W 35, Potsdamer Str. 103 a, eine eingehende Prüfung der Geschäftsbücher vor unter Zugrundelegung des uns überreichten Revisionsberichtes des Herrn Prokuristen Felder vom 4. d. M.

Insbesondere wurde die Aufstellung über das Vermögen und das Betriebsergebnis nachgeprüft. Mehrere Stichproben ergaben völlige Übereinstimmung der Buchungen mit den betr. Unterlagen. Die Prüfung erstreckte sich auch auf das Postscheckkonto und die laut Bankausweis vorhandenen Wertpapiere. Der Bestand der Kasse an Bargeld und Schecks wurde nachgeprüft. Wir fanden die Bücher sauber und übersichtlich geführt und hatten keinen Anlaß zu irgendwelchen Beanstandungen.

Berlin, den 11. Mai 1929.

Gez.: Dr. Hans Alexander. Gez.: Dr. Fritz Wilcke.

4. Haushaltsplan für 1929/1930.

Ausgaben:	Haushaltsplan 1929	Revidierter Haushaltsplan 1929	Voranschlag 1930
	M.	M.	M.
Geschäftsführung, Beirat, Rechtsauskunftsstelle	80 000	69 000	70 000
Redaktion	50 000	54 000	55 000
Honorare, Literatur	60 000	50 000	55 000
Mitgliederverzeichnis, Drucksachen, Hauptversammlung	4 000	8 000	8 000
Bezirksvereine: Vorträge und Rückvergütungen	18 000	22 000	24 000
Ausschüsse	3 000	6 000	8 000
Vorstandsunkosten, Ehrungen	3 500	3 000	3 000
Vorstands- und Vorstandsratssitzungen	13 000	14 000	12 000
Mitgliedschaft in anderen Vereinen	3 500	4 000	5 000
Karl Goldschmidt-Stelle	10 000	10 000	10 000
Reisestipendien	8 000	7 000	6 000
Abschreibung auf Büro	3 000	2 000	3 000
Zentralstellennachweis	6 000	6 000	6 000
	262 000	255 000	265 000

Einnahmen:	Haushaltsplan 1929	Revidierter Haushaltsplan 1929	Voranschlag 1930
	M.	M.	M.
Beiträge	225 000	235 000	240 000
Zinsen	5 000	5 000	5 000
Verschiedene Einnahmen	6 000	5 000	5 000
Zeitschriften des Vereins	20 000	10 000	15 000
Voraussichtlicher Verlust	6 000	—	—
	262 000	255 000	265 000

5. Antrag des Vorstandes auf Satzungsänderung.*)

8a. Statistik der Chemiker.

In dem Bestreben, die in der chemischen Industrie tätigen Chemiker möglichst restlos zu erfassen, wurde dieses Jahr der Kreis der befragten Firmen wiederum erweitert, indem durch bereitwillige, höchst dankenswerte Mitwirkung des Arbeitgeberverbandes der chemischen Industrie und seiner einzelnen Sektionen die Fragebogen an alle Mitglieder dieses Verbandes, außerdem natürlich auch an alle bisher schon von unserer Statistik miterfaßten Nichtmitglieder versandt wurden. Die Bearbeitung der über den vorjährigen Firmenkreis hinausgehenden Fragebogen kann erst im Laufe des Sommers erfolgen. Es sei hier nur betont, daß die im vorjährigen Bericht vertretene Ansicht bestätigt wird, daß die Zahl der von uns noch nicht erfaßten, in der chemischen Industrie tätigen Chemiker nicht sehr groß ist. In den nachstehenden Tabellen sind die Ergebnisse der beiden letzten Jahre nebeneinandergestellt.

Tabelle 1.
Zahl der **Chemiker** am 1. Januar:

	1929		1928	
	m.	w.	m.	w.
Angestellte				
in 774 Firmen	**4109**	**65**	**3942**	**70**
davon in 18 Großfirmen	2704	40	2462	35
in übrigen Firmen	1405	25	1480	35
Selbständige				
in 774 Firmen	**587**	—	**592**	**1**
davon in 18 Großfirmen	113	—	110	—
in übrigen Firmen	474	—	482	1
Chemiker insgesamt	**4696**	**65**	**4534**	**71**

Zahl der **Chemotechniker** am 1. Januar:

	1929		1928	
	m.	w.	m.	w.
in 18 Großfirmen	361	121	314	74
in übrigen Firmen	336	153	305	183
Chemotechniker insgesamt	**697**	**274**	**619**	**177**

Die Zahlen sind, da sie den gleichen Firmenkreis betreffen, unmittelbar zu vergleichen.

Für uns ist im gegenwärtigen Augenblick unter den Ergebnissen der diesjährigen Umfrage von besonderer Bedeutung die

*) Der Wortlaut der neuen angenommenen Satzung erscheint im nächsten Heft. Zum Satzungsvorschlag des Vorstandes vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 320 [1929].

Tabelle 2.
Zugang und Abgang der **Chemiker** im Laufe des Jahres:

Zugang	1928		1927	
	m.	w.	m.	w.
Direkt von Hochschulen	239	5	266	11
Davon				
ohne Abschlußexamen	3	—	4	—
mit pharmazeutisch. Staatsexamen	9	—	6	—
mit Dr.-Examen	213	5	221	10
mit Dipl.-Examen	35	1	47	2
Assistenten	186	1	119	4
Aus der Praxis	292	4	336	6
Zugang insgesamt	**531**	**9**	**602**	**17**
Abgang				
Es starben	23	1	29	1
Es wurden pensioniert	22	—	34	—
Es hatten Karenz	22	—	17	1
Es gingen in andere Stellungen	261	2	228	9
Es wurden selbständig	13	1	25	—
Es wurden stellungslos	4	—	16	3
Abgang insgesamt	**345**	**4**	**349**	**14**

Antwort auf die Frage, ob die Anzahl der industriell tätigen Chemiker im Vergleich zum Vorjahr zu- oder abgenommen hat. Hierüber gibt Tabelle 1 Auskunft. Danach hat die Zahl der Chemiker um 141 zugenommen, die Zahl der Chemikerinnen hat sich um 6 vermindert. Insgesamt ergibt sich also eine Zunahme um 135. Da die Zahl der Direktoren auch jetzt wieder um 6 abgenommen hat, entfällt die Zunahme auf die Angestelltenschaft, deren Zahl um 141 gewachsen ist. Diese Zunahme beschränkt sich aber lediglich auf die Großfirmen, bei denen die Zahl der angestellten Chemiker um 247, die der Direktoren um drei gewachsen ist, insgesamt also um 9,6%, während bei den übrigen Firmen sogar eine nicht unerhebliche Abnahme um 85 Angestellte und 9 Direktoren, also um 4,7% erfolgt ist.

Wie Tabelle 2 zeigt, hat die Zahl der jungen, von den Hochschulen kommenden Anfänger, die in der chemischen Industrie Stellung fanden, eine Abnahme um 33 erfahren. Ein stets wachsender Anteil der Anfänger ist vor Eintritt in die Praxis durch Assistententätigkeit hindurchgegangen, was durch die starke Vermehrung der Zahl der Assistenten (vgl. Statistik der Chemiestudierenden) ermöglicht wird.

Tabelle 3 zeigt, daß die erwähnte Abnahme des Bedarfs an Chemikernachwuchs sich auf die „übrigen Firmen" be-

Tabelle 3.

Zugang und Abgang der Chemiker im Laufe des Jahres in

Zugang	Großfirmen: 1928 m.	w.	1927 m.	w.	übrige Firmen: 1928 m.	w.	1927 m.	w.
Direkt von Hochschulen	188	4	180	6	51	1	86	5
Davon ohne Abschlußexamen	1	—	—	—	2	—	4	—
mit pharmazeut. Staatsexamen	—	—	4	—	9	—	2	—
mit Dr.-Examen	164	4	159	5	49	1	52	5
mit Dipl.-Examen	16	1	38	1	19	—	9	1
Assistenten	147	1	98	4	39	—	21	—
Aus der Praxis	157	3	178	2	135	1	158	4
Zugang insgesamt	**345**	**7**	**358**	**8**	**186**	**2**	**244**	**9**
Abgang								
Es starben	10	—	19	1	13	1	10	—
Es wurden pensioniert	14	—	30	—	8	—	4	—
Es hatten Karenz	12	—	15	1	10	—	2	—
Es gingen in andere Stellungen	133	2	96	4	128	—	132	5
Es wurden selbständig	6	—	4	—	7	1	21	—
Es wurden stellenlos	—	—	3	—	2	—	13	3
Abgang insgesamt	**175**	**2**	**167**	**6**	**168**	**2**	**182**	**8**
Abgang ohne die Pensionierten u. Gestorbenen	151	2	118	5	147	1	168	8

schränkt, die nur 52 junge Anfänger gegen 91 im Vorjahre neu eingestellt haben, während der Bedarf der Großfirmen noch angehalten hat, sogar um 6 über den des Vorjahres hinausgeht. Ob freilich die Großfirmen, vor allem also die „I. G.", auch in den nächsten Jahren noch so viele junge Chemiker wie in den letzten drei Jahren einstellen werden, darf keineswegs mit Sicherheit angenommen werden.

Bemerkenswert ist, daß auch bei den kleineren Firmen ein sehr hoher, ständig wachsender Prozentsatz der jungen Anfänger Hochschulassistenten war, ein Zeichen, daß auch diese Firmen auf eine vertiefte wissenschaftliche Ausbildung steigenden Wert legen. Scharf.

8b. Statistik der Chemiestudierenden.

Die Fragebogen unserer Statistik sind wieder mit dankenswerter Vollständigkeit hereingekommen. Es fehlen nur die Angaben zweier Breslauer Institute, für die wir daher die Vorjahrsziffern einsetzen mußten. Da es sich hierbei insgesamt nur um 74 Chemiestudierende handelt, wird die Genauigkeit der Statistik davon kaum berührt. Eine Besprechung der in nachstehenden Zusammenstellungen Tab. 1 (Seite 10) und Tab. 2 (nebenstehend) wiedergegebenen Resultate erübrigt sich bis auf die Feststellung, daß sich die Gesamtzahl der Chemiestudierenden jetzt der Vorkriegsnorm in beschleunigtem Ausmaße annähert, da die Zahl der Anfänger stark zurückgegangen ist.

Wir fügen, ihrer Bedeutung halber, hier noch die Ergebnisse der Anfängerstatistik des Verbandes der Laboratoriumsvorstände ein[1]):

Wintersemester 1924/25	485	919
Sommersemester 1925	434	
Studienjahr 1925/26 (von mir geschätzt)	420	
Wintersemester 1926/27	203	481
Sommersemester 1927	278	
Wintersemester 1927/28	205	548
Sommersemester 1928	343	
Wintersemester 1928/29	201	

Für das letzte Wintersemester ergibt sich gegenüber unserer Statistik eine Differenz, deren Ursachen bei Nach-

[1]) Vgl. a. Ztschr. angew. Chem. 42, 408 [1929].

Tabelle 2.

Das Laboratorium verließen im Laufe des Studienjahres:

	1928/29 Inländer m.	w.	Ausländer deutschsprachige m.	w.	fremdsprachige m.	w.	1927/28 Inländer m.	w.	Ausländer deutschsprachige m.	w.	fremdsprachige m.	w.	1926/27 Inl.	Ausl.	1925/26 Inl.	Ausl.	1924/25 Inl.	Ausl.	1923/24 Inl.	Ausl.	1922/23 Inl.	Ausl.	1920/21 Inl.	Ausl.	1913/14 Inl.	Ausl.
A. Studierende mit Diplomprüfung	41	6	9	—	19	—	93	11	13	—	29	1	83	29	120	45	137	34	266	39	191	6	133	10	51	25
B. Studierende mit Dr. phil. oder Dr.-Ing.-Prüfung	349	22	9	—	28	—	354	17	11	—	15	4	385	27	477	29	531	36	581	24	458	6	227	3	218	38
C. Assistenten mit Abschlußprüfung	163	1	2	—	7	1	170	9	4	—	2	—	115	—	99	1	90	—	94	—	127	—	89	—	93	4
D. Fortgeschrittene (wie Tab. 1 unter E)	18	3	1	—	8	2	14	2	2	—	15	3	28	23	32	18	83	15	70	14	91	13	98	—	82	21
	571	32	21	—	62	3	631	39	30	—	61	8	611	79	728	93	841	85	1011	77	867	25	547	13	444	88
Davon erhielten, „soweit bekannt", Stelle	366	13	13	—	11	1	383	19	15	—	18	4														

prüfung im einzelnen, falls erwünscht, aufgeklärt werden könnten.

Die Zahl der Assistenten hat gegen das Vorjahr eine weitere Steigerung erfahren.

Schließlich mögen noch die nachstehenden Tabellen zeigen, wie sich die Chemiestudierenden auf die einzelnen Hochschulgattungen verteilen. (Tab. 3 und 4.)

An sonstigen reichsdeutschen Studierenden arbeiteten im vergangenen Wintersemester in den Laboratorien noch folgende (die Ziffern des Wintersemesters 1927/28 sind zum Vergleich dahinter in Klammern gesetzt):

	m.	w.
Studierende des höheren Lehramts ..	1515 (1351)	380 (282)
„ „ Lehramts d. Volksschule	7 (—)	5 (—)
„ der Pharmazie	598 (584)	156 (161)
„ des Berg- u. Hüttenwesens .	361 (372)	— (2)
„ der Medizin	1375 (1106)	166 (167)
„ „ Landwirtschaft . . .	47 (74)	— (2)
„ „ Physik	61 (55)	2 (2)
Insgesamt	3964 (3542)	709 (616)

Tabelle 1.

Zahl der im Laboratorium arbeitenden Chemiestudierenden:

	Wintersemester 1928/29								Wintersemester 1927/28								Wintersemester 1922/23		Wintersemester 1913/14	
	Inländer		Ausländer				Zus.		Inländer		Ausländer				Zus.					
			deutsch-sprachige		fremd-sprachige						deutsch-sprachige		fremd-sprachige							
	m.	w.	m.	w.	m.	w.	Inl.	Ausl.	m.	w.	m.	w.	m.	w.	Inl.	Ausl.	Inl.	Ausl.	Inl.	Ausl.
A. Studierende, die auf die Diplomvorprüfung od. die Verbandsprüfung hinarbeiten: a) erstes Labor.-Semester	166	18	8	1	44	1	184	54	195	17	13	1	28	2	212	44	4679	357	1482	200
b) spätere Semester . .	1544	119	73	8	117	10	1663	208	1796	117	18	6	132	13	1913	169				
B. Studierende mit Diplomvorprüfung oder vollständigem Verbandszeugnis (Kandidaten für Diplom- oder Doktorexamen) . .	1315	86	73	4	107	9	1401	193	1420	79	72	3	114	7	1499	196	2177	77	839	187
C. Studierende m. absolviertem Abschlußexamen, ausschließl. der mit Doktorarbeit beschäftigten diplomierten Chemiker . . .	216	5	18	—	48	4	221	70	223	4	14	—	42	1	227	57	78	10	111	23
D. Assistenten m. Abschlußprüfung	491	12	14	3	3	1	503	21	460	12	10	3	—	—	472	13	312	—	204	10
E. Fortgeschr. Stud. oder Hörer, die auf keine Abschlußprüfung hinarbeiten	37	23	4	—	15	2	60	21	24	11	—	—	11	2	35	13	79	28	93	12
	3769	263	190	16	334	27	4032	567	4118	240	127	13	327	25	4358	492	7325	472	2729	432
							4599								4850		7797		3161	

Tabelle 3.

Verteilung der Chemiestudierenden Wintersemester 1928/29 auf

	Universitäten						Technische Hochschulen						Sonstige Institute					
	Inländer		Ausländer				Inländer		Ausländer				Inländer		Ausländer			
			deutsch-sprachige		fremd-sprachige				deutsch-sprachige		fremd-sprachige				deutsch-sprachige		fremd-sprachige	
	m.	w.	m.	w.	m.	w.	m.	w.	m.	w.	m	w.	m.	w.	m.	w.	m.	w.
A. Studierende, die auf die Diplomprüfung od. die Verbandsprüfung hinarbeiten: a) erstes Lab.-Semester	102	15	—	—	3	1	64	2	8	1	41	—	—	1	—	—	—	—
b) spätere Semester .	947	91	13	2	36	6	585	25	60	6	80	3	12	3	—	—	1	1
B. Studierende m. Diplomvorprüfung od. vollständigem Verbandszeugnis (Kandidaten f. Diplom- oder Doktorexamen) .	620	50	15	—	37	3	676	35	56	4	64	5	19	1	2	—	6	1
C. Studierende mit absolviertem Abschlußexamen, ausschl. der mit Doktorarbeit beschäftigten diplomiert. Chemiker	123	2	4	—	25	3	79	2	12	–	17	1	14	1	2	—	6	—
D. Assistenten mit Abschlußprüfung	277	8	4	1	1	1	180	3	9	2	2	—	34	1	1	—	—	—
E. Fortgeschr. Stud. oder Hörer, die auf keine Abschlußprüfung hinarbeiten	12	1	—	—	9	2	24	22	4	—	6	—	1	—	—	—	—	—
	2081	167	36	3	111	16	1608	89	149	13	210	9	80	7	5	—	13	2

Tabelle 4.

Das Laboratorium verließen im Laufe des Studienjahres 1928/29:

	Universitäten						Technische Hochschulen						Sonstige Institute					
	Inländer		Ausländer deutsch- fremd-sprachige				Inländer		Ausländer deutsch- fremd-sprachige				Inländer		Ausländer deutsch- fremd-sprachige			
	m.	w.	m.	w.	m.	w.	m.	w.	m.	w.	m.	w.	m.	w.	m.	w.	m.	w.
A. Studierende m. Diplomprüfung	—	—	—	—	—	—	41	6	9	—	19	—	—	—	—	—	—	—
B. Studierende m. Dr.phil.- oder Dr.-Ing.-Prüfung .	239	16	3	—	22	—	105	5	6	—	2	—	5	1	—	—	4	—
C. Assistenten mit Abschlußprüfung. . . .	93	—	1	—	1	1	59	1	1	—	—	—	11	—	—	—	6	—
D. Fortgeschrittene (wie oben unter E). . . .	7	1	—	—	1	2	9	2	1	—	7	—	2	—	—	—	—	—
	339	17	4	—	24	3	214	14	17	—	28	—	18	1	—	—	10	—
Davon erhielten, „soweit bekannt", Stelle.	187	5	3	—	4	1	171	8	10	—	7	—	8	—	—	—	—	—

8c. Der Zentralstellennachweis für technisch-naturwissenschaftliche Akademiker im Jahre 1928.

(Auszug.)

In der Zeit vom 1. Januar bis 31. Dezember 1928 suchten Stellung:

Bemerkungen	Chemiker	Ingenieure	Physiker	Insges.
Bestand am 1. 1. 1928	380	209	58	647
Zugang im Laufe des Jahres 1928	468	333	83	884
Mithin wurden im Jahre 1928 betreut .	848	542	141	1531
Es fanden Stellung im ganzen Jahre.	149	59	46	254
Gestrichen wurden, da unbekannt verzogen oder auf Zuschriften nicht geantwortet . .	173	104	6	283
Mithin Bestand am 31. 12. 1928	526	379	89	994

In der Zeit vom 1. Januar bis 31. Dezember 1928 wurden Stellen bearbeitet:

Bemerkungen	Chemiker		Ingenieure		Physiker		Insgesamt	
	Inl.	Ausl.	Inl.	Ausl.	Inl.	Ausl.	Inl.	Ausl.
Summa . .	222	42	310	19	38	3	570	64

Stellungsuchende Chemiker im Jahre 1928:

Bemerkungen	Insgesamt	Anfänger	Über 2 Jahre im Beruf	Unter 30 Jahre alt	30 bis 40 Jahre alt	40 bis 50 Jahre alt	Über 50 Jahre alt	Unvollst. Angaben
				in Hundertteilen				
Bestand am 1. Janar 1928	380	78	302	23,2	43,2	18,9	14,2	0,5
Zugang im Jahre 1928 . .	468	197	271	43,9	36,7	14,7	3,4	1,3
Mithin wurden im Jahre 1928 betreut	848	275	573	34,5	39,6	16,6	8,3	1,0
im Jahre 1927.	—	—	—	(46)	(39)	(11)	(4)	—
Es fanden im Jahre 1928 Stellung	149	49	100	45,7	43,6	8,0	2,7	—
im Jahre 1927.	—	—	—	(47)	(40)	(9)	(4)	—
Gestrichen, da unbekannt verzogen oder auf Zuschriften nicht geantwortet	173	22	151	24,8	35,3	26,6	13,3	—
Mithin Bestand am 31. Dezember 1928 . .	526	204	322	34,6	39,9	15,8	8,2	1,5

Aus der sonstigen Tätigkeit des Zentralstellennachweises seien noch folgende Ziffern angeführt:

Ausführliche Berichte über das Ausland und über ausländische Firmen sowie Beratungen in Berufsfragen wurden schriftlich erteilt 111

Berichte aus dem Auslande gingen ein 36

Auskünfte über die Berufsaussichten im Inlande und Beschäftigungsmöglichkeiten bei inländischen Firmen sowie Beratungen in Berufsfragen wurden schriftlich erteilt 306

Mündliche Auskünfte über das Ausland, über Berufsaussichten, über Firmen im Inlande sowie bezüglich Abfassung von Bewerbungsschreiben, ferner Gutachten und Vorschläge für Anstellungsverträge wurden erteilt: an 890 Besucher 1012

8d. Karl Goldschmidt-Stelle für chemisch-wissenschaftliche Betriebsführung.

Bericht über das Geschäftsjahr 1928, erstattet vom Geschäftsführer.

Die Arbeiten wurden in der gleichen Weise wie im Vorjahre durchgeführt und erstreckten sich vor allem auf bestimmte Zweige der chemisch-technischen Industrie, die Landwirtschaft, die Metallindustrie (Gießerei, Galvanotechnik, Schleifmittel, Automobil- und Apparatebauindustrie), die graphische Industrie, die des Tabaks, gewisser Textilien einschließlich der Großwäschereibetriebe, die der Anstrichstoffe, den Straßenbau, Feuerschutz, Banken, Behörden der verschiedensten Art und zahlreiche andere. In einigen Zweigen, wie der Keramik und Glasindustrie, wird durch die Fachverbände bereits so hervorragende Aufklärungsarbeit geleistet, daß wir diese zur Zeit nicht zu bearbeiten genötigt sind. In der Landwirtschaft hemmten verständlicherweise oft der Widerstand vorhandener älterer Einrichtungen sowie der Geldmangel der Interessenten. In verschiedenen Zweigen der Metallindustrie ist noch manches zu erhoffen, sind aber ebenfalls noch starke Hemmungen zu überwinden. In der graphischen Industrie sind Bestrebungen zur Errichtung eines Forschungsinstitutes (neben dem im Vorjahre erwähnten Lehrstuhle) im Gange, ferner solche zur Gründung von Gemeinschaftslaboratorien einzelner Bezirke. Die Industrie des Tabaks hat 1928 bereits eine Anzahl Chemiker aufgenommen. Auch für die vermehrte Verwendung des Chemikers in der Verwaltung der chemischen Fabriken, im Einkauf, bei der Propaganda, in der Verwaltung gewisser Versicherungszweige u. a. wurde geworben. In einem besonderen Falle gelang es, an Stelle von Absolventen ausländischer Hochschulen einige deutsche Chemiker unterzubringen.

Die zahlenmäßige Kontrolle des Erfolges der Werbung ist bei dem heutigen Verbreitungsumfang nicht mehr möglich, da nur ein Teil der Stellenbesetzung uns bekannt wird. Ein er-

heblicher Anteil wird im freien Stellenmarkt und durch persönliche Beziehungen besetzt, und das Bekanntwerden der Angliederung eines Laboratoriums liegt verständlicherweise nicht immer im Interesse der Firmen. Die Zahl der von uns kontrollierbaren Stellungen erhöhte sich auf etwa 65. Mit dem Zentralstellennachweis wurde zur Abgrenzung der Funktionen bei der Stellenvermittlung ein Abkommen getroffen, nach welchem die Karl Goldschmidt-Stelle eine Vermittlung selbst nicht betreiben kann. Die Zahl der an diese Einrichtung nach ihrer Umorganisation gemeldeten freien Stellungen beträgt etwa 30, von denen jedoch ein Teil wegen Mangel an Spezialisten oder sonstigen unerwarteten Hemmungen bisher nicht besetzt werden konnte.

Die Versorgung der Fachpresse jeder Art mit Autoren entwickelte sich weiter günstig, und der damit erzielte Hinweis auf die Bedeutung chemischer Fragen in fast allen Industriezweigen dürfte sehr nützlich sein.

Das Kuratorium wurde monatlich über den Stand der Arbeiten unterrichtet, seine Zusammensetzung war die gleiche wie im Vorjahre. Es billigte die Tätigkeit des Geschäftsführers und beschloß am 10. Oktober 1928, die Einrichtung im Jahre 1929 in der bisherigen Form weiterzuführen, ohne sich für die Zeit über 1929 hinaus endgültig zu entscheiden. Der Aufbau der Geschäftsstelle blieb unverändert.

Dank der hervorragenden Unterstützung durch das Kuratorium, besonders seines Herrn Vorsitzenden, durch die Herren des Vorstandes und der Geschäftsstelle des Vereins deutscher Chemiker sowie der anderen Verbände, insbesondere auch einzelner Mitglieder und Bezirksvereine und eines Teiles der wirtschaftlich bedeutenden Tages- und Fachpresse, gelang es vielleicht der Stelle, den anerkennenden Ausführungen des damaligen Herrn Vorsitzenden des Vereins, anläßlich der Hauptversammlung in Dresden, Genüge zu tun. Einige Kritiken in der Öffentlichkeit erwiesen sich als auf falscher Voraussetzung beruhend. Das Ziel unserer Arbeiten ist seit langem über das bei der Gründung zunächstliegende hinausgewachsen. Es besteht keinesfalls nur darin, um jeden Preis jungen Chemikern eine beliebige Stellung in den Meisterindustrien zu verschaffen, vielmehr in der Werbung für Leistungs- und Qualitätssteigerung in der gesamten Industrie durch Einschaltung des Chemikers oder naturwissenschaftlich gebildeter Techniker, also der Anwendung der Wissenschaft in der Industrie an der richtigen Stelle, womit die Schaffung neuer Arbeitsmöglichkeiten gegeben und der Wirtschaft, der Forschung wie dem Chemikerstande gedient wird. Es ergibt sich dabei natürlicherweise auch die notwendige Empfehlung des öffentlichen und beratenden Chemikers, und der Verband öffentlicher Chemiker begrüßte in einer Sitzung seines Ausschusses in Berlin im Februar 1929 eine diesbezügliche Zusammenarbeit mit der Karl Goldschmidt-Stelle, welche er neben den Industrie- und Handelskammern und dem Verein deutscher Chemiker als Vermittlungsstelle für Sachverständige allein anerkannte.

Das höher gesteckte Ziel erfordert naturgemäß eine entsprechende Vertiefung der Arbeiten und eine sorgfältige Vorbereitung, welche sich nunmehr, wenn das Jahr 1927 als Anlaufzeit zu betrachten ist, auswirken soll.

Durch 12 000 Rundschreiben, eine Anzahl Veröffentlichungen, etwa 2000 Briefe, Besuche und Vorträge wurden neben einzelnen Firmen vor allem folgende Gruppen bearbeitet: Emaille- und Schleifmittelfabriken, Druckereien, Fachzeitschriften, Landwirtschaft, Schiffahrtsgesellschaften, Werften, Gießereien, Metallwaren-, Tabak- und chemische Fabriken, Banken, Warenhäuser, verschiedene Industrieverbände, Bauunternehmungen, Kunstharzfabriken, Apparate-, Maschinen- und Zuckerfabriken, solche plastischer Massen, Großwäschereibetriebe und andere. Veröffentlichungen erfolgten in: „Zeitschrift für angewandte Chemie", „Die Chemische Fabrik", „Tabakwelt", „Süddeutsche Tabakzeitung", einigen Metallwarenzeitschriften, „Hamburger Fremdenblatt", „Deutsche Bergwerkszeitung", „Düsseldorfer Generalanzeiger", „Asphalt und Teer", „Landwirtschaftliche Versuchsringzeitung", „Kunststoffe", „Helios", „Farbe und Lack", verschiedenen Korrespondenzen, „Sächsische Industrie", „Zeitschrift für Deutschlands Buchdrucker" und anderen. Sonderdrucke dieser Artikel stehen jederzeit zur Verfügung.

Durch Vorlage von Fragebogen an den geeigneten Stellen wurde eine Sammlung von Unterlagen über Spezialausbildungsmöglichkeiten begonnen, und bei dieser Gelegenheit darf vielleicht den Herren, welche die Fragen in bereitwilliger Weise beantworteten, auch an dieser Stelle herzlichster Dank ausgesprochen werden. Im März 1928 fand ein Vortrag vor dem Bezirksverein Leipzig statt, daneben eine Anzahl in verschiedenen Fachvereinen.

Der Sondervorbereitung und praktischen Vorbildung für bestimmte Zweige wurde wie im vergangenen Jahre wiederum besondere Aufmerksamkeit gewidmet, und die Liebiggesellschaft ist bereit, hierbei in Zukunft durch Stipendien zu helfen.

Es ist festzustellen, daß auch im Berichtsjahr das Verständnis für die der Karl Goldschmidt-Stelle zugewiesenen Aufgaben in der gesamten Wirtschaft ständig gewachsen und die Bereitwilligkeit zur Aufnahme von Chemikern in den sog. Meisterindustrien und andernorts, wie der Stellenmarkt und die an manchen Hochschulinstituten herrschende starke Nachfrage nach Absolventen beweisen, gestiegen ist. Die Aufgabe der Karl Goldschmidt-Stelle ist aber heute bei weitem noch nicht als endgültig gelöst anzusehen. Es wird noch zäher Arbeit und besonders der Mitwirkung aller Fachgenossen bedürfen, um die Meisterindustrien durch die Mitarbeit des Chemikers auf einen Stand zu bringen, der sie in allen Fällen in die Lage setzt, am Weltmarkt durch höchste Qualitätsleistung und in der deutschen Wirtschaft mit höchstem Wirkungsgrad erfolgreich zu arbeiten, sowie am Stellenmarkt Angebot und Nachfrage in das gewünschte Verhältnis zu bringen.

Veröffentlichungen in der englischen und amerikanischen Fachpresse über die Bedeutung des Chemikers in den verschiedensten Industriezweigen, die Begründung einer Einrichtung mit gleichem Ziele in Rußland, nicht zuletzt auch ähnliche Bestrebungen in verwandten Industrieverbänden in Deutschland weisen darauf hin, daß die deutsche Chemie auch auf diesem Gebiete wieder einmal bahnbrechend war.

8e. Tätigkeit der Rechtsauskunftsstelle des Vereins deutscher Chemiker e. V. im Jahre 1928.

Die Rechtsauskunftsstelle des Vereins deutscher Chemiker hat im Jahre 1928 insgesamt 35 schriftliche Gutachten erstattet und in 3 Fällen mündlichen Rechtsrat erteilt.

Die erforderten Gutachten hatten im allgemeinen Rechtsfragen aus Dienstverträgen im Zusammenhange mit dem Tarifvertrag zum Gegenstand. Vielfach wurde Auskunft begehrt über Fragen der Kündigung. 14 Anfragen bezogen sich auf das Erfinderrecht. Besonders im Mittelpunkt des Interesses stand die Frage nach der Pflicht zur Verschwiegenheit über Erfindungen.

Einige der erteilten Auskünfte seien mit Rücksicht auf ihre allgemeine Bedeutung kurz wiedergegeben.

Bezüglich der Geheimverfahren ist die Frage aufgeworfen worden, ob angestellte Chemiker ihre Arbeiten ohne Genehmigung der Firma, bei der sie angestellt sind, veröffentlichen dürfen.

Zu Veröffentlichungen abseits des Arbeitsgebietes der Firma bedürfen Angestellte natürlich keiner Genehmigung. Ein anderes gilt jedoch, wenn die Veröffentlichungen Laboratoriumsversuche betreffen, welche der Angestellte auf dem Arbeitsgebiet der Firma ausgeführt hat.

Enthält nämlich das Ergebnis dieser Laboratoriumsversuche eine Erfindung, so würde diese im Eigentum der Firma stehen. Und der Schutz der Erfindung durch Anmeldung eines Patentes wäre unmöglich, wenn vorher der Gegenstand durch Veröffentlichung des Angestellten bekanntgegeben wäre.

Aber auch dann, wenn die Laboratoriumsversuche keine patentfähige Erfindung enthalten, erachte ich eine Veröffentlichung gegen den Willen des Firmeninhabers als einen Verstoß gegen die allgemeine Geheimhaltungspflicht, welche nach § 17 des Gesetzes gegen den unlauteren Wettbewerb jedem Angestellten obliegt. Es ist davon auszugehen, daß eine Veröffentlichung doch nicht etwas allgemein Bekanntes betreffen würde — dann hätte sie gar keinen Sinn und Zweck —, sondern irgend etwas Eigenartiges und Besonderes, was der

betreffende Angestellte gefunden zu haben glaubt, also etwas, was, solange es nicht publiziert ist, im allgemeinen als Geschäfts- oder Betriebsgeheimnis angesehen wird.

Während § 17 UWG. die Geheimhaltungspflicht des Angestellten betrifft, gibt § 18 einen, wenn auch naturgemäß engeren, Schutz des Betriebsgeheimnisses gegenüber Außenstehenden. Von allgemeinem Interesse dürfte der Fall sein, über den die nachstehende Rechtsauskunft erteilt wurde, zumal er zeigt, daß diejenige Frage, welche in der mechanischen Industrie unter dem Schlagwort des sklavischen Nachbaus in den letzten Jahren die Gerichte vielfach beschäftigt hat, auch für das Gebiet der chemischen Industrie nicht ohne Bedeutung ist.

Die Auskunft lautete:

„Wenn dem Leiter eines chemischen Untersuchungslaboratoriums ein Präparat von dem Hersteller des Präparats zur Untersuchung übersandt wird, und der Leiter des Laboratoriums benutzt die bei der Bearbeitung des Auftrages gewonnenen Kenntnisse, um sie Dritten zu Wettbewerbszwecken mitzuteilen oder für sich zu verwerten, so läge darin eine strafbare Zuwiderhandlung gegen § 18 des Gesetzes gegen den unlauteren Wettbewerb.

Wenn dem Inhaber eines Untersuchungslaboratoriums ohne Angabe des Zweckes eine Warenprobe zur Untersuchung zugeht, sei es von dem Hersteller oder von dritter Seite, so ist der Inhaber des Untersuchungslaboratoriums nach meiner Auffassung nicht haftbar, wenn später seine Analyse ohne sein Wissen zu Wettbewerbszwecken benutzt wird. Wird dagegen von dem Auftraggeber dem Inhaber des Untersuchungslaboratoriums gesagt, daß die Bestandteile und Mengen fertiger Fabrikate für den Zweck genauer Nachahmung festgestellt werden sollen, so ist die Frage der Zulässigkeit offen.

Gerade in der neueren Rechtsprechung stehen sich hinsichtlich der sogenannten Frage des sklavischen Nachbaus zwei Ansichten scharf gegenüber. Die eine, die auch in einer bekannten Entscheidung des Reichsgerichts über Nachahmung nicht geschützter Käthe-Kruse-Puppen gebilligt ist (vgl. KG. vom 11. 7. 1925 in Gewerblicher Rechtsschutz und Urheberrecht, Jahrgang 30, Seite 280), steht auf dem Standpunkt, daß es an sich unlauter ist, fremde Arbeitsergebnisse und die damit verbundene Gedankenarbeit, Mühe und Kosten durch eine einfache Nachahmung für sich auszunutzen.

Ich persönlich stehe (ebenso die Gerichte z. B. im Fall Citroen/Opel) auf einem etwas anderen Standpunkt, wonach eine Nachahmung ungeschützter Gegenstände oder Verfahren nur dann unerlaubt ist, wenn besondere Umstände hinzutreten, welche das Verhalten des Nachahmers als gegen das Anstandsgefühl der Billig- und Gerechtdenkenden verstoßend erscheinen läßt."

Zum Tarifvertragsrecht hat das letzte Jahr folgenden Fall von allgemeinerem Interesse gebracht:

Eine akademisch ausgebildete Chemikerin war, da sie keine andere Stellung fand, bei einer chemischen Fabrik bereits längere Zeit als Laborantin beschäftigt. Beide Teile waren mit diesem Zustand zufrieden. Da tauchte plötzlich der Firma das Bedenken auf, ob nicht die Chemikerin nach dem Tarifvertrage ein unverzichtbares Recht auf das ihrer Ausbildung als Chemikerin entsprechende Tarifgehalt hätte, und ob die Firma nicht bei weiterer längerer Beschäftigung der Chemikerin als Laborantin sich der Gefahr aussetzte, daß diese nach Jahren einen unverzichtbaren Anspruch auf das erhöhte Gehalt des Tarifvertrages hätte.

Es liegt im Wesen des Tarifvertrages, daß seine Bestimmungen bindend sind. Die Vereinbarung eines geringeren Gehaltes, also bei der Beschäftigung eines akademisch gebildeten Chemikers des Laborantengehalts, kann gültig nicht vereinbart werden.

Andererseits hat das Reichsarbeitsgericht in einer Entscheidung vom 4. 1. 1928, abgedruckt in der Juristischen Wochenschrift 1928, Seite 1077, sich dahin ausgesprochen, daß ein nachträglicher Verzicht möglich ist. Wenn also der Arbeitnehmer unwidersprochen den Arbeitslohn, der niedriger als der Tariflohn war, in Empfang genommen hat, so kann hierin unter gewissen Umständen ein nachträglicher Verzicht gesehen werden. Und der Arbeitnehmer kann in solchem Falle nachträglich die Differenz nicht mehr fordern.

Es ist schließlich im Berichtsjahre die Frage entstanden, ob Chemiker, die in leitender Stellung, z. B. als Vorstandsmitglied, bei einer zum Arbeitgeberverband der chemischen Industrie Deutschlands gehörenden Aktiengesellschaft angestellt sind, sich auf die Schutzvorschriften des Tarifvertrages berufen können.

Nach § 1 des Tarifvertrages gilt dieser für die dem dort genannten Kreis angehörenden Firmen einerseits, und die bei ihnen beschäftigten . . . Chemiker . . . und sonstigen Angestellten mit abgeschlossener technischer oder naturwissenschaftlicher Hochschulbildung . . .

Die Frage, ob der Vorstand einer Aktiengesellschaft Angestellter ist, läßt sich nicht für alle Beziehungen eindeutig beantworten. Es gibt Gesetze, in deren Sinn Vorstandsmitglieder einer Aktiengesellschaft nicht als Angestellte anzusehen sein mögen, wie z. B. das Arbeitsgerichtsgesetz. Andererseits gibt es gesetzliche Bestimmungen, und gerade die Konkurrenzbestimmungen, in deren Sinn auch das Vorstandsmitglied der Aktiengesellschaft als Angestellter anzusehen ist. Beispielsweise sei verwiesen auf § 17 des Gesetzes gegen den unlauteren Wettbewerb, welcher den Angestellten den Verrat von Geschäfts- und Betriebsgeheimnissen verbietet. Im Sinne dieser Gesetzesvorschrift ist der Vorstand zweifellos als Angestellter einer juristischen Person anzusehen.

Der Kommentar des Reichsgerichtsrats Brodmann zum Aktienrecht, Seite 215, sagt bei der Erläuterung des § 231 HGB., welche Bestimmung bekanntlich davon handelt, daß jede Aktiengesellschaft durch einen Vorstand gerichtlich und außergerichtlich vertreten wird, in Anmerkung d):

„Die Stellung des Vorstandes in Beziehung auf die Geschäftsführung läßt sich nicht allgemein mit Sicherheit umschreiben. Er ist Angestellter der Gesellschaft. Aber doch steht er und — wenigstens grundsätzlich — er allein an der leitenden Stelle. Den übrigen Angestellten gegenüber ist er der Prinzipal. Vgl. RG. in Seuff. Arch. 63, 258; ORHG. 13, 181; 19, 58; 19, 61; 21, 375; OLG. 27, 379; Behrend Lehrbuch § 124 bei Note 3; RG. 7, 77. S. aber auch RFH. in JW. 1922, 1739[1] (Lohnlisten). Anders im Verhältnis zur Gesellschaft."

Ferner heißt es dort Seite 221 unter e):

„Von der Stellung des Vorstandes zur Gesellschaft als ihr gesetzlicher Vertreter ist das Rechtsverhältnis der Gesellschaft zu den einzelnen Vorstandsmitgliedern zu unterscheiden. Es beruht auf dem Anstellungsvertrag. Bezieht das Vorstandsmitglied für seine Tätigkeit die entsprechende Vergütung, so handelt es sich um Dienstvertrag nach §§ 611 ff., 675 BGB."

Deshalb wird diesseits die Auffassung vertreten, daß im Sinne des Reichstarifvertrages, der für die Angestellten der chemischen Industrie gewisse, nach heutigen Anschauungen notwendige Mindestgarantien bindend feststellt, auch der Vorstand der Aktiengesellschaft als Angestellter anzusehen ist.

Bei Schaffung des Reichstarifvertrages wurde die gleiche Frage bezüglich solcher Prokuristen, welche Arbeitgeberfunktion ausüben (genau so wie der Vorstand gegenüber dem Angestellten Vorgesetzter, gegenüber der Aktiengesellschaft Angestellter) als nicht geklärt bezeichnet. In dem vom Verhandlungsausschuß des Bundes angestellter Chemiker und Ingenieure herausgegebenen Kommentar zum Reichstarifvertrage heißt es auf Seite 6, Absatz 2:

„Die Frage, ob auch solche Prokuristen usw., die tatsächlich Arbeitgeberfunktionen ausüben, dem Reichstarif unterworfen sind, ist auf Grund einer Besprechung mit dem Arbeitgeberverband vom 2. 9. 1921 als nicht geklärt zu bezeichnen. Sie ist insofern vorläufig praktisch zufriedenstellend gelöst, als der Arbeitgeberverband die Erklärung abgab, daß selbstverständlich diese Kategorien nicht schlechter gestellt werden dürfen als die dem Reichstarif zweifellos unterworfenen Kreise. Es können somit derartigen höheren Angestellten wohl bessere (vgl. Einleitung und § 17), nicht aber schlechtere Arbeitsbedingungen auferlegt werden."

Aber auch wenn man absieht von der Frage, ob der Reichstarifvertrag als solcher unmittelbar zwischen einer Aktiengesellschaft der chemischen Industrie und ihrem Vorstandsmitglied gilt, so ist doch zum mindesten analog aus dem Reichstarif-

vertrag viel, z. B. bezüglich der Karenzfrage von Vorstandsmitgliedern, zu entnehmen.

Es ist Erfahrungstatsache, daß gerade die höchsten Angestellten, wenn sie aus einem Unternehmen, dem sie ihre Lebensarbeit gewidmet haben, ausscheiden, viel schwerer einen neuen gleichwertigen Posten finden als Angestellte untergeordneter Kategorien. Deshalb wird man in Übereinstimmung mit dem, was bei Abschluß des Reichstarifvertrages als selbstverständlich erachtet wurde, davon ausgehen müssen, daß der zum Vorstandsmitglied aufgerückte höhere Angestellte nach den in der deutschen chemischen Industrie herrschenden Anschauungen hinsichtlich der Bedingungen für Konkurrenzverbot und Karenz jedenfalls nicht schlechter gestellt sein darf als die dem Reichstarifvertrag zweifellos unterworfenen Angestellten, und daß eine entgegengesetzte Vereinbarung als Verstoß gegen § 138 BGB. ungültig ist.

Dr. Danziger.

9. Anträge Buchner-Skita. *)

10a. Statistik der Zeitschrift.

Teil A. Zeitschrift für angewandte Chemie.

I. Gesamtüberblick.

	Seiten			In Hundertteilen des Gesamtumfanges:		
	1928	1927	1926	1928	1927	1926
Aufsätze	848	795.6	945,9	60,2	47,6	50,7
davon Fortschritts-Berichte	(182,2)	(163,2)	(103,6)	(21,5)	(9,8)	(5,6)
Patentlisten	—	130,0	200,0	—	7,8	10,7
Patentreferate	—	125,3	138,4	—	7,5	7,4
Zuschriften	16,4	—	—	1,2	—	—
Vereine und Versammlungen	265,4	284,3	222,8	18,6	16,9	11,9
Neue Bücher	65,7	81,8	59,5	4,7	4,9	3,2
Verein deutscher Chemiker	46,9	66,1	50,9	3,3	3,9	2,7
Hauptversammlungsbericht	98,0	61,4	99,6	7,0	3,7	5,3
Register	34,0	63,0	43,0	2,5	3,8	2,3
Verschiedenes (Rundschau, Personal- und Hochschulnachrichten, Gesetze und Entscheidungen, Todesanzeigen usw.)	35,6	66,5	72,6	2,5	3,9	3,9
Gesamtumfang	1410,0	1674,0	1868,0	100,0	100,0	100,0

II. Statistik der Aufsätze in der „Angewandten".

	1928	1927	1926	1925
Eingesandte Aufsätze	334	254	510	315
zurückgewiesen	106	104	144	67
(in % des Eingangs)	(32)	(41)	(28)	(21)
zum Abdruck angenommen	228	150	366	248
(in % des Eingangs)	(68)	(59)	(72)	(79)
aus dem Vorjahre übernommen und abgedruckt	33	110	83	63
(in % der im Berichtsjahre abgedruckten Aufsätze)	(14)	(48)	(24)	(27)
ins neue Jahr übernommen	31	33	110	83
(in % der im Berichtsjahre abgedruckten Aufsätze)	(13)	(14)	(32)	(36)
im Berichtsjahre abgedruckt	230	227	339	228
(in % des Gesamtbestandes)	(88)	(87)	(75)	(73)
Durchschnittlicher Umfang eines Aufsatzes (Seiten)	3,7	3,5	2,8	2,9

Teil B. Die chemische Fabrik.

I. Gesamtüberblick.

	Seiten		In Hundertteilen des Gesamtumfanges
	1928	1927	1928
Aufsätze	314,3	51,3	27,0
Umschau	81,1	—	7,6
Vereine und Versammlungen	18,7	11,8	1,6
Dechema	21,5	6,9	1,8
Wirtschaftlicher Teil	123,8	27,6	10,7
Verschiedenes	39,1	16,2	3,4
Patentreferate	137,5	20,2 (145,5)*)	11,9
Patentlisten	384,0	42,0 (172,0)*)	33,2
Register	32,0	—	2,8
	1152,0	176,0	100,0

*) Gesamtseitenzahl Angewandte und Chemfa 1927.

II. Statistik der Aufsätze in der „Chemischen Fabrik" 1928.

	Seitenanzahl
Eingesandte Aufsätze	216
Zurückgewiesen	60
(In % des Einganges)	(28)
Zum Abdruck angenommen	156
Durchschnittlicher Umfang eines Aufsatzes (Seiten)	1,85

*) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 323 [1929].

III. Patentreferate in der „Chemischen Fabrik".

	Anzahl insgesamt			Anzahl der Referate je Seite		
	1928	1927	1926	1928	1927	1926
Patentreferate	868	1230	916	6,3	8,5	6,6

10b. Die Werbekraft der Bezirksvereine.

Die Bedeutung, die die Bezirksvereine für den Hauptverein haben, ist allgemein anerkannt. Je besser sie ihrer Aufgabe, ihren Mitgliedern wissenschaftliche und technische Anregung und die Möglichkeit zu kollegialem Verkehr zu bieten, gerecht werden, um so größer wird die Anziehungskraft sein, die sie ausüben. Dies kommt nicht nur in der Zahl der alljährlich dem Hauptverein neu zugeführten Fachgenossen zum Ausdruck, sondern ebensosehr dadurch, daß die Bezirksvereine durch ihre Anziehungskraft die Zahl der Wiederaustritte verringern. Wenn diese Überlegungen richtig sind, so muß die Zahl der Neueintritte proportional und die Zahl der Wiederaustritte (und Streichungen wegen Nichtzahlung des Beitrages) umgekehrt proportional der Werbekraft der Bezirksvereine sein. Von diesen Gesichtspunkten aus ist die nachstehende Statistik zu bewerten.

Bezirksverein	Mitgliederzahl am 1. 5. 1928	Neue Mitglieder			Austritte		
		Anzahl 1928	in Hundertteil. der Gesamtzhl. der Gruppe 1928	in Hundertteil. der Gesamtzahl d. Gruppe im Durchschn. der Jahre 1926—1928	Anzahl 1928	in Hundertteil. der Gesamtzhl. der Gruppe 1928	in Hundertteil. der Gesamtzahl d. Gruppe im Durchschn. der Jahre 1926—1928
Aachen	60	—	—	2,5	4	6,7	3,5
Berlin	125	7	4,2	4,2	13	10,4	8,9
Braunschweig	77	17	22,1	17,0	7	9,1	8,2
Bremen	55	2	3,6	13,1	4	7,3	4,8
Dresden	228	31	13,6	9,6	9	3,9	3,9
Frankfurt	534	23	4,3	4,6	10	1,9	1,5
Groß-Berlin u. Mark	858	53	6,2	7,3	30	3,4	3,8
Hamburg	293	13	4,4	4,8	9	3,1	3,6
Hannover	196	34	17,3	8,9	7	3,6	3,9
Hessen	45	4	9,0	9,3	1	2,2	3,4
Leipzig	220	16	7,3	8,8	4	1,8	4,1
Magdeburg	50	8	16,0	—[1])	1	2.0	—[1])
Mittel- und Niederschlesien	246	38	15,5	17,6	15	6,1	4,7
Niederrhein	166	10	6,0	2,6	8	4,9	3,8
Nordbayern	170	8	4,7	5,1[2])	7	4,1	3,4[2])
Oberhessen	58	2	3,4	4,1	3	4,6	5,1
Oberrhein	687	18	2,6	5,0	10	1,3	1,8
Oberschlesien	65	2	3,1	6,9	—	—	4,8
Österreich	110	25	22,7	16,3	6	5,5	10,6
Pommern	83	3	3,6	22,3	6	7,2	5,2
Rheinland	594	31	5,2	5,2	15	2,5	3,3
Rheinland-Westfal.	505	16	3,2	6,5	17	3,4	2,9
Saar	36	3	8,3	17,8	1	2,8	6,3
Sachsen u. Anhalt	466	19	4,1	3,9	10	2,1	1,9
Schleswig-Holstein	40	4	10,0	9,6	1	2,5	2,6
Südbayern	169	11	6,5	3,9[2])	4	2,4	2,5[2])
Thüringen	64	24	37,5	31,4	5	7,8	3,9
Württemberg	224	17	7,6	8,3	8	3,6	6.8
Selbst. Ortsgruppen	40	4	10.0	12,0	4	10,0	3.3
	6414	443	6,9	7,3	219	3,4	3,6
Keinem Bez.-Verein angehörend	2117	387	18,3	15,7	127	5,9	9,8
Gesamtzahl	8581	830	9,7	9,6	346	4,0	5,4

[1]) Bezirksverein Magdeburg wurde erst 1928 gegründet.
[2]) Bei Bezirksverein Nordbayern und Südbayern nur Durchschnitt der letzten zwei Jahre, da erst 1926 aus Bezirksverein Bayern entstanden.

Von den 8581 Mitgliedern des Gesamtvereins gehören 6414 (74,7%) den Bezirksvereinen und selbständigen Ortsgruppen und 2117 (25,3%) keiner Bezirksgruppe an. Der Anteil der Bezirksvereinsmitglieder an der Gesamtmitgliederzahl des Hauptvereins ist seit dem Vorjahre um 3,3% gestiegen.

Von den 830 (751; 798) Mitgliedern, die im Jahre 1928 (1927; 1926) neu eintraten, meldeten sich 387 (321; 349) gleich 46,6 (42,7; 43,7) % ohne gleichzeitige Angabe eines Bezirksvereins. Von den restlichen 53,4 (57,3; 56,3) % nehmen wir an, daß sie im wesentlichen durch die Werbekraft der Bezirksvereine (und Ortsgruppen) gewonnen wurden. Die 387 neuen Mitglieder, die nicht auf das Konto dieser Werbekraft zu setzen sind, wurden durch die sonstigen Leistungen des Vereins (Zeitschrift, Fachgruppen, Stellennachweis, Hilfskasse, Rechtsbeirat usw.) zum Beitritt veranlaßt. Durch die Werbekraft der Fachgruppen z. B. wurden 1928 (1927) 57 (73) neue Mitglieder zugeführt.

Bezogen auf die Gesamtzahl der Bezirksvereinsmitglieder ergibt sich ein Zugang von neuen Mitgliedern zu den Bezirksvereinen von 6,9%, während sich dieses Verhältnis bei den keinem Bezirksverein angehörigen Mitgliedern auf 18,3% stellt. Man wird also die Werbearbeit derjenigen Bezirksvereine als befriedigend bezeichnen können, die wenigstens 6,9% ihres Mitgliederbestandes an neuen Vereinsmitgliedern sich und dem Hauptverein zugeführt haben.

Das andere Kriterium für die Werbekraft der Bezirksvereine ist ihre bestanderhaltende Wirkung, die in einer Minderzahl von Austritten zum Ausdruck gelangt. Von den 346 (440) Austritten, gleich 4,0 (5,4) % der Gesamtzahl der Mitglieder entfielen 127 (213), gleich 5,9 (9,1) %, auf die freien und 219 (227) %, gleich nur 3,4 (3,9) %, auf die Bezirksvereinsmitglieder. Die bestanderhaltende Wirkung der Bezirksvereine, deren Mitgliederverlust nicht über 3,4% für 1928 hinausgeht, wird also als befriedigend angesehen werden können.

Da ein einzelnes Jahr nicht als beweiskräftig gelten könnte, weil zufällige Schwankungen möglich und ungünstige Einwirkungen auf das Ergebnis vor allem auch dann wahrscheinlich sind, wenn in den vorhergehenden Jahren durch intensive Werbearbeit die Ausdehnungsmöglichkeit eines Bezirksvereins erschöpft ist, wurden die Ein- und Austritte nach ihrem dreijährigen Durchschnitt errechnet (letzte Reihe). Es zeigt sich aber, daß das Ergebnis für 1928 im ganzen auch für den dreijährigen Durchschnitt Geltung hat. Hieraus ergibt sich, daß die vorstehende Statistik ein im ganzen zutreffendes Bild von der Werbearbeit der einzelnen Bezirksvereine gibt.

Selbstverständlich sind die Zahlen dieser Statistik allein für die Beurteilung der Arbeit der Bezirksvereine nicht ausschlaggebend, da noch andere Gesichtspunkte hierbei mitsprechen, indem z. B. bei jüngeren Bezirksvereinen und solchen, in deren Bezirken sich Universitäten und Technische Hochschulen befinden, andere Verhältnisse obwalten als bei älteren Bezirksvereinen, die nicht über ein so großes Reservoir von jüngeren Fachgenossen verfügen. Die oben angegebenen, ebenso wie die nachfolgenden Ziffern sollen daher kein Werturteil über die einzelnen Bezirksvereine darstellen, sie bilden aber eine brauchbare Grundlage für einen Vergleich, wenn wir erst bei der vorliegenden Statistik einen größeren Zeitraum überblicken können.

Ordnen wir die Bezirksvereine nach einem die Werbekraft ausdrückenden Index, der aus dem Verhältnis zwischen Eintritten und Austritten im dreijährigen Durchschnitt gebildet wird, so bekommen wir folgende Reihenfolge:

Thüringen 8,01, Pommern 4,29, Mittel- u. Niederschlesien 3,74, Schleswig-Holstein 3,70, Frankfurt 3,07, Saar 2,83, Oberrhein 2,78, Bremen 2,73, Dresden 2,46, Hessen 2,44, Hannover 2,28, Rheinland-Westfalen 2,24, Leipzig 2,15, Sachsen u. Anhalt 2,05, Groß-Berlin u. Mark 1,92, Rheinland 1,58, Südbayern 1,56, Österreich 1,54, Nordbayern 1,50, Oberschlesien 1,44, Hamburg 1,33, Württemberg 1,22, Oberhessen 0,80, Aachen 0,71, Niederrhein 0,68, Berlin 0,47. Im Durchschnitt aller Bezirksvereine 2,03; keinem Bezirksverein angehörend 1,76.

Über dem Durchschnittsindex befinden sich 14 Bezirksvereine, deren Werbekraft also als gut bezeichnet werden kann; bei acht weiteren Bezirksvereinen bleibt der Index wenigstens größtenteils nicht unbeträchtlich über 1, d. h. die Eintritte überwiegen immerhin mehr oder weniger die Austritte. *Scharf.*

10c. Bericht über die Tätigkeit des Gebührenausschusses im Jahre 1928.

Die im letzten Jahresbericht als bereits fertig vorliegend bezeichnete vierte Auflage des Gebührenverzeichnisses ist im Frühjahr 1928 zur Ausgabe gelangt.

Bei der im Oktober 1927 stattgefundenen maßgebenden Feststellung der Gebührensätze war man bereits allseitig überzeugt, daß eine Erhöhung der Gebühren sachlich gerechtfertigt sei. Man konnte sich aber damals mit Rücksicht auf die Unterbietungen Außenstehender nicht entschließen, von den alten Preisen abzugehen und hat im wesentlichen die Werte beibehalten, die schon in der zweiten Auflage im Jahre 1923 (als Grundzahlen) enthalten sind.

Schon kurz nach dem Erscheinen der vierten Auflage ergab sich aber, daß die Unkosten auf allen Gebieten so sehr gestiegen waren, daß auf die Dauer unhaltbare Zustände eintreten müßten.

Deshalb trat der Gebührenausschuß am 5. Oktober 1928 in Berlin zu einer Sitzung zusammen, an welcher auch als Vertreter des Deutschen Industrie- und Handelstags Herr Dr. Grosse teilnahm.

Die Versammlung beschloß, die bisherigen Sätze durchweg um 15% zu erhöhen und eine neue Auflage des Gebührenverzeichnisses herauszugeben. Mit dem Erscheinen desselben am 15. November traten dann die neuen Sätze in Kraft.

Außer dieser, den Gebührenausschuß betreffenden Angelegenheit ist der Vorsitzende, die Geschäftsstelle und der Unterausschuß für Gebührenbeurteilung in einer ganzen Reihe von Fällen in Tätigkeit getreten, teils zur Erstattung von Gutachten über die Angemessenheit von Liquidationen, teils zur Bekämpfung von Unterbietungen und teils zur Aufklärung über die Handhabung des Allgemeinen Gebührenverzeichnisses oder der Gebührenordnung für Zeugen und Sachverständige.

Aus Anlaß mehrerer auf den letzten Punkt bezüglicher Anfragen hat der Vorsitzende einen kleinen aufklärenden Aufsatz in der Zeitschrift für angewandte Chemie **41**, 475 [1928] veröffentlicht.

Leider ist immer noch darüber zu klagen, daß das Gebührenverzeichnis vielfach in den Kreisen der Auftraggeber unbekannt ist, und daß häufig das Verständnis dafür fehlt, daß nur bei entsprechender Entlohnung zuverlässige Untersuchungsarbeit geleistet werden kann. W. Fresenius.

10d. Die Arbeiten der Echtheitskommission im Jahre 1928.

Die vierte, im Jahre 1928 von der Echtheitskommission veröffentlichte Auflage der „Normen und Typen für die Prüfung der Echtheitseigenschaften von Färbungen auf Baumwolle, Wolle, Seide, Viscosekunstseide und Acetatseide“ findet im In- und Ausland zunehmende Verbreitung und Berücksichtigung in Fachkreisen. Verschiedene Mitglieder des Arbeitsausschusses haben im Verlauf des letzten Jahres eingehende Prüfungen und weitere Ausarbeitungen der Prüfungsvorschriften vorgenommen. Diese Arbeiten wurden in einer Sitzung des Arbeitsausschusses, die unter Beteiligung von 9 Mitgliedern am 18. April 1929 in Leverkusen stattfand, erörtert.

Gemäß Bericht von Direktor Dr. Walther, Leverkusen, sind Arbeiten im Gange, die darauf zielen, für alle Textilfasern 8 Lichtechtheitstypen — wie bisher nur für Baumwolle und Wolle festzulegen. — Betreffs Chlorechtheit hat sich herausgestellt, daß gewisse Farbstoffe beim Chloren nach der bisherigen Vorschrift der E.-K. an verschiedenen Stellen verschiedene Echtheit zeigten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß in dem einen Fall Leitungswasser, in dem anderen destilliertes Wasser benutzt wird. Die stärkere Einwirkung bei Benutzung von Leitungswasser ist verursacht durch dessen Gehalt an freier und gebundener Kohlensäure, die aus der Calcium- bzw. Natriumhypochloritlösung unterchlorige Säure freimacht. Fernerhin soll deshalb zur Prüfung der Chlorechtheit destilliertes Wasser verwendet werden, welches im Liter 0,2 g Natriumbicarbonat enthält. Der bisherige Typ 3 für Viscose wird durch eine 15%ige Färbung von Hydronblau RTg 30% ersetzt, bei Acetatseide Typ 5 durch 1% Celletazol RB, entwickelt mit 1,5% Resorcin.

Auf Vorschlag von Lehne sollen diese wie noch einige weitere Änderungen in der Zeitschrift für angewandte Chemie veröffentlicht und für die 4. Auflage der „Verfahren, Normen und Typen“ Deckblätter angefertigt werden, die von Dr. Gensch, Leverkusen, unentgeltlich auf Ersuchen geliefert werden.

Auf Vorschlag von Walther wird die Prüfungsvorschrift für die Superoxydechtheit (Baumwolle, S. 15) der Praxis angepaßt, indem man in dem Natriumsuperoxydbad einen Stabilisator anwendet. Die bisherigen Vorschriften erhalten demgemäß folgende Fassung:

a) 2 g der zu prüfenden Färbung, mit 2 g Baumwolle verflochten, werden über Nacht in 100 ccm einer Lösung von 1 g Diastafor im Liter Kondenswasser bei 60° eingelegt, darauf wird die Probe in 80 ccm einer Lösung von 3 g Natriumsuperoxyd und 6 g Wasserglas 38—40° Bé. im Liter behandelt, indem

man die Flüssigkeit zunächst innerhalb ¾ Stunden bis auf 90° erwärmt und dann ¾ Stunden auf dieser Temperatur hält. Darauf wird gespült, gesäuert und wiederum gespült.

b) Die Probe wird wie bei a) zunächst mit Diastafor behandelt, dann eine Stunde in 80 ccm einer frisch bereiteten Chlorkalklösung von 1 g aktivem Chlor im Liter bei 17° eingelegt, gespült, gesäuert, wiederum gespült und dann wie bei a) angegeben mit Natriumsuperoxyd gebleicht.

Normen und Typen bleiben unverändert.

Ing.-Chemiker Jost, Basel, weist darauf hin, daß in der Praxis für Seide Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von Wasserglas benutzt wird. Er schlägt vor, den Stabilisator in die Prüfungsvorschrift aufzunehmen. Die Frage wird von ihm und Walther noch näher geprüft werden. Nach den Erfahrungen, die Jost gemacht hat, ist die bisherige Vorschrift der E.-K. zur Prüfung der Schweißechtheit bei gefärbter Seide zu scharf. Auch Walther hält eine weitere Bearbeitung der Prüfung der Schweißechtheit für erforderlich, weil die Prüfungsmethode noch nicht den Anforderungen der Praxis entspricht; auch er hält eine weniger scharfe Prüfungsvorschrift für angezeigt. Direktor Dr. Beil, Höchst, betont, daß je nach dem Artikel verschiedene Anforderungen an Schweißechtheit gestellt werden.

Prof. Dr. Krais, Dresden, teilt die amerikanische Prüfungsvorschrift mit, die milder als die der E.-K. ist.

Beil berichtet über die Echtheitsbewegung in Amerika, die von der National Association of Finishers of Cotton Fabrics ausgeht. Die Mitglieder dieser Vereinigung haben das Recht, die von den Peax Laboratories als echt befundenen Stücke mit einem Anhänger „Nafal Tested Fast Colors" zu versehen. Dieses Abkommen mit den Peax Laboratories soll die Mitglieder dieser Vereinigung gegen die Konkurrenz schützen, die ihre Artikel als echt bezeichnet, obwohl sie das nicht sind. Lehne.

10e. Geschäftsbericht der DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, für 1928.

Im Verfolg des Arbeitsplanes der Dechema, wie er durch § 2 der Satzung gegeben ist, sind für 1928 folgende Fortschritte zu verzeichnen:

I. Wissenschaftliche Vorträge:

Anläßlich der Hauptversammlung in Dresden wurden 6 Vorträge gehalten, die gekennzeichnet waren durch einen starken Besuch (zeitweise 150 Personen) und im Anschluß an die Vorträge durch lebhafte Diskussion. Das Verhandlungsthema lautete: „Korrosion und chemischer Apparatebau."

In Hannover fand am 30. Oktober 1928 unter lebhafter Beteiligung ein ACHEMA-V-Filmvortrag statt.

II. Mitteilungen wissenschaftlicher Fortschritte

wurden erreicht durch

1. das Vereinsorgan „Die chemische Fabrik", abgekürzt „Chemfa", das mit Beginn des Jahres 1928 in selbständiger Form als Teil B der Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker herausgebracht wurde.

Die hauptsächlichste Arbeit des Jahres 1928 der Dechema konzentrierte sich auf den Ausbau des neuen Vereinsorgans. Nach Ablauf des ersten Jahres kann festgestellt werden, daß das Interesse an der „Chemfa" außerordentlich stark ist. Es wurde eine Organisation eigener Mitarbeiter geschaffen, die außer Deutschland vorläufig die folgenden Länder erfaßt: England, Nordamerika, Frankreich, Italien, Rußland, Rumänien, Österreich, Schweiz, Südamerika.

2. die Eigenkorrespondenz,
   a) mit der Tages- und Fachpresse (4 Rundschreiben),
   b) mit den Mitgliedern (6 Rundschreiben).
   c) sonstige Mitteilungen (11 Rundschreiben).

3. die Neubearbeitung des ACHEMA-Kataloges wurde vorbereitet.

III. Ausschüsse zur Bearbeitung wichtiger Fragen auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens.

Hauptsächlich erstrecken sich diese Arbeiten auf das Gebiet der Normung. Insgesamt wurden 1928 6 Normenblätter neu herausgegeben. (1927: 28 Normenblätter.) Noch nicht abgeschlossen, jedoch in Bearbeitung waren 1928 65 Normenblätter. (1927: 57 Normenblätter.)

Der Fachnormenausschuß für chemisches Großapparatewesen konstituierte sich im Juni unter Vorsitz des Herrn Direktors A. Traub.

Die Verbindung zwischen den beim DIN-Ausschuß bestehenden Arbeitsausschüssen wurde — soweit sie das Gebiet des chemischen Apparate-, Maschinen- und Hilfsmaterialienwesens berühren — hergestellt.

In folgenden Ausschüssen ist nunmehr die Dechema vertreten:

I. Deutscher Normenausschuß:
   1. Klein-Gas- und Wasserarmaturen,
   2. Eiserne Transportfässer,
   3. Armaturen,
   4. Thermometer,
   5. Feuerfeste Baustoffe,
   6. Feinarmaturen,
   7. Dampfarmaturen.

II. Deutscher Verband für die Materialprüfung der Technik:
   1. Korrosionsbeständigkeit.
   2. Feuerschutzmaßnahmen.

III. Fachnormenausschuß für Nichteisenmetalle.
   1. Kupfer und Kupferlegierungen,
   2. Aluminium und Aluminiumlegierungen,
   3. Blei und Bleilegierungen,
   4. Nickel und Nickel-Legierungen,
   5. Edelmetalle.

Das Gebiet der Nomographie wurde auf Veranlassung der Dechema von Herrn Prof. Liesche, Seelze, bearbeitet, und es erscheint nunmehr im Verlag Chemie, Berlin, eine Sammlung Nomogramme für die chemische Praxis.

IV. Ausstellungen der Dechema.

Es wurde die Frage des Stattfindens einer ACHEMA in Breslau gewissenhaft geprüft, die zu einem verneinenden Ergebnis führte.

Die Verhandlungen mit Frankfurt a. M. wegen Stattfindens der ACHEMA VI 1930 dortselbst wurden in Angriff genommen.

Mit der „Twelfth Exposition of Chemical Industries" in New York wurden Vereinbarungen wegen gegenseitiger Übernahme der Interessenvertretung getroffen.

V. Allgemeines.

1. Aus dem Vorstand schieden satzungsgemäß aus: Dir. Bartsch, Berlin; Dir. Hellmich, Berlin; Dir. Traub, Berlin.

Es wurden wiedergewählt: Dir. Dr.-Ing. E. h. Hellmich, Berlin; als Ersatzmann: Genraldirektor Kalthoff, Halle a. d. S.; Dir. Traub, Berlin; als Ersatzmann Dir. Mittag, Magdeburg.

Hinzugewählt wurden: Obering. Wintermeyer, Leverkusen; als Ersatzmann: Obering. Sturm, Ludwigshafen; Dipl.-Ing. Free, Berlin; als Ersatzmann: Dir. Dr.-Ing. E. h. Immo Glenck, Berlin.

Von den vom Verein deutscher Chemiker in den Vorstand zu entsendenden Mitgliedern tritt an Stelle von Herrn Dr. Scharf, Berlin, Herr Dir. Prof., Dr., Dr.-Ing. E. h. Dudon, Frankfurt-Höchst a. M.

2. Die Mitgliederbewegung erfuhr eine Beeinflussung durch die Erhöhung des Mitgliedsbeitrages auf 20,— Mark für natürliche Personen. Ende 1928 hatte die Dechema 410 Mitglieder.

3. Ein Mitgliederverzeichnis der Dechema wurde erstmalig im verflossenen Jahre bearbeitet und herausgegeben. Es vermittelt einen Gesamtüberblick über die Arbeiten der Dechema.

4. Der Denog-Vorstand (Denog = Deutsche Normal-Geräte), der die Aufgabe zu erfüllen hat, die Verbindung zwischen den einzelnen Industrie- und sonstigen Interessenten-Gruppen und den Normungsarbeiten der Dechema aufrechtzuerhalten, wurde von Grund auf neu gebildet.

Die Unterbringung des Denog-Zeichens zum Schutz genormter Geräte und Apparate wurde weiter verfolgt.

5. Die Vorführung des ACHEMA-V-Films in den Bezirksvereinen der im Verband technisch-wissenschaftlicher Vereine zusammengeschlossenen Vereine wurde vorbereitet. Das Interesse hieran ist außerordentlich lebhaft.

6. Die Auskunfterteilung auf dem Gebiete des chemischen Apparate-, Maschinen- und Hilfsmaterialienwesens wurde weiter ausgebaut.

7. Das „Fest der Technik" Hannover 1928 mit dem Ziele, die Bedeutung der Technik und die Verbundenheit aller technischen Berufsarten vor einer großen Öffentlichkeit zum Ausdruck zu bringen, wurde unter maßgebender Leitung der Dechema mit großem Erfolg (über 3600 Beteiligte) am 8. Dezember 1928 durchgeführt.

8. Die Abwicklung des Haushaltsplanes der Dechema für 1928 konnte nicht in allen Teilen befriedigen, so daß trotz der Unterstützung der Normenarbeiten der Dechema durch das R. K. W. bis 1. Oktober ein Zuschuß von rund 10 000 Mark notwendig war. *Bretschneider*

FACHGRUPPENSITZUNGEN

I. Fachgruppe für analytische Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. Böttger, Leipzig.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. G. Scheibe, Erlangen: „*Über Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen der Emissionsspektralanalyse.*"

Vortr. bespricht zunächst die Vorgänge bei der Entstehung der Spektren auf Grund der modernen Atomtheorie. Daraus folgt eine Reihe von Bedingungen, die bei der qualitativen und besonders bei der quantitativen Emissionsspektralanalyse eingehalten werden müssen, wenn vergleichbare Resultate erhalten werden sollen. Die richtige Erkenntnis dieser Verhältnisse und die Anbahnung objektiver Methoden verdankt man besonders W. Gerlach[1]).

Weitere Untersuchungen von Gerlach[2]) und Schweizer, T. Negresco[3]), G. Scheibe[4]) und A. Neuhäusser u. a. haben dann brauchbare Analysenverfahren ergeben, deren Prinzip an der Bestimmung von Si, Mn, Cr, Ni in Eisen, die vom Vortr. ausgearbeitet wurde, erklärt wird. Es wird ferner gezeigt, daß einfache Hilfsmittel zur Photometrierung die Genauigkeit der Spektralanalyse der der chemischen Analyse gleich werden lassen, während die im ganzen benötigte Zeit etwa 15 Minuten beträgt. Diese kurze Zeit wird häufig der ausschlaggebende Vorteil der Spektralanalyse sein. Diese Zeit genügt z. B. bei größeren Grau- und Stahlgußstücken, um vor dem Guß die richtige Zusammensetzung zu kontrollieren und damit kostspielige Fehlgüsse zu vermeiden. Besonders gilt das für den Siliciumgehalt, dessen chemische Feststellung nicht in genügend kurzer Zeit durchgeführt werden kann.

Im weiteren wird auf eine Reihe bereits praktisch erprobter spektralanalytischer Verfahren zu verschiedenen Zwecken hingewiesen. Sie werden überall da von Nutzen sein, wo kleine Mengen von Verunreinigungen rasch und sicher erkannt werden sollen, und wo geringer Materialverbrauch wichtig ist. $^1/_{1000}$ mg wird bei einer Bestimmung verbraucht, und $^1/_{1000}$% einer Beimengung kann noch nachgewiesen werden. Reinheitsprüfungen, Untersuchungen an fertigen Werkstücken, Sortierung von Schrott, Kontrolle auf Abwesenheit von schädlichen Bestandteilen sind wichtige Anwendungsgebiete. Der Analytiker kann die Reinheit von Niederschlägen kontrollieren, er kann die Art unbekannter Niederschläge und Rückstände rasch und sicher feststellen.

Bei allen diesen Operationen ist die Möglichkeit der Gewinnung eines unbestechlichen Spektrogramms als Dokument ein weiterer Vorteil. Die Grenzen der Methode liegen darin, daß sie nicht alle Elemente mit der gleichen Genauigkeit zu bestimmen gestattet. Ferner, daß die quantitative Ausführungsform bei hohen Prozentsätzen der chemischen Analyse noch unterlegen ist, und schließlich darin, daß einige Metalloide (O, S, Se, Cl, Br, J) sich spektralanalytisch nicht nachweisen lassen.

Die größten Vorzüge wird die Methode immer da zeigen, wo gleichartige Analysen oft und rasch ausgeführt werden müssen. Es wird Aufgabe wissenschaftlicher Arbeitsstätten sein, der Praxis die entsprechenden Verfahren bereitzustellen.

Aussprache:

F. Löwe, Jena, verweist auf die neue Monographie von Lundegårdh, Stockholm: „*Die quantitative Spektralanalyse*" bei G. Fischer, Jena, 1929, in der u. a. eine Normung der Gebläseflamme und der Zerstäubung von Lösung gebracht wird. G. Hüttig, Prag: Erhält man ebenso gute Analysenergebnisse, wenn man statt einer Eisen-Silicium-Legierung eine solche Legierung untersucht, bei der die Komponenten oder deren Oxyde relativ flüchtig sind? Vortr.: Man muß in diesem Falle „kalte" Funken auf große Werkstücke übergehen lassen, also gewissermaßen eine Umkehrung des Gerlachschen Verfahrens zum Nachweis des Bleis an den Korngrenzen von Kupfer. W. Böttger, Leipzig: Wie wird Blei zum spektroskopischen Nachweis aus Lösungen vorbereitet? Vortr.: Durch Fällen von Sulfid und unmittelbares Absaugen auf der Elektrodenkohle.

Dr. F. Ebert, Breslau: „*Neue Anwendungsgebiete der Röntgenographie.*"

Für röntgenographisch arbeitende Chemiker besteht die Aufgabe darin, der Röntgenographie neue Anwendungsgebiete zu erschließen, bei denen die bisherigen analytischen Methoden nicht zum Ziele führen konnten.

Als Beispiele werden herangezogen:

1. Untersuchungen an aktiven Kohlen, bei denen gezeigt werden kann, daß a) die Aktivität einer aktiven amorphen Kohle in dem Maße abnimmt, als kristalline Graphitteilchen durch irgendwelche thermische Behandlungen hinzutreten, b) verschiedene Adsorbenda in wässeriger Lösung ($AgNO_3$, $AuCl_3$, $HgCl_2$ u. a.) bei der Adsorption eine Reduktion zu Ag, Au, HgCl erfahren, c) durch Überschlagsrechnungen festgestellt, gemessen an $HgCl_2$, bestimmte Keime vorhanden sein müssen, von denen die Reduktion ausgeht und die reduzierten Salze in derartiger Korngröße kristallin erscheinen läßt, daß nach den Debye-Scherrer-Interferenzen die Partikel eine Korngröße von etwa 10^{-5} cm aufweisen, d) ebenfalls durch Messungen am $HgCl_2$ durch bevorzugte Kristallisation aus Intensitätsumschlägen der Basis einerseits und der Prismen- bzw. Pinakoidflächen andererseits auf eine orientierte Adsorption geschlossen werden kann[1]).

2. Untersuchungen hochschmelzender Oxyde (ZrO_2, CaO, MgO, ThO_2, CeO_2, BeO usw.) in binären Systemen im Gebiet fester Phasen, welche erkennen lassen, daß a) Modifikationswechsel durch Spezialinstrumente (heizbare Kameras für höchste Temperaturen bis 3000° abs.) erfaßt werden können, b) thermische Zersetzungen und Reduktionserscheinungen ebenfalls durch röntgenographische Untersuchungen bei der Versuchstemperatur selbst sofort im Röntgenogramm durch kristalline Umlagerungen zu erkennen sind, c) durch Röntgenogramme die Kontrolle der durch Schmelzdiagramme erhaltenen Ergebnisse erfolgen kann und über eingetretene Mischkristalle oder Verbindungsbildungen

[1]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 142, 383 [1925].
[2]) Ebenda 164, 127; 165, 364 [1927].
[3]) Compt. rend. Acad. Sciences 185, 453 [1927].
[4]) Ztschr. angew. Chem. 41, 1218 [1928]. — Weitere Literatur siehe F. Löwe: Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente.

[1]) H. R. Kruyt, Leiden (Vortrag, Bunsentagung 1929, Berlin), scheint entgangen zu sein, daß von Ruff und Ebert röntgenographisch die orientierte Adsorption festgestellt war. Ztschr. anorgan. allg. Chemie 170, 49 [1928].

oder Mischungslücken ausgesagt werden kann, d) neue Verbindungen durch Vermessung der Gitterabstände und Vergleich mit der irgendwie erhaltenen Dichte durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gleichung $M = \frac{D \cdot V \cdot L}{n}$ bestätigt werden können, e) Mischungslücken durch röntgenographische Untersuchungen in Spezialheizkameras durch Abtasten auf den Temperatur- bzw. Molverhältnis-Koordinaten zu begrenzen sind.

Als praktische Ergebnisse folgen, daß A. hinsichtlich der Bestimmung des Aktivitätsgrades einer aktiven Kohle etwa auftretenden Reduktionserscheinungen Rechnung zu tragen ist, B. hinsichtlich der Verwendung von hochschmelzenden Oxyden für keramische Produkte a) solche Oxyde auszuschließen sind, die bei Modifikationswechseln beträchtliche Dichteunterschiede aufweisen und somit die Geräte beim Temperaturwechsel zerstören, b) solche Oxyde Verwendung finden müssen, die als Mischkristalle mit einer geeigneten zweiten Komponente temperatur- und raumbeständige Gitter aufweisen.

Aussprache:

W. Roth, Braunschweig, macht darauf aufmerksam, daß man die Graphitierung amorpher Kohle auch thermochemisch nachweisen kann. H. Winter, Bochum: Ist auch das System Quarz, Cristobalit, Tridymit, Quarzglas in den Kreis der Untersuchungen einbezogen worden? Erhitzen wir ein Stück Bergkristall einige Stunden auf Temperaturen über 1000—1200°, so haben wir praktisch ein Gemisch von Quarz, Tridymit und Cristobalit; wie ist in solchem Falle das optische Verhalten bei den verschiedenen Verfahren? Vortr.: Das liegt zur Zeit noch außerhalb unseres Arbeitsgebietes. A. Simon, Stuttgart: Sind die verwendeten Kammern auch bei hohen Temperaturen gasdicht? Bei unseren Untersuchungen an Oxyden gaben die aufgenommenen Diagramme (thermische Zersetzung) Anhaltspunkte dafür, daß man einem Oxyd bestimmte Mengen Sauerstoff entziehen kann, ohne daß ein niederes Oxyd entsteht. Die Gitter der Oxyde waren nach dem Sauerstoffentzug identisch, wobei wir allerdings nur Aufnahmen bei Zimmertemperatur machen konnten. Für uns wäre es aber wichtig, neben einer genauen Sauerstoffmessung bei der Zersetzungstemperatur Röntgenaufnahmen machen zu können, um unmittelbar das Gesetz der konstanten Proportionen als Näherungsgesetz zu erweisen. Vortr.: Die Kamera ist unbedingt gasdicht.

Dr. A. Benedetti-Pichler, Graz: „*Fortschritte in der Mikroanalyse.*“

Einleitend wird die Bedeutung der Erfassungsgrenze für die qualitative Mikroanalyse erörtert. Sie ist wesentlich durch die Vervollkommnung der Methodik bestimmt. In den Versuchen von F. Paneth und K. Peters wurde beim spektroskopischen Nachweis von Helium und Neon bereits an der „Reizschwelle“ (theoretischen Erfassungsgrenze) gearbeitet. Von den quantitativen Methoden werden die Bestimmung des Goldes nach V. Goldschmidt — F. Haber und das Arbeiten mit dem Filterstäbchen von F. Emich erwähnt. Nach einer kurzen Übersicht über die Mikrobüretten mit oberem Hahn wird auf die radiometrische Mikroanalyse nach R. Ehrenberg und auf die „Schlierenmethode“ ausführlicher eingegangen.

Bei der radiometrischen Mikroanalyse wird die Wägung des Niederschlages durch die Messung der in Lösung bleibenden Aktivität ersetzt. Als Fällungsreagens dient mit Thorium B aktivierte 0,001-n-Bleinitratlösung. Wegen der enormen Empfindlichkeit der elektrometrischen Aktivitätsbestimmung und der überaus einfachen Arbeitstechnik erscheint das Verfahren für die quantitative Mikroanalyse mit extrem kleinen Stoffmengen vielversprechend.

Mit Hilfe der Schlierenbeobachtung erkennt man gleichzeitig geringe Unterschiede in der Refraktion und im spezifischen Gewicht zweier Flüssigkeitsproben. F. Emich und G. Jaeger benutzen diese Erscheinung zur Lösung analytischer Probleme. Die Methode wird durch die Ausbildung eines Verfahrens zur Messung der Schlierenstärke von F. Emichs Mitarbeiter R. Rosin-Streden vervollkommnet. Durch Heranziehung von Verfahren zur fraktionierten Kristallisation und Destillation kleiner Stoffmengen wurden von F. Emich und seinen Mitarbeitern scharfe Kriterien zur Reinheitsprüfung gewonnen. Auch für den Nachweis von Fermenten ist die Schlierenmethode oft geeignet. Hervorgehoben wird, daß ohne Anwendung optischer Apparate bei visueller Beobachtung der Schlierenerscheinung Refraktionsunterschiede ihrem Sinne nach erkannt und ihrem Betrage nach annähernd geschätzt werden können. —

Aussprache:

A. Schleicher, Aachen, fragt nach Neuerungen auf dem Gebiete der Mikro-Elektrolyse. Vortr.: Erfolgreiche Versuche über die Abscheidung von Gold, Silber, Kupfer, Zink, Quecksilber liegen vor; Kobalt und Nickel waren vorläufig noch um 1% zu hoch.

Prof. Dr. G. Jander, Göttingen: „*Leitfähigkeitstitrationen mit visueller Beobachtung.*“ (Vorführung einer Sulfatbestimmung in siedender Lösung.)

Nach einem kurzen Überblick über die Stellung der physikalisch-chemischen Titrierverfahren (potentiometrische Titration und Leitfähigkeitstitration) zu den „klassischen“ Titrationsmethoden wird das Verhältnis von Leitfähigkeitstitration und Potentiometrie zueinander erörtert. Es wird darauf hingewiesen, daß die beiden Verfahren sich vielfach in glücklicher Weise ergänzen.

Trotz zahlreicher Vorzüge hat sich jedoch die Leitfähigkeitstitration nicht in gleicher Weise einführen können wie die Potentiometrie. Einer der hierfür ausschlaggebenden Gründe ist, daß man bei der Leitfähigkeitstitration auf akustische Meßmethoden (Telephon) angewiesen war, während die elektrometrische Maßanalyse mit dem Galvanometer oder Elektrometer arbeitet, also visuelle Beobachtung anwendet.

Es besteht aber eine Reihe von Möglichkeiten, auch bei der Leitfähigkeitstitration zu visuellen Verfahren überzugehen; hiervon werden kurz zwei Möglichkeiten besprochen. Die erste benutzt zur Gleichrichtung ein Thermokreuz, welches in den Brückenzweig eingeschaltet wird. In Verbindung damit steht ein empfindliches Galvanometer, am besten ein Spiegelgalvanometer.

Aus der Umstellung auf visuelle Beobachtung ergibt sich nun ein vorteilhafteres Meßverfahren. Es ist nicht mehr nötig, nach jedem Reagenszusatz auf das Minimum einzustellen, sondern man kann die Ausschläge des Galvanometers bei gleichbleibender Brückenstellung zum Zeichnen der Analysenkurve verwenden. Bei der Thermokreuzgleichrichtung ist zu beachten, daß wegen der parabolischen Charakteristik der Thermokreuze die Wurzeln aus den auf einer linear geteilten Skala abgelesenen Ausschlägen der Leitfähigkeit proportional sind.

Eine zweite, einfachere Möglichkeit wird dadurch gegeben, daß man den Meßwechselstrom einem kleinen Generator oder Umformer entnimmt, auf dessen Achse sich ein Kommutator befindet, der das Galvanometer synchron mit den Wechseln des Stromes umpolt. Hierbei kann ein gewöhnliches Milliampèremeter verwandt werden. Die Ablesungen sind hierbei direkt zum Zeichnen der Analysenkurve zu verwenden. Diese Apparatur gestattet auch, das Minimum selbst mit aller Schärfe festzulegen.

Nachdem verschiedene praktische Beispiele besprochen worden sind (Mikro-Chlorbestimmung, Titration des Kaliums und kombinierter Düngesalze, Phenolbestimmung), wird die Apparatur mit Synchrongleichrichtung vorgeführt, und dabei als Beispiel die Bestimmung des Sulfatgehaltes einer Lösung bei Siedetemperatur gewählt. — Das Arbeiten in siedender Lösung eröffnet die Aussicht auf neue Möglichkeiten für die Anwendung der Leitfähigkeitstitration zur Bestimmung solcher Stoffe, die sich bei Zimmertemperatur nur langsam oder unvollständig mit der Reagenslösung umsetzen.

Aussprache:

W. Roth, Braunschweig: Visuelle Beobachtung ist schon früher mit Hilfe des Vibrationsgalvanometers durchgeführt worden. — Viele Titrationen lassen sich besonders gut durchführen, wenn Kation und Anion des Stoffes durch Anion und Kation vom Reagens gefällt werden, z. B. Bestimmung von Kaliumsulfat mit Bleisilicofluorid. — Sind statt Platinelektroden

bromierte Silberelektroden verwendet worden? Vortr.: Die Elektroden sind so klein, daß ein Versuch, das Platin durch billigere Stoffe zu ersetzen, nicht notwendig erscheint. F. Hahn, Frankfurt a. M.: Auch bei potentiometrischen Messungen ist es nicht erforderlich, in allernächster Nähe des Äquivalenzpunktes zu messen; man kann interpolieren. Auf diese Weise ist auch die Bestimmung schwacher und schwächster Basen und Säuren wesentlich leichter und genauer möglich, als Vortr. angenommen hat; es können wenige Milligramm Pyridin oder Phenol auf weniger als 1% genau bestimmt werden. W. Böttger, Leipzig: Ist die Endpunktbestimmung in der Mehrzahl der Fälle so scharf wie bei diesem Beispiel; kommt es nicht vor, daß in der Gegend des Äquivalenzpunktes der Kurvenverlauf sich abrundet? Vortr.: Dadurch, daß man mehrere Punkte auf jeden Ast der Kurve verwendet, läßt sich der Endpunkt sehr genau festlegen. A. Schleicher, Aachen: Läßt sich das Gefäß leicht reinigen? Vortr.: Bei Titrationen ohne Fällung ist ein Gefäß nahezu unbegrenzt benutzbar. Bei Fällungstitrationen muß die Platinierung der Elektroden gelegentlich erneuert werden. O. Pfundt, Göttingen: Beim Arbeiten mit dem Kommutator ist überdies die Platinierung der Elektroden ohne wesentliche Bedeutung.

Priv.-Doz. Dr. Fr. Heinrich, Dortmund: *„Zur Nickelbestimmung in Stahl durch potentiometrische Maßanalyse.“*

Nach Erich Müller und Lauterbach[1]) führte die im Anschluß an die bekannte Mooresche Methode[2]) elektrometrisch bei Gegenwart von Jodsilber durchgeführte direkte cyanometrische Titration zu keinen brauchbaren Resultaten[3]). Sie empfahlen deshalb die Anwendung eines Überschusses von Cyankali, der elektrometrisch mit Silbernitrat zurückzutitrieren ist.

Ein gemeinsam mit W. Bohnholtzer durchgeführter Versuch der Anwendung dieser Methode auf die Stahlanalyse ergab gewisse Schwierigkeiten infolge der Gegenwart von viel Eisen und von Mangan: Eisen durch Weinsäure o. dgl. in Lösung zu halten, hatte einen Angriff der Silberelektrode zur Folge; seine Ausfällung durch Ammoniak verringerte die Steilheit des Potentialumschlags und die Sicherheit seiner Einstellung bei der technisch allein möglichen Arbeitsweise mit konstantem Umschlagspotential. Mangan zeigt bei Gegenwart von viel überschüssigem Cyankali eine Zeitreaktion, die einerseits die Nickelwerte erhöht und ihre Einstellung verlangsamt.

Wegen dieser Schwierigkeiten versuchten wir es nochmals mit der direkten cyanometrischen Titration, wobei die nach Müller und Lauterbach störende Gegenwart von AgJ vermieden wurde. Die für das Ansprechen der Silberelektrode notwendige Silberionenkonzentration wurde durch Zusatz von wenig $n/_{100}$ $AgNO_3$ erreicht, das zuerst durch KCN zu $AgK(CN)_2$ umgesetzt wird, worauf weiter zugesetztes KCN aus dem $Ni(NH_3)_6Cl_2$ Nickel-Kaliumcyanid bildet. Sobald alles Nickel verbraucht ist, geht durch das Ansteigen der Cyanionenkonzentration die Silberionenkonzentration zurück, und das Potential der Elektrode muß rasch ansteigen. Mangan ist bei reichlicher Gegenwart von freiem Ammoniak ohne Einfluß, wohl aber wird Kupfer mittitriert, dessen Gehalt in technischen Stahlsorten innerhalb eines Werkes aber im allgemeinen nur wenig schwankt. Chrom ist ohne Einfluß.

Zur Ausführung wird 1 g Nickelstahl in 15 ccm Säure (2 Teile HCl konz. + 1 Teil HNO_3 konz. + 3 Teile H_2O) gelöst. Nach dem Oxydieren und Verkochen der Stickoxyde wird mit wenig Wasser in das Titriergefäß übergespült; dann werden der Reihe nach zugesetzt: 20 ccm NH_4Cl-Lösung (250 g/l) zum Inlösunghalten des Nickels, 30 ccm NH_3 konz. zum Ausfällen des Eisens und zur Erreichung der nötigen Alkalität, 10 ccm $n/_{100}$ $AgNO_3$ und Wasser auf 150 ccm. Die Titration soll etwa 1 Minute dauern. Für den $AgNO_3$-Zusatz kann die Korrektur errechnet oder durch Leerversuch bestimmt werden. Nachdem so eine für Betriebszwecke brauchbare potentiometrische Nickelbestimmungsmethode in Stahl ihrem Gange nach festliegt, sind wir nun damit beschäftigt, eine möglichst robuste Betriebsapparatur für diesen Sonderzweck zusammenzustellen, worüber später berichtet werden wird.

Aussprache:

W. Böttger, Leipzig: Ist das Mitfallen von Nickel bei der Ausfüllung des Eisens sicher zu vermeiden? Vortr.: Jawohl.

Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig: *„Über die flüssige und starre Quecksilberkathode.“* (Unter Mitwirkung von Fräulein N. Block, Moskau.)

Im Laufe der letzten Semester sind mit Bezug auf das Arbeiten mit der flüssigen Quecksilberkathode einige Änderungen erprobt worden, die eine Vereinfachung der Vorarbeiten und damit einen Fortschritt bedeuten. Wir führen das Reinigen des von früheren Abscheidungen mit verschiedenen Metallen verunreinigten Quecksilbers nach Harries durch Erhitzen in einem an Chlorwasserstoff gesättigten Luftstrome auf 150° aus, wobei dann die entstandenen Oxyde durch Salzsäure entfernt werden. Das Quecksilber erlangt dabei eine ausgezeichnete Beschaffenheit. Dennoch kann das Quecksilber, wie wir festgestellt haben, beträchtliche Mengen von anderen Metallen enthalten, die durch Schütteln mit 6%iger Quecksilber(I)nitratlösung leicht entfernt werden können. Dies erfolgt so weitgehend, daß auf die Vorbehandlung nach Harries verzichtet werden kann. Nach Beseitigung des Metallschlamms durch Waschen mit konz. Salzsäure wird das Quecksilber durch den „Reiniger“ nach Ostwald gegeben. So gereinigtes Quecksilber ergab einen Rückstand von 0,004%.

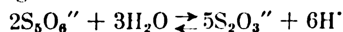
Zum Trocknen des Quecksilbers und der entstandenen Amalgame verwenden wir neuerdings Aceton an Stelle von Alkohol und Äther, die nacheinander zur Anwendung kamen. Das Quecksilber behält dabei seine blanke Beschaffenheit. Das Aceton braucht nicht einer besonderen Reinigung unterworfen zu werden. Es genügt, wenn das reine Aceton des Handels verwendet wird (das natürlich ohne jedweden Rückstand verdampfen muß). Das Wasser wird von dem Aceton leicht aufgenommen, und die Verdunstung des Acetons geht ohne Schwierigkeit vor sich.

Des weiteren sind im S.-S. 28 Versuche mit der starren (Paweckschen) Quecksilberkathode ausgeführt worden, nachdem sich ergeben hatte, daß bei Befolgung der Angaben der Herren Paweck und Walther wechselnde und z. T. stark abweichende Ergebnisse erzielt werden. Auf die näheren Einzelheiten wird an anderer Stelle ausführlicher eingegangen werden. Mit Bezug auf die Abscheidung des Zinks aus alkalischer Lösung ist durch eingehende Versuche erwiesen worden, daß der Erfolg in ausgesprochener Weise von der Menge des auf dem Messingdrahtnetz abgeschiedenen Quecksilbers abhängt. Bei kleineren Quecksilbermengen werden ganz befriedigende Resultate erzielt, während es zu großen Abweichungen kommen kann, wenn die Menge des Quecksilbers zu groß ist. Es hat sich gezeigt, daß dies mit der dann eintretenden Bildung von Alkaliamalgam zusammenhängt, das sich beim Auswaschen unter Ablösen von Quecksilbertröpfchen zersetzt.

Prof. Dr. F. Hahn, Frankfurt a. M.: *„Fortschritte im Gebiete der jodometrischen Analyse.“*

Maßanalytische Thiosulfatlösungen erfahren manchmal beim Aufbewahren eine Erhöhung ihres Wirkungswertes; zur Erklärung dieser Erscheinung wurde früher Entstehung von Sulfit durch freiwilligen Zerfall oder bakterielle Entschwefelung des Thiosulfats angenommen. Daß diese Annahme falsch ist, wurde schon vor längerer Zeit gefunden; es konnte mit völliger Sicherheit die Abwesenheit von allen erdenklichen Stoffen erwiesen werden, die einen höheren Jodverbrauch haben als Thiosulfat. Es kann daher beim Stärkerwerden nicht Thiosulfat unter Bildung eines wirksameren Stoffes verschwinden, sondern es muß umgekehrt zusätzliches Thiosulfat aus einem selbst nicht wirksamen Stoff entstehen.

Hierfür kommt Pentathionat in Betracht, das mit Thiosulfat durch das Gleichgewicht



$$2S_5O_6'' + 3H_2O \rightleftarrows 5S_2O_3'' + 6H^{\cdot}$$

verknüpft ist. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß im festen Thiosulfat Pentathionat enthalten sein kann; daß es nicht regel-

[1]) Ztschr. analyt. Chem. 61, 457 [1922].
[2]) Chem. News 72, 92 [1895]; Ztschr. analyt. Chem. 48, 778 [1909].
[3]) a. a. O., S. 458.

mäßig darin ist, würde erklären, wieso die Thiosulfat-Lösungen nur selten stärker werden. Tatsächlich lassen sich durch Zusatz von kleinen Mengen Pentathionat zu einer beständigen Thiosulfat-Lösung regelmäßig alle die Erscheinungen künstlich hervorrufen, die man gelegentlich beim Herstellen der Thiosulfat-Lösung aus festem Salz beobachten kann: Vorübergehende Trübung, eigenartiger Geruch und Unbeständigkeit des Titers.

Auch Tetrathionat, das in Thiosulfat-Lösungen stets vorhanden ist, kann zur Thiosulfat-Bildung Anlaß geben, indem es nämlich etwa aus dem Thiosulfat entstehendes Sulfit sofort in Thiosulfat zurückverwandelt, wobei es selbst in Trithionat übergeht; dieses aber wird bekanntlich zu Thiosulfat und Sulfit hydrolysiert. Daß in älteren Präparaten kristallisierten Thiosulfats Polythionate vorhanden sind, konnte unmittelbar nachgewiesen werden.

Die üblichen Vorschriften zur jodometrischen Bestimmung von Eisen(3)- und Kupfer(2)-salz schreiben ziemlich starkes Ansäuern vor. Das hat den Nachteil, die Reaktion



$$2J' + 2H^{\cdot} + \tfrac{1}{2}O_2 \text{ (Luft)} \rightarrow J_2 + H_2O$$

stark zu begünstigen, so daß Nachbläuungen auftreten und der Endpunkt unsicher wird. Das starke Ansäuern soll erforderlich sein, um die Hydrolyse zu verhindern. Viel wirksamer ist hierfür Vermeiden überflüssigen Verdünnens. In sehr konzentrierter Lösung, die keinen Überschuß an freier Säure enthält, lassen sich beide Titrationen rasch und mit sicherem Endpunkt durchführen. Saure Eisen(3)-Lösungen werden unter Zusatz von Ammoniumchlorid zur Trockne gedampft, der Rückstand mit ganz wenig Wasser aufgenommen. Besonders vorteilhaft ist es, statt Stärke Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff als Indikator zu verwenden, weil dann das freiwerdende Jod der Lösung entzogen, also das Gleichgewicht weiter im erwünschten Sinne verschoben wird.

Dr. R. Fresenius, Wiesbaden: *„Neuere Indikatoren."*

Die Übersicht über eine Reihe beachtenswerter Veröffentlichungen der letzten Jahre über neue Indikatoren beginnt, nach einem Hinweis auf die für die Indikatorenkunde so wichtigen Arbeiten von W. Böttger, von J. M. Kolthoff und vor allem von A. Thiel, mit den verschiedenen Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie, die neuerdings empfohlen worden sind: Salicylrot, Salicylpurpur (W. C. Harden), Divanillylidencyclohexanon (B. Samdahl), den Einfarbenindikatoren, Abkömmlingen des Triphenylcarbinols, Hepta-, Hexa- und Pentamethoxyrot (J. M. Kolthoff; H. Lund) und dem Yatren (H. W. van Urk), deren Eigenschaften und Besonderheiten besprochen werden.

Durch geeignete Kombination zweier Farbenindikatoren gelingt es, Mischindikatoren herzustellen, von denen J. M. Kolthoff allein mehr als zwei Dutzend angegeben hat. Diese umfassen das ganze Gebiet von pH 3,25 bis 10,8. Eine Mischung von sechs verschiedenen Farbstoffen mit dem Farbenumschlag von Rot bei pH 2,0, Orange bei 4,0, Gelb bei 6,0, Grün bei 8,0, Blau bei 10,0 wird als Universalindikator bezeichnet (E. Bogen).

Fluorescierende Indikatoren, die das Titrieren dunkler bzw. gefärbter Lösungen ermöglichen sollen, sind Umbelliferon (R. Robl) und β-Methylumbelliferon (C. Bülow und W. Dick).

Das Prinzip der Trübungsindikatoren beruht darauf, daß bestimmte kolloide Systeme nach Erreichung eines bestimmten pH-Wertes ihren Dispersitätsgrad derart verkleinern, daß in diesem Punkt Flockung oder Trübung eintritt; als Trübungsindikatoren dienen sowohl Ampholyte wie kolloide Elektrolyte, als auch nicht ionogene Kolloide (K. Naegeli).

Die aus gefärbten Blüten, Blättern oder Beeren hergestellten Indikatoren (A. Reisenheimer; V. Matula; T. Milobedzki und S. Jajte; L. Mosendz) werden nur kurz erwähnt.

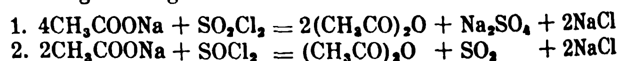
Das Sofnol, dessen Zusammensetzung nicht mitgeteilt wird, soll sich besonders gut zur Neutralisation von Borsäurelösungen vor der Titration der Borsäure bei Gegenwart von Mannit eignen (A. Scott Dodd). Bei der Phosphorsäuretitration mit Uranylacetat kann man den Endpunkt dadurch feststellen, daß sich die Lösung bei Gegenwart von Natriumsalicylat orangegelb färbt (L. Duparc und E. Rogovine). Für die Zinktitration nach M. Galletti, die ja mit einem äußeren Indikator arbeitet (Feststellung des Endpunktes durch Tüpfeln mit Ammonmolybdatlösung) ist schon früher das Eisenchlorid als innerer Indikator verwendet worden (St. Urbasch); neuerdings wird das Diphenylbenzidin vorgeschlagen (W. H. Cone und L. C. Cady; J. M. Kolthoff). Diphenylamin ist als reversibler, oxydimetrischer Indikator schon vor Jahren eingeführt worden (J. Knop); für die manganometrische Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure eignet es sich aber nicht, dagegen lassen sich mit Vorteil verwenden Erioglaucin und Eriogrün (J. Knop).

Zum Schluß werden die Absorptionsindikatoren besprochen (K. Fajans; W. Böttger und K. O. Schmitt; O. Tomicek; J. M. Kolthoff und L. H. van Berk; R. Burstein; J. Hodakow).

Der Zweck aller Arbeiten ist, den Endpunkt der Titration möglichst genau und sicher festzustellen. Welche von den vielen Vorschlägen sich in der Praxis einbürgern werden, läßt sich aber nicht voraussehen, da für die Einführung neuer Indikatoren nicht nur theoretische Erwägungen und praktische Versuche maßgebend sind. —

Dr.-Ing. H. Hartmann, Breslau: *„Die Bestimmung von Schwefelchlorür, Thionyl- und Sulfurylchlorid nebeneinander."* (Nach Versuchen von Hans Wallauer.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Ozon auf die einfachen Schwefelchloride — Mono- und Dichlorid — wurde durch Cariusbestimmungen des Chlor- und Schwefelgehaltes der Reaktionsprodukte eine Sauerstoffaufnahme festgestellt, die eine Bildung von Thionyl- und Sulfurylchlorid wahrscheinlich machte. Da die Versuche zur Isolierung der entstandenen Stoffe durch Destillation infolge gegenseitiger Zersetzung scheiterten, mußten andere Wege zur Identifizierung gesucht werden. Wir fanden sie bezüglich des Thionylchlorides in der Verwertung von Umsetzungen der Schwefeloxyhalogenide mit aromatischen Aminen, wodurch es gelang, dasselbe z. B. mittels Benzidin auch in Gegenwart eines großen Überschusses von Schwefelchlorür als Thionylbenzidin nachzuweisen. Leider machte die große Löslichkeit dieses Stoffes in Schwefelchlorür eine Verwertung dieser Umsetzung für quantitative Zwecke unmöglich. Das wurde erst erreicht durch den Ausbau einer von Häusler u. McLang gefundenen Einwirkung von Sulfurylchlorid auf wasserfreies Natriumacetat, wobei Essigsäureanhydrid, Natriumsulfat und Natriumchlorid entsteht. Eigene Versuche ergaben, daß Thionylchlorid mit Natriumacetat nur Schwefeldioxyd neben Natriumchlorid liefert, während Schwefelchlorür ohne jede Einwirkung ist. Aus den Reaktionsgleichungen:



1. $4CH_3COONa + SO_2Cl_2 = 2(CH_3CO)_2O + Na_2SO_4 + 2NaCl$
2. $2CH_3COONa + SOCl_2 = (CH_3CO)_2O + SO_2 + 2NaCl$

ergibt sich der Sulfurylchloridgehalt als gleich dem Sulfatgehalt des Salzrückstandes, der Thionylchloridgehalt aus der Gesamtmenge Kochsalz minus der dem Sulfurylchlorid entsprechenden Menge Natriumchlorid. Die Konzentration an Schwefelchlorür wird aus der Differenz des nach Carius gefundenen Gesamtchlors minus dem nach obigen Reaktionsschemen entstandenen Chloridchlor bestimmt.

Das geschilderte Verfahren erlaubte erst einen Einblick in den Verlauf der Einwirkung von Ozon auf die Schwefelchloride, wobei die Bildung von Thionylchlorid und Sulfurylchlorid neben Schwefeldioxyd festgestellt werden konnte, und wurde durch Leerversuche zu etwa 1% genau gefunden. —

Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig: *„Über die Prüfung auf Natrium mit Kaliumantimoniat."*

Der Nachweis des Natriums mittels Kalium-Antimoniat, der als eine schwer ausführbare Reaktion gilt, läßt sich unter dem Mikroskop mit großer Leichtigkeit und Sicherheit in der Zeit einiger Minuten erbringen. Man erhält noch mit $^{3}/_{1000}$, ja mit $^{1}/_{1000}$ mg Natrium einen deutlichen Ausfall, wenn zu dem festen Rückstand von einem eingedampften Tropfen der zu prüfenden Lösung ein kleines Tröpfchen der an Kalium-Antimoniat gesättigten Lösung hinzugefügt wird. Die Menge des Reagens ist möglichst klein zu bemessen, da das Natrium-Antimoniat nicht besonders schwer löslich ist. Dies gilt besonders auch für den Fall, daß der Rückstand nur wenig Natrium enthält. Die Kristalle des Natrium-Antimoniats er-

scheinen fast augenblicklich; man erhält je nach dem Grade der Übersättigung scherenartige oder X-förmige, zigarren- oder wetzsteinförmige Wachstumsformen oder (bei geringerer Übersättigung) schön ausgebildete Oktaeder.

Wesentlich ist, daß das Reagens so bereitet wird, daß eine völlig klare Lösung erhalten wird. Bei Verwendung einer durch Abscheidung von Antimonsäure auch nur schwach getrübten Lösung tritt die Kristallbildung mit Verzögerung ein. Wir verfahren bei der Herstellung der Lösung so, daß eine kleine Menge (etwa 0,05 g) mit 5 ccm Wasser einige Minuten unter häufigem Schütteln auf etwa 50° erhitzt wird, wenn das Präparat sehr feinkörnig (von mehliger Beschaffenheit) ist. Ist es dagegen grobkörnig (von grießförmiger Beschaffenheit), so erhitzt man einige Minuten zu schwachem Sieden und kühlt alsdann unter der Wasserleitung ab. — Nähere Einzelheiten über den Vorgang der Auflösung nach Versuchen, die Herr Dr. Piater (jetzt Wolfen) auf meine Anregung ausgeführt hat, sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden. — Der Nachweis des Natriums gelingt noch, wenn 1 Teil Natrium-Salz neben 99 Teilen Kalium-Salz vorhanden ist. Magnesium-Salze stören, da sie eine ähnliche Kristallisation geben, und sind daher zu entfernen.

Dr. K. Kürschner, Brünn: *„Über ein neues Verfahren der quantitativen Bestimmung von Cellulose in Hölzern usw."*

Die Cellulosebestimmung in Hölzern oder den daraus hergestellten Rohzellstoffen ist insofern mit großen Schwierigkeiten verbunden, als zur Entfernung der Pentosane (Methylpentosane) und Hexosane des Holzes hydrolysierende, zur Beseitigung der Lignine vorwiegend oxydierend wirkende Mittel gebraucht werden, die mehr oder minder veränderte Cellulose hinterlassen. Durch Verwendung verdünnter Agenzien kann diese Schädigung der Cellulose wohl verringert werden, doch geschieht dies auf Kosten der Schnelligkeit des Verfahrens, denn bei Gebrauch so verdünnter Chemikalien steigt die zu völliger Cellulosefreilegung erforderliche Zeitdauer auf ein technisch unerträgliches Maß. Eine Überprüfung der technisch verwendeten Methoden durch E. Hägglund ergab, daß sämtliche Methoden ungeeignet seien (vgl. C. G. Schwalbe: „Die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohstoffe und der daraus abgeschiedenen Zellstoffe", S. 110, Berlin 1920), und es fragt sich, ob ein Verfahren, das Kürze und Einfachheit und Unversehrtheit der isolierten Cellulose zur Voraussetzung hat, überhaupt möglich ist. Vortr. hat auf Grund seiner Erfahrungen bei der Herstellung von Nitroverbindungen der Lignine und Huminstoffe der Meinung Ausdruck gegeben, daß die Kochung der Hölzer mit einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 4 Vol. Alkohol am Rückflußkühler rasch zu lignin- und pentosanfreier, wenig angegriffener Cellulose führen würde. Wie die mit Ing. A. Hoffer durchgeführten Versuche ergaben, ist diese Voraussage (bis auf die völlige Entfernung der „Pentosane") insofern eingetroffen, als es in zwei- bis dreimaliger, je einstündiger Kochung mit 20 Vol.-%iger alkoholischer Salpetersäure gelang, die Lignine von vierzig untersuchten Hölzern, darunter auch Farb- und anderen exotischen Hölzern, glatt (als meist gelbgefärbte Nitroprodukte) herauszulösen. (Ebenholz macht hierbei eine Ausnahme; es wird zur Zeit in einer mit E. Spett, Krakau, unternommenen Arbeit für sich untersucht.) Die Cellulose erscheint nur wenig angegriffen, wie aus der niedrigen Cu-Zahl (2,2 bis 3,1 bei Fichte, sonst im Durchschnitt 3,15; bestimmt nach Schwalbe-Braidy) hervorgeht, und ferner daraus gefolgert werden kann, daß auch bei öfterer als dreimaliger Kochung mit alkoholischer Salpetersäure die Cu-Zahl nur ganz unbedeutend ansteigt und die Celluloseausbeute dabei nur unbeträchtlich verringert wird. (Diagramm: Ausbeute und Kupferzahl von reinem Filterpapier.) Von den Furol, Methylfurol (oder Oxymethylfurol) liefernden Körpern blieb aber ständig — wie übrigens bei allen anderen Cellulosebestimmungsverfahren — ein bestimmter, hier stets gleicher Anteil zurück. Die Feststellung desselben ergab z. B. bei zwei verschiedenen Fichtenhölzern: 1,60 %, 1,56 % und 1,57 % des Holzgewichtes, als Pentosan berechnet. — Durch schonende alkalische und saure Vorbehandlung der Hölzer oder der isolierten Cellulose wächst bloß die Kupferzahl rasch an, doch gelingt es auch hier nicht, die „Pentosane" ganz zu entfernen. Wir sind derzeit damit beschäftigt, das vorliegende Verfahren, dessen Einzelheiten in Kürze eingehender behandelt werden sollen, und das auch für Gräser und Rohzellstoffe brauchbar ist, entsprechend auszubauen.

Dr. H. Fischer, Berlin-Siemensstadt: *„Über den Nachweis von Schwermetallen mit Hilfe von „Dithizon" (Diphenylthiocarbazon)."*

Das Dithizon (Diphenyl-thiocarbazon) ist vermöge seiner Konstitution[1]) außerordentlich befähigt, mit einer Reihe von Metallen feste innere Komplexverbindungen zu liefern. Eine derartige Neigung zur Bildung von Koordinationsverbindungen tritt hier nur bei Elementen der Nebengruppen des periodischen Systems auf. Während z. B. die Metalle der ersten Hauptgruppe mit dem Dithizon wasserlösliche salzartige Verbindungen eingehen, bilden die drei Metalle Gold, Silber, Kupfer der ersten Nebengruppe Körper, welche die ausgeprägten Merkmale innerer Komplexverbindungen, wie intensive Färbung, vollständige Unlöslichkeit in Wasser, dagegen z. T. Löslichkeit in vielen organischen Solventien mit charakteristischer Farbe besitzen. Ein gleiches gilt für die Elemente der folgenden Gruppen. So verhalten sich die Erdalkalimetalle wie die Alkalimetalle, hingegen die Elemente Zink, Cadmium, Quecksilber wieder gleich den Komplexbildnern der ersten Nebengruppe. In der dritten Gruppe konnte bei den Elementen der Hauptgruppe überhaupt keine Reaktion, dagegen eine Komplexbildung beim Thallium nachgewiesen werden. Von der vierten Gruppe reagieren Zinn und Blei auf diese Weise. Andererseits findet in der fünften und sechsten Gruppe weder in den Haupt- noch in den Nebengruppen eine Reaktion mit Dithizon statt, während sie in der siebenten Gruppe beim Mn wieder eintritt und sich sogar auf alle Elemente der achten Gruppe erstreckt.

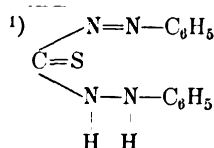
Diese bemerkenswerte Fähigkeit des Dithizons läßt sich vorteilhaft für analytische Zwecke verwerten. So kann das Dithizon zum Nachweis aller genannten komplexbildenden Elemente mittels recht empfindlicher Farbenreaktionen dienen. Dies geschieht z. B. durch Schütteln der wäßrigen, annähernd neutralen Metallsalzlösungen mit einer außerordentlich verdünnten Lösung von Dithizon in Schwefelkohlenstoff. Die vorher grüne CS_2-Lösung zeigt hierbei charakteristische Farbumschläge; beim Au z. B. nach gelb, beim Hg^{II} nach orange, beim Cu nach braun, beim Zn nach purpur usw.

Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen kann der Kreis der mit Dithizon reagierenden Elemente erheblich eingeschränkt werden, so daß sich für manche Metalle ganz spezifische Nachweismöglichkeiten ergeben. Die Affinität einzelner Metalle zum Dithizon ist recht verschieden und bei den Metallen der ersten beiden Nebengruppen am größten. Hierdurch wird es möglich, Au neben Ag, Cu, Pb und fast allen anderen Metallen zu erkennen. Das gleiche gelingt mit Ag (außer neben Au); auch Cu läßt sich direkt neben allen unedleren Metallen feststellen. Dithizon wird zu einem Spezialreagens für Pb und Sn, wenn die erwähnte Schüttelreaktion bei Gegenwart von Kaliumcyanid ausgeführt wird. Der Nachweis von Co neben Ni und den weniger edlen Metallen gelingt mit Dithizon in ammoniakalischer oder alkalischer Lösung.

Bei Durchführung verschiedener Vorproben mit Dithizon vor Beginn des üblichen qualitativen Analysenganges lassen sich oft schon ohne Trennung Schlüsse sowohl auf das Vorhandensein mancher Elemente als auch auf die Abwesenheit anderer ziehen.

Sch. Zinzadze, Breslau: *„Neue Methoden zur colorimetrischen Bestimmung der Phosphor-, Arsen- und Kieselsäure"* (mit Vorführung der Methode). (Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Universität Breslau.)

Vorliegendes Verfahren zur Bestimmung der Phosphor-, Arsen- und Kieselsäure geht von der bekannten Reaktion zwischen Molybdän-Blau und diesen Säuren aus, bei welcher

[1])


blaue Verbindungen entstehen. Als Grundreagens wurde eine besonders hergestellte Schwefelsäurelösung von reinem Mo-Blau verwendet. Dadurch, daß in der Lösung keine Reduktionsmittel vorhanden sind, ist erstens das Reagens sehr lange haltbar (die Lösungen, die vor eineinhalb Jahren bereitet waren, haben bis jetzt keine Veränderungen erfahren); zweitens bleibt die blaue Farbe, die diese Säuren mit dem Reagens gibt, sehr lange gänzlich unverändert bestehen (Versuche hierüber erstrecken sich bis auf 20 Tage).

Die Versuche zeigten, daß mit Mo-Blau Phosphor- und Arsensäure, wenn sie in äquivalenten Mengen genommen werden, ganz gleiche Farbenreaktion (sowohl nach ihrer Intensität wie nach ihrem Proportionalitätsbereich) geben.

Sind beide Säuren gleichzeitig anwesend, so müssen sie als Summe colorimetrisch bestimmt werden, während in einer besonderen Probe nur Arsen bestimmt wird (nach E. Schulek und P. v. Villecs, Ztschr. analyt. Chem. **76**, 81); die Phosphorsäure ergibt sich dann als Differenz.

Kurze Beschreibung des Verfahrens.

I. Herstellung des Mo-Blau-Reagens. 50 ccm reine konz. H_2SO_4 werden bis zum Kochen erhitzt; dazu werden 3 g reines, gepulvertes MoO_3 (für Glühfäden, Kahlbaum) gesetzt und schließlich noch 5 bis 10 Min. bis zur Auflösung des Mo-Blaus gekocht. Nach dem Abkühlen wird in 50 ccm Wasser eingegossen, und zu der noch heißen Lösung werden als Reduktionsmittel 0,15 g reines, pulverförmiges Mo-Metall zugesetzt, worauf noch 3 bis 5 Min. gekocht wird. Die Reaktion wird als beendet und das Reagens als fertig angesehen, wenn zur Entfärbung von 0,2 ccm n-$KMnO_4$ 2,5 ccm des Reagens verbraucht werden. Nach 10 bis 20 Min. langem Absitzenlassen wird die blaue Flüssigkeit von den Mo-Metallresten abgegossen[1]).

II. Ausführung der Bestimmung. 10 bis 40 ccm der zu untersuchenden Lösung, die 1 bis 0,02 mg P_2O_5 enthalten soll, werden in einen 100-ccm-Kolben gegeben, dann werden 1,4 ccm Mo-Blau-Lösung zugesetzt, schließlich wird mit kochendem[2]) Wasser auf 80 bis 90 ccm gebracht und geschüttelt. Die Lösung färbt sich blau, und nach 15 bis 20 Min. erreicht die Färbung ihr Maximum. Nach dem Abkühlen (es ist besser, allmählich abkühlen zu lassen) wird colorimetriert. Als Vergleichslösung dient eine KH_2PO_4- (bzw. KH_2AsO_4)-Lösung. Die Ausarbeitung dieses Verfahrens wurde vor mehr als eineinhalb Jahren abgeschlossen. Dann wurde es zur Analyse verschiedener Stoffe verwendet: 1. Phosphate, 2. Böden, 3. organische Stoffe, 4. Pflanzen u. a.

Kieselsäure. Unter den oben gegebenen Bedingungen ist die Reaktion gegen Anwesenheit von SiO_2 ganz unempfindlich. Aber wenn man die Mo-Blau-Konzentration auf 5 g je 100 ccm erhöht, eine sehr geringe Menge SiO_2 zusetzt und bis zur schwach alkalischen Reaktion neutralisiert, so wächst die Empfindlichkeit, und es entsteht schon bei 0,001 mg eine Blaufärbung. Dies verwendeten wir zur colorimetrischen Bestimmung der Kieselsäure. (Darüber soll besonders berichtet werden.) Eine genaue Beschreibung der erwähnten Verfahren wird in nächster Zeit veröffentlicht.

Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. F. Hundeshagen, Stuttgart: *„Zur Bestimmung des Eisengehaltes in Bleimennige für Kristallglas. Kritik der in der Technik üblichen Analysenverfahren.“*

Bei der störenden Rolle, welche, namentlich in der Kristallglas-Industrie, schon die geringsten Gehalte der Bleimennige an färbenden Metalloxyden, besonders aber an Eisenoxyd, spielen, sind genaue und zuverlässige Analysen von Bedeutung. Die wenigsten Verfahren entsprechen einigermaßen den zu stellenden Anforderungen.

Auf Grund einer kritischen Durcharbeitung der beschriebenen Analysenverfahren konnten die verschiedensten Fehlerquellen aufgedeckt und vermieden werden.

An neun verschiedenen Untersuchungsstellen bedienten sich die Analytiker in verschieden zweckmäßiger Weise der zweifellos an und für sich für die Bestimmung kleiner Eisenmengen erprobten und besonders praktischen Rhodan-Colorimetrie. Als unumgänglich nötig erwies sich die Herstellung ausreichend großer feinstgeriebener Durchschnittsproben. Die 5 Mennigemuster enthielten nämlich mehr oder weniger beträchtliche Beimischungen von gröberen Magneteisenoxyd-Teilchen, die jeweils einen nicht geringen Bruchteil des Gesamt-Eisengehaltes (der in den 5 Mustern zwischen 0,0020 und 0,0065% lag) ausmachten und — je nach der Art des Aufschlußverfahrens — mehr oder weniger der Überführung in den gelösten Zustand widerstanden, von vornherein aber, besonders bei kleinen Einwaagen, die Erfassung des richtigen durchschnittlichen Eisengehaltes unmöglich machten oder einem günstigen Zufall anheimstellten. Mit der größeren Beimischung von Magneteisenoxyd ging eine deutlichere Verunreinigung der Mennige durch Bleisulfat Hand in Hand.

Eine weitere Fehlerquelle war in einigen der Verfahren der Verzicht auf starke Salzsäure als Aufschlußmittel. Nur diejenigen, welche letztere als entscheidendes Agens benutzten, erzielten einigermaßen richtige Ergebnisse, während bei Verwendung von Salpetersäure (plus Wasserstoffsuperoxyd) und Schwefelsäure die völlige Auflösung der Eisenoxyde, wenn diese in gröberen Teilchen vorhanden, versagte.

Eine Gruppe von Verfahren geht ferner von der falschen Voraussetzung aus, daß im Trockenrückstand der salpetersauren Mennigelösung beim Erhitzen auf 100 bis 120° C das gesamte Eisen quantitativ als völlig unlösliches basisches Ferrinitrat abgeschieden ist und daß der von den wasserlöslichen Verbindungen getrennte Rückstand sich dann ebenso vollkommen in einer verhältnismäßig verdünnten Salzsäure beim Kochen auflöst.

Ein anderes Verfahren verwendet zur Vermeidung einer lästigen Chlor-Entwicklung Hydrazinchlorhydrat als Reduktionsmittel und erreicht damit wohl die Möglichkeit eines Nachweises von metallischem Blei in der Mennige, nicht aber eine gute Grundlage für die Fe-Bestimmung.

Als die colorimetrische Bestimmung des Eisens durchaus nicht genauer machend (eher das Gegenteil!) verwirft der Vortr., in Übereinstimmung mit der Erfahrung anderer Analytiker, die Ausschüttelung des Rhodaneisens mit Äther. Ferner beanstandet er die in einigen der Methoden nicht genügend gesicherte Gleichstellung des Säure- und Rhodanid-Gehaltes der Analysen- und der Vergleichslösungen sowie den nicht in allen Fällen ausreichenden, d. h. die maximale Färbung verbürgenden, Rhodanid-Zusatz.

Zum Schluß empfiehlt Vortr. in Anlehnung an zwei der durchgeprüften und als die besten erkannten Salzsäure-Verfahren eine besonders für Schiedsanalysen in Betracht kommende, etwa 1 1/2 Stunden in Anspruch nehmende und eine andere, besonders für Schnell- und Betriebs-Analysen gedachte, etwa 25 Minuten in Anspruch nehmende Arbeitsweise.

Dr. J. F. Sacher, Düsseldorf: *„Über Fehlerquellen bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens in der Mennige.“*

Vortr. verweist auf einige Fehlerquellen, die bei obiger Bestimmung auftreten können, sowie auf deren möglichste Vermeidung. Eine Fehlerquelle wird dadurch bedingt, daß das Ferrirhodanid durch viel Wasser hydrolytisch gespalten wird. Bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens werden außerordentlich geringe Konzentrationen in bezug auf das Eisenrhodanid angewandt, und zwar in der Regel zwischen 0,0001 bis etwa 0,001% Fe. Nach Magnanini[1]) wird das Ferrirhodanid in neutraler Lösung hydrolytisch in kolloidales Ferrihydroxyd und freie Rhodanwasserstoffsäure gespalten, wobei das Ferrihydroxyd bei der hohen Verdünnung kolloidal gelöst bleibt. Auch in sehr schwach angesäuerten mit Rhodankali versetzten Lösungen wird man das Ausbleiben der roten Färbung beim Zusatz der verdünnten Eisenlösung zu der Vergleichslösung beobachten. Bei den geringen hierbei in Betracht kommenden Konzentrationen können Fehler bis zu 0,002% Fe entstehen. Diese Fehler steigen mit der Abnahme der Konzentrationen der zu vergleichenden Eisenlösungen. Hieraus folgt, daß man im allgemeinen bei geringen Eisengehalten mehr Eisen findet, als tatsächlich vorhanden ist. Zur

[1]) Bei Abwesenheit von P_2O_5 (bzw. As) entfärbt sich das Reagens, wenn es etwa auf das Zehnfache verdünnt wird. Bei Anwesenheit von P (bzw. As) dagegen erscheint die blaue Farbe wieder und ist innerhalb der Grenzen 0,001 bis 1 mg je 100 ccm dem P- (bzw. As-) Gehalt genau proportional.

[2]) Sowohl die Verwendung von kaltem Wasser wie Kochen der Lösung ist nicht angängig.

[1]) Ztschr. physikal. Chem., Bd. 8, 1.

Vermeidung bzw. Verminderung des durch die Hydrolyse des Ferrirhodanids bedingten Fehlers müßte man mit stärkeren Konzentrationen der zu untersuchenden Lösungen arbeiten; auch durch Zusatz von mehr Säure ließe er sich etwas herabmindern. Der Menge der angewandten freien Säure sind indessen gewisse Grenzen gezogen. Die zur Lösung bzw. Zersetzung der Mennige zugesetzten ccm Salpetersäure und Salzsäure dürfen nur in ganz mäßigem Überschuß verwendet werden, da sie stets Spuren von Eisen enthalten und, in größeren Mengen gebraucht, die Analysenprobe mit Eisen geradezu verunreinigen können. Nach der Aufschließung der Mennige müssen diese Säuren wie auch das hierbei entstandene Chlor, da sie die Reinheit des Farbentones der Ferrirohanidlösung wesentlich beeinträchtigen, durch Abdampfen mit kleinen Mengen konzentrierter Schwefelsäure vertrieben werden. Ist der Zusatz an Schwefelsäure zu groß, so ist der Farbenton der Eisenrhodanidlösung nicht mehr rein rosa bis rot, sondern mehr oder weniger gelbstichig und schlecht zu vergleichen. Diese Gelbstichigkeit ist wahrscheinlich auf eine Zersetzung des Ferrirhodanids zurückzuführen.

Lunge und v. Kéler haben bei der Ausführung der Methode das Ausäthern des Ferrirhodanids angewendet und empfohlen, das sich nach den Erfahrungen Sachers in der täglichen Praxis indessen durchaus nicht bewährt. Auch ergeben sich hierbei gewisse Unregelmäßigkeiten im Farbenton, die auf äußerst geringe, kaum nachweisbare Verunreinigungen des angewandten Äthers zurückzuführen sind.

Eine weitere Fehlerquelle, die von Sacher beobachtet wurde, besteht in der Lichtempfindlichkeit der verdünnten wässerigen Eisenrhodanidlösung. Sie beeinträchtigt das Analysenergebnis in dem Sinne, daß zuviel Eisen gefunden wird, um so mehr, je verdünnter die Eisenrhodanidlösungen sind und je länger diese dem Einfluß des Lichtes ausgesetzt werden. Die genauesten Ergebnisse erzielt man, wenn die zu untersuchende Lösung und die Vergleichslösung möglichst gleichzeitig nach dem Zusatze von Kaliumrhodanid verglichen werden. Direktes Sonnenlicht ist hierbei zu vermeiden. Etwaige längere Unterbrechungen bei den Bestimmungen können je nach den Lichtverhältnissen des Arbeitsraumes mehr oder weniger beträchtliche Fehler verursachen. Die Entfärbung verdünnter Ferrirhodanidlösungen durch das Licht stellt eine reversible Reaktion dar, denn die entfärbten Lösungen erhalten ihren ursprünglichen Farbenton wieder, sobald sie längere Zeit im Dunkeln aufbewahrt werden. Vielleicht besteht hinsichtlich der Veränderung der Ferrirhodanidlösungen durch das Licht eine gewisse Analogie mit dem komplexen Kaliumferrioxalat, das durch die Einwirkung des Lichtes in das Kaliumferrooxalat unter Bildung von Kaliumoxalat und Entwicklung von Kohlensäure übergeht, ein Vorgang, der zur Erzeugung photographischer Platinbilder nach Pizzighelli eine praktische Verwertung findet. —

II. Fachgruppe für anorganische Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. W. I. Müller, Wien.

Geschäftliche Sitzung: (Bericht fehlt).

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. O. Ruff, Breslau: *„Vorführungen und Versuche zu den letzten Arbeiten meines Instituts (insbesondere über Hochtemperaturtechnik und neue Fluoride).“*

Der Zweck des Vortrages war vor allem, die Hörer mit den Hilfsmitteln vertraut zu machen, mit denen die in jüngster Zeit veröffentlichten Arbeiten aus dem Institut erzielt worden sind; so mit den verschiedenen Arten von Öfen, welche in das Temperaturgebiet bis 3000° hinauf führen, der Röntgenanlage, deren Heizkamera noch Aufnahmen bei 2500° gestattet, und den Apparaten für die Gewinnung, Fraktionierung und Untersuchung der neuen Fluoride. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der letzteren werden durch Versuche gekennzeichnet. Zum Schluß berichtet Vortr. auch noch über einige neuere Ergebnisse der Forschungsarbeit des Instituts, über die Dampfdrucklinien von Eisen, Kobalt und Nickel, die Schmelzdiagramme von binären Zirkondioxydmischungen, einen einfachen Weg zur Darstellung von Nitrilfluorid und die Bildungswärme des Chlorfluorids. Bei den Fluoriden der Metalle der Eisen- und Platingruppe ist es gelungen, die Existenz eines höheren Rhodiumfluorids sicherzustellen. —

Dr.-Ing. J. Fischer u. W. Jaenckner, Breslau: *„Eine neue Fluor-Schwefelverbindung, das Schwefel-4-fluorid.“*

Bei der Umsetzung von höheren Fluoriden mit elementarem Schwefel sind von Ruff und seinen Mitarbeitern mehrfach Reaktionen beobachtet worden, die die Bildung von niederen Schwefelfluoriden vermuten ließen. Zum näheren Studium dieser Umsetzungen wurde als erstes das erst kürzlich von Ruff und Ascher dargestellte Kobalt-3-fluorid gewählt, da es bequem und billig herzustellen ist. Es reagiert bereits bei Zimmertemperatur mit Schwefel, wobei im wesentlichen SF_4 und CoF_2 entstehen. Um einen explosionsartigen Verlauf der Umsetzung zu vermeiden, wurde das Reaktionsgemisch mit Flußspat verdünnt.

Die Zusammensetzung des entstehenden Gases wurde — nach seiner Reinigung durch fraktionierte Destillation — durch Bestimmung der Gasdichte und des Fluor- und Schwefelgehaltes ermittelt und ergab sich eindeutig zu SF_4.

Das Schwefel-4-fluorid ist bei Zimmertemperatur ein farbloses Gas, das sich bei —45° und Atmosphärendruck zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, die bei —121° (1,5 mm Hg) zu einer durchsichtigen Kristallmasse erstarrt. Es besitzt einen charakteristischen, dumpfen Geruch, der an Schwefelchlorür erinnert und stark zum Husten reizt.

Das reine SF_4 reagiert mit Glas bei Zimmertemperatur nicht[1]). In Wasser ist es unter Zersetzung vollkommen löslich. Auch durch Quecksilber wird es zersetzt. Dagegen ist es gegen Schwefel, ebenso gegen Paraffinöl und gegen Gummi beständig. —

Dr. H. Kraut, Dortmund: *„Darstellung und Verwendung von kolloiden Hydroxyden, insbesondere in der Enzymchemie.“*

Kolloide Hydroxyde und Oxyde finden steigende wissenschaftliche und technische Verwendung als Adsorbentien, als Katalysatoren, als Träger von Katalysatoren, wohl am meisten Gele der Kieselsäure, daneben Eisen- und Aluminiumhydroxydgele. Vor allem die letzteren haben sich als geeignete Adsorbentien zur Reinigung von Enzymen erwiesen. Die Erfahrungen, die auf diesem Spezialgebiet gesammelt werden konnten[2]), verdienen allgemein bei der Darstellung und Verwendung von kolloiden Hydroxyden beachtet zu werden.

Die wichtigste Erkenntnis ist, daß es verschiedene Sorten von kolloiden Tonerden oder Kieselsäuren usw. gibt, verschieden nicht nur in ihrer Oberflächenentwicklung, sondern auch in der Selektivität der Adsorption.

Nicht jede Variation in den Darstellungsbedingungen liefert eine neue Sorte von Gelen, sondern oft Gemische von Sorten. Eine Sorte wird immer ein Grenzfall sein: die leichtest lösliche oder die schwerst lösliche Verbindung, die wasserreichste oder wasserärmste, die sich innerhalb einer gewissen Versuchsbreite bei kontinuierlicher Variation der Darstellungsbedingungen bildet. Die Untersuchung des chemischen Verhaltens z. B. der Löslichkeit in Säuren und Basen ist ein gutes Mittel zur Erkennung von Sorten.

Die gebräuchlichste Variation bei der Darstellung betrifft das pH der Mutterlauge. Mit ganz verdünntem und durch Ammonsalz gepuffertem Ammoniak entsteht aus Aluminiumsulfat die leichtest lösliche Tonerde von der Zusammensetzung des Orthohydroxyds. Gerade bei einem Ammoniakgehalt von 15% wird das Minimum der Löslichkeit erreicht: Poly-aluminiumhydroxyd B. Konzentrierteres Ammoniak steigert Löslichkeit und Wassergehalt. Heißes Ammoniak verwandelt das kolloide Orthohydroxyd in grobpulvriges und mikrokristallines Orthohydroxyd, das Poly-aluminiumhydroxyd B aber in noch wasserärmeres, hochdisperses Polyhydroxyd A. Deutlichstes Beispiel des pH-Einflusses ist die Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid mit Wasser. Bei pH 2—3 entsteht gar kein Kolloid,

[1]) Die Darstellung und Untersuchung wurde jedoch in Gefäßen aus klargeschmolzenem Quarzglas durchgeführt, da ein gleichzeitig entstehendes weiteres Fluorid sich unter Abscheidung von Schwefel an Glas zersetzt.

[2]) Siehe R. Willstätter, Untersuchungen über Enzyme, Berlin 1928.

sondern molekular lösliche Monokieselsäure, die sich erst allmählich in ein Gel verwandelt.

Zweite Variationsmöglichkeit ist die Temperatur. Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid mit Wasser bei 0° (ohne Entfernung von Salzsäure) liefert ein Kieselsäuregel, das auf 1 Si stets 2 OH-Gruppen enthält: Poly-metakieselsäure[1]). Aus beliebigen Tonerdegelen entsteht beim raschen Erhitzen mit Ammoniak auf 250° Meta-aluminiumhydroxydgel.

Dritte Variation ist die Zeit. Gele altern und zwar durch Zunahme der Teilchengröße oder des Ordnungsgrades oder durch Änderung der chemischen Zusammensetzung. Die leichtest lösliche Zinnsäure von der Zusammensetzung $Sn(OH)_4$ ist nur wenige Stunden haltbar und muß daher mit der Zentrifuge isoliert werden. Isoliert man auch das Orthoaluminiumhydroxyd mit der Zentrifuge statt durch Dekantieren, so erhält man ein noch leichter lösliches isomeres oder polymeres Orthohydroxyd. Es wird ebenso wie das gealterte durch heißes Ammoniak mineralisiert, ohne Änderung seiner Zusammensetzung. Die Präparate verlieren nach einigen Stunden diese Eigenschaft, um sie erst nach Wochen oder Monaten beim Übergang in das beständige Orthohydroxyd wieder zu erlangen.

Die Unterschiede im Adsorptionsverhalten der verschiedenen Sorten zeigen sich am deutlichsten bei ihrer Anwendung zur Trennung von Enzymgemischen. Nur das gealterte Orthoaluminiumhydroxyd ist imstande, die Verdauungsfermente Trypsin und Erepsin zu scheiden[2]). Nur das Meta-aluminiumhydroxyd trennt die in ihrem Verhalten sehr ähnlichen Enzyme Maltase und Saccharase.

Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag: „*Untersuchungsmethoden und Systematik der gelförmigen und kristallisierten Oxydhydrate.*"

Es wird versucht, unter möglichst gleichmäßiger Berücksichtigung der Ergebnisse der verschiedenen Forschungsrichtungen ein einheitliches Bild über die Eigenschaften, den molekularen und atomaren Aufbau, sowie das Werden und Vergehen der Oxydhydrate und der aus denselben gewonnenen aktiven Oxyde zu entwerfen. Als erstes ordnendes Prinzip wird hierbei eine Einteilung der Materie in Stoffklassen gewählt, wie sie sich an Hand des periodischen Systems zwanglos ergibt. Innerhalb des gleichen Systems wird die Reihenfolge seiner Alterungszustände als weiteres ordnendes Prinzip benützt. In diesem Rahmen werden auch die verschiedenen experimentellen Untersuchungsmethoden und die aus denselben hervorgehenden Vorstellungskreise besprochen. Es sei an dieser Stelle hervorgehoben das Acetontrocknungsverfahren von Willstätter und Kraut, das Ammoniakextraktionsverfahren von W. Biltz, die Herstellung elektrolytfreier Gele nach Wedekind und Albrecht bzw. Thießen, die Bombenversuche von A. Simon, die Herstellung von „Hydraten zweiter Art" nach R. Schwarz bzw. W. Biltz, die kolloidchemischen Untersuchungsmethoden von Zsigmondy bzw. Bonnell, die Feststellungen über die Löslichkeit von Oxydhydraten in der Abhängigkeit von ihrem Alterungsgrade durch Fricke bzw. E. Müller, sowie die Untersuchung der mit dem Gel gesättigten Lösungen durch Jander bzw. Lottermoser, die röntgenspektroskopischen Untersuchungen von Böhm und deren Ausdeutungen insbesondere durch Haber, die magnetochemischen Messungen von Wedekind und Albrecht, die thermochemischen Ergebnisse von W. A. Roth, die Untersuchungen über die Dampfdrucke, die spezifischen Wärmen, die aktiven Eigenschaften, wie Auflösungsgeschwindigkeit, Reaktionsgeschwindigkeit, katalytische Wirksamkeit u. a.

Dr. J. Böhm, Freiburg i. Br.: „*Röntgenographische und optische Charakterisierung der Oxydhydrate.*"

Die Röntgenmethoden eignen sich ihrer Natur nach am besten zur Aufsuchung wohldefinierter kristallisierter Oxydhydrate. (Beispiele: Bauxit, Bayerit, 2 Modifikationen des $Be(OH)_2$ und 3 Modifikationen des $Zn(OH)_2$, die Reihe der Kieselsäuren). Der früher angenommenen Reihe der Eisenhydroxydminerale $Fe_2O_3\frac{1}{2}H_2O$ (Turgit) — $\frac{3}{4}H_2O$ (Hydrogeothit) — $1H_2O$ (Goethit) — $1\frac{1}{2}H_2O$ (Limonit) — $2H_2O$ (Xanthosiderit) — 3 H_2O (Limnit) liegt ein einziges Oxydhydrat, α-$Fe_2O_31H_2O$ in verschiedenen Verteilungsformen zugrunde. Bei den kristallisierten Oxydhydraten ist ferner die Bestimmung der Kristallstruktur ausführbar, aber erst für einen Teil der Reihe $Me(OH)_2$ durchgeführt, ebenso die Isomorphiebeziehungen. Ebenso ist die thermische Entwässerung dieser Kristalle erst in Vorversuchen behandelt, sie dürfte Aufschluß über den kontinuierlichen Verlauf des Wasserentzuges aus dem Kristallgitter (vagabundierendes Kristallwasser, zeolithische Wasserbindung) geben können.

Bei den gel-artigen Hydroxyden, deren Aufklärung besonders wichtig erscheint, erhält man in ungealtertem Zustand meist keine Kristallinterferenzen. Es lassen sich jedoch Auskünfte über die Vorgänge bei der Fällung (F. Haber) und bei der Alterung gewinnen, chemische Identifizierungen ausführen und Bestimmungen der Teilchengröße und Teilchenform vornehmen. Fälle von nichtstöchiometrischer Einlagerung des H_2O sind von Simon und Schmidt bei Fe_2O_3 und von Forster bei SnO_2-Gelen nachgewiesen worden.

Zur Anwendung kommt hauptsächlich die Debye-Scherrersche Methode in verschiedenen Varianten, die eine Untersuchung der Gele bei konstantem H_2O-Dampfdruck, bei Luftausschluß, bei tiefen und hohen Temperaturen ermöglichen. Das Röntgengoniometer ermöglicht ein zeitliches Registrieren während der Alterung. Die chemische Identifizierung und die Untersuchung von Gemischen wird meist an Hand von Röntgenogrammen der reinen Komponenten und von Vergleichsgemischen vorgenommen. Die Bestimmung der Teilchengröße und Teilchenform beruht auf Messungen der Linienbreite (Scherrer, M. v. Laue). Die Untersuchung der Diagramme „amorpher" Stoffe erfordert namentlich bei Gelen eine Verfeinerung der Methode, Monochromatisierung der Strahlung, scharfe Ausblendung und sorgfältiges Fernhalten störender Streustrahlung. Es ist zu unterscheiden zwischen den Diagrammen von Flüssigkeiten und solchen von feindispersen Stoffen.

Im Polarisationsmikroskop zeigen Kristalle wie Brucit $Mg(OH)_2$ (Rinne) und Diaspor beim Entwässern ähnliche Erscheinungen wie die Kristalle der Zeolithe gesetzmäßige Änderung der Doppelbrechung und Bildung einer doppelbrechenden Pseudomorphose. Im Ultramikroskop sind frische Hydroxydgele meist nicht deutlich auflösbar. Bei gewissen Systemen kolloiddisperser Oxydhydrate (Fe-Hydroxyd, V_2O_5-Sole Fasertonerde) hat die Untersuchung der Doppelbrechung der Schillerfarben usw. bereits vor der röntgenographischen Untersuchung Teilchenformbestimmungen und chemische Identifizierungen möglich gemacht (Freundlich, Zocher und Mitarbeiter).

Dr. Werner H. Albrecht, Manchester: „*Magnetische und kristallographische Untersuchungen: Über Eisen(III)-Oxydhydrate.*"

Es gibt in der Natur zwei kristallisierte Hydrate des Eisens derselben Formel Fe_2O_3, H_2O, obwohl sie verschiedene Kristallform haben. Die beiden chemisch gleichen, aber kristallographisch verschiedenen Hydrate werden mit α- und γ-Hydrat bezeichnet. Das α-Hydrat ist identisch mit dem Boehmschen Goethit, das γ-Hydrat mit dem Lepidokrokit, auch Rubinglimmer genannt.

Nach F. Haber wird durch die Wechselwirkung zweier Komponenten, der „Häufungsgeschwindigkeit" und der „Ordnungsgeschwindigkeit", die Bildung von kristallinen oder amorphen Niederschlägen entscheidend beeinflußt. Ist die Häufungsgeschwindigkeit groß gegenüber der Ordnungsgeschwindigkeit, so erhalten wir amorphe Niederschläge, im umgekehrten Falle kristalline Körper. Bei der Darstellung der roten Hydrate ist die Häufungsgeschwindigkeit so groß, daß eine Ordnung der Moleküle zu definierten Verbindungen nicht eintritt. Die Röntgenuntersuchungen ergaben in Übereinstimmung mit den magnetischen Messungen, daß aus einer Fällung unter dem Einfluß der Temperaturbehandlung (Erhitzen unter Wasser) nach langer Zeit eine Kristallisation einsetzt. Man erhält in der Röntgenaufnahme gut ausgebildete Interferenzen, die denen des α-Oxyds (Hämatit) ähneln. Es ist jedoch nicht ein-

[1]) R. Schwarz u. H. Richter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 31 [1929].

[2]) E. Waldschmidt-Leitz, A. Schäffner u. W. Graßmann, Ztschr. physiol. Chem. 156, 68 [1926].

deutig möglich, die Erscheinungen (hoher Magnetismus und Röntgeninterferenzen) mit einer bestimmten Verbindung zu erklären. Bei der Suche nach anderen Darstellungsmethoden wurde darauf geachtet, nach Möglichkeit von Anfang an zu definierten Hydraten zu gelangen, d. h. die Häufungsgeschwindigkeit mußte möglichst niedrig gehalten werden, um der Ordnungsgeschwindigkeit Entwicklungsmöglichkeit zu geben. F. Hahn und M. Herrich haben eine Methode zur Darstellung von leichtfiltrierbarem Eisen(III)-Oxydhydrat angegeben. Sie oxydieren eine stark verdünnte Lösung von Mohrschem Salz mit Natriumjodat bei Gegenwart von Thiosulfat. Das sich langsam abscheidende leuchtend gelbrote Ferrihydrat wurde röntgenographisch und magnetisch untersucht. Die Interferenzen erwiesen sich identsich mit denen des in der Natur vorkommenden γ-Hydrates FeOOH (Lepidokrokit). Bei der Entwässerung dieses Hydrates bei niedriger Temperatur (150 bis 250°) entsteht das kubisch kristallisierende, stark ferromagnetische γ-Oxyd, welches identisch ist mit dem bei der Oxydation bei niederer Temperatur von Magnetit (Fe_3O_4) und dem aus Lepidokrokit entstehenden γ-Oxyd. Die Untersuchungen haben ergeben, daß entgegen den bisherigen Annahmen das in allen natürlichen γ-Hydraten vorkommende Mangan für den bei der Entwässerung auftretenden Ferromagnetismus nicht verantwortlich ist. Bei der Oxydation von Ferrobicarbonatlösung entsteht ein gelber Niederschlag, der Interferenzen gibt, die sich als mit denen des α-Hydrates (Goethit) identisch erwiesen. Die Ferrobicarbonatlösungen waren dargestellt durch Auflösen von aus Eisenpentacarbonyl gewonnenem elektrolytfreien Eisen im kohlensäurehaltigem Wasser. Bei der Entwässerung dieses Hydrates entsteht das α-Oxyd (paramagnetisch, Hämatit). Die magnetische Suszeptibilität der beiden Hydrate ist gleich ($X = 42 . 10^{-6}$). Bei der Alterung unter Wasser verhalten sich beide Hydrate anders als das rote Hydrat. Beide sind durchaus beständig, verlieren kein Wasser und die Suszeptibilität bleibt praktisch konstant.

Bei der Betrachtung der verschiedenen Darstellungsmethoden der beiden Hydrate liegt die Vermutung nahe, daß die Ausbildung des einen oder des anderen Kristallgitters von dem pH der Reaktionssysteme abhängig ist. Bei der Darstellung des γ-Hydrates nach F. Hahn wird darauf geachtet, daß die Fällung in neutraler Lösung vor sich geht, während bei der Oxydation der Ferrobicarbonatlösung das Hydrat in saurem Medium entsteht. Zwar hat J. Boehm gezeigt, daß beim Erhitzen von rotem Hydrat mit konzentrierter Kalilauge unter Druck ebenfalls α-Hydrat entsteht, doch verläuft hier die Hydratbildung prinzipiell verschieden, da sich bei dieser Behandlung zuerst Natriumferrit bildet, welches durch Wasser hydrolytisch zersetzt wird. Inzwischen ist es aber Baudisch, dem Vortr. die Versuchsergebnisse mitteilte, gelungen, das γ-Hydrat auf anderem Wege darzustellen. Bei der Oxydation von aus reinstem Eisen dargestellten Ferrochloridlösungen bei Gegenwart von organischen Basen (Pyridin) bildet sich ebenfalls γ-Hydrat, welches bei der Entwässerung ferromagnetisches γ-Oxyd gibt. Eigentümlicherweise entsteht bei der auf gleiche Art ausgeführten Oxydation von in Schwefelsäure aufgelöstem Eisen ein Gemisch der beiden Hydrate, während aus salpetersauren Lösungen ein rotes Hydrat sich bildet.

Prof. Dr. R. Fricke, Münster i. W.: *„Einige Gesichtspunkte zu den Wandlungen der Oxydhydrate."*

Kristallisierte Oxydhydrate treten häufig in verschiedenen Modifikationen ein und derselben Zusammensetzung auf, und es ist oft schwierig, wirklich physikalisch einheitliche Präparate zu gewinnen.

Noch wesentlich komplizierter liegen die Verhältnisse bei gelartigen, jungen Oxydhydraten. An Hand einer Reihe verschiedenartiger Meßmethoden wird gezeigt, daß hier die Alterungserscheinungen durchweg außerordentlich schnell verlaufen, und daß hier nicht allein physikalische, sondern auch chemische Inhomogenität die Folge der Alterungsvorgänge ist.

Es wird die Verwendbarkeit verschiedener Untersuchungsmethoden für junge Oxydhydrate an Hand von diesbezüglichen Versuchsreihen diskutiert.

Es wird ein Überblick gegeben über den gesamten Alterungsweg einiger Hydroxyde, und zwar vor allem über die dabei nacheinander auftretenden Kristallarten und über die außerordentlich große Verminderung der Löslichkeit, welche sich im Laufe dieser Alterungen bemerklich macht.

Dr. L. Havestadt, Münster i. W.: *„Über das dielektrische Verhalten von Hydroxydgelen."*

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten geschah in einer Brückenanordnung unter Verwendung von durch einen Röhrensender erzeugten Wellen von 450 m Länge. Zur Messung gelangten weitgehend von Elektrolyt befreite Gele und Suspensionen amphoterer und nicht amphoterer Oxydhydrate verschiedensten Alters. Die Dielektrizitätskonstante junger Oxydhydrate war meist bedeutend größer als die des Wassers. Sie nahm in diesen Fällen mit zunehmendem Alter ab. Es zeigte sich eine große Abhängigkeit der gemessenen Dielektrizitätskonstante von der Darstellungsweise der Hydroxyde. (Näheres vgl. Originalarbeit.) Im Interesse einer besseren Deutungsmöglichkeit der Versuchsergebnisse wurden die Gele, Suspensionen und Sole parallel auf ihren elektrophoretischen Wanderungssinn, auf Strömungsdoppelbrechung (sowie Funkelphänomen) und auf die Größe der Leitfähigkeit untersucht.

Ing. O. Kostelitz, Prag: *„Über ein kristallisiertes Aluminiumoxyd-di-Hydrat."*

Es werden die Alterungsvorgänge von Aluminiumoxyd-Hydraten, die auf verschiedene Weise entstanden sind, unter verschiedenen Bedingungen in bezug auf die Veränderungen im Zustandsdiagramm und Debyeogramm verfolgt. Es wird versucht, die Gesamtheit dieser Erscheinungen in ein System zu kleiden. Unter gewissen Bedingungen geht der Weg der Alterung über ein kristallisiertes instabiles Aluminiumoxyd-di-Hydrat. Das Endprodukt der Alterung ist unter gewöhnlichen Umständen auf alle Fälle der Hydrargillit, dessen Gitter in bezug auf die wesentlichsten Merkmale sämtlichen Gliedern dieser Alterungsreihen zugrunde zu liegen scheint. Demnach wären nicht nur die von Willstätter und Kraut in die Literatur eingeführten und von W. Biltz und Lehrer genauer charakterisierten Verbindungen, sondern auch der Böhmit, das Di-Hydrat und die verschiedenen Varietäten des Bayerits als „Hydrate zweiter Art" anzusprechen.

Priv.-Doz. Dr. W. Klemm, Hannover: *„Messungen an Gallium-Halogeniden"* (nach Versuchen von W. Tilk).

Die Stellung des Galliums im periodischen System wird kurz besprochen und Messungsergebnisse über Dichten, Schmelzpunkte, Ausdehnungskoeffizienten, Leitfähigkeiten, Bildungswärmen, Magnetismus und Ammoniakate werden mitgeteilt. An Hand der erhaltenen Werte werden einige allgemeine Beziehungen über die Halogenide der Nebengruppen, insbesondere der 3. und 4. Gruppe, besprochen.

Besonders hervorgehoben wurde:

Die Übergänge von hochschmelzenden, gutleitenden Ionenverbindungen sind in den Nebengruppen, insbesondere in der Cu-Ge- und der Au-Pb-Horizontalen, nicht scharf ausgeprägt wie in den Hauptgruppen, sondern verwischt. Besonders fällt auf, daß die Jodide der Elemente, die an der Grenze stehen, meist um mehrere Zehnerpotenzen besser leiten als die Chloride und Bromide (z. B. Hg, Ga; in gewisser Weise fällt die hohe Leitfähigkeit des InJ_3 besonders auf). Dieses Verhalten ist sehr schwer zu verstehen.

Besonderes Interesse bietet bei den Ga-, In- und Tl-Halogeniden der Wechsel der Wertigkeit und die relative Beständigkeit der einzelnen Wertigkeitsstufen. Diese steigt bei den Monohalogeniden mit dem Molekulargewicht und fällt bei den Dihalogeniden. Durchweg ist die zur Überführung einer Wertigkeitsstufe in die andere notwendige Energie (etwa gemäß $3InCl = InCl_3 + 2In$) klein. Dies führt bei der Einwirkung von Reagenzien zu interessanten Umsetzungen, von denen die mit NH_3 ausführlicher besprochen werden.

Alle Ga-, In- und Tl-Halogenide sind diamagnetisch. Das war für die Mono- und Tri-Halogenide zu erwarten, ist aber für die Dihalogenide merkwürdig und deutet darauf hin, daß diese wohl als $(Ga)_2Cl_4$ aufzufassen sind, analog dem für $(Hg)_2Cl_2$ im festen Zustand röntgenographisch nachgewiesenen Aufbau.

Prof. Dr. E. Jänecke, Heidelberg: *„Über die wässerigen Lösungen des reziproken Salzpaares* $2NH_4NO_3 + K_2SO_4 \rightleftarrows 2KNO_3 + (NH_4)_2SO_4$. (Nach Versuchen gemeinsam mit Dr. Klippel).

Die Untersuchung des Systems wurde in derselben Weise ausgeführt, wie bei dem Systeme $KCl + NH_4NO_3 = KNO_3 + NH_4Cl$, worüber bei der Tagung im vorigen Jahre[1]) berichtet wurde. Es wurde für 0°, 25° und 50° durch zahlreiche Löslichkeitsbestimmungen ein vollständiges Bild für diese Temperaturen gewonnen. Für die meisten Gemische wurde synthetisch die Sättigung und mikroskopisch die Art des Bodenkörpers festgestellt. Bei einer Anzahl wurde analytisch die Zusammensetzung des Bodenkörpers erforscht. Die invarianten Temperaturen der Kryohydrate wurden durch Abkühlungskurven gefunden, und ein vollständiges Sättigungsbild bis 50° und darüber hinaus gegeben.

Das System enthält vier Grenzsysteme, die jeweils ein Ion weniger enthalten als das reziproke Salzpaar. Über $NH_4NO_3—KNO_3—H_2O$ wurde bereits früher berichtet. Im System $K_2SO_4—KNO_3—H_2O$ sind Bodenkörper die einfachen Salze. Das System $K_2SO_4—(NH_4)_2SO_4—H_2O$ zeigt eine lückenlose Reihe von Mischkristallen als Bodenkörper. Im System $(NH_4)_2SO_4—NH_4NO_3—H_2O$[2]) tritt das bekannte Doppelsalz $(NH_4)_2SO_4 . 2NH_4NO_3$ auf, das der Hauptträger des Leunasalpeters oder Ammonsulfatsalpeters ist.

Von besonderem Interesse war die Feststellung, daß sich aus Lösungen des reziproken Salzpaares Mischkristalle dieses Ammondoppelsalzes mit dem entsprechenden Kalidoppelsalz $K_2SO_4 . 2KNO_3$ in bestimmtem Umfange bildeten. Das Kalidoppelsalz ist als solches nicht herstellbar, es ist stets metastabil. Es treten also in den Lösungen des reziproken Salzpaares vier Arten Michkristalle als Bodenkörper auf: Mischkristalle, die nach NH_4NO_3 und solche, die nach KNO_3 kristallisieren, ferner Mischkristalle zwischen $(NH_4)_2SO_4$ und K_2SO_4 und endlich die angegebenen Mischkristalle der Doppelsalze. Die Gebiete, in denen die verschiedenen Mischkristalle auftreten, wurden für die verschiedenen Temperaturen abgegrenzt. Mit wachsender Temperatur vergrößert sich besonders das Gebiet der Sulfate.

Aus den Versuchen lassen sich alle Löslichkeitsbeziehungen in Figuren deutlich zum Ausdruck bringen. Das Verhalten wurde besonders für 25° genau auseinandergesetzt. Eine frühere Untersuchung wurde erwähnt.

Dr. H. W. Gonell, Berlin: *„Das Abbinden und Erhärten von Portlandzement unter dem Einfluß wasserlöslicher Beimengungen."*

Das Abbinden und Erhärten von Portlandzement kann durch geringe Mengen gewisser wasserlöslicher Stoffe empfindlich beeinflußt werden. Das Studium der durch wasserlösliche Zusätze hervorgerufenen Änderungen des Verlaufes des Abbindens und Erhärtens wird dazu beitragen, unsere Kenntnis vom Wesen der hydraulischen Erhärtung zu vertiefen und ihre wissenschaftliche Erfassung zu erleichtern, wodurch auch der Praxis neue Wege erschlossen werden können.

Die Eigenart des Materials bringt es mit sich, daß zur Erlangung einwandfreier Ergebnisse verschiedenartige Methoden herangezogen werden müssen. Abbindezeit, Erhärten, Festigkeit, Treibneigung usw. sind nur an Probekuchen oder Mörtelkörpern festzustellen. Dünnschliffe aus dem erhärteten Zement können über das entstandene Gefüge Aufschluß geben. Die Vorgänge während des Abbindens können dagegen nur an Pulverpräparaten im Mikroskop verfolgt werden.

Michaelis, Ambronn, Kaisermann, Blumenthal, v. Glasenapp u. a. haben an solchen mikroskopischen Pulverpräparaten den Verlauf des normalen Abbindens in Wasser untersucht und gefunden, daß kristalline und gelförmige Neubildungen entstehen. Biehl hat kürzlich in gleichzeitig mit dem Vortr. begonnenen Versuchen an solchen Präparaten den Einfluß verschiedener Zusätze studiert. Besonders eingehend wurde vom Vortr. der Einfluß von Zucker auf das Abbinden und Erhärten untersucht. Untersuchungen nach den drei genannten Verfahren an zwei verschiedenen Zementen ergaben übereinstimmend, daß durch Zuckerzusatz die Kristallbildung zurückgedrängt wird bzw. ausbleibt. Statt dessen tritt eine reichlichere Gelbildung auf, bei Konzentrationen von etwa 3% Zucker im Zement wird in den Pulverpräparaten ausschließlich Gel beobachtet. Probekuchen, die mit entsprechenden Zuckerlösungen angemacht waren, zeigten bei Wasserlagerung Treiben, bei Luftlagerung Schwinden, verhielten sich also, wie man bei einem stark gelhaltigen Körper erwarten muß. Dementsprechend zeigten Dünnschliffe aus solchen Kuchen nicht die normalerweise vorhandenen, beim Abbinden entstandenen Kristallite, sondern bieten ein vorwiegend isotropes Gefüge.

Andere Zusätze, die das Abbinden und Erhärten in ähnlich starker Weise beeinflussen wie Zucker, sind außer manchen organischen Stoffen z. B. verschiedene Schwermetallsalze, wie Kupfer- und Bleiverbindungen. Hier wurde sofort nach dem Anmachen eine sehr lebhafte Gelbildung beobachtet, während Kristalle erst später als sonst auftraten. Wie aus der Kolloidchemie bekannt ist, beschleunigen Schwermetallsalze die Koagulation. Bei Stoffen, die das Abbinden beschleunigen, wurde in den beobachteten Fällen eine vermehrte Kristallbildung festgestellt. Z. B. reagiert Natriumcarbonat mit dem freiwerdenden Kalk des Zementes unter reichlicher Bildung von Calciumcarbonatkristallen. Ferner wurde die Wirkung von Calciumchlorid verfolgt, das das Abbinden beschleunigt.

Durch die Versuche wurde erneut bestätigt, daß beim Abbinden des Zementes neben Gel auch kristalline Neubildungen entstehen und für einen normalen Verlauf des Abbindens und Erhärtens wesentlich sind. Die untersuchten Stoffe, die die Koagulation des Gels beschleunigen, die Kristallisation zurückdrängen, bewirken eine Herabsetzung der Anfangsfestigkeit bzw. der Festigkeit überhaupt. Bei einigen Stoffen, die das Abbinden beschleunigen bzw. die Festigkeit erhöhen, wurde in mikroskopischen Präparaten vermehrte Kristallbildung beobachtet.

Dr. W. Schröder, Aachen: *„Über das reziproke Salzpaar $Mg—Na_2—SO_4—(NO_3)_2$."*

Mit Hilfe der Isothermen des Systems $Mg—Na_2—SO_4—(NO_3)_2$ von 14,6°, 25°, 50°, 74,6° und 97°[1]) wurde versucht, die Polytherme des reziproken Salzpaares zwischen 0° und 110° zu konstruieren. Zur graphischen Darstellung dient wie bei den Isothermen das Jäneckesche quadratische Prisma, in welchem zwar hier, da der Raum nur drei Dimensionen besitzt, die Wasserwerte nicht berücksichtigt werden können. An ihrer Stelle bestimmt die Temperatur die Höhe, und die isothermen Raumkörper treten in der Polytherme nur als horizontale Schnitte in ihrer Grundprojektion auf. Die wichtigste Stütze bei dem Aufbau der Raumpolythermen bilden die Polythermen der Randsysteme als die äußeren Mauern des Temperaturturmes, und sie wurden deshalb mit besonderer Sorgfalt sichergestellt. Zur Kontrolle des ternären Systems $Mg—Na_2—SO_4—H_2O$ wurde die Isotherme bei 63° neu bestimmt. Bei dieser Temperatur sind neben dem Thenardit (= Th.) und dem Magnesiumsulfathexahydrat (= 6-H.) die drei Doppelsalze Vanthoffit (= V.), Astrakanit (= A.) und Löweit (= L.) nebeneinander stabil. Aus den Zweisalzpunkten (= 2-P.) der 6-Isothermen und den bekannten Temperaturen der 3-P. läßt sich die Polytherme aus geraden Zweisalzlinien (= 2-L.) aufbauen, während das von Blasdale und Robson[2]) aufgestellte Diagramm, in welchem diese Forscher neben eigenen zahlreiche Werte aus älteren Arbeiten benutzen, mehr oder weniger stark gekrümmte 2-L. zeigt. Im übrigen sind beide Diagramme sehr ähnlich. Die mit Hilfe unserer Werte und der von Chrétien[3]) gegebenen Temperaturen der 3-P. konstruierte Polytherme des Randsystems $Na_2—SO_4—(NO_3)_2$ stimmt mit der von Chrétien gefundenen vorzüglich überein. Ebenso deckt sich die sehr einfache Polytherme des Randsystems $Mg—Na_2—(NO_3)_2$ mit der von Frowein und von Mühlendahl[4]) bestimmten. In

[1]) Ztschr. angew. Chem. 41, 917 [1928].

[2]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 1927, 160, 171.

[1]) A. Benrath, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 170, 257 [1928]; ferner W. Schröder, ebenda 177, 71 [1928].

[2]) W. C. Blasdale u. H. L. Robson, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 35 [1928].

[3]) A. Chrétien, Caliche 1926.

[4]) F. Frowein u. E. von Mühlendahl, Ztschr angew. Chem. 39, 1488 [1926].

diesem Diagramme ist die 2-L. eine der Kante parallel laufende Gerade, das Verhältnis der wasserfreien Salze in den an beiden Salzen gesättigten Lösungen bleibt also bei allen Temperaturen dasselbe. Der Schmelzpunkt des Magnesiumnitrathexahydrats liegt bei 90° und wird durch das Auftreten von Natriumnitrat in fester Phase auf 87° heruntergedrückt. Oberhalb der beide Punkte verbindenden Grenze scheidet somit das $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ aus dem Systeme aus. Zur Konstruktion des Randsystems $Mg—SO_4—(NO_3)_2$ wurden der Kieseritast bei 50° und die Isothermen bei 60°, 41° und 35° experimentell festgelegt. Die 2-L. der Polytherme fallen, wie allgemein der m-Wert in den Isothermen, in immer steiler werdenden Kurven zum $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$-Feld hin ab. Die 3-P. liegen bei etwa 40° und etwa 31°. Das Magnesiumnitratfeld erreicht seine größte Breite an der Grenze gegen das 6-H.-Feld; der Kieserit (= K.) drängt es bis 90°, das 7-H. bis etwa 0° völlig an den Rand. Die Form der Raumkörper des Th.s und der Doppelsalze des Magnesiumsulfats, welche sich von der SO_4-Wand bis zur Innenwand des $NaNO_3$-Körpers erstrecken, wird ebenso wie die Form der Körper der Hydrate des Magnesiumsulfats, welche zwischen der SO_4-Wand und den Innenwänden des $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$- und des $NaNO_3$-Körpers liegen, einmal dadurch bestimmt, daß die Gesamtkonzentration der Lösungen mit steigender $(NO_3)_2$-Konzentration stark zunimmt, die 3-L. also ähnlich wie die 2-L. der Mg-Wandfläche in dieser Richtung abfallen müssen, ferner dadurch, daß stets das Salz, dessen Löslichkeit mit steigender Temperatur am stärksten abnimmt, das andere zur Seite drängt, der Körper des ersteren somit an Raum gewinnt. So weicht der Th. unten dem A., oben dem V. mit steigender Temperatur immer mehr aus, seine Grenzfläche gegen den D. keilt bis 74° fast in einer Spitze aus, so daß als Grenze des Th.s gegen das Natriumnitrat nur ein äußerst schmaler Streifen bleibt. In gleichem Sinne, wenn auch schwächer, werden die nebeneinander liegenden keilförmigen Körper des V.s und L.s mit wachsender $(NO_3)_2$-Konzentration schmäler, da sie der in den Raum vorstoßende Kieserit in der Richtung zur Na_2-Wand hin wegdrängt. Gleichzeitig verlängern sich die beiden Keile nach unten hin, und zwar liegt die unterste Körperspitze des V.s bei etwa 56°, die des L.s bei etwa 51°. Der A. als der größte Körper in dem Temperaturturme wird oben in spitzem Winkel bedacht vom V. und L., schräg zur Seite stößt er an den K. und das 6-H. An der gegenüberliegenden Wand begrenzen ihn der D. und Th., während er unten durch die beiden alle Doppelsalze verdrängenden Salze Glaubersalz und 7-H. zum Auskeilen gezwungen wird. Seine unterste Körperspitze liegt bei etwa 17°. Ebenso wie der K. und das 7-H., im Gegensatz zu V., L. und Th., erreicht der A. an der Innenwand des $NaNO_3$-Körpers seine größte Breite, da ihn das 6-H. dort kaum zurückzudrängen vermag. Der D. gewinnt seine größte isotherme Ausdehnung bei etwa 24° in Höhe der 3-Salzkante gegen Th. und Glaubersalz. Dieses schneidet ihn unten schräg ab, so daß er in einer auf etwa 10° abfallenden Kante auskeilt.

Die verschiedenen, hier nicht näher zu beschreibenden Raumkörper mit ihren 4-P.-Ecken werden einzeln und im Gesamtmodell gezeigt.

Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Berlin: *„Über die Eigenschaften des reinen Parawasserstoffs.“* (Nach einer gemeinsamen Arbeit von K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck.)

Es wird experimentell nachgewiesen, daß die von der Theorie aufgestellte Behauptung, der Wasserstoff sei ein Gemisch zweier Modifikationen, zu Recht besteht. Die Herstellungsweise der einen Form in reinem Zustand (Parawasserstoff) wird angegeben. Sie erweist sich als ein recht stabiles Gas, das unter gewöhnlichen Bedingungen sich nur infolge katalytischer Wandwirkungen in gewöhnlichen Wasserstoff verwandelt. Ein besonders wirksamer Katalysator dafür ist Platinmohr. Schmelzpunkt und Siedepunkt des Parawasserstoffs liegen niedriger als Schmelzpunkt und Siedepunkt des gewöhnlichen Wasserstoffs. Die verschiedene Wärmeleitfähigkeit der beiden Gase bei tiefen Temperaturen wurde zur Gehaltsbestimmung eines gegebenen Wasserstoffgemischs an Parawasserstoff benutzt. Weiterhin bestehen Unterschiede im optischen Verhalten. Chemisch konnten bisher keine Unterschiede nachgewiesen werden.

III. Fachgruppe für organische Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. F. Straus, Breslau.

Geschäftliche Sitzung:

Prof. Straus begrüßt die Fachgruppe und schlägt für den Vorsitzenden Prof. Helferich, Greifswald vor. Prof. Helferich übernimmt den Vorsitz.

1. Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. Felix Ehrlich, Breslau: *„Gegenwärtiger Stand der Pektinforschung.“*

Vortr. gibt einen Überblick über die Bedeutung der in der Pflanzenwelt weitverbreiteten Pektinstoffe und berichtet über die mit v. Sommerfeld, Schubert und Kosmahly ausgeführten Arbeiten über den chemischen Bau dieser kompliziert zusammengesetzten Kohlenhydratverbindungen. Die Pektinstoffe spielen als wesentliche Bestandteile der Gerüst- und Intercellularsubstanz der Pflanzen bei vielen technischen Vorgängen eine Rolle, z. B. in der Zuckerindustrie, ferner bei den Prozessen der Flachsröste, der Tabakgärung u. a. Auch sind sie neuerdings wegen ihrer Eigenschaft, Gelees und Gallerten zu bilden, für die Obstverwertungs- und Fruchtkonservenindustrie wichtig geworden; viele Fabriken stellen Pektin für diese Zwecke aus Obsttrestern und anderen pflanzlichen Abfällen her.

Chemisch ist zunächst bemerkenswert, daß die Pektine als Hauptbestandteil eine hochmolekulare Estersäure, die Pektinsäure enthalten. Sie ließ sich mit gleicher Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften aus Zuckerrüben und Orangenschalen isolieren und entspricht der Bruttoformel $C_{41}H_{60}O_{36}$. Diese Verbindung lieferte bei der totalen Hydrolyse als Bausteine 4 Mol. d-Galakturonsäure, 1 Mol. d-Galaktose, 1 Mol. l-Arabinose, 2 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Methylalkohol. Die in größter Menge darin vorkommende d-Galakturonsäure, ein Isomeres der d-Glykuronsäure, wurde auf diese Weise zum ersten Male kristallisiert gewonnen und als eine weitverbreitete Pflanzensäure erkannt. Sie findet sich in der ursprünglichen Pektinsäure als Methylester in Mengen von etwa 68%. Die Pektinsäure kann aber Änderungen in der Zusammensetzung durch enzymatische Einflüsse in der Pflanze und auch bei der Extraktion des Pektins aus Früchten durch die heiß zur Einwirkung kommenden Säuren der Fruchtsäfte erleiden, die zu einer partiellen Hydrolyse und Absprengung von Kohlenhydrat- und Acetylgruppen führen, wodurch der beständige Galakturonsäurekomplex eine Anreicherung erfährt. Dadurch erklärt sich der höhere Gehalt an Galakturonsäure in dem Pektin der leicht gelierenden Fruchtsäfte und in den technischen Pektinpräparaten. Das Gelierungsvermögen des Pektins ist im allgemeinen um so günstiger, je höher sein Gehalt an Galakturonsäureester ist.

Das typische Kernstück der Pektinstoffe bildet eine Komplexverbindung, aus 4 Mol. Galakturonsäure mit 4 freien Carboxylgruppen bestehend, die Tetra-Galakturonsäure von der Formel $C_{24}H_{32}O_{24}$, die zusammen mit zwei daraus gewinnbaren Isomeren, die alle eine sehr starke Drehung nach rechts aufweisen, eine neue Gruppe von Kohlenhydratverbindungen repräsentiert. Sie läßt sich durch milde Hydrolyse aus Pektinsäure oder wasserlöslichem Hydrato-Pektin isolieren. Die ursprüngliche Verbindung enthält 4 Mol. Galakturonsäure in ringförmiger Bindung aneinandergekettet, womit die charakteristische Art der Gelbildung der Pektine zusammenhängt. Durch weitere Säurespaltung wird eine isomere „Tetrasäure“ mit offener Galakturonsäurekette gewonnen, die leichter löslich ist und auch in ihren Salzen keine festen Gele, sondern nur flockige Niederschläge liefert. Durch starke Hydrolyse unter Druck wird aus den Komplexverbindungen in Mengen von 35% der Theorie reine kristallisierte d-Galakturonsäure $C_6H_{10}O_7$ erhalten, die in der α- und β-Form mit ab- und aufsteigender Mutarotation zu isolieren war. Die α-Form $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O$ ist das erste bisher bekanntgewordene natürliche Monosaccharid mit freier Aldehydgruppe.

Es wurde dann noch die Einwirkung von Fermenten auf Pektinstoffe studiert. In der Takadiastase gelang es ein Ferment zu finden, welches das unlösliche Pektin der Pflanzen in wasserlösliches Hydrato-Pektin verwandelt, und ein anderes, das den Arabankomplex in l-Arabinose spaltet.

Prof. Dr. E. Jänecke, Heidelberg: *„Über die wässerigen Lösungen des reziproken Salzpaares* $2NH_4NO_3 + K_2SO_4 \rightleftarrows 2KNO_3 + (NH_4)_2SO_4$. (Nach Versuchen gemeinsam mit Dr. Klippel).

Die Untersuchung des Systems wurde in derselben Weise ausgeführt, wie bei dem Systeme $KCl + NH_4NO_3 = KNO_3 + NH_4Cl$, worüber bei der Tagung im vorigen Jahre[1]) berichtet wurde. Es wurde für 0⁰, 25⁰ und 50⁰ durch zahlreiche Löslichkeitsbestimmungen ein vollständiges Bild für diese Temperaturen gewonnen. Für die meisten Gemische wurde synthetisch die Sättigung und mikroskopisch die Art des Bodenkörpers festgestellt. Bei einer Anzahl wurde analytisch die Zusammensetzung des Bodenkörpers erforscht. Die invarianten Temperaturen der Kryohydrate wurden durch Abkühlungskurven gefunden, und ein vollständiges Sättigungsbild bis 50⁰ und darüber hinaus gegeben.

Das System enthält vier Grenzsysteme, die jeweils ein Ion weniger enthalten als das reziproke Salzpaar. Über NH_4NO_3—KNO_3—H_2O wurde bereits früher berichtet. Im System K_2SO_4—KNO_3—H_2O sind Bodenkörper die einfachen Salze. Das System K_2SO_4—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O zeigt eine lückenlose Reihe von Mischkristallen als Bodenkörper. Im System $(NH_4)_2SO_4$—NH_4NO_3—H_2O[2]) tritt das bekannte Doppelsalz $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ auf, das der Hauptträger des Leunasalpeters oder Ammonsulfatsalpeters ist.

Von besonderem Interesse war die Feststellung, daß sich aus Lösungen des reziproken Salzpaares Mischkristalle dieses Ammondoppelsalzes mit dem entsprechenden Kalidoppelsalz $K_2SO_4 \cdot 2KNO_3$ in bestimmtem Umfange bildeten. Das Kalidoppelsalz ist als solches nicht herstellbar, es ist stets metastabil. Es treten also in den Lösungen des reziproken Salzpaares vier Arten Michkristalle als Bodenkörper auf: Mischkristalle, die nach NH_4NO_3 und solche, die nach KNO_3 kristallisieren, ferner Mischkristalle zwischen $(NH_4)_2SO_4$ und K_2SO_4 und endlich die angegebenen Mischkristalle der Doppelsalze. Die Gebiete, in denen die verschiedenen Mischkristalle auftreten, wurden für die verschiedenen Temperaturen abgegrenzt. Mit wachsender Temperatur vergrößert sich besonders das Gebiet der Sulfate.

Aus den Versuchen lassen sich alle Löslichkeitsbeziehungen in Figuren deutlich zum Ausdruck bringen. Das Verhalten wurde besonders für 25⁰ genau auseinandergesetzt. Eine frühere Untersuchung wurde erwähnt.

Dr. H. W. Gonell, Berlin: *„Das Abbinden und Erhärten von Portlandzement unter dem Einfluß wasserlöslicher Beimengungen."*

Das Abbinden und Erhärten von Portlandzement kann durch geringe Mengen gewisser wasserlöslicher Stoffe empfindlich beeinflußt werden. Das Studium der durch wasserlösliche Zusätze hervorgerufenen Änderungen des Verlaufes des Abbindens und Erhärtens wird dazu beitragen, unsere Kenntnis vom Wesen der hydraulischen Erhärtung zu vertiefen und ihre wissenschaftliche Erfassung zu erleichtern, wodurch auch der Praxis neue Wege erschlossen werden können.

Die Eigenart des Materials bringt es mit sich, daß zur Erlangung einwandfreier Ergebnisse verschiedenartige Methoden herangezogen werden müssen. Abbindezeit, Erhärten, Festigkeit, Treibneigung usw. sind nur an Probekuchen oder Mörtelkörpern festzustellen. Dünnschliffe aus dem erhärteten Zement können über das entstandene Gefüge Aufschluß geben. Die Vorgänge während des Abbindens können dagegen nur an Pulverpräparaten im Mikroskop verfolgt werden.

Michaelis, Ambronn, Kaisermann, Blumenthal, v. Glasenapp u. a. haben an solchen mikroskopischen Pulverpräparaten den Verlauf des normalen Abbindens in Wasser untersucht und gefunden, daß kristalline und gelförmige Neubildungen entstehen. Biehl hat kürzlich in gleichzeitig mit dem Vortr. begonnenen Versuchen an solchen Präparaten den Einfluß verschiedener Zusätze studiert. Besonders eingehend wurde vom Vortr. der Einfluß von Zucker auf das Abbinden und Erhärten untersucht. Untersuchungen nach den drei genannten Verfahren an zwei verschiedenen Zementen ergaben übereinstimmend, daß durch Zuckerzusatz die Kristallbildung zurückgedrängt wird bzw. ausbleibt. Statt dessen tritt eine reichlichere Gelbildung auf, bei Konzentrationen von etwa 3% Zucker im Zement wird in den Pulverpräparaten ausschließlich Gel beobachtet. Probekuchen, die mit entsprechenden Zuckerlösungen angemacht waren, zeigten bei Wasserlagerung Treiben, bei Luftlagerung Schwinden, verhielten sich also, wie man bei einem stark gelhaltigen Körper erwarten muß. Dementsprechend zeigten Dünnschliffe aus solchen Kuchen nicht die normalerweise vorhandenen, beim Abbinden entstandenen Kristallite, sondern bieten ein vorwiegend isotropes Gefüge.

Andere Zusätze, die das Abbinden und Erhärten in ähnlich starker Weise beeinflussen wie Zucker, sind außer manchen organischen Stoffen z. B. verschiedene Schwermetallsalze, wie Kupfer- und Bleiverbindungen. Hier wurde sofort nach dem Anmachen eine sehr lebhafte Gelbildung beobachtet, während Kristalle erst später als sonst auftraten. Wie aus der Kolloidchemie bekannt ist, beschleunigen Schwermetallsalze die Koagulation. Bei Stoffen, die das Abbinden beschleunigen, wurde in den beobachteten Fällen eine vermehrte Kristallbildung festgestellt. Z. B. reagiert Natriumcarbonat mit dem freiwerdenden Kalk des Zementes unter reichlicher Bildung von Calciumcarbonatkristallen. Ferner wurde die Wirkung von Calciumchlorid verfolgt, das das Abbinden beschleunigt.

Durch die Versuche wurde erneut bestätigt, daß beim Abbinden des Zementes neben Gel auch kristalline Neubildungen entstehen und für einen normalen Verlauf des Abbindens und Erhärtens wesentlich sind. Die untersuchten Stoffe, die die Koagulation des Gels beschleunigen, die Kristallisation zurückdrängen, bewirken eine Herabsetzung der Anfangsfestigkeit bzw. der Festigkeit überhaupt. Bei einigen Stoffen, die das Abbinden beschleunigen bzw. die Festigkeit erhöhen, wurde in mikroskopischen Präparaten vermehrte Kristallbildung beobachtet.

Dr. W. Schröder, Aachen: *„Über das reziproke Salzpaar* Mg—Na_2—SO_4—$(NO_3)_2$."

Mit Hilfe der Isothermen des Systems Mg—Na_2—SO_4—$(NO_3)_2$ von 14,6⁰, 25⁰, 50⁰, 74,6⁰ und 97⁰ [1]) wurde versucht, die Polytherme des reziproken Salzpaares zwischen 0⁰ und 110⁰ zu konstruieren. Zur graphischen Darstellung dient wie bei den Isothermen das Jäneckesche quadratische Prisma, in welchem zwar hier, da der Raum nur drei Dimensionen besitzt, die Wasserwerte nicht berücksichtigt werden können. An ihrer Stelle bestimmt die Temperatur die Höhe, und die isothermen Raumkörper treten in der Polytherme nur als horizontale Schnitte in ihrer Grundprojektion auf. Die wichtigste Stütze bei dem Aufbau der Raumpolythermen bilden die Polythermen der Randsysteme als die äußeren Mauern des Temperaturturmes, und sie wurden deshalb mit besonderer Sorgfalt sichergestellt. Zur Kontrolle des ternären Systems Mg—Na_2—SO_4—H_2O wurde die Isotherme bei 63⁰ neu bestimmt. Bei dieser Temperatur sind neben dem Thenardit (= Th.) und dem Magnesiumsulfathexahydrat (= 6-H.) die drei Doppelsalze Vanthoffit (= V.), Astrakanit (= A.) und Löweit (= L.) nebeneinander stabil. Aus den Zweisalzpunkten (= 2-P.) der 6-Isothermen und den bekannten Temperaturen der 3-P. läßt sich die Polytherme aus geraden Zweisalzlinien (= 2-L.) aufbauen, während das von Blasdale und Robson[2]) aufgestellte Diagramm, in welchem diese Forscher neben eigenen zahlreiche Werte aus älteren Arbeiten benutzen, mehr oder weniger stark gekrümmte 2-L. zeigt. Im übrigen sind beide Diagramme sehr ähnlich. Die mit Hilfe unserer Werte und der von Chrétien[3]) gegebenen Temperaturen der 3-P. konstruierte Polytherme des Randsystems Na_2—SO_4—$(NO_3)_2$ stimmt mit der von Chrétien gefundenen vorzüglich überein. Ebenso deckt sich die sehr einfache Polytherme des Randsystems Mg—Na_2—$(NO_3)_2$ mit der von Frowein und von Mühlendahl[4]) bestimmten. In

[1]) Ztschr. angew. Chem. **41**, 917 [1928].

[2]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **1927**, 160, 171.

[1]) A. Benrath, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**, 257 [1928]; ferner W. Schröder, ebenda **177**, 71 [1928].

[2]) W. C. Blasdale u. H. L. Robson, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 35 [1928].

[3]) A. Chrétien, Caliche 1926.

[4]) F. Frowein u. E. von Mühlendahl, Ztschr. angew. Chem. **39**, 1488 [1926].

diesem Diagramme ist die 2-L. eine der Kante parallel laufende Gerade, das Verhältnis der wasserfreien Salze in den an beiden Salzen gesättigten Lösungen bleibt also bei allen Temperaturen dasselbe. Der Schmelzpunkt des Magnesiumnitrathexahydrats liegt bei 90° und wird durch das Auftreten von Natriumnitrat in fester Phase auf 87° heruntergedrückt. Oberhalb der beide Punkte verbindenden Grenze scheidet somit das $Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$ aus dem Systeme aus. Zur Konstruktion des Randsystems $Mg—SO_4—(NO_3)_2$ wurden der Kieseritast bei 50° und die Isothermen bei 60°, 41° und 35° experimentell festgelegt. Die 2-L. der Polytherme fallen, wie allgemein der m-Wert in den Isothermen, in immer steiler werdenden Kurven zum $Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$-Feld hin ab. Die 3-P. liegen bei etwa 40° und etwa 31°. Das Magnesiumnitratfeld erreicht seine größte Breite an der Grenze gegen das 6-H.-Feld; der Kieserit (= K.) drängt es bis 90°, das 7-H. bis etwa 0° völlig an den Rand. Die Form der Raumkörper des Th.s und der Doppelsalze des Magnesiumsulfats, welche sich von der SO_4-Wand bis zur Innenwand des $NaNO_3$-Körpers erstrecken, wird ebenso wie die Form der Körper der Hydrate des Magnesiumsulfats, welche zwischen der SO_4-Wand und den Innenwänden des $Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$- und des $NaNO_3$-Körpers liegen, einmal dadurch bestimmt, daß die Gesamtkonzentration der Lösungen mit steigender $(NO_3)_2$-Konzentration stark zunimmt, die 3-L. also ähnlich wie die 2-L. der Mg-Wandfläche in dieser Richtung abfallen müssen, ferner dadurch, daß stets das Salz, dessen Löslichkeit mit steigender Temperatur am stärksten abnimmt, das andere zur Seite drängt, der Körper des ersteren somit an Raum gewinnt. So weicht der Th. unten dem A., oben dem V. mit steigender Temperatur immer mehr aus, seine Grenzfläche gegen den D. keilt bis 74° fast in einer Spitze aus, so daß als Grenze des Th.s gegen das Natriumnitrat nur ein äußerst schmaler Streifen bleibt. In gleichem Sinne, wenn auch schwächer, werden die nebeneinander liegenden keilförmigen Körper des V.s und L.s mit wachsender $(NO_3)_2$-Konzentration schmäler, da sie der in den Raum vorstoßende Kieserit in der Richtung zur Na_2-Wand hin wegdrängt. Gleichzeitig verlängern sich die beiden Keile nach unten hin, und zwar liegt die unterste Körperspitze des V.s bei etwa 56°, die des L.s bei etwa 51°. Der A. als der größte Körper in dem Temperaturturme wird oben in spitzem Winkel bedacht vom V. und L., schräg zur Seite stößt er an den K. und das 6-H. An der gegenüberliegenden Wand begrenzen ihn der D. und Th., während er unten durch die beiden alle Doppelsalze verdrängenden Salze Glaubersalz und 7-H. zum Auskeilen gezwungen wird. Seine unterste Körperspitze liegt bei etwa 17°. Ebenso wie der K. und das 7-H., im Gegensatz zu V., L. und Th., erreicht der A. an der Innenwand des $NaNO_3$-Körpers seine größte Breite, da ihn das 6-H. dort kaum zurückzudrängen vermag. Der D. gewinnt seine größte isotherme Ausdehnung bei etwa 24° in Höhe der 3-Salzkante gegen Th. und Glaubersalz. Dieses schneidet ihn unten schräg ab, so daß er in einer auf etwa 10° abfallenden Kante auskeilt.

Die verschiedenen, hier nicht näher zu beschreibenden Raumkörper mit ihren 4-P.-Ecken werden einzeln und im Gesamtmodell gezeigt.

Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Berlin: „*Über die Eigenschaften des reinen Parawasserstoffs.*" (Nach einer gemeinsamen Arbeit von K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck.)

Es wird experimentell nachgewiesen, daß die von der Theorie aufgestellte Behauptung, der Wasserstoff sei ein Gemisch zweier Modifikationen, zu Recht besteht. Die Herstellungsweise der einen Form in reinem Zustand (Parawasserstoff) wird angegeben. Sie erweist sich als ein recht stabiles Gas, das unter gewöhnlichen Bedingungen sich nur infolge katalytischer Wandwirkungen in gewöhnlichen Wasserstoff verwandelt. Ein besonders wirksamer Katalysator dafür ist Platinmohr. Schmelzpunkt und Siedepunkt des Parawasserstoffs liegen niedriger als Schmelzpunkt und Siedepunkt des gewöhnlichen Wasserstoffs. Die verschiedene Wärmeleitfähigkeit der beiden Gase bei tiefen Temperaturen wurde zur Gehaltsbestimmung eines gegebenen Wasserstoffgemischs an Parawasserstoff benutzt. Weiterhin bestehen Unterschiede im optischen Verhalten. Chemisch konnten bisher keine Unterschiede nachgewiesen werden.

III. Fachgruppe für organische Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. F. Straus, Breslau.

Geschäftliche Sitzung:

Prof. Straus begrüßt die Fachgruppe und schlägt für den Vorsitzenden Prof. Helferich, Greifswald vor. Prof. Helferich übernimmt den Vorsitz.

1. Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. Felix Ehrlich, Breslau: „*Gegenwärtiger Stand der Pektinforschung.*"

Vortr. gibt einen Überblick über die Bedeutung der in der Pflanzenwelt weitverbreiteten Pektinstoffe und berichtet über die mit v. Sommerfeld, Schubert und Kosmahly ausgeführten Arbeiten über den chemischen Bau dieser kompliziert zusammengesetzten Kohlenhydratverbindungen. Die Pektinstoffe spielen als wesentliche Bestandteile der Gerüst- und Intercellularsubstanz der Pflanzen bei vielen technischen Vorgängen eine Rolle, z. B. in der Zuckerindustrie, ferner bei den Prozessen der Flachsröste, der Tabakgärung u. a. Auch sind sie neuerdings wegen ihrer Eigenschaft, Gelees und Gallerten zu bilden, für die Obstverwertungs- und Fruchtkonservenindustrie wichtig geworden; viele Fabriken stellen Pektin für diese Zwecke aus Obsttrestern und anderen pflanzlichen Abfällen her.

Chemisch ist zunächst bemerkenswert, daß die Pektine als Hauptbestandteil eine hochmolekulare Estersäure, die Pektinsäure enthalten. Sie ließ sich mit gleicher Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften aus Zuckerrüben und Orangenschalen isolieren und entspricht der Bruttoformel $C_{41}H_{60}O_{36}$. Diese Verbindung lieferte bei der totalen Hydrolyse als Bausteine 4 Mol. d-Galakturonsäure, 1 Mol. d-Galaktose, 1 Mol. l-Arabinose, 2 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Methylalkohol. Die in größter Menge darin vorkommende d-Galakturonsäure, ein Isomeres der d-Glykuronsäure, wurde auf diese Weise zum ersten Male kristallisiert gewonnen und als eine weitverbreitete Pflanzensäure erkannt. Sie findet sich in der ursprünglichen Pektinsäure als Methylester in Mengen von etwa 68%. Die Pektinsäure kann aber Änderungen in der Zusammensetzung durch enzymatische Einflüsse in der Pflanze und auch bei der Extraktion des Pektins aus Früchten durch die heiß zur Einwirkung kommenden Säuren der Fruchtsäfte erleiden, die zu einer partiellen Hydrolyse und Absprengung von Kohlenhydrat- und Acetylgruppen führen, wodurch der beständige Galakturonsäurekomplex eine Anreicherung erfährt. Dadurch erklärt sich der höhere Gehalt an Galakturonsäure in dem Pektin der leicht gelierenden Fruchtsäfte und in den technischen Pektinpräparaten. Das Gelierungsvermögen des Pektins ist im allgemeinen um so günstiger, je höher sein Gehalt an Galakturonsäureester ist.

Das typische Kernstück der Pektinstoffe bildet eine Komplexverbindung, aus 4 Mol. Galakturonsäure mit 4 freien Carboxylgruppen bestehend, die Tetra-Galakturonsäure von der Formel $C_{24}H_{32}O_{24}$, die zusammen mit zwei daraus gewinnbaren Isomeren, die alle eine sehr starke Drehung nach rechts aufweisen, eine neue Gruppe von Kohlenhydratverbindungen repräsentiert. Sie läßt sich durch milde Hydrolyse aus Pektinsäure oder wasserlöslichem Hydrato-Pektin isolieren. Die ursprüngliche Verbindung enthält 4 Mol. Galakturonsäure in ringförmiger Bindung aneinandergekettet, womit die charakteristische Art der Gelbildung der Pektine zusammenhängt. Durch weitere Säurespaltung wird eine isomere „Tetrasäure" mit offener Galakturonsäurekette gewonnen, die leichter löslich ist und auch in ihren Salzen keine festen Gele, sondern nur flockige Niederschläge liefert. Durch starke Hydrolyse unter Druck wird aus den Komplexverbindungen in Mengen von 35% der Theorie reine kristallisierte d-Galakturonsäure $C_6H_{10}O_7$ erhalten, die in der α- und β-Form mit ab- und aufsteigender Mutarotation zu isolieren war. Die α-Form $C_6H_{10}O_7 . H_2O$ ist das erste bisher bekanntgewordene natürliche Monosaccharid mit freier Aldehydgruppe.

Es wurde dann noch die Einwirkung von Fermenten auf Pektinstoffe studiert. In der Takadiastase gelang es ein Ferment zu finden, welches das unlösliche Pektin der Pflanzen in wasserlösliches Hydrato-Pektin verwandelt, und ein anderes, das den Arabankomplex in l-Arabinose spaltet.

Von prinzipieller Bedeutung erscheint ein in Schimmelpilzen vorkommendes, vorläufig Degelase genanntes Enzym, das die ringförmig konstituierte gelierende Tetra-Galakturonsäure in die nicht gelierende Säure mit offener Kette überführt und diese bei günstiger p_H-Zahl bis zur d-Galakturonsäure zerlegt.

In verholzten Pflanzenteilen, z. B. in Flachsstengeln, finden sich eigentümlich veränderte Pektinstoffe, die offenbar infolge enzymatischer Vorgänge während des Wachstums und Alterns der Pflanzen zum Teil Verwandlungen zu ligninartigen Körpern erfahren haben. Vortr. glaubt weitere Anhaltspunkte für seine schon früher entwickelte Annahme zu haben, daß das Lignin im Leben der Pflanze vermutlich durch bestimmte Prozesse aus dem Pektin entstanden ist und daß auch die Humussäuren des Bodens zum Teil diesen Ursprung haben. Gerade die Galakturonsäure bietet eine große Anzahl von Möglichkeiten des Überganges in Stoffe, die dem Lignin und seinen Bestandteilen nahestehen, worüber weitere Versuche im Gange sind. Ausführliche Mitteilungen über vorstehende Arbeiten erscheinen in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft und in der Biochemischen Zeitschrift. —

Aussprache:
B. Helferich, C. Weygand, H. Schotte, Jakubuwitz und Vortr.

Dr. Weinmann, Breslau: *„Zur Chemie pflanzlicher Gummiarten.“*

Über die Natur der pflanzlichen Gummiarten ist bisher wenig Sicheres bekannt. Zwar äußerte bereits Tollens im Jahre 1900 die Vermutung, daß im arabischen Gummi d-Glykuronsäure vorkäme. Da sich aber diese Annahme bis heute nicht auf die Isolierung dieser Verbindung, sondern nur auf unspezifische Gruppenreaktionen stützte, wurde allgemein damit gerechnet, daß eine Verwechslung mit der isomeren d-Galakturonsäure vorläge, deren Auftreten besser den geltenden pflanzenphysiologischen Anschauungen entsprochen hätte. Die Entscheidung dieser Frage erfolgte bei einer vom Vortr. auf Anregung von F. Ehrlich begonnenen Untersuchung. Hierbei ließ sich nämlich die lange vergeblich angestrebte Abtrennung von d-Glykuronsäure aus Gummi arabicum durchführen. Als Zwischenprodukt wurde eine eigenartige Arabo-Galacto-Glykuronsäure erhalten.

Auf Grund dieser Beobachtung fand Vortr. ein bequemes Verfahren zur Darstellung reiner d-Glykuronsäure, die bisher nur aus den mühsam erhältlichen, gepaarten Glykuronsäuren tierischer Herkunft präparativ zu gewinnen war. Somit ist diese für physiologische Zwecke begehrte Substanz leicht zugänglich geworden. —

Aussprache:
K. Rehorst.

Dr. R. Lemberg, Heidelberg: *„Rotalgenpigmente.“*

Die in den Chromatophoren der Rotalgen neben Chlorophyll und den Carotinoiden vorhandenen wasserlöslichen Pigmente Phycoerythrin und Phycocyan, die bei der Assimilation der Algen eine wichtige biologische Funktion als Sensibilatoren ausüben, sind globulinartige, metallfreie Chromoproteide. Aus japanischen und deutschen Algen wurden ein Phycoerythrin und zwei Phycocyane gewonnen und eingehend charakterisiert. Die Farbstoffkomponenten wurden durch Spaltung mit konzentrierter Salzsäure in einer Stickstoffatmosphäre abgespalten und mit Chloroform extrahiert. Sie sind sehr labile und leicht oxydable gallenfarbstoffähnliche Körper und wurden daher Phycobiline genannt. Das noch nicht völlig rein erhaltene Phycoerythrobilin ist durch Oxydation überzuführen in das Phycocyanobilin, das aus dem Phycocyan des japanischen „Nori“ in kristallisierter Form gewonnen werden konnte. Nach den bisherigen Analysen kommt ihm die Formel $C_{34}H_{44}N_4O_8$ zu. Die Phycobiline sind leicht zu verestern und geben wie ihre Ester innere Komplexsalze mit Zink und Kupfer. Das Phycoerythrobilin gleicht spektral und in bezug auf Spektren und Fluorescenz der Komplexsalze dem Urobilin, das Phycocyanobilin dem Bilicyanin. Es handelt sich bei den Chromoproteiden der Rotalgen also um höher oxydierte, gallenfarbstoffähnliche Chlorophyllderivate in fester Bindung an Eiweiß.

Aussprache:
F. Ehrlich und Vortr.

Der Vorsitzende schlägt für die zweite Hälfte der Sitzung als Vorsitzenden Prof. F. Ehrlich, Breslau, vor, für die Sitzung am Donnerstag: Prof. F. Straus, Breslau, und für die zweite Hälfte Prof. Kummerer. Prof. F. Ehrlich übernimmt den Vorsitz.

Dr. K. Rehorst, Breslau: *„Über einige Oxysäuren der Zuckergruppe.“* (Aus dem Institut für Biochemie und Landwirtschaftliche Technologie der Universität Breslau.)

Der bereits veröffentlichte Weg zur Darstellung einiger kristallisierter Oxysäuren der Zuckergruppe[1]) ist im wesentlichen beibehalten worden. Es werden einige kleine Abänderungen des Verfahrens begründet und beschrieben, durch welche dasselbe allgemein anwendbar wird (l-Arabonsäure, d-Glykonsäure, d-Zuckersäure, l-Rhamnonsäure).

Die bisher schwer zugänglichen und zum größten Teil unbekannten δ-Laktone der Oxysäuren sind leicht kristallinisch zu erhalten. Die Säuren gehen bei mäßiger Wärme fast restlos ins δ-Lakton über (d-Glykonsäure, d-Mannonsäure, l-Rhamnonsäure). Soweit bisher zu übersehen, gehorchen, wie alle γ-Laktone, auch die δ-Laktone der Hudsonschen Drehungsregel. Beschreibung der Versuche usw. wird demnächst in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft erfolgen. —

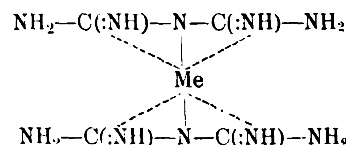
Aussprache:
F. Ehrlich und Vortr.

Dr. R. Tschesche, Göttingen: *„Über Biguanide.“* (Mitbearbeitet von Dr. K. H. Slotta.)

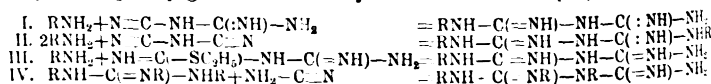
Zur Aufklärung der Konstitution der schwer löslichen Inner-Komplexverbindungen des Biguanids



mit Metallen wurden dessen Wasserstoffe systematisch durch Alkyle ersetzt. Es ergab sich, daß der Wasserstoff in Stellung 3 durch Metall ersetzt wird, und daß die Imino-Gruppen an der inneren Komplexbildung beteiligt sind. Außer durch Alkylierung konnte auch durch Umsetzung mit Chloressigester die Reaktionsfähigkeit in 3 erwiesen werden.



Biguanide wurden dargestellt durch Einlagerung von Aminen in Cyanguanidin[2]) (I). So können aber nur in 1 mono- wie disubstuierte Körper erhalten werden. Wir fanden in der Einlagerung von Aminen in Dicyanamid N≡C—NH—C≡N (II) eine Möglichkeit, um auch in Stellung 1 und 5 Substituenten einzuführen. In 1 wie in 1 und 2 alkylierte Biguanide wurden durch Auslagerung von Äthylmercaptan aus Guanyl-S-äthylthioharnstoffen und gleichzeitige Einlagerung von Amin gewonnen (III). Ein in 1, 2 und 3 substituiertes Biguanid wurde aus sym. Triphenylguanidin und Cyanamid erhalten (IV).



Die pharmakologische Prüfung der erhaltenen Substanzen ergab, daß sie den Zuckergehalt des Blutes bis zur Krampfgrenze herabsetzen können. Wirksam waren nur die in einer (NH_2)-Gruppe substituierten Körper und zwar besonders das 1-Dimethyl- und 1-Allyl-biguanid. Nach dem Verfahren III wurden auch Äthylen-, Hexamethylen- und Deckamethylendibiguanid hergestellt, die im Vergleich zum Synthalin besonders interessierten, sich aber als unwirksam erwiesen.

Aussprache:
H. Schotte, R. Lemberg und Vortr.

1) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 163 [1928].

2) R. Herth, Monatsh. Chem. 1, 94 [1880]. A. Smolka, A. Friedreich, ebenda 10, 86 [1889]. G. Cohn, Journ. prakt. Chem. (2) 84, 394 [1911].

Prof. Dr. E. Hesse, Breslau: Die Biguanide haben in biologischer Beziehung viele Merkmale mit den Synthalinkörpern — Polymethylen-di-guanidine — gemeinsam, so das Symptom der Blutzuckersenkung, die hypoglykämischen Krämpfe, deren Aufhebbarkeit durch Traubenzucker, die Unmöglichkeit, durch Adrenalin die Krämpfe zu beseitigen und durch Traubenzucker die Tiere endgültig zu retten, und schließlich die Herabsetzung des Blutzuckerniveaus pankreasloser Hunde. Hinsichtlich der Glykogensynthese am normalen wie am pankreaslosen Tier besteht wohl auch kein Unterschied. Gegenüber der Wirkung des Insulins sind grundsätzliche Differenzen festzuhalten. Die Glykogensynthese durch Insulin, die Heilung der Insulinkrämpfe durch Adrenalin, die lebensrettende Wirkung von Traubenzucker und vor allem jener eigentümliche trophische Einfluß des Insulins auf den pankreaslosen Hund, durch den das Tier munter, lebhaft und vollkommen gesund erscheint, alle diese Dinge lassen sich mit den Biguaniden nicht erzielen. Diese Tatsachen sind bedeutungsvoll für die therapeutische Anwendung der Stoffe am Menschen. Daher ist die Körperklasse der Biguanide als Ersatz des Insulins beim Menschen nicht ausprobiert worden.

Aussprache:

F. Ehrlich und Vortr.

Dr. A. Stettbacher, Schwamendingen b. Zürich: *„Penta-erythrit-tetra-nitrat und sein Nitroglyceringemisch („Penthrinit") als Geschoßfüllmittel."*

Während Nitroglycerin und seine technischen Anwendungsformen Dynamit und Sprenggelatine gleich von Anfang an wegen ihrer allzu großen Schlagempfindlichkeit als „geschoßuntauglich" befunden wurden, hat sich die Artillerie seit über vierzig Jahren fast ausschließlich der aromatischen Nitrokörper, ganz besonders der Pikrinsäure und des Trinitrotoluols, bedient, welche den Nitroglycerinmischungen zwar an zerstörender Kraft nachstehen, diese aber durch ihre „Schuß- und Choc-Sicherheit" und ihre leichte Preß- und Schmelzbarkeit übertreffen.

Der wohl nie ganz aufgegebene Gedanke, die überlegene Kraft des Nitroglycerins doch noch einmal in den Dienst der Geschoßtechnik zu stellen, ist durch Vortr. im letzten Jahre verwirklicht worden. Es handelt sich dabei vor allem um das plastische Gemisch von 80% Penta-erythrit-tetra-nitrat mit 20% Nitroglycerin, welches vom Vortr. unter dem Namen „Penthrinit" zu Geschoß- und Minen-Ladungen, zur Füllung von Detonatoren, Sprengkapseln und detonierenden Zündschnüren vorgeschlagen und unter sehr großen Anfangsgeschwindigkeiten verschossen worden ist. In dieser Mischung kann der feste Ester durch den bis jetzt allein bekannten, kürzlich dargestellten fünffachen Salpetersäureester des Anhydro-ennea-heptils ersetzt werden, während sich das Sprengöl durch Nitroglykol oder das Gemisch beider vertreten läßt. Penta-erythrit-tetra-nitrat und Anhydro-ennea-heptit-pentanitrat verdanken ihre große Stabilität und Anwendungsfähigkeit zu Geschoßladungen der zentralen Anordnung der Methylennitrat-Gruppen um ein C-Atom, sodann auch dem Umstande, daß beide in flüssigen aliphatischen Salpetersäureestern etwas löslich sind und von diesen rasch benetzt werden unter Bildung von Adhäsionsgemischen (Mikro-Photogramm!), die hydraulisch viel leichter und gleichzeitig ungefährlicher auf die Höchstdichte gebracht werden können. Die im Vergleich zum festen Penthrit größere Schußsicherheit des plastischen Penthrinits erklärt sich wohl daraus, daß unter dem Schlag der Pulverexplosion eine gewisse Sinterung oder Verflüssigung der Geschoßladungsmasse erfolgt, indem das feinst verteilte Sprengöl weitere geringe Mengen des festen Esters aufnimmt und dadurch nicht nur dickflüssiger, sondern auch unempfindlicher wird, ganz im Gegensatz zur Sprenggelatine, aus deren Nitrocellulose-Micellen das Sprengöl unter Druck schwammartig austritt. Statt die Chocempfindlichkeit zu erhöhen, ist es gerade das Nitroglycerin, das die Penthrinitgemische in der Entwicklungszeit des Schusses phlegmatisiert.

An Hand einer Reihe von Schußbildern und einer tabellarischen Zusammenstellung wird gezeigt, daß Penthrit und noch mehr Penthrinit zu den allerstärksten Sprengmitteln der Gegenwart zählen: beide erreichen die bis jetzt gemessene höchste Detonationsgeschwindigkeit unter Entfaltung einer Energie, die das Eineinhalbfache der bisherigen Brisanzladungen beträgt. Das Penthrinit erlangt bereits unter 500 Atm. Preßdruck die Höchstdichte von 1,72 und stellt die letzterreichte Grenze der neuen „militärischen Hochbrisanz" dar. — Die Leistungen der Hochbrisanz werden sich vorerst in den kleineren Kalibern der Flugzeug- und Tank-Abwehr auswirken und durch Verminderung der Sprengladung bei gleichem Zerteilungsvermögen die Konstruktion von schwereren, ballistisch überlegenen Geschossen ermöglichen.

Das militärische Sprengstoffwesen wird sich diesen Errungenschaften um so leichter bemächtigen, als die elektrochemische Großindustrie die Ausgangsprodukte zu den festen aliphatischen Nitraten überall einfach und billig beschafft. Es ist anzunehmen, daß in Verfolg dieser Bestrebungen noch weitere feste Alkohole der Penta-erythrit-Klasse entdeckt und dargestellt werden.

Aussprache:

F. Straus, Münster, C. Weygand, F. Ehrlich und Vortr.

2. Sitzung:

Um 15,10 Uhr eröffnet Herr Straus als Vorsitzender die Sitzung. Etwa 200 Teilnehmer.

Prof. Dr. R. Pummerer, Erlangen: *„Über die Bestimmung des Sättigungszustandes von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen mittels Chlorjod."* (Gemeinsam mit L. Rebmann und W. Reindel).

Es wurde gefunden, daß man ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, auch solche mit vielen konjugierten Doppelbindungen wie die Carotinoide, sehr gut nach der Wijsschen Methode in Chloroform mittels Chlorjod titrieren kann. Voraussetzung ist, daß keine Phenylgruppen und keine Carbonylgruppen mit der Polyenkette konjugiert sind, ferner daß der nötige Überschuß genommen wird, bei dem die Substanz durchreagiert. Schon Böeseken hat darauf hingewiesen, daß konjugierte Systeme langsamer als einfache Doppelbindungen durchreagieren und manchmal tagelang brauchen.

Für das Carotin wurde bereits früher mitgeteilt, daß in Übereinstimmung mit der Hydrierung mittels Chlorjod 11,3 Doppelbindungen nachweisbar sind, während die Sauerstoffzahl nach Prileschajew deren 8 gibt. Die Sauerstoffzahl liegt sehr häufig niedriger, wie die weitere Erfahrung gelehrt hat. Maßgebend ist immer die Jodzahl. Xanthophyll verhält sich gegen beide Reagentien genau wie Carotin. Als einfachstes Modell wurde das Isopren studiert. Wenn man, wie sonst üblich, etwa das 1½fache der Theorie an Chlorjod nimmt, kommt man nur auf 1,77 bzw. 1,8 Doppelbindungen, gleichgültig, ob man einen Tag oder eine Woche stehen läßt. Erst wenn man das Doppelte der Theorie anwendet, kommt man auf den richtigen Wert von 2 Doppelbindungen, der dann bei weiterer Steigerung des Überschusses erhalten bleibt. Mit Benzopersäure reagiert nur eine Doppelbindung des Isoprens.

Bei Lycopin kommt man nur dann mit Chlorjod auf die durch Hydrierung nachgewiesenen 13 Doppelbindungen, wenn man den 2,8fachen Überschuß anwendet und ihn eine Woche lang wirken läßt. 12 Doppelbindungen reagieren schon in 1 Tag, die 13. erst im Rest der Zeit, obwohl sich der ganze jetzt 24fache Überschuß auf die eine Doppelbindung konzentriert. Gegenüber Benzopersäure reagieren 12 Doppelbindungen des Lycopins.

Der gelbe Pflanzenfarbstoff Bixin, der zwei Carbonyle enthält und bei der Hydrierung 9 Mole Wasserstoff aufnimmt, zeigt sowohl mit Chlorjod wie mit Benzopersäure nur sechs Doppelbindungen an. Das Kuhnsche Diphenyl-okta-tetraën reagiert mit seinen 4 Doppelbindungen nur zu 90% mit Chlorjod, zu 83% zu Benzopersäure.

Der Zweck all der geschilderten Versuche war unter anderem der, für die analytische Untersuchung des Kautschuks Erfahrung zu sammeln. Sol- und Gelkautschuk, die beiden aus alkaligereinigtem Latex erhaltenen Fraktionen, wurden gegen Chlorjod und Benzopersäure geprüft. Solkautschuk verbraucht genau 100,2% derjenigen Theorie an Chlorjod, die auf eine (C_5H_8)-Gruppe eine Doppelbindung vorsieht. Gelkautschuk verbraucht 108 bis 110% davon, gleichgültig, ob er aus Latex oder Crêpekautschuk hergestellt ist. Hier könnte

man an eine „Überschußdoppelbindung" im Kautschukmolekül denken, wenn nicht die Messung der Absorption und manche Reaktionen, wie die mit Nitrosobenzol und Chlorwasserstoff, darauf hindeuten würden, daß Sol- und Gelkautschuk gleichviel Doppelbindungen enthalten.

Der Widerspruch klärt sich auf, wenn man an die Bildung von Halogenwasserstoffsäure denkt, die bei der Umsetzung mit Chlorjod eintritt, bevor man Wasser hinzubringt. Sie wird in der Weise bestimmt, daß das überschüssige Chlorjod mit Silberpulver entfernt und aus der entfärbten Lösung der Halogenwasserstoff mit einem Teil des Chloroforms in vorgelegte Natronlauge überdestilliert wird. Bei Solkautschuk zeigt sich, daß keine Spur Chlorwasserstoff entsteht, bei Gelkautschuk dagegen treten etwa 5% des verbrauchten Halogens in Form von Halogenwasserstoff auf. Rechnen wir sie als durch Substitution entstanden, dann reduziert sich auch beim Gelkautschuk die Jodzahl auf 100%. Die Sauerstoffzahl des Gelkautschuks liefert den gleichen Wert, während Solkautschuk 94,6 zeigt. Dieser reagiert also hier nicht durch, was vielleicht irgendwie in seiner Konfiguration oder im Micellcharakter begründet sein könnte.

Aussprache:

H. Bucherer, F. Straus und Vortr.

Dr. C. Weygand, Leipzig: *„Systematische Untersuchungen zum Polymorphismus."*

Schon vor langer Zeit haben Groth einerseits, Nernst und Hesse andererseits darauf hingewiesen, daß morphologische und Schmelzpunkt-Regelmäßigkeiten bei organischen Substanzen deshalb nur in vergleichsweise seltenen Fällen gefunden werden können, weil viele organische Moleküle nicht nur in einer, sondern in mehreren — polymorphen — Formen auftreten, so daß die Vorfrage entschieden werden muß, welche Modifikationen überhaupt miteinander vergleichbar oder, in der Ausdrucksweise des Vortr., „korrespondierende Formen" sind. Es hat sich gezeigt, daß korrespondierende Formen kristallographisch oft äußerst ähnlich sind, gegenseitig ihre unterkühlten Schmelzen animpfen und also für isomorph gelten müssen. Als Beispiel einer homologen Reihe mit anormalen Schmelzpunktbeziehungen bespricht Vortr. das Chalkon (Benzalacetophenon), Schmp. der stabilen Form 59°, p'-Methylchalkon 75° und p'-Äthylchalkon 62°. Während vom Chalkon (I) zum Methylchalkon (II) der Schmelzpunkt ansteigt, fällt er in zunächst unerklärlicher Weise zum Äthylchalkon (III) wieder um 13°. Es wurde aber gefunden, daß die einzige bekannte Form von III nicht mit der stabilen Modifikation von II korrespondiert, sondern mit einer der sechs metastabilen vom Schmelzpunkt 48°, und daß ebenso nicht die stabilen Formen von II und I, sondern daß zwei metastabile mit den Schmelzpunkten 57° (II) und 28° (I) miteinander korrespondieren. So ergibt sich unter Beachtung der Korrespondenzregel, daß die Schmelzpunktverhältnisse vollkommen normal sind, indem die Einführung der Methylgruppe den Schmelzpunkt um 29° erhöht, der Austausch von Methyl gegen Äthyl um weitere 14°.

Die Korrespondenzbeziehungen zwischen strukturverwandten Stoffen können zu Konstitutionsbestimmungen ausgenutzt werden, die auf anderen Wegen unmöglich sind. Vortr. hat sich früher eingehend mit dem Isomerieproblem der aus Diketonen vom Typus R.CO.CH_2.CO.R' an sich zu erwartenden tautomeren Enolformen beschäftigt, die sich zwar nicht mit Sicherheit isolieren ließen, von denen aber gezeigt werden konnte, daß sie mit außergewöhnlicher Leichtigkeit ineinander übergehen müssen und deren Lösungen u. U. im Sinne der unten aufgeführten Formeln tautomer reagieren. Die beiden möglichen Enolformen z. B. des p-Methyldibenzoylmethans: C_6H_5.CO.CH:C(OH).C_6H_4.CH_3 (IV) und CH_3.C_6H_4.CO.CH:C(OH).C_6H_5 (V) entsprechen z. B. rein formal den beiden Methylchalkonen CH_3.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_5 (VI) und C_6H_5.CO.CH:CH.C_6H_4.CH_3 (VII). Das p-Methyl-dibenzoylmethan-enol existiert, wie Vortr. fand, in vier verschieden hoch schmelzenden Formen, die aber paarweise mit je zwei Formen des p'-Methylchalkons (VI) und des p-Methylchalkons (VII) isomorph sind. Die beiden hochschmelzenden Enolformen (84° und 64°) werden daher als polymorphe Formen des Enols (IV), die beiden tiefschmelzenden (42° und 38°) als polymorphe Formen des isomeren Enols (V) aufgefaßt. Daß sämtliche vier Enolformen bezüglich ihrer Umwandlungserscheinungen an sich morphologisch als polymorphe Formen einer strukturell einheitlichen Substanz aufgefaßt werden könnten, braucht deshalb nicht wunderzunehmen, weil sogar die Umwandlung metastabiler Enolformen in stabile Diketoformen, also ein entschieden chemischer Vorgang, wie sowohl K. Schaum als auch Vortr. an verschiedenen Beispielen gefunden haben, in keiner Weise anders verläuft, als man es bei monotropen Polymorphen gewohnt ist: Strukturisomerie (Tautomerie) und Polymorphie gehen hier deutlich ineinander über.

Aussprache:

K. Rehorst, R. Pummerer, B. Helferich und Vortr.

Prof. Dr. K. Brass, Prag: *„Die Synthese von unsymmetrisch substituierten Benzilen und ebensolchen Phenanthrenchinonen."*

Die wünschenswerte Synthese des bisher noch unbekannten 1-Oxyphenanthrenchinon[1]) schien möglich nach den Schollschen Arbeiten[2]), in denen gezeigt wird, daß man aus Benzil mittels Aluminiumchlorid Phenanthrenchinon (Ausbeute 25%) gewinnen könne. Beginnend mit der Synthese von 1-Methoxy-benzil war zu erwarten, daß durch das Aluminiumchlorid in einer Reaktion aus 1-Methoxy-benzil das 1-Oxy-phenanthrenchinon entstehen würde. Für die Gewinnung von 1-Methoxy-benzil kam nur eine gemischte Acyloinkondensation mit Benzaldehyd und 1-Methoxybenzaldehyd in Frage. Ein unentwirrbares Gemisch aller drei Acyloine: Benzoin, Dimethoxy-benzoin und Monomethoxybenzoin entsteht hierbei nicht[3]).

Man erhält vielmehr das gewünschte o-Methoxy-benzoin sogar in einer Rohausbeute von 70%. Seine Oxydation führt dann in einer Ausbeute von 60% zu rohem o-Methoxy-benzil. Bei der Aluminiumchloridsynthese dieses neuen Benzils erhält man in der Tat 1-Oxyphenanthrenchinon (Ausbeute sehr schlecht). Es hat Farbstoffcharakter, der nach der Konstitution beurteilt, schlecht ist. Beim Vergleich der vier Oxyphenanthrenchinone ergibt sich, daß 4-Oxy-phenanthrenchinon von allen den kräftigsten Farbstoff darstellt. Dies würde auf den besonderen Charakter der 4-Stellung im Phenanthrenchinon hinweisen (vgl. auch das Färbevermögen von 1,4-Dioxy-, sowie von 1-Oxy-4-aminophenanthrenchinon, wie auch das des 3,4-Dioxy-phenanthrenchinons [Morpholchinon] mit dem des 2,3-Dioxy-phenanthrenchinons, welches nur sehr minderen Farbstoffcharakter besitzt)[4]). Eine theoretische Erklärung dafür fehlt bisher.

In dieser Beziehung schien es notwendig, das nur sehr schwer zugängliche Morpholchinon unter Anwendung der Aluminiumchloridreaktion in größeren Mengen darzustellen. Die Versuche schlugen fehl. Zur Durchführung der so gedachten Synthese des Morpholchinons wurden die folgenden unsymmetrisch substituierten Benzile dargestellt: Benzpiperil (aus dem bei der gemischten Acyloinkondensation in 42% Ausbeute anfallenden Benzpiperoin), Dimethoxybenzil, von dem zwei Formen aufgefunden wurden und schließlich Dioxy-benzil, das auf keinem andern Wege als durch Anwendung der Wegscheiderschen Phosphorpentachloridspaltung[5]) aus Benzpiperil erhalten werden konnte. Dioxy-benzil reagiert nun merkwürdigerweise überhaupt nicht mit Aluminiumchlorid im Sinne der Bildung von Phenanthrenchinon, dagegen erhält man aus Dimethoxy-benzil in einer Ausbeute von nur 4% das schon von Pschorr u. Buckow[6]) dargestellte 2,3-Dimethoxy-phenanthrenchinon und aus Benzpiperil ein Dioxy-methylen-phenanthrenchinon (3 bis 4% Rohausbeute), dessen Methylen-dioxy-

[1]) Brass, Ztschr. angew. Chem. 37, 67 [1924].
[2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 324 [1922].
[3]) Siehe auch Hörbye, Dissertation, Dresden 1917.
[4]) Brass, Ferber u. Stadler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 121 [1924].
[5]) Monatsh. Chem. 14, 382 [1893].
[6]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 1832 [1900].

Gruppe sich bisher auch bei Anwendung der schärfsten Mittel noch nicht aufspalten ließ.

Aussprache:

H. Bucherer, A. Weißberger und Vortr.

Herr Prof. Pummerer übernimmt den Vorsitz.

Dr. Günther Schiemann, Hannover: *„Die Fluorstoffe des Diphenyls."* (Nach Versuchen gemeinsam mit W. Roselius.)

Unter den aromatischen Fluorverbindungen zeichnen sich die Derivate des Diphenyls dadurch aus, daß schon die einfachsten bei Zimmertemperatur fest sind. Außer den schon bekannten 3- und 4-Fluordiphenylen und 4,4'-Difluordiphenyl wurden 3-Fluordiphenyl (Schmp. 27°), 3,4,4'-Tri- (Schmp. 83°) und ein erstes Tetrafluor-diphenyl (Schmp. 138°), sowie mehrere Nitroverbindungen nach dem Borfluorverfahren dargestellt. Der Vergleich der Schmelzpunkte zeigte die Sonderstellung, die ein metaständiges Fluor bedingt. Sie wurde besonders deutlich durch die Gegenüberstellung der Mol-Volumina. Diese wurden aus den Dichten berechnet, die nach der Pyknometermethode mit Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit gemessen wurden. Während sich meist für das aromatische Fluor ein als normal anzusprechendes Atomvolumen von etwa 10 ergab, betrug das Atomvolumen von Fluor in m-Stellung zum Phenyl nur etwa die Hälfte. Weiterhin zeigte die thermische Analyse, die an einigen Kurven demonstriert wurde, daß die Fluorverbindungen ihrem Kohlenwasserstoff Diphenyl viel näher stehen als Verbindungen der anderen Halogene. Während nämlich die untersuchten Fluorstoffe mit Diphenyl selbst Mischkristalle ergaben, wurden mit den entsprechenden Bromverbindungen deutlich Eutektika erhalten, und die Bromstoffe bildeten mit dem Kohlenwasserstoff ebenfalls Eutektika. Ähnliche Messungen in der Benzolreihe wurden zum Schluß in Aussicht gestellt.

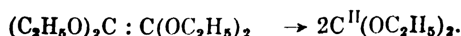
Aussprache:

C. Weygand, A. Skita, R. Pummerer und Vortr.

Prof. Dr. H. Scheibler, Berlin: *„Über Acetale des Dikohlenoxyds und ihren Zerfall in Kohlenoxydacetale."*

Carbonsäureester, die mindestens ein Wasserstoffatom in direkter Bindung mit dem der Estergruppe benachbarten Kohlenstoffatom enthalten, die also befähigt sind, Metallverbindungen ihrer Enolformen (Ester-Enolate) zu bilden, lassen sich nach zwei Methoden in die entsprechenden Ketenacetale überführen: 1. durch Spaltung der „primären Reaktionsprodukte aus Carbonsäureestern und Natriumalkoholaten" mit Wasser; 2. durch aufeinanderfolgende Behandlung der erwähnten „primären Reaktionsprodukte" mit Phosphoroxychlorid, Chlorwasserstoff und Natriumalkoholaten.

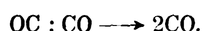
Diäthoxy-essigsäure-äthylester $(C_2H_5O)_2CH \cdot COOC_2H_5$ gibt nicht das entsprechende Ketenacetal, sondern es erfolgt sofort Spaltung unter Bildung von Kohlenoxyddiäthylacetal:



$$(C_2H_5O)_2C : C(OC_2H_5)_2 \rightarrow 2C^{II}(OC_2H_5)_2.$$

Man hätte erwarten sollen, daß Diphenoxy-essigsäure-äthylester $(C_6H_5O)_2CH \cdot COOC_2H_5$ unter Zerfall des zunächst entstandenen Diphenoxy-keten-diäthylacetals dessen Spaltprodukte Kohlenoxyd-diphenylacetal und Kohlenoxyd-diäthylacetal liefern würde.

Es zeigte sich jedoch, daß die erwartete Spaltung in diesem Falle nicht stattfand, sondern der erhaltene Körper, ein unter 0,8 mm von 140 bis 145° siedendes Öl, ist nach der Analyse Diphenoxy-keten-diäthylacetal (Diphenoxy-diäthoxy-äthylen) $(C_6H_5O)_2C : C(OC_2H_5)_2$. Es handelt sich bei dieser Verbindung um ein beständiges Derivat des Di-kohlenoxyds, das, wie Staudinger und Anthes feststellen, jedesmal dort, wo seine Entstehung zu erwarten war, sofort unter Sprengung der Äthylenbindung in zwei Moleküle Kohlenoxyd zerfällt:



$$OC : CO \rightarrow 2CO.$$

Aussprache:

Pfeiffer, Lecher und Vortr.

Dr. Ott, Münster i. W.: *„Reaktionsgeschwindigkeit und Additionsvorgänge."*

Aussprache:

Pfeiffer, A. Skita und Vortr.

Dr. A. Weißberger, Leipzig: *„Über die Autoxydation von α-Ketolen in alkalischer Lösung"* (nach Versuchen von Dr. H. Mainz und E. Strasser).

Alkoholische Lösungen aromatischer α-Ketole färben sich auf Zusatz von Alkali. Beim Schütteln (rasche Sauerstoffzufuhr) verschwinden diese Färbungen, bei Abschluß der Luft unterbleiben sie, treten aber bei Zusatz von gelinden Oxydationsmitteln und besonders von Benzil bzw. der anderen α-Diketone auf. Wahrscheinlich sind diese farbigen Verbindungen chinhydronsalzähnlich konstituiert. Die gleichen Verbindungen entstehen beim kurzen Erwärmen alkalischer alkoholischer Lösungen der α-Diketone, bei längerem Kochen bilden sich aber andere farbige Produkte, die luftbeständig sind. Das Studium dieser Erscheinungen führte weiter zur kinetischen Untersuchung der Autoxydation von α-Ketolen in alkalischen Lösungen, die an der Aufnahme des Sauerstoffs zu verfolgen ist und bei dessen rascher Zufuhr nach der 1. Ordnung verläuft. Reaktionsprodukte sind die α-Diketone und Alkaliperoxyd. Diese reagieren z. T. miteinander weiter unter Bildung der Carbonsäuren, während die Acyloine unter den Versuchsbedingungen vom Peroxyd praktisch nicht angegriffen werden und anderseits die Diketone nicht mit dem molekularen Sauerstoff reagieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von Belichtung, Natur des Alkalis (bei starken Alkalien) und Konzentration des Acyloins, abhängig von Solvens, Temperatur (Temp. Koeff. 2,5—3,5 für 10°) und Konzentration des Alkalis bzw. der OH-Ionen, mit der sie linear ansteigt. Acceptoren des Sauerstoffes können deshalb nicht die ternären Endiolate sein.

Der Vergleich von 20 α-Ketolen ergab, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten mit den Dissoziationskonstanten der durch die Oxydation gebildeten Säuren steigen, wobei der Einfluß der auf der Seite der Hydroxylgruppe der Acyloine eingeführten Substituenten vorherrscht. Ferner wird ein mechanischer (sterischer) Einfluß deutlich. Die Unabhängigkeit der Temperatur-Koeffizienten von jenem läßt vermuten, daß die Aktivierung des Sauerstoffes die den Temperaturkoeffizienten entsprechende Energie im wesentlichen erfordert.

Das Auftreten der Färbungen bei langsamer und ihr Verschwinden bei rascher Sauerstoffzufuhr sowie der Verlauf der Autoxydationen zeigen, daß die farbigen Substanzen träger mit dem Sauerstoff reagieren als die binären Verbindungen aus α-Ketolen und Basen. Diese Acceptoren des O_2 können vom Typ $R.CH(OMe).CO.R$ oder $R.C(OMe):CO.R$ sein. Analogien, z. B. mit der Autoxydation des Phenanthren-hydrochinons sprechen für die letztere Annahme.

Aussprache:

R. Pummerer, K. Rehorst und Vortr.

IV. Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie.

Vorsitzender: Dr. R. Berendes, Elberfeld.

Geschäftliche Sitzung: Bericht fehlt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. Eichholtz, Königsberg: *„Über die pharmakologische Prüfung chemischer Verbindungen."*

Die Sorge, daß mit dem Aufblühen der Chemie der Vitamine und Hormone das Gebiet der pharmazeutischen Chemie an Wert verlieren könnte, ist unberechtigt. Durch Ausbildung neuer quantitativer tierexperimenteller Methoden, durch Analyse der bekannten, bewährten Arzneistoffe und durch die Erkenntnis der großen biologischen Zusammenhänge erhält der pharmazeutische Chemiker immer neue Impulse. Eine Voraussage der pharmakologischen Eigenschaften einer neuen chemischen Verbindung ist nur innerhalb von einzelnen engen Reihen möglich. Zur vollständigen Analyse gehört daher die systematische Untersuchung der physiologischen pathologischen Funktionen, die mit chemischen, physikalischen, physiologischen, bakteriologischen und chemo-

therapeutischen Methoden quantitativ meßbar sind. Die pharmakologische Prüfung neuer chemischer Verbindungen geht wie auf einem laufenden Bande vor sich. Je mehr dieser Funktionen bei der einzelnen Substanz herangezogen werden, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß therapeutisch wichtige Eigenschaften des Präparats nicht übersehen werden. Immer dann, wenn eine physiologische oder pathologische Funktion mit quantitativer Methode erfaßt werden kann, sind Substanzen zu erwarten, die spezifisch diese Funktion beeinflussen. Auf der anderen Seite sind Methoden, die am Kaltblüter, an isolierten Organen des Warmblüters oder mit sogenannten Reagensglasversuchen arbeiten, nicht zur Aufdeckung therapeutisch wertvoller Verbindungen geeignet. Für die Testierung kommt nur der Warmblüter und in situ registrierte Organe in Betracht.

Die Methoden der allgemeinen Pharmakologie verdienen heute besondere Beachtung (Zellstoffwechsel, Entzündung, Immunreaktionen, Wundheilung, Alterserscheinungen, Zelltod). Es sind die gleichen Gesetze, die die gesamte lebende Substanz in ihrer verschiedenen Form beherrschen. Daher arbeitet der pharmazeutische Chemiker heute nicht mehr auf dem isolierten engen Gebiet der Arzneistoffe, seine Wissenschaft wird viel mehr emporgehoben in das weite Reich der allgemeinen Biologie, um jeden Augenblick die Möglichkeit vor sich zu sehen, in akute Probleme der Wissenschaft oder Wirtschaft umwälzend einzugreifen.

Prof. Dr. Stepp, Breslau: *„Klinische Arzneimittelprüfung."*

Mit der Entwicklung einer wissenschaftlichen Medizin hat sich das Bedürfnis, rationelle Therapie zu treiben, immer stärker geltend gemacht. Krankhafte Störungen müssen entsprechend der Verschiedenartigkeit ihres Zustandekommens auch therapeutisch in verschiedener Weise angegriffen werden. Ohne die Vorarbeit des Pharmakologen ist eine rationelle Durchprüfung von Arzneimitteln am Krankenbett nicht möglich. In vielen Fällen kann der Kliniker ohne weiteres an die Tätigkeit des Pharmakologen im Laboratorium anknüpfen; das gilt z. B. für das Hormon der Bauchspeicheldrüse, das Insulin, für die Gruppe der Narcotica, das Salvarsan, das Plasmochin usw.

Bei anderen Gruppen von Heilmitteln kommt die Vorarbeit des Pharmakologen über bestimmte Feststellungen nicht hinaus, und hier kommt der klinischen Beobachtung fast ganz die Entscheidung über Wert oder Unwert eines Präparates zu, da die Wirkung des Pharmakons auf die innersekretorischen Drüsen und das vegetative Nervensystem sich aus dem Tierversuch nicht mit genügender Sicherheit erschließen läßt.

Weiter gibt es eine Gruppe von Heilmitteln, bei denen die Wirkung am Menschen über jedem Zweifel sicher steht, obwohl der therapeutische Mechanismus noch in vollkommenes Dunkel gehüllt ist. Und hierher gehören auch Heilmittel, bei denen der Pharmakologe aus seinen allgemeinen pharmakologischen Erfahrungen dem Kliniker nur allgemeine Angaben über Toxizität und Dosis machen kann.

Aber auch unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte muß die Tätigkeit des Klinikers beherrscht sein von dem Grundsatz: primum nil nocere, und die Möglichkeit einer Überempfindlichkeit, einer Idiosynkrasie, ferner die einer Kumulation, darf nie vergessen werden. Die Frage der Umwandlung eines Heilstoffes im Körper und seine Ausscheidung ist sorgfältig zu prüfen.

Nach Erledigung dieser Vorfragen ist die wichtigste dem Kliniker zufallende Aufgabe die Beurteilung des Heilwertes. Am einfachsten gestaltet sich diese bei bestimmten akuten schweren Krankheitsfällen, deren Verlauf eine gewisse Gleichmäßigkeit zeigt. Sehr viel schwieriger, ja für den einzelnen oft fast ganz unmöglich ist die Entscheidung über den Wert eines Mittels bei gewissen chronischen Krankheiten mit spontan stark wechselndem Verlauf. Hier vergehen oft Jahre, ja Jahrzehnte, bis nach manchem Hin und Her ein endgültiges Urteil gewonnen wird.

Die letzten zehn Jahre mit ihren großen therapeutischen Fortschritten — zu nennen wäre hier noch einmal das Insulin, die Lebertherapie der perniziösen Anämie, das Vigantol, das Plasmochin und Germanin — berechtigen wohl auch den größten Skeptiker, auf weitere wertvolle Früchte der Zusammenarbeit zwischen Pharmakologen und Kliniker zu hoffen.

Dr. H. Kreitmair, Darmstadt: *„Nachweis und Auswertung von Hormonen und Vitaminen im Tierexperiment."*

Der Nachweis und die Wertbestimmung der Hormone und der Vitamine auf chemischem oder physikalischem Wege ist mit wenigen Ausnahmen nicht möglich. Man kann diese Stoffe aber an ihrer Wirkung auf den lebenden Organismus erkennen. Voraussetzung für ihre Erforschung ist daher das Vorhandensein eines spezifischen biologischen Testobjekts. Zur quantitativen Gehaltsbestimmung ist ein Standardpräparat unerläßlich. Die Schaffung einheitlicher internationaler Eichungsmethoden und entsprechender Standardpräparate hat sich das Hygienekomitee des Völkerbundes angelegen sein lassen.

Von den verschiedenen Inkretdrüsen wird vielfach nicht nur ein einziges, sondern oft mehrere Wirkstoffe — Hormone — gebildet. So produziert der Vorderlappen der Hypophyse ein wachstumsförderndes, ein stoffwechselbeschleunigendes und ein die Eierstockfunktion regulierendes Hormon. Die beiden ersteren Stoffe sind bis jetzt ohne größere Bedeutung und entbehren des zuverlässigen Testobjekts; der letztere ist dagegen von therapeutischer Wichtigkeit und kann am Testobjekt der infantilen, nicht kastrierten weiblichen Maus oder Ratte quantitativ ausgewertet werden. Die Methode besteht darin, daß man die kleinste Menge des injizierten Extraktes zu finden sucht, die an den inneren Geschlechtsteilen Vergrößerung, Reifungserscheinungen und Anzeichen der Brunst hervorrufen, während kastrierte weibliche Tiere nicht reagieren dürfen.

Der Hypophysen-Hinterlappen bildet mehrere Hormone, die auf Grund ihrer pharmakologischen Wirkung am Testobjekt voneinander getrennt und zum Teil quantitativ nachgewiesen werden können: das oxytocische, das pressorische, das antidiuretische und das melanophorenerregende Prinzip. Praktische Bedeutung hat wegen der therapeutischen Verwendung bis jetzt nur der Nachweis des uteruserregenden und des antidiuretischen Faktors. Den ersteren kann man quantitativ auswerten am isolierten Meerschweinchenuterus nach verschiedenen Methoden, von denen die nach Dale und Burn beschrieben wird. Der antidiuretische Faktor wird an der Harnausscheidung von Hunden nachgewiesen. Als internationales Standardpräparat wird das von Smith und Mac Closky empfohlen.

Aus der Schilddrüse ist bisher nur ein Hormon, das Thyroxin, isoliert und auch synthetisiert worden. Sicher werden aber von dieser Drüse noch andere Stoffe gebildet, die auf den Stoffwechsel Einfluß haben. Die Wirksamkeit von Schilddrüsenextrakten ist nur bedingt an den Jodgehalt gebunden. Der biologische Nachweis ist daher nicht zu entbehren. Als Kriterium dient die charakteristische Beeinflussung des Stoffwechsels. Die Verfahren sind: Grundumsatzversuche mit Messung des Gaswechsels oder Gewichtskontrolle von Meerschweinchen, die nach peroraler Schilddrüsendarreichung in einer Woche mindestens 10% ihres Anfangsgewichts verlieren müssen. Die Acetonitrilmethode, die auf der Steigerung der Widerstandsfähigkeit gegenüber blausäurevergifteten Mäusen beruht, und die Kaulquappenmethode, die die metamorphosebeschleunigende Wirkung berücksichtigt, sind zur quantitativen Gehaltsbestimmung weniger brauchbar; etwas sicherer ist die Axolotlmethode, die auf der Möglichkeit beruht, durch Schilddrüsenfütterung ein Wassertier in ein Landtier umzuwandeln.

Das Hormon der Epithelkörperchen wird nach Collip dadurch nachgewiesen, daß der Blutcalciumgehalt hungernder Hunde von 20 kg Gewicht nach Injektion wirksamer Extrakte in mehreren Stunden um 5 mg zunimmt.

Die Bauchspeicheldrüse bildet das Insulin. Seine Entdeckung und Erforschung war in der Hauptsache an die Auffindung eines biologischen Testobjekts gebunden. Man benutzt die charakteristische Senkung des Blutzuckerspiegels normaler hungernder Kaninchen oder die bei einem bestimmten Grad der Hypoglykämie eintretenden Krämpfe von Mäusen und Kaninchen. Die verschiedene Empfindlichkeit der Tiere gegen Insulin macht ein Standardpräparat nötig, weshalb ein internationales Trockenpräparat mit acht Einheiten pro Milligramm geschaffen wurde.

Das Hormon der Nebenniere, das Adrenalin, ist am längsten und am besten bekannt. Aber auch mit seiner Kenntnis ist die Funktion der Nebenniere nicht restlos geklärt. Sowohl das Mark wie die Rinde scheinen noch andere Stoffe zu erzeugen. Zum Nachweis des Adrenalins gibt es charakteristische pharmakologische Methoden, die die chemischen an Feinheit übertreffen. Alle diese Verfahren beruhen auf dem Nachweis der Erregung der Nervenendigungen des Sympathikus. Am bekanntesten ist die Blutdruckmethode am geköpften Säugetier, wobei die Dosis festgestellt wird, die submaximale Blutdrucksteigerung bewirkt. Verglichen wird mit dem reinen linksdrehenden Dioxyphenyl-methylamino-äthanol.

Das Cholin wird von vielen Forschern als Hormon angesehen, das die Darmbewegungen reguliert. Der pharmakologische Nachweis, der einfacher ist als chemische Methoden, beruht auf der Eigenschaft des Cholins, die Nervenendigungen des Parasympathikus spezifisch zu erregen. Die Gehaltsbestimmung kann erfolgen am isolierten Froschherzen, am isolierten Dünndarm des Kaninchens oder am Blutdruck der geköpften Katze, den man zweckmäßig durch Dauerinfusion von Adrenalin auf einem bestimmten Niveau zu halten sucht. Das Cholin wird zum Zweck des Nachweises vorher acetyliert, da Acetylcholin 1000mal stärker wirkt.

Von den Stoffen, die die Geschlechtsdrüsen produzieren, ist das männliche Sexualhormon noch wenig bekannt, da zum Nachweis ein spezifisches Testobjekt bisher nicht gefunden wurde. Das weibliche Hormon ist dagegen besser erforscht. Es wird in erster Linie nachgewiesen am Allan-Doisy-Test, d. h. an seiner Eigenschaft, bei kastrierten weiblichen Nagetieren die erloschene Brunst wieder anzufachen, was erkannt wird an einer charakteristischen Veränderung des Vaginalsekrets. Eine andere Eigenschaft, die ebenfalls zum Nachweis dienen kann, ist die Anregung des Wachstums der Genitalien infantiler weiblicher Tiere. Es ist wahrscheinlich, daß diese Reaktionen von verschiedenen Prinzipien ausgelöst werden, weshalb ein in therapeutischer Hinsicht gutes Feminin-präparat beide Wirkungen entfalten soll.

Von den Hormonen anderer Drüsen, wie der Thymus- und der Zirbeldrüse, ist wenig bekannt. Auch das Herzhormon, das Gastrin und das Sekretin sind noch reichlich hypothetisch.

Die Vitamine entfalten wie die Hormone schon in unendlich kleinen Mengen charakteristische Wirkungen im Organismus und bei ihrem Mangel Ausfallserscheinungen. Daran können sie erkannt und auch quantitativ nachgewiesen werden.

Von den fettlöslichen Vitaminen ist das Vitamin A schon in sehr konzentrierter Form dargestellt worden. Die charakteristische Farbreaktion mit Antimontrichlorid soll spezifisch sein und parallel gehen mit der biologischen Wirksamkeit. Der Gehalt kann nach der Farbreaktion in Lovibond-Einheiten ausgedrückt werden. Die biologische Methode des Nachweises besteht darin, daß man bei wachsenden Ratten eine künstliche Avitaminose schafft, die an Wachstumsstillstand und an einer Augenerkrankung, der Xerophthalmie, erkannt wird. Die letztere ist spezifisch für die Vitamin-A-Mangel-Krankheit. Es wird die prophylaktische Methode des Nachweises empfohlen, die darin besteht, daß man den Tieren von Anfang an zu der vitamin-A-freien Kost die entsprechende Zulage des zu prüfenden Präparates gibt und die Dosis sucht, die den Eintritt der Avitaminose verhindert. Zur quantitativen Auswertung braucht man mehrere Kontrollreihen und ein großes Tiermaterial sowie ein zuverlässiges Standardpräparat.

Das Vitamin D ist dank der Arbeiten von Windaus u. a. durch ultraviolette Bestrahlung des Ergosterins in ziemlicher Reinheit darstellbar. Zu seinem Nachweis genügen aber die chemischen und physikalischen Methoden nicht, sondern man ist auf biologische Verfahren angewiesen. Dieselben bestehen darin, daß man die Vitamin-D-Mangel-Krankheit, die Rachitis, bei jungen Ratten zu heilen oder ihr Entstehen zu verhindern sucht. Von den angegebenen Methoden ist das Verfahren des Line-test ungenau, die Gehaltsbestimmung mit Hilfe therapeutischer Methoden im ganzen wenig sicher und umständlich. Dagegen wird die Genauigkeit eines prophylaktischen Verfahrens hervorgehoben, das sich an mehr als 12 000 Versuchstieren erprobt hat. Junge Ratten werden vierzehn Tage lang mit McCollum-Kost und der entsprechenden Zulage gefüttert, und die Dosis gesucht, die 80% der Versuchstiere vor der durch Röntgenaufnahme festzustellenden Rachitis vollkommen schützt. Dabei ist auf gutes Gedeihen der Tiere zu achten. Zur Standardisierung von Vitamin-D-Handelspräparaten sind jeweils 90 Tiere einschließlich der mit einem Standardpräparat behandelten erforderlich. Bestrahltes Ergosterin in reinster Form enthält nach dieser Methode etwa 10—20 Millionen biologische Einheiten pro Gramm.

Das Vitamin E ist noch wenig erforscht, es soll für die normale Fortpflanzung von Bedeutung sein. Sein Fehlen bedingt Absterben des Embryos im Mutterleib am zwölften Tag, beim Männchen Degeneration der Keimzellen. Testobjekt für den Nachweis ist die Ratte, bei der man die Avitaminose durch eine bestimmte Ernährung hervorruft und dann durch Zulage von Extrakten aus Getreidekeimen, die das Vitamin enthalten sollen, zu heilen sucht.

Von den wasserlöslichen Vitaminen ist das Vitamin B schon ziemlich rein dargestellt worden. Nach neueren Forschungen scheint die bisher Vitamin B genannte Substanz komplexer Natur und in mindestens zwei Faktoren aufteilbar zu sein. Zum experimentellen Nachweis des antineuritischen Faktors B 1 dienen die Taube und andere Vögel, welche nach einseitiger Ernährung mit geschliffenem Reis an Krampfzuständen erkranken und durch Zugabe des Vitamins zur Nahrung geheilt werden. Der Wachstumsfaktor B 2 wird zweckmäßig an einseitig ernährten jungen Ratten nachgewiesen, bei denen durch wirksame Extrakte Gewichtszunahme erzielt wird. Als Einheit wird diejenige kleinste Dosis vorgeschlagen, die eine durchschnittliche Gewichtszunahme von 10—12 g hervorruft.

Das andere wasserlösliche Vitamin C wird erkannt an der bei seinem Fehlen auftretenden Erkrankung an Skorbut. Testobjekt für den Nachweis ist das Meerschweinchen. Empfohlen wird die prophylaktische Methode, die darin besteht, daß mit Körnerkost und Wasser gefütterte Meerschweinchen vor der Erkrankung an Gelenkschwellungen und Knochenfrakturen sowie Zahnfleischblutungen durch Eingeben wirksamer Dosen des zu prüfenden Präparates geschützt bleiben.

Die Erforschung dieser physiologisch aktiven Stoffe erfordert engste Zusammenarbeit von Chemiker und Biologen. Ziel ist die Isolierung der Hormone und Vitamine in chemisch reiner Form; als Leitschnur zur Erreichung dieses Zieles dient das vom Biologen geschaffene spezifische und empfindliche Testobjekt.

Dr. Oskar Wagner, Höchst a. M.: *„Prüfung von Medikamenten gegen Amoebendysenterie."*

Es wird ein kurzer Überblick über den Infektionsmodus und Infektionsverlauf der Amoebenruhr gegeben. Die Technik der Durchprüfung von neuen chemischen Präparaten im Laboratoriumsversuch wird im einzelnen erläutert. Es handelt sich dabei im wesentlichen um die Kombination von drei sich gegenseitig ergänzenden Arbeitsrichtungen, von denen jede für sich allein eine bestimmte, festumschriebene Aufgabe verfolgt.

Bei den ersten beiden Untersuchungsmethoden handelt es sich darum, neue chemische Präparate auf ihre aetiotropische Wirkung im Vitro- und Vivoversuch zu untersuchen. Um zunächst die direkte Kontaktwirkung des lebenden Erregers, der Entamoeba histolytica, mit dem zu prüfenden Medikament festzustellen, werden mit Hilfe besonders geeigneter Züchtungsmethoden, wie sie für die Ruhramoebe seit 1925 durch die klassischen Versuche von Boeck und Drbohlav bekannt sind, Reagensglas-Reihenversuche angesetzt. In steigenden Verdünnungen wird die chemische Substanz mit dem auf künstlichem Nährboden gezüchteten Erreger direkt zusammengebracht und die optimale Wirkungsstärke festgestellt.

Die zweite Arbeitsmethode beruht auf entsprechenden Parallelversuchen am künstlich infizierten Tier, nachdem der Grad der Giftwirkung am normalen Tier im Vorversuch ermittelt wurde. Bei der Durchführung dieser Untersuchung wird einerseits zu prüfen sein, inwieweit die chemischen Präparate am Krankheitsherde, in unserem Falle im erkrankten Dickdarm der Katze direkt wirken, analog den Reagenzglasversuchen, und andererseits, inwieweit durch ge-

eignete Medikation mittels eines indirekten Angriffes vom Kreislauf aus die tiefer gelegenen, vor allem die submucösen Krankheitsprozesse sowie auch metastatische Erkrankungen günstig beeinflußt werden können. Einen geeigneten Modellversuch bildet die experimentelle Amoebenruhr der Katze und nach den neuesten, noch nicht abgeschlossenen Versuchen wahrscheinlich auch die bei jungen Hunden und Affen.

Die dritte Arbeitsrichtung benutzt die Methoden der experimentellen Pharmakologie, um festzustellen, inwieweit neben der aetiotropischen Wirkung noch irgendwelche den Heilungsprozeß günstig beeinflussende symptomatische Wirkungen an dem von Parasiten befallenen Organ bestehen.

Die Zusammenfassung der Endergebnisse dieser drei Arbeitsrichtungen ergibt sodann erst bestimmte Anhaltspunkte für den therapeutischen Effekt eines Medikamentes.

Versuchsanordnung und Arbeitsgang der einzelnen Untersuchungsmethoden werden an Hand eines Filmes demonstriert. Zur Erklärung des Infektionsverlaufes dient eine schematische Darstellung mittels Trickfilm. In einigen typischen pathologisch-anatomischen Lichtbildern werden die Hauptveränderungen an den vom Parasiten befallenen Organen gezeigt. Aus der vergleichenden Betrachtung all dieser Befunde ergeben sich sodann wichtige Schlüsse für die Pathologie und Therapie der Amoebenruhr des Menschen. —

Dr. K. Scharrer, Weihenstephan-München: *„Über die Art der Bindung des Jods in der Milch.“*

Jede unter normalen Bedingungen abgeschiedene Milch enthält Jod, und dieser natürliche Jodgehalt kann, wie insbesondere die Versuche in Weihenstephan ergeben haben, durch Jodfütterung der Milchtiere wesentlich gesteigert werden. Mit dieser Feststellung ist auch die Frage nach der Art der Bindung dieses Jods aufgeworfen worden. Bei der in früherer Zeit wenig entwickelten Bestimmungsmethodik kleinster Jodmengen sind die älteren Untersuchungen auf diesem Gebiet meist nur mehr von geringer Bedeutung, und auch die neueren Arbeiten, z. B. von H. Winternitz und Th. v. Fellenberg, haben bisher keine endgültige Klärung gebracht.

Im Rahmen der eigenen, mit J. Schwaibold durchgeführten Untersuchungen wurde auf verschiedene Weise (Ultrafiltration, Trennung mit Alkohol bzw. Aluminium-Kalilauge) die Milch von normal gefütterten Ziegen und Kühen einerseits, von unter Jodfütterung der mannigfaltigsten Menge und Art (Jodalkali, Jodeiweiß, Dijod-stearolsäure) gestandenen Milchtieren andererseits in die einzelnen Bestandteile (Proteine, Fett, anorganisches und organisch-wasserlösliches Jod) zerlegt. Hinsichtlich des Milchfettes war das Ergebnis der Untersuchungen ziemlich eindeutig. Sowohl bei normaler Milch als auch bei der Milch der Fütterungsversuche war der Jodgehalt des Milchfettes nicht beachtenswert, wodurch die Behauptung W. Rasches, daß das Jod in der Milch normalerweise an Fett gebunden sei, hinfällig wird. Bei dem Fütterungsversuch mit Dijod-stearolsäure fand sich jedoch mehr als die Hälfte des verhältnismäßig hohen Jodgehaltes der Milch in dem Milchfett. Dieses Jod ist zweifellos an das Fett gebunden, und es muß daher durch die Milchdrüse ein Teil der verfütterten Dijod-stearolsäure der Milch zugeführt worden sein. Die Höhe des an die Milcheiweißstoffe gebundenen Jods zeigte bei den verschiedenen Milchproben beträchtliche Schwankungen. Aus den Resultaten geht hervor, daß in der Milch normalerweise Jodproteinverbindungen vorhanden sind, deren Menge wechselt. Ebenfalls sehr unterschiedlich sind die Menge und das Verhältnis des organisch wasserlöslichen und des anorganisch gebundenen Jodanteils. Außer bei Versuchsfütterung mit Jodfett oder mit Jodkali ist die Menge des organisch-wasserlöslichen Jods der Milch immer höher als die an Fett und Proteine gebundene, und die Menge des anorganisch gebundenen Jods meist wesentlich niedriger als diejenige des organisch gebundenen, wasserlöslichen Jods. Zusammenfassend ergibt sich, daß das in der Milch regelmäßig vorkommende Jod in der Regel nur zum kleineren Teil anorganisch gebunden ist. Meist findet sich der größte Anteil an die organischen Substanzen des Serums gebunden. Eine kleinere und wechselnde Menge enthalten die Proteine. Das Milchfett dürfte meist kein Jodfett enthalten oder doch nur so geringe Mengen, daß sie bedeutungslos erscheinen. Bei Verfütterung von Jodeiweiß (Jodtropon) ändern sich die Verhältnisse wenig. Es ist daher anzunehmen, daß jodierte Bausteine des Jodeiweißes in die Milch übergehen können. Bei Verabreichung mäßiger Mengen Jodalkali tritt eine wesentliche Erhöhung des anorganischen Jodanteils ein. Bei Verfütterung von Jodfettsäure (Dijod-stearolsäure) erscheint der überwiegende Teil des überführten Jods als Jodfettsäure bzw. als Glycerid in der Milch. —

Dr. R. Weidenhagen, Berlin: *„Neue Erkenntnisse über die Spezifität und den Wirkungsmechanismus der zuckerspaltenden Enzyme.“*

Die bei der Rohrzuckerspaltung durch Enzymlösungen verschiedenen pflanzlichen und tierischen Ursprungs gewonnenen Ergebnisse führten den Vortr. zur Aufstellung der Theorie, daß die enzymatische Spaltung der Disaccharide nicht auf der Tätigkeit von spezifischen Disaccharidasen, sondern von unspezifischen Glykosidasen beruht. Das heißt, die Enzymspezifität ist nur auf die sterische und konfigurative Anordnung des glykosidisch verknüpften Zuckers beschränkt. Für die Spaltung von Disacchariden des Maltosetyps war damit nur eine Glykosidase verantwortlich zu machen, während für die nicht reduzierenden Disaccharide bei Ungleichheit der Komponenten infolge der doppelten glykosidischen Verknüpfung zwei Glykosidasen Spaltung zeigen mußten. Die enzymatische Hydrolyse des Rohrzuckers mußte also durch α-Glucosidase und β-h-Fructosidase möglich sein. Dieselbe α-Glucosidase mußte aber infolge der gleichen α-glucosidischen Konfiguration von Maltose auch Maltosespaltung bewirken. Diese Forderung stand zunächst in Widerspruch mit der von Willstätter und Bamann bei Autolysaten aus Unterhefe durchgeführten Trennung von Maltase und Saccharase. Es konnte jedoch überraschenderweise gezeigt werden, daß die abgetrennte „saccharasefreie“ Maltase bei günstiger Wasserstoffionenkonzentration wieder Rohrzuckerspaltung hervorruft, und daß die vermeintliche Trennung von Saccharase und Maltase als Trennung der β-h-Fructosidase und α-Glucosidase anzusprechen ist. Gleichzeitig ergaben sich neue Gesichtspunkte für die sich vom Rohrzucker ableitenden Trisaccharide: Raffinose und Melezitose. Die Substitution durch einen weiteren Zuckerrest im glycosidischen „Angriffszucker“ reicht aus, um das betreffende Enzym in seiner Wirkung auszuschalten. So ist Raffinose nur durch β-h-Fructosidase, Melezitose aber nur durch α-Glucosidase spaltbar. Dabei zerfällt die Melezitose sofort in ihre drei Komponenten, da auch der zweite Glucoserest in α-glucosidischer Bindung haftet. Hierin wird eine wichtige Stütze für die aufgestellte Glycosidasentheorie erblickt. Eine weitere Vorstellung, die mit der neuen Theorie nicht im Einklang stand, ist die Zwei-maltasentheorie von Leibowitz, wonach Enzyme existieren, deren Angriff von der nicht glucosidisch verknüpften Glucosekomponente der Maltose her erfolgen soll. Auch dieser Widerspruch konnte durch den Nachweis der Identität der Glucomaltasen mit α-Glucosidase beseitigt werden. Ebenso wurde die von Armstrong geforderte Glucolactase und die Galactoraffinase des Emulsins mit β- bzw. α-Galactosidase identifiziert.

Die früher als sehr verwickelt angesehenen Spezifitätsverhältnisse der Carbohydrasen sind mit den neuen Befunden auf drei einfache Grundtypen zurückgeführt, für welche die Bezeichnungen Strukturspezifität, Stereospezifität und Ringspezifität eingeführt werden. Auch für den Wirkungsmechanismus ergeben sich neue Gesichtspunkte. Es wurde gefunden, daß die β-h-Fructosidase des Aspergillus oryzae gemäß den Kriterien von Michaelis und Menten eine auf Affinität beruhende Hemmung durch α-Glucose zeigt, während n-Fructose die Dissoziationskonstante der Enzymsubstratverbindung unverändert läßt. In Verbindung mit früheren Untersuchungen an der β-h-Fructosidase der Hefen, die gerade umgekehrtes Verhalten zeigt, wird vermutet, daß die Affinitätsmessungen durch akzessorische Begleitstoffe entstellt sind, und daß das Bestehen wirklicher Affinität zwischen Enzym und Substrat im ursprünglichen Sinne von Michaelis für die Spaltung als hinreichend zu gelten hat.

V. Fachgruppe für Geschichte der Chemie.

Vorsitzender: Prof. F. Henrich, Erlangen.
(25 Teilnehmer.)

Geschäftliche Sitzung:

Wiederwahl des Vorstandes.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Henrich verliest den Vortrag von

Prof. Dr. J. Ruska, Berlin: „*Turba Philosophorum.*"

Die „Turba Philosophorum" ist ein nur lateinisch bekannter alchemistischer Text, der sich vom 12. bis ins 17. Jahrhundert großer Beliebtheit erfreute und als eine Hauptquelle des alchemistischen Wissens galt. Er gibt sich als Bericht über eine Versammlung von Philosophen und Alchemisten aus, die unter dem Vorsitz des Pythagoras tagen und über das ganze Gebiet der alchemistischen Theorie und Praxis Lehrvorträge halten. Nach Form und Inhalt rätselhaft, hat diese alchemistische Synode die entgegengesetztesten Beurteilungen erfahren. Während ihr beispielsweise Berthelot noch eine eingehende Untersuchung widmete, hat von Lippmann in seiner Alchemie über den Text ein vernichtendes Urteil gefällt. Zweifellos liegt seine Geschichte noch völlig im Dunklen, und es ist Aufgabe der Chemiegeschichte, dieses Dunkel durch methodische Untersuchung des Tatbestandes aufzuhellen.

Untersuchung der Eigennamen, der Sachnamen und der stilistischen Wendungen ergibt mit Sicherheit, daß der Text kein lateinisches Original, sondern entweder direkte Übersetzung aus dem Arabischen oder Bearbeitung eines arabischen Originals ist. Dies ist bis jetzt noch nicht gefunden, aber Stellen in einer von E. J. Holmyard herausgegebenen alchemistischen Schrift, die sich auf eine „Versammlung" oder „Schar des Pythagoras" berufen, beweisen ihr Vorhandensein. Schwerer ist die Frage zu beantworten, ob der arabische Text selbst aus dem Griechischen übersetzt ist. Um diese Frage der Entscheidung näherzuführen, müßte eine ganz sorgfältige Analyse des Inhaltes und der Form der Abhandlung durchgeführt werden. Die ganze Darstellung weist auf eine bisher kaum beachtete pseudepigraphe Literatur hin, die den alten griechischen Philosophen alchemistische Schriften unterschiebt, an die sie nie gedacht haben. Die Aufklärung dieser Literatur ist eine der dringendsten und interessantesten Aufgaben im Bereich der älteren Chemiegeschichte.

Prof. Dr. R. Winderlich, Oldenburg i. O.: „*Berzelius und Davy.*"

Vor 25 Jahren hat Georg W. A. Kahlbaum über dasselbe Thema gesprochen; dabei hat er die beiden Forscher als Persönlichkeiten geschildert. Die 150. Wiederkehr ihrer Geburtstage (Davy, geb. 17. Dezember 1778, Berzelius, geb. 20. August 1779) und der hundertjährige Todestag Davys (gest. 29. Mai 1829) rechtfertigen den Versuch, die wissenschaftlichen Leistungen der beiden Männer in kurzen Zügen zu würdigen, zu vergleichen und in ihrer Wirkung auf die Nachwelt abzuschätzen, zumal in der preisgekrönten „Histoire de la Chimie" von Delacre sehr anfechtbare Urteile gefällt worden sind.

Berzelius und Davy fanden beide unabhängig voneinander die auswählend trennende Wirkung des elektrischen Stromes auf geschmolzene oder gelöste Salze. Davy gelang die erste Darstellung des Kaliums, des Natriums und der Erdalkalimetalle, er bewies die Elementarnatur des Chlors, er brach die Bahn für eine neue Theorie der Säuren, und er erfand die Sicherheitslampe. Berzelius hat auf allen Gebieten der Chemie Bahnbrechendes geleistet, vom Ersinnen einfacher Geräte und erleichternder Handgriffe an bis zum Erdenken und Erproben ausgezeichneter analytischer Methoden, bis zur Entdeckung seltener Elemente, bis zur Schaffung einer alles umfassenden Zeichensprache. Drei Arten der Tätigkeit übte er nebeneinander aus: die experimentelle, die ordnungswissenschaftliche und die belehrend schriftstellerische. Seinen bewunderswerten Arbeiten über die bestimmten Proportionen folgten die ersten brauchbaren Atomgewichtstafeln, das ordnende und neue Probleme aufrollende elektrochemische System, die Zeichensprache und das chemische Mineralsystem. Er entdeckte das Selen und das Thor, er stellte als erster elementares Silicium, Titan, Tantal und Zirkon her; er schuf die zusammenfassenden, fruchtbaren Begriffe Isomerie, Polymerie, Allotropie, Katalyse. Seine Aufsätze, Lehrbücher und ausführlichen Jahresberichte zeigten mit kritisch sicherem Blick, mit unbestechlicher Unparteilichkeit und Wahrheitsliebe alle lebenskräftigen, fruchtversprechenden Triebe in dem üppig wuchernden Garten der Wissenschaft.

Davy lieferte mit seinem Werk nur ein glänzendes Bruchstück; ihm fehlten die Einheit und die Geschlossenheit. Das Aufblitzen genialer Gedanken, das für ihn charakteristisch ist, kann weder gelehrt noch gelernt werden. Berzelius hingegen wirkt mit dem unerschöpflichen Reichtum seiner Gedanken und experimentellen Befunde noch dauernd auf weiten Gebieten. Dabei sind sein stetiges Arbeiten und sein logisches Durchdenken aller Einzelheiten bis zu den letzten Schlußfolgerungen vorbildlich geworden. Diese Arbeitsweise kann gelehrt, gelernt und geübt werden; sie hat namentlich in Deutschland eine bleibende Stätte gefunden.

Prof. Dr. F. Henrich, Erlangen: „*Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren*" (nach den neu aufgefundenen Briefen Liebigs).

Die Liebig-Biographie zeigte bisher eine Lücke darin, daß man Näheres über die Entwicklungsjahre des jungen Mannes zum Lehrer und Forscher nicht wußte. Diese Lücke wurde weitgehend ausgefüllt durch die neu entdeckten Briefe des jungen Liebig, besonders die aus Heppenheim, Bonn, Erlangen und Paris, die ein Enkel von Liebigs Bruder Karl in der Familienhinterlassenschaft entdeckte. Abschriften dieser Briefe kamen in Besitz der Gesellschaft Liebig-Museum in Gießen und der Liebig-Haus-Stiftung in Darmstadt, in deren Auftrag sie Ernst Berl herausgab. Nach einer kurzen Rekapitulation der wichtigsten Lebensdaten Liebigs schildert Vortr. unter Benutzung der Briefe, wie sich der Aufstieg des Sohnes eines Drogisten und Farbmaterialhändlers in wenigen Jahren zum Professor der Chemie in Gießen vollzog.

Nachdem Liebigs Vater das große Talent seines Sohnes für chemische Dinge erkannt hatte, ließ er ihn die Universität Bonn besuchen, damit er sich dort bei Kastner, dem Professor der Chemie und Physik, weiter ausbilden könne. Daß die Wahl auf Kastner fiel, hatte seine Ursache darin, daß Kastner neben anderen Veröffentlichungen eine Zeitschrift „Der deutsche Gewerbefreund" herausgab, in der sich u. a. auch viele Vorschriften für die Herstellung chemischer Substanzen befanden, die Drogisten nützlich waren. In Bonn arbeitete Justus Liebig fleißig im Laboratorium bei Kastner, hörte naturwissenschaftliche Vorlesungen und nahm nebenher noch Unterricht im Französischen, Lateinischen und Griechischen, um seine Allgemeinbildung zu vervollkommnen. Auch suchte er Fabriken zu besichtigen, deren Produkte in den Interessenkreis seines Vaters gehörten. Darüber berichtet er seinem Vater verschiedentlich. Aus den Briefen geht hervor, daß er anfangs nur studieren wollte, um seine chemischen Kenntnisse zu vervollkommnen. Dann beabsichtigte er, für das väterliche Geschäft als Fabrikant tätig zu sein. Aber schon in Bonn zeigte sich seine hervorragende Lehrbefähigung bei Studierenden, denen Kastners Vorlesungen noch zu hoch waren. Kastner hatte inzwischen einen Ruf nach Erlangen angenommen, und darum brachte Liebig sein zweites und drittes Semester an der fränkischen Universität zu. Hier lernte er das studentische Leben auch von der geselligen Seite näher kennen. Mit mehreren Rheinländern gründete er das Corps Rhenania. Er hatte ausgezeichnete Noten in den Semesterschlußprüfungen, daneben war er wieder für die Vervollkommnung seiner allgemeinen Bildung tätig. In den Ferien zwischen seinem ersten und zweiten Semester in Erlangen machte er mit zwei Freunden eine große Reise. Nach derselben schrieb er nach Hause, daß er sich entschlossen habe, Lehrer in der Chemie zu werden und sich für dieses Ziel weiterzubilden. Im zweiten Erlanger Semester führt er einige chemische Arbeiten aus, die Kastner in Buchners Repertorium veröffentlichte und die später für die Erlangung der Doktorwürde der Universität Erlangen von Bedeutung wurden. Das Ende des zweiten Erlanger Semesters wurde durch einen Konflikt der Studentenschaft mit Erlanger Bürgern getrübt,

der zu einem Auszug der Erlanger Studenten nach Altdorf führte, an dem auch Liebig teilnahm. Zurückgekehrt, suchte er bald seine Heimat auf. Kastner empfahl ihn nun dem Großherzog von Hessen für ein Stipendium zu seiner weiteren Ausbildung in Paris, das gewährt wurde. Durch Empfehlung A. v. Humboldts kam er in das Laboratorium von Gay-Lussac, wo er eine Arbeit über Knallsäure mit solchem Erfolge durchführte, daß auch der französische Forscher ihn nun in seinem Bestreben, akademischer Lehrer zu werden, wärmstens unterstützte. Nachdem ihm Kastner den Doktortitel verschafft hatte, bewarb sich Justus Liebig beim Großherzog von Hessen um ein Lehramt der Chemie, wobei A. v. Humboldt ihn dem Landesherrn noch wärmstens in einem persönlichen Schreiben empfahl. Bald darauf wurde er zum a. o. Professor in Gießen ernannt.

Aussprache:

J. Schiff und Vortr.

VI. Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie.

Geschäftliche Sitzung:

In Abwesenheit der Vorsitzenden eröffnete der Schriftführer Prof. F. Frank, Berlin, die Sitzung. Er berichtet über die Ursachen des Fernbleibens der Vorsitzenden.

Da der erste Vorsitzende, Gen.-Direktor Dr. Spilker, nach sechsjähriger Amtstätigkeit satzungsgemäß zunächst nicht wieder wählbar ist, so mußte mit Bedauern auf seine Wiederwahl verzichtet werden.

Der Vorstand setzt sich nach einstimmiger Neuwahl wie folgt zusammen: 1. Vorsitzender: Geh. Rat Prof. Dr. Franz Fischer, Mülheim; 2. Vorsitzender: Dir. Dr. Bube, Halle; Kassenwart: Dir. Dr. Fritz Müller, Steele; 1. Schriftführer: Dr. Baum, Essen; 2. Schriftführer: Prof. Dr. Fritz Frank, Berlin. Beiräte: Wiederwahl von Prof. Graefe, Dresden, und Dr. Heinze, Halle. Zuwahl: Prof. Fritz Hofmann, Breslau; Dr. Galle, Ludwigshafen; Dir. Dr. Rosenberg, Berlin.

Es wurde beschlossen, folgende Änderungen der Statuten vorzunehmen: Der ausscheidende 1. Vorsitzende bleibt auf Lebenszeit Mitglied des Vorstandes. Als Vorstandsratsvertreter für die Fachgruppe fungieren: der 1. Vorsitzende und der 1. Schriftführer und als ihre Vertreter der 2. Vorsitzende und der 2. Schriftführer.

Des vor kurzem verstorbenen Ehrenvorsitzenden und Gründers der Fachgruppe, Dir. Dr. Krey, wurde dankbar für seine großen Verdienste gedacht.

Dr. Bube übernimmt die Leitung der Sitzung.

Es wird beschlossen, über die diesjährigen Verhandlungen einschließlich der Aussprache wieder ein Jahrbuch herauszugeben. Die Herausgabe des Jahrbuchs hat der Verlag Chemie, die Schriftleitung Dr. Baum übernommen.

Wissenschaftliche Sitzung:

Ing.-Chem. J. Bronn, Charlottenburg: *„Zerlegung der Koksofengase und Ausnützung ihrer Einzelbestandteile."*

Die Koksofengase, auf deren Zusammensetzung Vortr. ausführlich eingeht, werden zuerst in üblicher Weise von den Nebenprodukten (Teer, Ammoniak und Benzole) und hierauf vom Schwefelwasserstoff befreit. Dann werden die Koksofengase in mehrstufigen Kompressoren auf 10 bis 25 Atm. komprimiert und unter diesem Druck mit Wasser und zuletzt mit Natronlauge zwecks völliger Entziehung des Kohlendioxyds gewaschen. Die so vorbehandelten Gase werden sukzessiver Kühlung nach dem Gegenstromprinzip in Wärmeaustauschern unterworfen, wobei zuerst der Rest des Wassers und der Benzoldämpfe, dann die schwereren Kohlenwasserstoffe (Äthylen, Äthan und deren Homologen) verflüssigt werden. Diese letzte Fraktion stellt eine Art Blaugas dar, wie es neuerdings als Triebstoff bei den Zeppelin-Luftschiffen gebraucht wird. Ferner scheidet sich ein äthylenreiches Methangasgemisch und daraufhin äthylenarmes verflüssigtes Methan ab. Durch Niederschlagen bzw. Auswaschen des Kohlenoxyds mittels flüssigen Stickstoffs verbleibt schließlich ein gasförmiges Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff, welches derartig rein ist, daß es ohne weitere Nachreinigung für eine der bekannten Ammoniaksynthesen (Haber, Mont-Cenis, Claude, Casale, Fauser usw.) benutzt wird bzw. benutzt werden kann.

Dort, wo die Gewinnung von Wasserstoff allein bezweckt wird, wie z. B. bei der Concordia Bergbau A.-G., welche den Wasserstoff in Stahlflaschen für Autogenzwecke abfüllt, und in der Berginisierungsanlage der Teerverwertung in Meiderich, wird auch der Stickstoff verflüssigt, so daß der Wasserstoff allein gasförmig bleibt.

Nachdem es der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G. dank ihren einzigartigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Gasverflüssigung und dank ihren hervorragenden Mitarbeitern gelungen war, eine betriebssichere Apparatur zu schaffen, konnte der erste Teil der Aufgabe, welche sich Vortr. und die früheren Rombacher Hüttenwerke (jetzt Concordia Bergbau A.-G. in Oberhausen) gestellt haben, die Koksofengase zu zerlegen, erfolgreich gelöst werden. Der Verwertung der sehr großen hierbei gewinnbaren Mengen Wasserstoffs bzw. Wasserstoff-Stickstoff-Gemisches haben die Arbeiten von Haber die Wege erschlossen.

Die großen Mengen von Methan, welche hierbei völlig frei von jeglichen Schwefelverbindungen, Kohlendioxyd und Wasser erhalten werden, werden vorläufig, da die Autogenindustrie dieselben nur zum geringen Teil aufnimmt, als gewöhnliche Heizgase benutzt. Indes ist zu hoffen, daß auch für Methan wirtschaftlichere Ausnützungsmöglichkeiten bald geschaffen werden. Die diesbezüglichen Bestrebungen verlaufen nach drei Richtungen:

Versuche des Vortr. zeigten, daß das Methan ein geradezu idealer Triebstoff für Automobilmotoren ist. Freilich kommen hierbei nur schwere Automobilwagen (Autobusse, Postwagen, Lastautos) in Betracht. Allein durch die bis jetzt in Deutschland errichteten Anlagen zur Zerlegung der Koksofengase kann soviel Methan abgeschieden werden, daß hierdurch ein Sechstel der gesamten deutschen Einfuhr an Triebstoffen ersetzt werden könnte.

Nach Mitteilungen von Franz Fischer läßt sich Methan durch eine Art partielle Krackung in benzolhaltige Triebstoffe überführen. Andererseits soll es möglich sein, durch stille elektrische Entladungen aus Methan Acetylen (Peters) wirtschaftlich zu gewinnen.

Dort, wo die verfügbaren Koksofengasmengen für den beabsichtigten Umfang der Ammoniaksynthese oder der Berginisierung nicht voll ausreichen, kann man zusätzliche große Mengen Wasserstoff durch Spaltung des Methans bei etwa 1000° in Gegenwart von Wasserdampf erhalten ($CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$).

Hinsichtlich der Verwertung des Äthylens sind aussichtsreiche Versuche im Breslauer Kohlenforschungsinstitut im Gange, wobei hochwertige Schmieröle erhalten werden.

Jährlich werden in Deutschland allein gegen 12 Milliarden Kubikmeter Koksofengas gewonnen; dies entspricht etwa einem Drittel des gesamten Naturgases, welches in den Vereinigten Staaten im letzten Jahre gewonnen wurde. Die meisten europäischen Länder besitzen mithin in den Koksofengasen einen gewaltigen ständig sich erneuernden Vorrat sowohl an Wasserstoff wie an verschiedenen hochwertigen Kohlenwasserstoffen, und diese letzteren harren noch der vollwertigen Ausnützung.

Dr. P. Schuftan, Höllriegelskreuth: *„Weitere Beiträge zur Kenntnis des Koksofengases."*

In Fortsetzung der früheren Versuche[1]) ist es nunmehr gelungen, im Koksofengas direkt NO_2 nachzuweisen, und zwar mit essigsaurer m-Phenylendiamin-Lösung. Dazu muß das von H_2S befreite Gas auf dem kürzesten Wege von der Hauptleitung in das Reagens eingeführt werden, da anderenfalls durch Nebenreaktionen starke NO_2-Verluste eintreten. Die Bestimmung erfolgt colorimetrisch durch Titration von unbehandeltem Vergleichsreagens mit einer Nitritlösung bekannten Gehaltes. Neu festgestellt wurde NO im Koksofengas, das bei weitem den Hauptanteil der Stickoxyde ausmacht. Das wird bei einer Nachrechnung mit den bekannten Geschwindigkeitskonstanten der NO-Oxydation infolge der geringen NO- und O_2-Konzentrationen im Koksofengas ohne weiteres erklärlich.

[1]) Von den Kohlen und Mineralölen, Bd. 1, S. 205 (Berlin 1928).

Der Nachweis des NO gelang nach Mischung des Gases mit dem gleichen Volumen Sauerstoff und Einführung in essigsaure m-Phenylendiamin-Lösung nach einer Umsetzungsdauer von 15 Minuten. Diese Methode eignet sich auch zur Bestimmung des NO, wenn man der auch unter diesen Verhältnissen unvollständigen Umsetzung des NO Rechnung trägt (Korrekturkurve). Die mit den Geschwindigkeitskonstanten berechnete Umsetzung entspricht tatsächlich dem Absolutgehalt an NO, wie durch eine Absolutmethode (Hydrierung des NO über Cu zu NH_3) nachgewiesen werden konnte. Auf diese Weise wurden NO-Gehalte im Koksofengas von 1 bis 30 Teilen pro 1 Million festgestellt und dabei beobachtet, daß das NO praktisch ausschließlich durch zu starke Saugung an den Koksöfen in das Gas hineingebracht wird. Als NO-Quelle wird dabei kaum durch die Türen eindringende Luft, sondern vielmehr durch Undichtheiten in den Kammerwänden eingesaugtes Rauchgas in Frage kommen. In der Tat wurden in dem Rauchgas Stickoxydgehalte von einigen Zehnteln Vol.-% festgestellt.

Die Bildung von nitrososulfosauren Eisensalzen aus NO, FeS und Alkalien, über die bei späterer Gelegenheit berichtet werden wird, wird beobachtet. —

Dipl.-Ing. G. Lorenzen, Bochum: „*Verfahren zur Entschwefelung von Kokerei- und Leuchtgas und Gewinnung des Schwefels.*“

Die Schwefelgehalte von Kohle und dem daraus gewonnenen Gas werden besprochen. Es wird festgestellt, daß jährlich etwa 80 000 t Schwefel allein in Deutschland im Kokereigas erzeugt werden, daß die Gewinnung dieses Schwefels aber gewisse Schwierigkeiten bereitet, so daß bisher Entschwefelungen von Gasen nur dort vorgenommen wurden, wo Wert auf ein schwefelfreies Gas gelegt wird. Die verschiedenen Anforderungen bezüglich des Reinheitsgrades werden besprochen.

Die Verfahren zur Entschwefelung lassen sich einteilen in Verfahren, welche nur der Entfernung des Schwefels dienen, Verfahren, welche den Schwefel, wenigstens teilweise, nutzbar machen und solche, welche den gesamten Schwefel nutzbar machen.

Zur 1. Gruppe gehört das Verfahren der Auswaschung der Gase mit Alkalicarbonatlösung und nachfolgender Frischung mit Sauerstoff oder Luft (Petit, Seaboard), ferner das Verfahren der Auswaschung des Schwefelwasserstoffes zusammen mit Kohlensäure unter Druck.

Zur 2. Gruppe gehört das bekannte Verfahren der sogenannten Trockenreinigung. — Das Verfahren hat den Nachteil, daß die ausgebrauchte Masse trotz ihrer beträchtlichen Schwefelanreicherung wegen der hohen Aufarbeitungskosten mit so geringen Preisen bezahlt wird, daß die Kosten des Verfahrens nicht gedeckt werden. — Daher haben in letzter Zeit die Verfahren, welche den Schwefel in besserer Form nutzbar machen wollen, eine große Entwicklung aufzuweisen.

Grundsätzlich ist hier zu unterscheiden zwischen Verfahren, welche den Schwefel zusammen mit dem Ammoniak des Gases entfernen und als Endprodukt Ammoniumsalze gewinnen und solche, welche die Ammoniakgewinnung und die Entschwefelung des Gases getrennt durchführen. — Für und gegen beide Grundsätze werden verschiedene Gründe dargelegt.

Die neueren Entwickelungen der Ideen von Feld und Burkheiser, welche zuerst die Kombination von Schwefel- und Ammoniakgewinnung angegeben haben, werden an Hand von Patenten der I. G. und von Hansen-Koppers besprochen. Der Gang der Oxydation des Schwefels bei diesen Verfahren zwingt dazu, den aus dem Gas gewonnenen elementaren Schwefel in Röstöfen zu SO_2 zu verbrennen und dieses wieder in das Verfahren zurückzunehmen.

Anders arbeitet Bähr, welcher durch Anwendung von Katalysatoren den Schwefel im Gase sofort zu SO_2 oxydiert und zusammen mit Ammonium als Ammoniumsulfit gewinnt.

Schließlich wird auf die Verfahren eingegangen, welche den Schwefel in elementarer Form als Endprodukt gewinnen wollen. Hier ist das Verfahren der I. G. mittels aktiver Kohle wichtig, ferner die Verfahren zur Auswaschung mit alkalischen Lösungen, welche gleichzeitig Schwermetallsalze oder Aufschwemmungen von Schwermetalloxyden enthalten. (Amerikanische Koppers-Company, Gluud-Still, Fischer mit Ferricyankalium.) Erwähnt wird ferner das Thyloxverfahren, das mit einem unbekannten Waschmittel arbeitet.

Petit hat sein altes Verfahren der Auswaschung mit alkalischen Lösungen dahin abgeändert, daß er nicht mehr mit Luft, sondern mit Kohlensäure regeneriert; dadurch hat er den Vorteil gewonnen, daß das Alkali seiner Waschflüssigkeit nicht mehr verbraucht wird. Die Gase werden praktisch quantitativ entschwefelt; erzeugt wird Reinschwefel, dessen hoher Verkaufswert das Verfahren des Gases gewinnbringend arbeiten läßt.

Dr. A. Hagemann, Charlottenburg: „*Das thermische Verhalten der Phenole.*“

Aus dem Bestreben heraus, eine wirtschaftliche Verwertung der bei der Schwelung von Stein- und Braunkohle — insbesondere derjenigen jüngeren geologischen Ursprungs — in größerem Maße anfallenden Urteerphenole zu erreichen, wurden Untersuchungen über das thermische Verhalten der Phenole angestellt. Die Versuche wurden mit den einfachsten typischen Vertretern jener Stoffklasse durchgeführt, um einen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erlangen. Zunächst wurden an Hand thermodynamischer Berechnungen Druck- und Temperaturbedingungen für die verschiedensten Umwandlungsreaktionen der Carbolsäure und des m-Kresols mit Hilfe der Nernstschen Näherungsformel festgestellt und dabei gezeigt, daß beim Phenol praktisch der Ablauf einer Reaktion von reaktionskinetischen Faktoren abhängt, also von der Wahl der günstigsten Reaktionsbeschleuniger.

An Hand von Versuchen wurde der Reaktionsverlauf des thermischen Zerfalls von Phenol, m-Kresol, den drei Dioxybenzolen, von Phloroglucin und den beiden Naphtholen in einer indifferenten Gasatmosphäre in Gegenwart von Bimsstein, Quarz und Glas festgestellt. Im Anschluß daran wurde der Einfluß des Wasserstoffes auf den Verlauf des thermischen Zerfalls untersucht. Das Ziel der weiteren Arbeiten war, durch geeignete Wahl von Reaktionsbeschleunigern die Auslösung der thermischen Reaktionen zu beeinflussen. Es wurde so das Verhalten des Phenols bzw. z. T. des m-Kresols in einer indifferenten Gasatmosphäre in Gegenwart folgender Katalysatoren untersucht: aktives Nickel, aktive Kohle, Eisen und einer Eisen-Zinn-Legierung und der Reaktionsmechanismus ermittelt. Schließlich bildete das Verhalten des Phenols in Gegenwart von auf helle Rotglut elektrisch geheizten Platin- und Wolframdrähten den Gegenstand der Untersuchung.

Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Berlin: „*Über die Wirkung von Antiklopfmitteln und ihre Abhängigkeit vom Brennstoff.*“ (Gemeinsam mit Dr.-Ing. H. Hofmeier.)

Bei einer Reihe von Untersuchungen, die ich mit H. Hofmeier in der letzten Zeit mit verschiedenen Brennstoffen und Antiklopfmitteln durchgeführt habe, hat sich herausgestellt, daß die Wirksamkeit der Antiklopfmittel sehr stark abhängig ist von der Art des Brennstoffs. Bei Brennstoffen, die teilweise in ihrer Zusammensetzung stark von den handelsüblichen abwichen, zeigte sich, daß das Klopfen durch Antiklopfmittel in vielen Fällen nur bis zu einer bestimmten Grenze unterdrückt werden konnte. Ist diese erreicht, so tritt auch durch einen verstärkten Zusatz von Antiklopfmitteln eine weitere Beeinflussung des Klopfens nicht mehr ein. Diese Grenze der Wirksamkeit liegt, insbesondere bei den handelsüblichen Motorenbrennstoffen, so weit oben, daß das Klopfen durch Zugabe von Antiklopfmitteln in verschiedener Menge — je nach ihrer Wirksamkeit — zumindest praktisch beseitigt werden kann.

Wir haben eine Reihe weiterer derartiger Versuche sowohl in ortsfesten Motoren, als auch im Wagen mit einem n-Heptan durchgeführt, das nach einem besonderen Verfahren aus Erdöl gewonnen wurde und von dem angenommen werden konnte, daß es stark klopfen würde.

Die Daimler-Benz-A.-G., Stuttgart-Untertürkheim, hat uns für längere Zeit einen Versuchswagen mit Kompressor überlassen, ferner wurde uns im Werk Untertürkheim ein weiterer Versuchswagen mit hochkomprimiertem Motor zur Verfügung gestellt. Wie erwartet, klopfte dieses n-Heptan sehr stark. Im Versuchswagen mit Kompressionsverhältnis von 6.4 : 1 ging das Klopfen in ein helles scharfes Klingeln über. Weder

Bleitetraäthyl noch Eisencarbonyl, in Mengen von 0,1 bis 5% dem Heptan zugesetzt, waren in der Lage, das hörbare Klopfen des Motors zu beseitigen. Es war lediglich ein Schwächerwerden des Klopfens zu bemerken, was auch durch die etwas zunehmende Leistung des Motors bestätigt wurde.

Das rein praktische Ergebnis dieser Versuche ist die Erkenntnis, daß der Antiklopfkoeffizient von Charch und Mitarbeitern[1]) für den Wert eines Antiklopfmittels, z. B. im Handel, ohne Bedeutung ist, sofern er nicht auf ein ganz bestimmtes Benzin bezogen wird. Und auch in diesem Falle hat er nur für das betreffende, bei der Bestimmung gebrauchte Benzin Geltung.

Es fragt sich nun, ob es nicht ein universelles Antiklopfmittel gibt. Nach unseren Versuchen zeigt das Eisencarbonyl die besten Durchschnittswerte, so daß es wohl in erster Linie als allgemein brauchbares Antiklopfmittel in Frage kommt. Die von uns beobachteten Erscheinungen lassen sich durch die zahlreichen bekannten Theorien teilweise nur sehr schwer erklären. Jedenfalls deuten sie darauf hin, daß — gleichviel welche Theorie man als richtig annehmen will — der Zerfall des Antiklopfmittels weitgehend beeinflußt wird durch den vorhandenen Brennstoff. Vermutlich handelt es sich hierbei um rein physikalische Wirkungen, durch die vielleicht die Teilchengröße des abgeschiedenen Metalls oder Metalloxyds bedingt wird.

Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Berlin: *„Über die Gewinnung von n-Kohlenwasserstoffen aus Erdöldestillaten."* (Gemeinsam mit Dr. H. Hofmeier und Dr. H. Nast.)

In Gemeinschaft mit H. Hofmeier hatte ich schon 1924 gefunden, daß ein Benzin, welches ein oder mehrere Male der Einwirkung von N_2O_4 ausgesetzt worden war, schließlich nur noch sehr wenig bzw. nicht mehr verändert wurde. Es mußte also ein Kohlenwasserstoffgemisch entstanden sein, welches offenbar aus n-Kohlenwasserstoffen bestand. Mit H. Nast stellte ich durch weitere Versuche fest, daß mit rauchender Salpetersäure einen ähnliches Ergebnis erzielt wird. Beispielsweise wurde eine von Olefinen und Aromaten befreite Benzinfraktion von 67—72° der wiederholten Behandlung mit 10% rauchender Salpetersäure ausgesetzt. Weitere Versuche wurden auch mit Benzinfraktionen durchgeführt, die den verschiedenen normalen Kohlenwasserstoffen, wie n-Petan, n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, n-Undekan und n-Dodekan entsprachen. An Oxydationsprodukten wurden beispielsweise beim Behandeln der n-Heptanfraktion u. a. erhalten: Essigsäure, Oxalsäure, Buttersäure und Bernsteinsäure. Die Entstehung dieser Körper läßt einen gewissen Schluß auf die Natur der abgespaltenen Reste und damit auf die Konstitution der zerstörten Isomeren zu. Das Wertvollste an diesen Versuchen war jedoch die Beobachtung, daß durch die Salpetersäurebehandlung eine Störung der Dampfdrucke der konstant siedenden Gemische eintritt, d. h., daß die anfangs sehr enge Siedezone der Gemische beträchtlich auseinandergezogen wird.

Diese Tatsache hat es uns ermöglicht, Fraktionen herauszudestillieren, die sich nicht mehr verändern. Während jedoch aus den Pentanfraktionen ein n-Pentan erhalten wurde, welches in Siedepunkt, Schmelzpunkt, spezifischem Gewicht und Brechungsindex gut mit dem synthetischen Produkt übereinstimmte, war dies bei den Hexan- und Heptanfraktionen nicht der Fall. Wir vermuteten schließlich, daß neben den betreffenden n-Kohlenwasserstoffen Cyclohexan vorhanden sein müsse, da alle anderen Kohlenwasserstoffe, seien es nun Homologe des Cyclohexans oder Isomere des n-Hexans bzw. n-Heptans zweifellos bei der beschriebenen Behandlung zerstört worden sein müßten. Wir bestimmten daher den Gehalt an Cycloparaffinen mit Hilfe des Anilinpunktes.

Der Anilinpunkt unserer Heptanfraktion lag bei 58,7°, daraus errechnen sich nach den Angaben von Riesenfeld und Bandte (Autotechnik 1927, Heft 16) 37,6% Naphthen. Es wurde versucht, mit Hilfe von künstlichen Mischungen die Natur des Naphthens aufzuklären. Eine Nachprüfung der Riesenfeldschen Methode zeigte, daß man für ein Gemisch von Heptan und Cyclohexan an Stelle des Faktors 0,3 den Faktor 0,4 einführen muß, um richtige Resultate zu erzielen. Die Trennung des, wie oben beschrieben, mittels Salpetersäure erhaltenen Gemisches von n-Hexan bzw. n-Heptan und Cyclohexan ist möglich durch die Dehydrierung des letzteren mit Hilfe von Palladiumschwamm nach Tausz und Pietnoky. Die Abtrennung des dadurch entstandenen Benzols gelingt dann in bekannter Weise.

Zusammenfassend kann man sagen:

1. Durch wiederholte Behandlung der n-Pentanfraktion mit konzentrierter Salpetersäure (oder N_2O_4) kann n-Pentan dargestellt werden, da alle Isomeren und auch etwa vorhandenes Cyclopentan zerstört werden. 2. Bei den Hexan- und Heptanfraktionen lieferte diese Methode Mischungen der n-Kohlenwasserstoffe und Naphthen. Dieses letztere wurde als Cyclohexan identifiziert. 3. Der Gehalt der höhersiedenden Benzine an normalen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. n-Oktan, n-Nonan usw., ist zu gering, als daß sich eine Gewinnung dieser Kohlenwasserstoffe aus den Gemischen praktisch durchführen ließe. 4. Bei der Salpetersäurebehandlung werden die Siedepunkte konstant siedender Gemische weit auseinandergezogen, so daß dadurch eine wesentliche Erleichterung bei der Zerlegung eintritt. 5. Beim Anilintest muß bei einem Gemisch von n-Heptan und Cyclohexan der Faktor 0,4 an Stelle von 0,3 eingesetzt werden.

Die Darstellung zunächst dieser Grundkörper eröffnet die Möglichkeit zu Synthesen in der aliphatischen Reihe. Bei dem Umfang der Erdölgewinnung stehen für eine direkte Verwertung oder chemische Behandlung der neuen einheitlichen Produkte nahezu unbegrenzte Mengen von Rohmaterial zur Verfügung, dessen Zusammensetzung allerdings je nach seiner Herkunft in weiten Grenzen schwankt.

Prof. Dr.-Ing. P. Rosin, Dresden: *„Reinigung und Beseitigung von Braunkohlen-Schwelwässern."*

Die starke Zunahme der Braunkohlenschwelereien in den letzten Jahren machte das Problem ihrer Abwasserreinigung und Beseitigung immer dringlicher. Die Ausfällung der schädlichen Phenole und Fettsäuren aus dem Schwelwasser auf chemischen Weg gelingt nicht. Adsorptionsmethoden sind zu teuer. Fraktionierte oder vollständige Verdampfung ist unwirtschaftlich. Der wichtigste Schritt zur Beseitigung ist vollständige Vertrocknung der Kohle, so daß nur das Zersetzungswasser von höchstens 10% anfällt, wobei gleichzeitig die Leistung der Schwelöfen wesentlich erhöht wird. Es war aber zu prüfen, ob nicht durch restlose Vortrocknung die Teerausbeute sinkt, und festzustellen, wie die Zusammensetzung der so erhaltenen konzentrierten Schwelwässer ist. Sehr zahlreiche Schwelanalysen verschiedenster Kohlen zeigten, daß bei völliger Trocknung im Vakuum oder im Kohlensäurestrom eine Verminderung der Teerausbeute nicht eintritt, während sie bei Lufttrocknung maximal auf 96%, bei Trocknung im Sauerstoffstrom auf 91% sinkt. Somit steht der scharfen Vortrocknung der Schwelkohle mit Rauchgasen die Gefahr einer Teereinbuße nicht entgegen. Die Konzentration der Roh- und Reinphenole im Schwelwasser steigt lange nicht seiner Abnahme entsprechend an; die gesamte gelöste Menge beträgt nur die Hälfte der bei Schwelung von Brikettkohle und nur ein Viertel bis ein Fünftel der bei Schwelung von Rohkohle in das Schwelwasser übergehenden. Dagegen nimmt der Ammoniakgehalt linear der Schwelwasserabnahme zu und erreicht bei völlig vorgetrockneter Kohle eine Höhe, die eine wirtschaftliche Gewinnung in Aussicht stellt. Hierdurch wird eine Phenolextraktion nach dem Vorbild der Emscher Genossenschaft in den Bereich der Möglichkeit gerückt.

Nachdem eingehende Untersuchungen erwiesen hatten, daß die Chinolinmethode von Ullrich und Kather ein hinreichend genaues Bestimmungsverfahren auch für die Phenole der Braunkohlenabwässer ist, und nachdem an Stelle der als unbrauchbar erkannten Äthermethode ein neues gewichtsanalytisches Verfahren zur Bestimmung der Roh- und Reinphenole ausgearbeitet worden war, wurden umfangreiche Extraktionsversuche durchgeführt. Das für Kokereiabwässer bewährte Benzol hat für Braunkohlen-Schwelwässer nur ganz ungenügenden Wascheffekt, ein Zusatz von 20% Anilin erhöht jedoch seine Extraktionsfähigkeit stark. Durch geeignete Anwendung des Mehrfach-Gegenstromprinzipes gelang es schließlich, die Extraktion so zu steigern, daß mit 25% der Anilin-

[1]) Ind. engin. Chem. 1926, S. 334 ff.

Benzolmischung ein Wascheffekt von 75% der Roh- und Reinphenole erzielt wird. Aus dem Waschmittel werden die Phenole über Phenolatlauge verarbeitet, während im extrahierten Schwelwasser zurückgehaltenes Lösungsmittel bei der nun durch die Verschwelung wasserfreier Kohle ermöglichten Ammoniakabtreibung zurückgewonnen wird. Ob bei der Reinigung noch ein Gewinn herausspringt, hängt von der Verarbeitung und Absatzmöglichkeit der Phenole ab.

Prof. Dr. A. Eucken, Breslau: „*Ein vereinfachtes Calorimeter zu Heizwertbestimmungen.*"

Es wird das schon in der „Chem. Fabrik" **I**, 177 u. 437 [1928], beschriebene vereinfachte Calorimeter zu Heizwertbestimmungen vorgeführt. An Hand einiger Demonstrationsversuche wird gezeigt, wie durch einen geeigneten Rost und durch Zusatz von 20 bis 25% Kieselgur zur Versuchspastille eine gleichmäßige und vollständige Verbrennung (ohne jedes Rußen der Flamme) erzielt werden kann. Es wird auf die Vorteile der Apparatur gegenüber der Mahlerschen Bombe hingewiesen, die in erster Linie in der Einfachheit ihrer Handhabung sowie in der schnellen Durchführbarkeit der Messungen bestehen.

Prof. Dr. F. Frank, Berlin: „*Über Braunkohlengas.*"

Im vergangenen Jahr berichtete Dr. Bube über den Stand der Gasgewinnung aus Braunkohle. Auf Grund der bereits in die Praxis übergeführten Versuche zu diesen Arbeiten war eine Reihe von experimentellen Vorversuchen erforderlich, die im Laboratorium des Vortr. ausgeführt worden sind, und hierzu war es nötig, eine Anzahl von Apparaten zu konstruieren, die es ermöglichten, durch experimentelle Vorversuche den Großversuch vorzuarbeiten. Die Frage des Apparatebaus für diese Zwecke wurde in Gemeinschaft mit Dr. Fischer gelöst. Es wurden elektrische Ofenaggregate angewendet, in denen in Quarzröhren die Destillation, also die Entgasung, und die Kohlenvergasung durch Außenheizung und durch Gasspülung, ferner Gasreaktionen im Rohr selbst durchgeführt werden konnten. Einen besonderen Teil der Arbeiten nahmen die Versuche ein, welche sich auf die Umsetzung von Destillationsdämpfen und Gasen in einer vorgelegten Koksreaktionsschicht vollziehen konnten. Es gelang so, eine sehr weitgehende Umsetzung der reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffe, der Teerdämpfe, der Kohlensäure und des Wasserdampfes zu erreichen. Die Gasausbeuten stiegen bis zu 700 und mehr Tonnen, der Wärmeinhalt der Gase ließ sich auf 3900 bis 4300 WE. halten. Bei der Teerzusetzung wurden je nach der Temperatur und der Zusammensetzung des Kokses in verschiedener Menge leicht siedende Kohlenwasserstoffe, in der Hauptsache der Benzolreihe, gewonnen. Die Teere, die anfielen, waren je nach der Temperatur und Zusammensetzung des als Katalyt dienenden glühenden Kokses mehr oder weniger aromatisch —

Dr. W. Pick, Mediasch: „*Das siebenbürgische Erdgas.*"

Nachdem Vortr. die Geschichte des Erdgases im allgemeinen kurz gestreift hat, geht er auf das siebenbürgische Erdgas im speziellen über, dessen Vorhandensein dem Volke schon lange bekannt war, das aber erst im Jahre 1908 bei Versuchsbohrungen auf Kali in Scharmasch entdeckt wurde. Nach dieser Entdeckung wurde dann das ganze siebenbürgische Becken von Geologen systematisch erforscht, und es wurden hierbei 36 Erdgasvorkommen (Dome) festgestellt, die sich über ein Areal von 515 qkm erstrecken. Der Gasvorrat dieser Felder beträgt schätzungsweise 80 Milliarden cbm, doch dürfte derselbe ein Mehrfaches betragen, da diese Zahl nur auf der Ergiebigkeit der oberen Horizonte basiert (bis zu 300 m) und die gasreicheren tieferen Horizonte noch nicht erforscht sind. Ferner wurde in der Nachkriegszeit eine Reihe von weiteren Gasfeldern festgestellt. Nach kurzem Eingehen auf die geologischen Verhältnisse werden die chemischen Eigenschaften des Erdgases besprochen, das einen Methangehalt von 84 bis 99% mit einem Heizwert von 7000 bis 8500 Calorien hat. Um die außerordentlich günstigen siebenbürgischen Verhältnisse darzulegen, werden dann einige amerikanische Daten angegeben und hierauf die ganze bisherige Entwicklung des Erdgasverbrauches vom Beginn der industriellen Verwertung im Jahre 1914 an geschildert, der im Jahre 1928 257 340 460 cbm betrug, wovon etwa 230 Millionen cbm für Industriezwecke verwertet wurden. Der Preis des Gases für Industriezwecke beträgt pro 1000 cbm, dem Verbraucher zugestellt, 700 Lei gleich 17 Mark; für einige Industrien ist der Erdgaspreis billiger, z. B. für die Carbid- und Kalkstickstoffindustrie 260 Lei gleich 6,50 Mark.

Zum Schlusse wird die weitere Entwicklungsmöglichkeit des Erdgasverbrauches erwähnt, da heute von den 515 qkm Gasfeldern nur 67 qkm ausgenutzt werden, also 13%. Diese Entwicklungsmöglichkeit liegt einerseits in den reichen Naturschätzen Siebenbürgens, andererseits in der chemischen Verwertung des Erdgases, die noch gar nicht in Angriff genommen ist. Es käme die Herstellung von Methanol, Methylchlorid, Formaldehyd, Ameisensäure, Glykol und Äthylenverbindungen und die aus diesen Verbindungen noch weiter aufzubauenden in Betracht. Ferner ist noch die Herstellung von Gasruß zu erwähnen, für welchen Amerika das Monopol hat und wovon es heute etwa 50 000 t im Gesamtwert von 40 Millionen Mark exportiert. Das siebenbürgische Erdgasgebiet würde deutschem Unternehmungsgeist und den deutschen Chemikern ein großes Betätigungsfeld bieten. —

VII. Fachgruppe für Gärungschemie.

Vorsitzender Dr. F. Albrecht, München.

Geschäftliche Sitzung: Bericht fehlt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. G. Bode, Berlin: „*Die physiologische Bedeutung des Rohrzuckers in der Gerste.*"

Wiederholt schon ist versucht worden, die wertgebenden Eigenschaften der Gerste analytisch zu fassen. Eine Zeitlang glaubte man aus der Höhe des Eiweißgehaltes Schlüsse ziehen zu können auf die Güte der Gerste als Rohstoff in Mälzerei und Brauerei.

Bei einer eingehenden Untersuchung von 18 Gersten und den daraus hergestellten Malzen auf Keimfähigkeit der Gersten, Stickstoffgehalt, löslichen N und Amino-N, ferner der Azidität, pH-Wert der wäßrigen Auszüge und, nach Zerstörung der Enzyme, der einzelnen löslichen Kohlenhydrate, ergaben sich zunächst nur überraschend übereinstimmende Beziehungen zwischen der Höhe des Rohrzuckergehaltes und der Keimenergie.

Rohrzucker ist der Reservestoff der Pflanze, der auf kürzestem Wege mobilisiert werden kann und biologisch umgesetzt wird, durch hydrolytische Aufspaltung des Moleküles Disaccharid in zwei Moleküle Monosaccharid. Diese Erwägung und die festgestellte Beziehung zwischen Keimenergie und der Höhe des Rohrzuckergehaltes ließen es wünschenswert erscheinen, dem Wert des Rohrzuckers als Beurteilungsfaktor für die Güte der Gerste nachzugehen.

Zuvor war jedoch die Frage zu klären, ob die Höhe des Rohrzuckergehaltes der Gerste eine zufällige Eigenschaft ist, also abhängt von den Vegetationsbedingungen, der Witterung, Düngung oder anderen äußeren Einflüssen, oder ob die Höhe des Rohrzuckergehaltes eine vererbbare Eigenschaft ist.

Die Vererbbarkeit des Rohrzuckergehaltes konnte nur durch analytische Bestimmung in Einzelpflanzen und deren Nachkommen verfolgt werden. Der Körnerertrag einer Pflanze schwankt etwa zwischen 3 und 15 g. Es war daher notwendig, bei diesen geringen Substanzmengen und dem nur zwischen 1,5 und 3% schwankenden Rohrzuckergehalt der Gerste die Methodik der Rohrzuckerbestimmung kleinen Mengen anzupassen. Über das benutzte Arbeitsverfahren wird berichtet.

Die Körner von je 228 Einzelpflanzen wurden zur Hälfte auf Rohrzucker und Eiweißgehalt untersucht, zur Hälfte auf zwei verschiedenen Saatzuchtgütern ausgesät. Die Ernten dieser Aussaaten wurden wieder als Einzelnachkommen getrennt gesammelt, einzeln untersucht bzw. wieder ausgesät. Diese Versuche erstreckten sich über vier Jahre. Die durchgeführten Untersuchungen auf Rohrzucker, Eiweiß und Ertrag ergaben: 1. Die Höhe des Rohrzuckergehaltes ist vererbbar, Aussaten von Körnern mit hohem Rohrzuckergehalt ergeben Nachkommen, die ebenfalls hohen Rohrzuckergehalt haben, bei gleichen Vegetationsbedingungen und gleicher Sorte. 2. Rohrzuckerreichere Gersten haben größere Keimenergie.

3. Rohrzuckerreichere Gersten bringen unter gleichen äußeren Bedingungen und auch innerhalb einheitlicher Stämme höhere Erträge. 4. Beziehungen zwischen Eiweißgehalt oder auch Aminostickstoff einerseits und Keimenergie oder Ertrag andererseits bestehen nicht.

VIII. Fachgruppe für Fettchemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. K. H. Bauer, Leipzig.

Geschäftliche Sitzung:

Der Vorsitzende, Prof. Dr. K. H. Bauer, Leipzig, eröffnet die Sitzung und gibt einen kurzen Geschäftsbericht über das verflossene Jahr. Die Mitgliederzahl ist 79. Durch Tod verlor die Fachgruppe 2 Mitglieder: Margosches und Ehrenstein. Herr Schmiedel erstattet den Kassenbericht, der von den Rechnungsprüfern, Herrn Sieber und Stadlinger, geprüft wird. Für das kommende Jahr wird derselbe Jahresbeitrag festgesetzt wie im verflossene Jahre. Neu gewählt wurden satzungsgemäß für den ausscheidenden 2. Schriftführer Schwarzkopf: Herr Verhein und durch Wiederwahl: Herr Stadlinger und Herr Schmiedel. Die auf Anregung von Normann im vorigen Jahre in Aussicht genommene Sonderausstellung der fettchemischen Industrie auf der im nächsten Jahre stattfindenden Achema ist vom Vorsitzenden weiter verfolgt worden. Die Fachgruppe stimmt den Vorschlägen des Vorsitzenden zu. An der sehr lebhaften Diskussion beteiligen sich: Stadlinger, Verhein und Normann. Der Vorschlag des Vorsitzenden, sich mit den Fachverbänden der Fett- und Ölindustrie in Verbindung zu setzen und sie für diese Sonderausstellung zu interessieren, wird ebenfalls freudig begrüßt. — Der Vorsitzende betont, daß die Zusammenarbeit der Fachgruppe für Fettchemie mit anderen Fachgruppen, z. B. der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe, in Zukunft noch ausgiebiger gepflegt werden soll. So sind schon bereits auf dieser Tagung die Vorträge von Kaufmann und Wilborn in der soeben genannten Fachgruppe gehalten worden. Auch mit der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie soll eine ähnliche Zusammenarbeit angestrebt werden.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. K. Löffl, Berlin: *„Neue Anwendungsmöglichkeiten des Dispersoid-Druckverfahrens in der Fabrikation von Speiseölen und Fetten.“*

Die Herstellung von Speiseölen und Fetten geschieht bis heute entweder durch Pressen oder durch Extraktion und nachherige Raffination des so erhaltenen Rohöles.

Das Pressen ist die ältere Form der Gewinnung von Öl aus den Ölfrüchten. Die Vorrichtungen zum Pressen haben im Verlaufe der Zeit zwar fortlaufend Verbesserungen erfahren, aber die mit Pressen zu erreichende Ausbeute hat eine Grenze, die mit modernen Extraktionsapparaten weit überschritten werden kann.

Der rascheren Einführung der Extraktion und der völligen Verdrängung der Presse stand bis vor kurzem noch einerseits die Ansicht entgegen, daß extrahiertes Öl für Speisezwecke minderwertiger sei, eine Meinung, für die niemand Beweise bringen konnte. Andererseits war die Extraktion hinsichtlich der Apparatur noch mit technischen Mängeln behaftet, welche viele abgehalten haben, zur Extraktion überzugehen. Die Hauptmängel der bisher angewandten Extraktionsmethoden waren: 1. Das Extraktionsgut konnte während der Extraktion nur schlecht und ungenügend bewegt werden. 2. Die Beseitigung des letzten Restes Lösungsmittel aus der extrahierten Saat ist schwierig und erfordert viel Zeit. 3. Die ausgedämpfte extrahierte Saat muß wieder getrocknet werden. 4. Um den durch das Dämpfen eintretenden Lösungsmittelverlust in einigermaßen erträglichen Grenzen zu halten, müssen komplizierte Absorptionsanlagen eingebaut werden. Im Hinblick auf das eben Gesagte habe ich ein Verfahren ausgearbeitet, das die Gewinnung von Ölen und Fetten durch Extraktion verbessert.

Bekanntlich erhält man bei der Extraktion aus dem Extraktionsapparat die Miscellaflüssigkeit, die Extraktlösung, ein Gemisch, das rund zu einem Drittel aus Öl und zu zwei Dritteln aus Lösungsmitteln besteht. Diese Lösung wurde bisher in großen Verdampfern erhitzt, um die zwei Drittel Lösungsmittel abzudestillieren. Dabei mußte man den Inhalt der Destillationsapparate auf etwa 160° erhitzen. Durch dieses Erhitzen wurden die im Öl enthaltenen Wachstumstoffe beträchtlich geschädigt. Die völlige Vernichtung der Wachstumstoffe aber geschah erst beim Entfernen der freien Fettsäuren bei der sogen. Laugung. Abgesehen davon, daß die schleimige Natronseife sich nicht vollständig aus dem Öl abscheidet, so daß es wiederholt mit Wasser gewaschen werden muß, reißt die Seife auch das sogen. Unverseifbare mit sich, in dem sich die ernährungsphysiologisch wichtigen Wachstumstoffe befinden, so daß das gelaugte und gewaschene Öl so gut wie vitaminfrei ist.

Um diese Vernichtung der Wachstumstoffe zu verhindern, ist der Arbeitsgang nach meinem Verfahren folgender: Extraktion und Raffination werden derart miteinander verbunden, daß schon die Miscella, also das mit dem Lösungsmittel verdünnte Öl, ohne Lauge und Anwendung hoher Temperatur entsäuert wird. Die so neutralisierte Miscella wird nun bei viel niedrigerer Temperatur als bisher vom Lösungsmittel in der Weise befreit, daß man sie erwärmt, fein durch Düsen versprüht und das Lösungsmittel so verdampft. Das erhaltene lösungsmittelfreie, neutrale Öl wird nun nicht mit Erde gebleicht und durch Dämpfen über 200° geruchlos gemacht, was wieder die Wachstumstoffe zerstören würde, sondern die Farb- und Geruchstoffe werden mit Hilfe einer nach einem besonderen Verfahren hergestellten Kohle beseitigt.

Aussprache:

In der Aussprache, an der sich Bauer, Stadlinger, Löffl, Keil und Sieber beteiligen, warnt Stadlinger, Berlin, vor der Tendenz der künstlichen Vitaminisierung der Margarine, da bei Überdosierungen in letzter Zeit schwere Schädigungen des Organismus konstatiert werden konnten. — Über die Raffination, die Vortr. soeben behandelt hat, wünscht Stadlinger etwas ausführlichere Angaben. Vortr. erwidert, daß er aus Patentrücksichten eine genauere Darstellung des Verfahrens nicht veröffentlichen kann. Keil, Charlottenburg, weist darauf hin, daß es sich doch im vorliegenden Falle hauptsächlich um das Vitamin D handle, das ja verhältnismäßig hitzebeständig sei und auch eine milde Laugenbehandlung vertragen könne. — Weiter interessiert die Diskussionsredner, in welcher Form Vortr. die Entsäuerung ohne Lauge vornimmt.

Dr. H. Fincke, Köln: *„Konsistenz von Speisefetten.“*

Konsistenz ist ein Ausdruck für den Widerstand, den ein Fett der Verschiebung seiner Teilchen und ihrer Trennung entgegensetzt. Die Härte fester Fette und die Zähigkeit weicher und flüssiger Fette gehören dazu. Die genannten Eigenschaften sind einerseits von der Temperatur abhängig, indem jedes Fett jeden der drei genannten Zustände annehmen kann; andererseits werden diese Eigenschaften teils von der Art der vorhandenen Fettsäuren, teils von der Konstitution der Glyceride, teils von der Anwesenheit anderer Stoffe beeinflußt. In Verbindung mit dem Schmelzpunkt und dem Erstarrungspunkt geben die Zähigkeit eines Fettes im geschmolzenen Zustande, die Härte im festen Zustande und die Breite und der Verlauf der Erweichungszone gute Merkmale zur Charakteristik der Fette, zur Festlegung ihrer Art und Reinheit und zur Ermittelung der Zusammensetzung unbekannter Fettgemische. Von diesen Möglichkeiten ist bisher noch zu wenig Gebrauch gemacht worden.

Zur Zähigkeitsbestimmung der Öle und der Fette im geschmolzenen Zustande eignet sich besonders das Vogel-Ossag-Viscosimeter, bei dem mit einer einzigen Füllung von etwa 15 ccm Fett die Zähigkeitskurve desselben bei steigenden Wärmegraden leicht aufgenommen werden kann. Als einfache Angabe des Zähigkeitswertes empfiehlt sich diejenige in Vk, dem hundertfachen der kinematischen Viscosität, bei 40°. Eine exakte Zähigkeitsbestimmung weicher Fette, für die eine geeignete Vorrichtung fehlt, ist dadurch sehr erschwert, daß dieselbe auch von der jeweiligen Art der Kristallisation der festen Teilchen und von der mechanischen Vorbehandlung des Fettes abhängig ist. Zur Bestimmung der Härte oder Eindrucksfestigkeit fester Fette hat Vortr. eine Vorrichtung gestaltet, die an einem mit verschiedenen Gewichten zu belastenden

Druckkörper eine Anzahl runder Stifte von je 1 qmm Querschnitt, aber von abgestufter Länge besitzt. Man stellt diese Vorrichtung auf die geebnete Fettfläche und ermittelt nach dem Stillstand des Eindringens, wieviel Stifte in das Fett eingedrungen sind und auf seine Oberfläche drücken. Aus dem Gewichte des Druckkörpers und der Anzahl der tragend wirkenden Stifte berechnet man das Gewicht in Gramm, welches ein runder Stift von 1 qmm Querschnitt eben noch tragen kann, ohne in das Fett einzusinken. Dieses ist die Härtezahl. Die Vorrichtung eignet sich außer für Fette auch für andere durch Druck formbare Massen. Das Druckgewicht kann beliebig groß gewählt werden.

Aussprache:

In der Aussprache, an der sich hauptsächlich Bauer, Bumcke und Greitemann beteiligen, betont besonders Greitemann, daß doch diese Methode zweifellos bei Fettgemischen große Schwierigkeiten bereite, und daß vor allen Dingen erst einmal der Erstarrungsvorgang normalisiert werden müßte.

Dr. A. Verhein, Harburg: *„Die Verwendung von Chlornaphthalin bei der Analyse von Ölsaaten."*

Die Fettuntersuchung in Ölsaaten wurde bislang nach dem, in den einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie vorgeschriebenen Verfahren durch Extraktion der Saat mit Äthyläther vorgenommen. Eine solche Analyse erfordert durchschnittlich eine Zeit von ungefähr 24 Stunden. Der Ölmühlenindustrie liegt es im Interesse dauernder Betriebskontrolle daran, für das Fabriklaboratorium eine Methode benutzen zu können, die gestattet, eine Ölsaatanalyse in möglichst kurzer Zeit durchzuführen.

Vor einigen Jahren wurde von David Wesson zunächst für die Untersuchung von Baumwollsaat die Verwendung von α-Monochlornaphthalin vorgeschlagen. Es handelt sich um ein abgekürztes Extraktionsverfahren, das nach den Angaben des Autors gute Resultate ergibt. Von Coleman und Fellows ist diese Untersuchungsmethode auf Leinsaat angewandt worden, auch hier sollen die Resultate befriedigend gewesen sein. Die Dauer einer solchen Saatanalyse beträgt rund 15 Minuten.

Auf Grund der Veröffentlichungen von Zander in der Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel[1]), wurden im Laboratorium der Hamburger Ölwerke Brinkmann & Mergell die Untersuchungen der amerikanischen Autoren sowohl an Leinsaat wie an Leinkuchen nachgeprüft. Die Untersuchungen ergaben zum Teil gut übereinstimmende Resultate. Für eine schnelle Betriebskontrolle erscheint das Verfahren durchaus anwendbar. Voraussetzung ist allerdings, daß durch Serienuntersuchungen anderer Laboratorien die von dem Referenten mitgeteilten Untersuchungsergebnisse ergänzt werden.

Aussprache:

An der Aussprache beteiligen sich Fincke, Greitemann, Keil, Löwe und Heller. Es interessiert vor allem die Schwankung, die man in der Refraktometerzahl bei diesen Untersuchungen festgestellt hat. Es ergibt sich, daß diese vorgetragene Methode für Schnellbestimmungen brauchbar ist. Besonders Heller hat mit der Methode bei Sesam, Raps und anderen Saaten gute Erfolge erzielt. Da Öle aus Saaten gleicher Provenienz merkliche Unterschiede in den Refraktionswerten aufweisen, bestimmt er den einen Fixpunkt der Kurve durch n_D des an kleiner Menge ermittelten reinen Öls jeweils neu. Hierzu kann Ätherextraktion dienen, die mit Chlornaphthalin übereinstimmende n_D-Werte gibt. Er weist ferner auf die exakten Untersuchungen von Kaloyereas hin, der beim Olivenöl erfolgreich Trichloräthylen anwendete und den Temperaturkoeffizienten berücksichtigte. — Löwe empfiehlt als Lichtquelle Heliumlicht bei den Untersuchungen.

K. Rietz, Oberschönhausen: *„Zur Methodik der Rohfettuntersuchung."* (Unter besonderer Berücksichtigung der Bestimmung des Gesamtfettes und Unverseifbaren sowie der Begutachtung.)

Die mangelnde Einheitlichkeit der Fettanalyse tritt in besonderem Maße bei der Feststellung der elementaren Bestandteile der Rohfette zutage. Diese Bestandteile sind im wesentlichen Neutralfett, freie Fettsäuren, an Basen gebundene Fettsäuren und das Unverseifbare. Die sonstigen Komponenten der Fette, wie Mineralstoff, Eiweißstoffe, Wasser u. dgl. sind als Nebenbestandteile anzusprechen. Die Hauptkomponenten lassen sich entweder auf direktem Wege (als ätherlösliche Extraktstoffe) oder auf indirektem Wege (Differenz zwischen analytisch ermittelten Nebenbestandteilen und dem Gesamtprodukt) feststellen. Die indirekte Methode wird jetzt fast allgemein abgelehnt, wenngleich zu beachten ist, daß sie in den englischen und holländischen Standard-Methoden noch vorgeschrieben ist und eine Umfrage bei maßgebenden deutschen Laboratorien im Jahre 1926 zeigte, daß auch in Deutschland zum Teil noch auf indirektem Wege analysiert wird. Die „Einheitsmethoden" der deutschen „Fettanalysen-Kommission" sind gänzlich von der indirekten Methode abgegangen. In der diesjährigen März-Tagung dieser Kommission[1]), die der Revision der Einheitsmethoden für die in nächster Zeit erscheinende Neuauflage diente, ist der Fragenkomplex der Bestimmung des Fettgehaltes im Rohfett unter einem neuen Gesichtspunkt wieder aufgerollt worden. Während in der ersten Auflage unter dem durch Äther-Extraktion bestimmten „Verseifbaren Gesamtfett" folgende Komponenten verstanden wurden: Neutrale Fette plus freie Fettsäure plus an Basen gebundene Fettsäure, abzüglich des Unverseifbaren, einigte sich die Kommission neuerdings darauf, daß die an Basen gebundenen Fettsäuren nicht mehr in die „verseifbaren" Bestandteile einbezogen werden sollen. Es entspricht der Sprachlogik, daß diese bereits verseiften Fettsäuren aus der Bewertung auf Grund des Verseifbaren stets ausscheiden; selbstverständlich sollen sie nicht ganz unberücksichtigt bleiben, sondern in der Analyse gesondert erscheinen. Ein Vorschlag Greitemann, Cleve, ging erfreulicherweise noch darüber hinaus. Nach seiner Anregung sollen die Fettkomponenten u. a. in folgender Weise erfaßt werden:

a) Neutralfett, freie Fettsäuren, an Basen gebundene Fettsäuren, Unverseifbares; b) dasselbe unter Ausschluß der an Basen gebundenen Fettsäuren.

Über diesen Vorschlag hinaus empfiehlt Referent, auch von einer Summierung der ersten beiden Bestandteile abzusehen, da es für den Verbraucher eines Rohfettes wesentlich ist, die Komponenten: Neutralfett und freie Fettsäuren ebenfalls getrennt angegeben zu erhalten. Die Methodik zur Bestimmung dieser Komponenten kompliziert sich dann allerdings etwas, sie würde in folgender Weise vorzunehmen sein:

a) Bestimmung des Äther-Extraktes unter Vorbehandlung mit Salzsäure (ergibt Neutralfett, freie Fettsäuren, an Basen gebundene Fettsäuren, Unverseifbares, ferner etwaige andere ätherlösliche Stoffe); b) Bestimmung der Säurezahl des Rohfettes (ergibt freie Fettsäuren); c) Verjagen des Alkohols aus der von der Säurezahl-Bestimmung restierenden Lösung, Zersetzung mit Salzsäure, Ausäthern und Säurezahlbestimmung am Äther-Extrakt (ergibt die freien und an Basen gebundenen Fettsäuren); d) Bestimmung des Unverseifbaren.

Aus den angedeuteten Bestimmungen lassen sich sämtliche Komponenten einfach und einzeln errechnen. Diese Berechnungsweise gibt die beste Orientierung über das Rohfett und dürfte die unklaren bzw. schwankend ausgelegten Begriffe „Verseifbarkeit", „verseifbares Gesamtfett" und dergl. überflüssig machen. Selbstverständlich wird es nicht möglich sein, sich ohne weiteres über die Gewohnheiten der Handels- und Industrie-Praxis hinwegzusetzen, so daß für die Übergangszeit durch Anmerkungen in den „Einheitsmethoden" darauf hinzuweisen ist, daß die Summe der Komponenten Neutralfett und freie Fettsäuren den genannten handelsüblichen Begriffen entspricht, daß es jedoch wünschenswert ist, allmählich diese Begriffe aufzugeben.

Als weitere Bewertungsmöglichkeiten bleiben: die Bestimmungen der Gesamtfettsäuren einschließlich oder ausschließlich der Oxysäuren, die keine Schwierigkeiten bereiten.

Strittig bleibt nur noch die Methodik zur Bestimmung des Unverseifbaren. Während in den „Einheitsmethoden" bisher für Normalfälle die „Spitz-Hönig-Methode" (Petrol-Äther-Extrakt für Fischöle, Wollfett-Produkte und dergl. die Fahrionsche Methode (Äthyläther-Extrakt) vorgeschrieben

[1]) 51, 324—35; C 1927, I, 202.

[1]) Vgl. Chem. Umschau 1929, Heft 9/10.

war, besteht neuerdings der lebhafte Wunsch, nur die letztere Methode als maßgeblich festzusetzen. Die Fettanalysen-Kommission kann sich bei der Entscheidung dieser Frage nur auf die Angaben der Literatur und die Erfahrungen ihrer Mitglieder stützen, hat jedoch keine Gelegenheit, durch experimentelle Feststellungen endgültige Klarheit zu schaffen. Zahlreiche Gründe sprechen dafür, die Fahrionsche Methode allein als Einheitsmethode festzusetzen; es wird aber dagegen geltend gemacht, daß das Arbeiten nach Spitz-Hönig meistens bequemer ist, da in diesem Falle seltener schwer trennbare Emulsionen auftreten. Die Entscheidung wird auch durch den Einspruch der Tran- und Fischmehlfabrikanten erschwert, da sich diese durch die höhere Werte liefernde Äthyläther-Methode benachteiligt fühlen.

Referent bittet im Hinblick auf die bevorstehende Drucklegung der Neuauflage der „Einheitsmethoden" möglichst rege zu diesen Fragen Stellung zu nehmen, da es stets das Bestreben der Analysen-Kommission ist, Kritiken zu ihren Beschlüssen vor der endgültigen Publikation zu sammeln und zu berücksichtigen.

Aussprache:

Im besonderen umreißt H. H. Franck, Berlin, noch einmal die Arbeitsprogramme der Analysen-Kommission. Es sei unbedingt notwendig, auf dem Gebiete der Fettanalyse zu exakten Begriffen zu kommen. Diesem Bestreben stehen die Gewohnheiten der Praxis häufig hemmend entgegen. Gerade die Einheitsmethoden, die eine Art Schiedsmethoden sind, sollen in erster Linie in Zweifelsfällen einsetzen. Greitemann unterstreicht noch einmal die Vorschläge des Vortr. und bittet die Versammlung, schon heute zu diesen Fragen endgültig Stellung zu nehmen. In der Aussprache, an der sich Stadlinger, Bumcke, Bauer, Buch, Fincke, Frick, Markowitz, sowie Klein beteiligen, schlägt Frick vor, als Ersatz für die handelsübliche Bezeichnung „Verseifbarkeit bei Fetten aller Art" den Begriff „Wertzahl" einzuführen und zur genaueren Identifizierung der Wertzahl das Verwendungsgebiet hinzuzusetzen, z. B. Wertzahl-Seifen, Wertzahl-Speisefett usw.

Markowicz bemerkt, daß von seiten der Fett- und Fettsäureindustrien eine größere Spezifizierung der Fette in Fettsäuren und Neutralfette auch im Handel um so mehr erwünscht sei, als sich in der Tat in käuflichen Fetten bisweilen Verunreinigungen vorfinden, die fälschlich als Fett mitverkauft werden. Um nicht zuviel Zahlen einzuführen, könnte man vielleicht den Quotienten zwischen %-Fettsäure und %-Neutralfett neben dem Gesamtfettgehalt stets als Wertzahl anführen.

Rietz, der Sekretär der Wizöff, wendet sich gegen die Absichten, neue Begriffe an Stelle der alten zu setzen und betont erneut, daß die getrennte Angabe der von ihm genannten Komponenten des Rohfettes klar und ausreichend ist. Dieser Ansicht pflichtet insbesondere Greitemann zu, der klarlegt, daß auch die Übermittelung von Analysenaufträgen auf Grund der Einheitsmethoden-Klassifizierung für Industrie und Handel ebenso einfach wie auf Grund der bisher üblichen Begriffe durchführbar ist.

Die Abstimmung der Versammlung ergab, daß alle Anwesenden die Arbeiten der Analysenkommission begrüßen und mit den Vorschlägen Greitemann-Rietz prinzipiell einverstanden sind.

Zum Schluß ergibt sich aus der Aussprache über die genannte Bestimmungsmethode für das Unverseifbare in Rohfetten, daß es zweckmäßig sei, wie bisher beide Bestimmungsmethoden beizubehalten, allerdings sollen die Einschränkungen für den Anwendungsbereich der Methoden noch schärfer umgrenzt werden, damit auf jeden Fall die Möglichkeit eines Mißbrauchs ausgeschlossen wird.

Dr. K. Täufel, München: *„Die Kreis-Reaktion und das Ranzigwerden der Fette."*

Die bisher zum chemischen Nachweis der Ranzidität der Fette ausgearbeiteten Verfahren sind insofern einseitig, als sie aus der verwickelten Reaktionsfolge jeweils nur einen Teilvorgang herausgreifen. Dies gilt auch für die von H. Kreis angegebene und in der Praxis am meisten angewandte „Verdorbenheitsreaktion". Ihr Mechanismus ist durch die Untersuchungen von W. C. Powick aufgeklärt worden. Danach ist der Epihydrin-aldehyd bzw. ein Derivat davon der Träger der charakteristischen Farbreaktion. Für die geruchlichen und geschmacklichen Eigenschaften aber kommen andere Abbauprodukte, nach A. Scala, W. C. Powick u. a. z. B. Heptylaldehyd, in Betracht. Im Hinblick auf die Vielheit der beim Ranzigwerden entstehenden Stoffe erscheint eine eingehende Überprüfung der Kreis-Reaktion notwendig, um über ihre Grenzen Aufschluß zu erhalten. Nach J. Pritzker und R. Jungkunz spricht sie spezifisch auf solche Fette an, die der „Ölsäureranzigkeit" im Sinne der Darlegungen von A. Tschirch und A. Barben unterliegen. Nach eigenen Untersuchungen fällt diese Reaktion auch bei trocknenden Ölen positiv aus. Im Einklange damit, daß aus ranzigen Fetten sowie aus trocknenden Ölen (Filmen) gleichartige Abbauprodukte isoliert wurden, ist hierin ein weiterer Beweis zu erblicken, daß beim Ranzigwerden wie beim Öltrocknen ähnliche Reaktionen ablaufen. Des ferneren stellte sich heraus, daß die Aldehyde der Fettsäurereihe, z. B. Form-, Acet-, Propion-, Butyr-, Heptyl-aldehyd, unter den Bedingungen der Kreis-Reaktion mit Phloroglucin feste Kondensationsprodukte liefern und dadurch die Verdorbenheitsreaktion stören. Da beim Ranzigwerden derartige Aldehyde entstehen (v. Fellenberg-Reaktion) und deren Menge mit dem Fortschreiten der Abbauvorgänge zunimmt, findet der negative Ausfall der Kreis-Reaktion bei alten Fetten eine befriedigende Aufklärung.

Es erscheint verständlich, daß bei der Mannigfaltigkeit der Abbauprozesse und der Vielheit der Abbauprodukte die Farbtiefe der Kreis-Reaktion und der Grad der Ranzidität einander nicht parallel zu gehen brauchen (G. Holm und G. Greenbank). Handelt es sich dagegen um das Studium des Verhaltens eines bestimmten Fettes unter gleichen Versuchsbedingungen, so dürfte die Zunahme der Farbtiefe der Kreis-Reaktion, welche die wachsende Konzentration an Epihydrin-aldehyd zum Ausdruck bringt, auch den Fortschritt der sich beim Ranzigwerden vollziehenden Abbauvorgänge veranschaulichen. Aus solchen Erwägungen und in Übereinstimmung mit den Erfahrungen anderer Forscher (R. Kerr und Sorber, W. J. Husa und L. M. Husa, J. Pritzker und R. Jungkunz) wurde die Kreis-Reaktion zu einem colorimetrischen Verfahren ausgebaut. Hierbei wurde eine empirische Farbskala mit zwölf Stufen benutzt, die im Komparator nach Walepole den Farbvergleich sehr gut auszuführen gestattete. Dieses Verfahren hat sich bei Untersuchungen über die Entwicklung der Ranzidität und ihre Beeinflussung durch positive und negative Katalysatoren (bei Ölsäureäthylester) innerhalb der gegebenen Grenzen bewährt.

Aussprache:

An der Ausprache beteiligen sich besonders Heller, Bauer, Bumcke usw. Heller macht darauf aufmerksam, daß die Methode, die durch Mikroorganismen (Penicillium) bedingte Ranzidität nicht erkennen läßt. Bei welcher Stufe der Skala wird die Ranzidität wahrnehmbar? Werden die Äthylester nicht viel schneller ranzig als die Glyceride? Vortr. legt daraufhin klar, daß er seine Untersuchungen auf die oxydative Ranzigkeit beschränkt hat, um die Unklarheiten, die in den Begriffen „Sauersein", „Ranzigsein" und „Talgigsein", liegen, zu umgehen. Des ferneren betont er, daß es, um auf diesem widerspruchsvollen Gebiete weiterzukommen, notwendig sei, an Stelle komplizierter Neutralfette einfachere Modellsubstanzen als Studienmaterial zu benutzen; hierfür seien vor allem die Äthyl- und Methylester der Säuren aus der Ölsäurereihe geeignet. Den von ihm verwandten colorimetrischen Methoden zur Messung der Ranzidität seien enge Grenzen gesteckt insofern, als Neutralfette infolge spezifischer Farbtönung nur schwierig zu messen seien.

Dr. G. Greitemann, Cleve: *„Über Beobachtungen bei Schmelzpunktsbestimmungen."*

Es wird zuerst über Beobachtungen bei Schmelzpunktsbestimmungen berichtet, die sich bei der Untersuchung eines gehärteten Waltrans vom Schmelzpunkt 55,2°, Jodzahl 1,3, zeigten. Die Aufteilung der Glyceride erfolgte durch fraktionierte Lösung nach Bömer. Es fanden sich hierbei die Gly-

ceride Myristo-Palmito-Arachin, Schmelzpunkt 49,5°, Palmito-Stearo-Arachin, Schmelzpunkt 57,3°, Distearo-Arachin, Schmelzpunkt 62,3°, Stearo-Aracho-Behen oder Palmito-Dibehen vom Schmelzpunkt 65,0°. Dann ergab sich eine Fraktion vom Schmelzpunkt 53,9°, die kein einheitliches Glycerid darstellte, sie enthielt Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure. In sehr kleinen Mengen war noch ein höheres Glycerid vorhanden: Diaracho-Behen, Aracho-Dibehen oder Tribehen oder Mischungen dieser Glyceride. Tripalmitin, Dipalmitostearin, Palmitodistearin und Tristearin wurden nicht gefunden. Von allen wurde bestimmt Schmelzpunkt nach Kristallisationsauslösung, Umwandlungspunkt und 2. Schmelzpunkt. Die besonderen Beobachtungen waren folgende: Der 2. Schmelzpunkt war stets gleich dem 1. Schmelzpunkt. Es konnte also nicht aus der Annäherung der beiden Schmelzpunkte auf zunehmende Reinheit der Glyceride geschlossen werden, was bei ähnlichen Arbeiten oft möglich war. Der Umwandlungspunkt war stets 6 bis 7° unter dem Schmelzpunkt. Beim Umwandlungspunkt zeigten die Fraktionen von 40 bis 50° Aufhellung, die von 50 bis 53° bei sehr langsamer Temperatursteigerung nur Aufhellung, bei schnellerer Temperatursteigerung klare Schmelze. Bei 53 bis 59° war auch bei langsamer Temperatursteigerung die Schmelze klar, trübte sich dann aber sehr schnell wieder. Bei den höherschmelzenden Fraktionen war die Umwandlung sehr langsam. Die Trübung begann bei 59 bis 61° nach 2 Minuten, bei 61° nach 5 Minuten, bei 62° nach 15 Minuten, bei 63° bis 64° nach 30 Minuten, bei 65 bis 66° nach 120 Minuten, bei 68 bis 69° nach 60 Minuten. Bei den letzten drei Gruppen trat erst 1½ bis 2 Stunden nach Beginn der Trübung Erstarrung ein. Die verzögerte Umwandlung ist nicht auf Kristallisationsverzögerung analog der Kristallisation bei Unterkühlung zurückzuführen. Durch Zuführung kleiner Kristalle vom gleichen Schmelzpunkt wurde die Kristallisation nicht beschleunigt, erst 1 bis 2 Stunden nach Beginn der Trübung trat Erstarrung ein, wobei die Kristallisation gleichmäßig fortschritt.

Bei den Fraktionen über 60° war der Schmelzpunkt verschieden, je nachdem, ob aus Äther oder Benzol kristallisiert war. Bei Benzol war der Schmelzpunkt stets 2 bis 3° höher. Solche Erscheinungen sind früher schon, wenn auch als Ausnahmen, beobachtet worden. Bömer gibt als Erklärung an, daß durch das schnellere Verdunsten des Äthers geringe Mengen der labilen Modifikation entstehen. Diese Erklärung kann hier nicht zutreffen, es wäre sonst im vorliegenden Fall stets die labile Modifikation gebildet worden. Ferner trat durch mehrtägiges Stehen der Ätherkristalle keine Erhöhung ein. Lösungsmittelreste können auch nicht die Ursache gewesen sein, wie näher ausgeführt wurde. Wurde die Ätherkristallisation verlangsamt, so stieg der Schmelzpunkt auf die Höhe der Benzolkristalle und darüber hinaus. Diese Erscheinung korrespondierte mit der angegebenen Umwandlungserscheinung. Als Erklärung wird Entmischung in kleinsten Teilen bei der Kristallisation angenommen.

Eine weitere Beobachtung ergab sich bei der Betriebskontrolle einer Härtungsanlage. Es werden dabei die Schmelzpunkte an zwei Stellen in offenen Röhrchen bestimmt mit dem Unterschied, daß einmal das flüssig eingefüllte Fettsäulchen zur Einleitung der Kristallisation zunächst 10 Minuten an der Luft, dann noch 10 Minuten auf Eis liegt; an der zweiten Stelle wird sofort 10 Minuten auf Eis gelegt. Die Differenzen dieser beiden Methoden gehen nicht über ½° hinaus. An einzelnen Tagen ergaben sich aber Differenzen bis zu 2½°, um diesen Betrag lag der Schmelzpunkt der ersten Stelle höher als der der zweiten. Die systematische Kontrolle, die sich über mehrere Jahre erstreckte, ergab folgendes: Die Erhöhung des Schmelzpunktes nach der zweiten Methode tritt auf bei Witterungsumschlägen, meist im Frühjahr, weniger oft im Herbst; es ist gleich, ob die Witterung von Warm in Kalt oder von Kalt in Warm umschlägt. Die Erscheinung trat auch selten im Sommer auf, zu dieser Zeit nur bei Umschlägen in Feuchtwarm. Die Erscheinung verschwand meist noch am gleichen Tage, dauerte selten bis zu 2 oder 3 Tagen, sie wurde nur beobachtet bei Erdnußweichfett, Schmelzpunkt 30/32°. Ein Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Feuchtigkeit der Wandung der Schmelzpunktröhrchen war nicht der Grund. Wahrscheinlich ist ein solcher in atmosphärischen bzw. elektrischen Einflüssen zu suchen.

Aussprache:

Es beteiligten sich Bauer, Heller, Täufel und Markowicz. Bauer fragt, ob auch optische Untersuchungen gemacht seien, da nach neueren Untersuchungen im vorliegenden Falle neben einer stabilen und labilen Modifikation noch andere Modifikationen zu erwarten seien. Er weist auf die außerordentliche Kompliziertheit der Untersuchungen dieser Fragen hin, da zwischen den einzelnen Modifikationen ja wiederum noch feste Lösungen auftreten können. Heller weist auf die Wichtigkeit der Reinheit der Lösungsmittel bei diesen Untersuchungen hin. Markowicz bemerkt, daß man auf diesem Gebiete vielleicht mit thermischen und röntgenographischen Untersuchungen mehr Licht in diese Fragen bringen könne.

Gemeinsame Sitzung der Fachgruppe für Fettchemie und der Fachgruppe für die Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe.

Prof. Dr. H. P. Kaufmann, Jena: *„Beiträge zur Fettanalyse."*

Vortr. skizziert das Programm seiner fettanalytischen Arbeiten. Es besteht zunächst darin, Übergänge von dem Kennzahlsystem zu der systematischen Fettanalyse zu finden. In bezug auf die Bestimmung der ungesättigten Bestandteile sind schon Erfolge erzielt worden. Bereits veröffentlichte Arbeiten zeigen, daß es möglich ist, die verschiedene Aktivität der Doppelbindungen in ungesättigten Fettsäuren zu einer selektiven oder partiellen Absättigung durch Halogene auszuwerten, und zwar auf titrimetrischem Wege. Bei Fetten, die neben gesättigten Bestandteilen nur Ölsäure und Linolsäure enthalten, bringt die Anwendung von Rhodan eine glatte Lösung der gestellten Aufgaben insofern, als neben der Summe gesättigter Anteile die Prozentgehalte der genannten ungesättigten Bestandteile durch zwei einfachere Titrationen bestimmbar sind. Diese Ergebnisse sind von anderen Forschern (Stadlinger und Tschirch, Steger und van Loon, Waterman und Bertram) sowohl an reinen Säuren wie auch an natürlichen und künstlichen Gemischen bestätigt worden. Ob man das Unverseifbare der Fette vorher entfernt oder nicht, hängt von dessen Menge ab. Wenn man auch bei rein wissenschaftlichen Versuchen die freien Säuren, sofern durch den Verseifungsprozeß Veränderungen nicht zu befürchten sind, am besten in reiner Form isoliert, so hat Vortr. im Interesse einfachster technischer Anwendung in vielen Fällen die ursprünglichen Fette benutzt, wenn der Prozentgehalt an Unverseifbarem ein Prozent nicht überschritt. Schwieriger liegt die rhodanometrische Bestimmung bei Fetten, die außerdem Linolensäure enthalten. Vortr. hält die bisher auf dem Weg über die Bromide gewonnenen Linolensäuren nicht für identisch mit den natürlich vorkommenden und legt daher der rhodanometrischen Prüfung derselben, die bereits vor einigen Jahren untersucht wurde und kein klares Bild ergab, keinen entscheidenden Wert bei. Ein Gemisch von Linolsäure und Linolensäure, gewonnen aus Leinölfettsäuren durch geeignete Fraktionierung der Lithiumsalze, zeigte aber in Versuchen von Dr. Keller Werte, die eindeutig darauf hinweisen, daß von der Linolensäure zwei der drei Doppelbindungen mit Rhodan reagieren. Den bereits veröffentlichten Untersuchungen über Leinöle fügt Vortr. nunmehr die Ergebnisse der Prüfung von Perillaöl und Soyabohnenöl hinzu, die unter der Voraussetzung, daß die ungesättigten Säuren denen des Leinöles gleich sind (die Prüfung, ob im Perillaöl eine von Bauer angegebene dritte Linolensäure vorhanden ist, wird noch erfolgen), tabellarisch wiedergegeben werden. Es wird in beiden Fällen mehr Linolensäure gefunden als bisher, ein Hinweis darauf, daß die Isolinolensäure — wie schon Eibner und Steger angeben — nicht vollständig erfaßt wird, wenn man das flüssige Hexabromid in der bisher üblichen Weise bestimmt. Weiterhin bespricht Vortr. eine Methode der Bestimmung der ungesättigten Bestandteile, bei der an Stelle von Rhodan ein in geeigneter Weise abgeschwächtes Brom benutzt wird. Für die erhaltene Konstante wird die Bezeichnung „partielle Jodzahl" vorgeschlagen. Sie stimmt bei einer Reihe von Fetten befriedigend mit der Rhodanzahl überein, bei einer zweiten Reihe nicht. Versuche mit freien Säuren und Estern

ergeben mit Ausnahme des β-Elaeostearinsäureglycerids unbrauchbare Werte. Gleichgewichte werden experimentell ausgeschlossen. Die Möglichkeiten, wie man die geschilderten Ergebnisse erklären könnte, werden diskutiert. Die im Ausbau befindliche Methode der Bestimmung der partiellen Jodzahl bedarf noch eingehender Prüfung und kann die Rhodanzahl vorläufig nicht ersetzen. —

Dr. F. Wilborn, Berlin: *„Einiges über Manilakopale aus Niederländisch-Indien"* (nach Versuchen von F. Wachholtz).

Für die Eigenschaften der Manilakopale ist die Zeit, die der Kopal nach dem Anzapfen vor der Ernte noch am Baum verbleibt, von ausschlaggebender Bedeutung, während die Kopale nach dem Verpacken sich nicht oder nur sehr langsam verändern. Auf Veranlassung der niederländisch-indischen Regierung wurden im Institut für Lackforschung Versuche angestellt, die Art der Veränderung zu ermitteln, um so Grundlagen für eine geeignete Klassifizierung und für die günstigste Ernte zu finden.

Bei den zur Untersuchung gelangten Kopalproben betrug die Zeit zwischen Anzapfen und Ernten:

A	B	C	D	G	H	F
1 Tag	8 Tage	1 Mon.	2 Mon.	3 Mon.	6 Mon.	Jahre

Die verschiedenen Kopalsorten sind chemisch sehr ähnlich. Der Gehalt an ätherischen Ölen betrug bei A 0,8% und bei F fast 0,0%. Die Jodzahlen (Wijs) schwankten zwischen 234 und 239. Beim Erwärmen im Schmelzpunktsröhrchen (Temperatursteigerung 3 bis 4° in der Minute) zeigten die Kopale ebenfalls keine nennenswerten Unterschiede der Sinterungspunkte (85°). Auch die Temperatur, bei der sie durch Verflüchtigung der niedriger siedenden Substanzen zu schäumen begannen, betrug sehr gleichmäßig 105°. Nur der Kopal B, der auch durch seine Härte aus der Reihe herausfällt, schäumte erst bei 125°. Die Decarboxylierung der im Kopal enthaltenen Säure setzte ebenfalls unabhängig vom Alter der Kopalsorten bei 230° ein. Die Fällungspunkte zeigten keine bemerkenswerten Unterschiede. Die Differenzzahlen nahmen bei den petrolätherlöslichen und petrolätherunlöslichen Anteilen anfänglich mit dem Alter ab:

Kopal	A		C		G		H		F	
	lösl.	unlösl.	lösl.	unlösl.	lösl.	unlösl.	lösl.	unlösl.	lösl.	unlösl.
%	43%	57%	47%	53%	43%	57%	44%	56%	44%	56
D. Z.	124	50	90	42	76	34	77	37	76%	34%
D. Z. lösl. / D. Z. unl.	2,5		2,1		2,2		2,1		2,2	

Sind also die chemischen Unterschiede auch gering, so sind doch die physikalischen Eigenschaften, die für die Lackindustrie von Bedeutung sind, beachtlich verschieden, wie schon die Viscosität der 44,5%igen Lösungen in Alkohol zeigte. Bezogen auf das Wasser, hatten die Lösungen folgende Viscositäten:

Wasser	A	C	G	H	F
1,0	7,1	21	18	21	41

Entsprechend der Viscositätszunahme nahm die Schutzkolloidwirkung zu und die Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit ab. Die Härte der Kopale wuchs mit dem Alter, das sie vor ihrer Ernte am Baum erreicht hatte. (B war freilich so hart wie die älteren Kopale.)

Die Filme der mit den Kopalen angesetzten Lacke nahmen mit dem Kopalalter an Härte und Widerstand gegen Abreibung und chemische Einflüsse zu. Die Porosität nahm ab. Die Unterschiede wurden beim Altern der Filme wesentlich geringer. Ein Zusatz von Weichmachungsmitteln verwischte die Unterschiede durchaus nicht.

Die Kopale scheinen sich daher wesentlich nur in kolloidchemischer Beziehung zu unterscheiden. —

IX. Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe.

Vorsitzender: Dr. Gademann, Schweinfurt.

Geschäftliche Sitzung: (Bericht s. S. 636.)

Wissenschaftliche Sitzungen:

Dr. J. D'Ans, Berlin: *„Einiges über die Oxydation und Verwitterung von Leinölanstrichfarben."*

Anschließend an die Untersuchungen, über die im vorigen Jahre in Dresden berichtet worden ist, konnte bestätigt werden, daß bei der Oxydation des Leinölfirnisses sich neben den niedermolekularen Stoffen (Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Formaldehyd, Ameisensäure) Spaltprodukte der Leinölsäuren vorfinden, wie Propionsäuren, Capronsäure, Pelargonsäure und Azelainsäure. Da diese Stoffe in nicht unbeträchtlichen Mengen im Film auftreten können, ist untersucht worden, inwieweit diese Stoffe bei einer Ansammlung im Film auf diesen eine schädliche Wirkung ausüben können. Diese Untersuchungen sind teils in gewöhnlicher, teils in feuchter Atmosphäre durchgeführt worden. Die Verschiedenheit der Pigmente macht sich naturgemäß bei diesem Versuch bemerkbar. Der gleichzeitige Einfluß dieser Abbauprodukte des Leinöls mit Feuchtigkeit zusammen, insbesondere bei etwas erhöhter Temperatur, führt zu einer raschen Zerstörung der Filme, die ganz an eine Hydrolyse erinnert. Die ersten Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Linoxyns sind so durchgeführt worden, daß das Linoxyn zunächst der Hydrolyse unterworfen worden ist. Neben Glycerin finden sich im Hydrolysat wieder Propionsäure, Capronsäure, Pelargonsäure und Azelainsäure, so daß gefolgert werden kann, daß in den Linoxynsäuren die schwachen Stellen des Moleküls dort geblieben sind, wo ursprünglich die Doppelbindungen waren. Dieselben Resultate wurden erhalten bei anderen Aufarbeitungsverfahren des Linoxyns. Es hinterbleibt eine gewisse Menge eines Harzes, dessen vollständige Aufarbeitung noch nicht gelungen ist. In dem Hydrolysat des Linoxyns ist auch die Oxystearinsäure gefunden worden, ebenso naturgemäß die im Leinöl enthaltenen gesättigten Fettsäuren und die unveränderten ungesättigten Fettsäuren.

Dr. F. Schmid, Oranienburg: *„Physikalische Prüfungen an Pigmenten."*

Die bei der Bestimmung der Helligkeit, der Deckfähigkeit und des Färbevermögens von Weißpigmenten zu beachtenden allgemeinen Gesichtspunkte werden erörtert, und die an einigen Methoden und Apparaten gesammelten Erfahrungen bekanntgegeben. Sämtliche Methoden zur Bestimmung der Weiße, des Deckvermögens und des Färbevermögens beruhen auf Helligkeitsmessungen. Der sehr wichtige Unterschied zwischen Helligkeit und Weiße wird hervorgehoben und erklärt. Wir haben zu unterscheiden zwischen solchen Körpern, die auf das Auge einen weißen Eindruck machen, aber tatsächlich grau sind, und solchen, die farbig erscheinen, aber trotzdem mehr Licht reflektieren können als die grauen Körper. Aus einer einzigen Helligkeitsmessung kann daher nichts über die Weiße eines Pigments ausgesagt werden, da die Pigmente trotz gleicher Helligkeit grau, farbig oder beides sein können. Die Helligkeitsmessungen werden an Pulvern und Anreibungen der Pigmente mit Bindemitteln vorgenommen. Die Helligkeit, das ist das Reflexionsvermögen eines Pigmentes, wird durch Benetzen mit einem Bindemittel herabgesetzt. Das Verhältnis der Intensität des reflektierten zu der des aufgestrahlten Lichtes ist vom Brechungsexponent des Pigmentes und des Bindemittels abhängig und wird beherrscht durch das Fresnelsche Gesetz. Für ein pulverförmiges Pigment ist das Reflexionsvermögen auch von seiner Oberflächenentfaltung und seiner Teilchengröße abhängig. Die vielfach behauptete Parallelität zwischen Färbevermögen und Deckvermögen besteht häufig, dies darf aber nicht verallgemeinert werden. Die Ursachen für die Abweichungen sind noch nicht ganz geklärt. Es ist anzunehmen, daß die optimale Teilchengröße für das Färbevermögen etwas niedriger ist als die für das Deckvermögen. Auch eine Änderung der Helligkeit des Pigments wirkt sich verschieden aus auf das Deckvermögen. Während bei der Deckfähigkeitsmessung minderhelle Pigmente scheinbar eine bessere Deckung ergeben, ist dies beim Färbevermögen gerade entgegengesetzt. Zum Schluß werden die im Laboratorium der Degea verwendeten Verfahren zur Prüfung der Helligkeit, des Deckvermögens und des Färbevermögens skizziert. Für die Helligkeitsmessung und das Färbevermögen sind die Verfahren von Ostwald, von Pulfrich und von Bloch geeignet. Es ist auf Unveränderlichkeit der Bezugskörper und genaue Horizontallage der Oberflächen der zu vergleichenden Materialien zu achten. Die Helligkeit trockener Pulver wird auf Normalweißplatte oder Magnesia usta bezogen. Die Messungen werden an Leinöl-

suspensionen vorgenommen, die 2% Weißpigment und wechselnde Mengen Beizschwarz enthalten. Das Färbevermögen eines Pigmentes ist aus einer einzigen Bestimmung, zum Beispiel bei einem Verhältnis Weiß zu Schwarz wie 10 : 1, auf Grund einer Kurve des Testpigments zu ermitteln, in der die Abhängigkeit der Helligkeit von der Schwarzkonzentration dargestellt ist. Das Deckvermögen wird mit dem Kolorimeter nach Dubesq geprüft. Es wird die Schichtdecke von Leinölsuspensionen verschiedener Konzentration ermittelt, bei der das hindurchtretende Licht auf einen bestimmten, sehr kleinen Bruchteil geschwächt ist. Die Messung erfolgt durch Vergleich mit einer Testplatte, wodurch die Ergebnisse unabhängig von der Leuchtintensität der Lichtquelle werden. Die Methode erlaubt, aus einer einzigen Messung z. B. der 8%igen Suspensionen, auf Grund der einmal ermittelten Kurve des Testpigmentes Verhältniszahlen für gleiche Deckung anzugeben. Die Ergebnisse stimmen sehr gut überein mit den Erfahrungen der Anstrichtechnik.

Aussprache:

H. Wagner und Fr. Munk.

Dr. H. Wolff, Berlin: *„Ölbedarf von Pigmenten."*

Vortr. unterscheidet beim Ölbedarf drei verschiedene Begriffe: 1. Der minimale Ölbedarf, der gerade zur Herstellung eines bestimmten pastenartigen Zustands notwendig ist, ist von der Methode abhängig: bei einer bestimmten Methode hängt er ausschließlich vom Pigment und vom Öl ab. 2. Den Ölbedarf, der zur Erzielung einer streichbaren Farbe notwendig ist, muß man rein empirisch bestimmen. 3. Der optimale Ölbedarf, der für bestimmte Beanspruchungen den jeweils widerstandsfähigsten Anstrich ergibt, scheint für Grundierungsanstriche etwas unterhalb desjenigen Ölbedarfs zu liegen, mit dem ein Pigment gut streichfähig wird. Auf Grund der Messungen konnte festgestellt werden, daß man zwei kritische Punkte für den Ölbedarf anzunehmen hat. Der erste kritische Punkt ist der minimale Ölbedarf, der zweite kritische Punkt liegt in der Nähe des Punktes für Streichbarkeit, und zwar stets etwas darunter. Zwischen Viscosität und Streichbarkeit bestehen bestimmte Beziehungen, aber die Höhe der Viscosität ist nicht maßgebend. Die Untersuchungen sollen noch fortgesetzt werden.

Aussprache:

Schulz, H. Wagner und D'Ans.

Ing. Fr. Munk, Aussig: *„Über das Färbevermögen von Weißpigmenten und seine Beziehung zur Deckkraft."*

Bei der technologischen Untersuchung von weißen Pigmenten wird von jeher dem sogenannten Färbevermögen besondere Aufmerksamkeit zugewendet; vor allem in Verbraucherkreisen scheint sich die Bestimmung des Färbevermögens allgemeiner Beliebtheit zu erfreuen und die Ansicht verbreitet zu sein, daß das Färbevermögen nicht nur ohne besondere Vorsichtsmaßregeln schnell und sicher bestimmt werden kann, sondern auch, daß damit ein Maß für die Deckkraft des Pigmentes gewonnen ist. Im Laufe von technologischen Untersuchungen über Weißpigmente hatte Vortr. Gelegenheit, Versuche über das Färbevermögen von Weißpigmenten mit Ultramarin anzustellen, die noch nicht abgeschlossen sind.

Als bisheriges Ergebnis kann schon jetzt folgendes mitgeteilt werden: Die Bestimmung des Färbevermögens verlangt die genaue Einhaltung der geeigneten Arbeitsbedingungen und gibt nur in erfahrenen Händen zuverlässige Resultate. Zwischen Färbevermögen und Deckkraft besteht keineswegs allgemeine Proportionalität, weil 1. kleine Zusätze von schwarzen Pigmenten zu weißen zwar deren Deckkraft, aber nicht deren Färbevermögen steigern, 2. für ein Pigment die optimalen Korngrößen für Färbevermögen und Deckkraft nicht zusammenfallen, 3. bei Mischpigmenten weitere Effekte auftreten, die Abweichungen von der Proportionalität zwischen Deckkraft und Färbevermögen zur Folge haben.

Die Bestimmung des Färbevermögens kann in den Händen des Erzeugers unter Umständen ein nützliches Mittel sein, um die gleichmäßige Beschaffenheit der Produktion zu kontrollieren; ihre Anwendung zur vergleichenden Bewertung verschiedenartiger Weißpigmente unterliegt jedoch schweren Bedenken.

Aussprache:

F. Schmid und H. Wagner. *)

X. Fachgruppe für Chemie der Farben und Textilindustrie.

Vorsitzender: Geh. Regierungsrat Prof. Dr. A. Lehne, München.

Geschäftliche Sitzung:

Der Schriftführer, Dr. Gensel, berichtet zunächst über den Mitgliederstand der Fachgruppe, der zur Zeit 170 Mitglieder beträgt. Sodann wird der Kassenbericht verlesen. Als Kassenprüfer wurden die Herren Dir. Dr. Beil und Dr. Emmerich (Frankfurt) gewählt. Die Kasse wurde für richtig befunden und der Kassenwart Dr. Gensel wurde nach der Prüfung entlastet.

Die Vorstandswahl ergab folgendes: 1. Vorsitzender: Oberstudiendirektor Dr. Keiper, Krefeld; 2. Vorsitzender: Dir. Dr. Beil, Hoechst; als Schriftführer und Kassenwart wurde Herr Dr. Gensel, Leverkusen, wiedergewählt.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Lehne, München: *„Bericht über die Arbeiten der Echtheitskommission im letzten Jahre."* (Bericht liegt vor.)[1])

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. H. Bucherer, München: *„Erzeugung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser im Druckwege."*

Schon seit den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts machte sich das Bedürfnis geltend, bei der Erzeugung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser im Druckwege ein Verfahren zu besitzen, das gestattet, die Azokomponente (z. B. β-Naphthol) und die Diazoverbindung in einer haltbaren Druckfarbe zu vereinigen. Auch die Auffindung der Nitrosamine hat zu einer endgültigen Lösung des Problems nicht geführt, da die Entwicklung der aufgedruckten, stark alkalischen Farbe nur durch langes, etwa 24stündiges Verhängen möglich erschien. Eine technisch brauchbare Lösung ergab sich durch die Anwendung des Chromatverfahrens der I. G. (Griesheim-Elektron). Worauf die Wirkung des neutralen Chromats gegenüber dem überschüssigen Alkali, das in vereinzelten Fällen eine starke Veränderung des auf der Faser zu erzeugenden Tones herbeiführt, beruht, ist wohl noch nicht aufgeklärt, und bei einigen Entwicklungen (z. B. mittels p-Nitro-o-Anisidin) läßt sich auch durch die Anwendung des Chromats eine Trübung des Tones nicht vollkommen vermeiden. Dagegen gelingt es, Entwicklungen von ganz besonderer Reinheit und bisher wohl kaum erreichter Klarheit zu erzeugen, wenn man der Druckfarbe vor dem Aufdrucken alkalibindende Mittel (z. B. Calcium- oder Magnesiumsalze) zusetzt, oder wenn man die Faser vor dem Drucken mit einer entsprechenden Lösung der obengenannten Salze klotzt, derart, daß das Alkali der Druckfarbe durch das Calcium- bzw. Magnesiumsalz neutralisiert wird. Durch kurzes Dämpfen, etwa 5 Minuten, lassen sich die Färbungen entwickeln, ohne daß es einer weiteren Nachbehandlung bedarf.

Vor etwa zwanzig Jahren wurde festgestellt, daß die Einwirkung des diazotierten p-Nitranilins auf die 2,1 Naphtholsulfonsäure je nach dem Reaktionsmedium einen verschiedenen Verlauf nimmt. Von besonderem Interesse ist der eigenartige Zwischenkörper, der in bicarbonatischer Lösung entsteht und der nach seinen Reaktionen als Diazo-Oxy-Verbindung anzusehen ist. Er besitzt in bicarbonatischer Lösung eine ausreichende Beständigkeit, wird aber durch Säuren, insbesondere Mineralsäuren, augenblicklich umgelagert, und zwar, unter Abspaltung der Sulfogruppe in 1-Stellung, zu einem Azofarbstoff, der mit dem bekannten Para-Rot identisch ist. Von dieser Tatsache läßt sich für färberische Zwecke in der Weise Gebrauch machen, daß man die Faser mit der Diazo-Oxy-Verbindung bedruckt oder klotzt und alsdann im sauren Bade entwickelt. Man erhält dadurch Farbtöne, die durch ihre Klarheit den auf dem bisher üblichen Wege erzeugten überlegen

*) Vgl. Sprechabend der Fachgruppe S. 573.

[1]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 587 [1929].

sind. Nimmt man die Azofarbstoffbildung in Gegenwart anorganischer Substrate vor, so erhält man gleichfalls Pigmente von besonderer Reinheit des Tones.

Aussprache:

Perndanner, Großenhain: Die Entwicklung von Nitrosamin-Betanaphthol-Gemischen mit Alkalibindemitteln ist bekannt. — Chloratätze aus Indigofärbungen: Die an sich auf naphtholierter Ware nicht mit Natriumchlorat durchführbare Ätzung ist ausführbar, wenn das Gewebe mit 2% Weinsäure oder Borsäure präpariert wird und das Nitrosamin Alkali-Betanaphthol-Chlorat-Gemisch aufgedruckt wird. Es wäre interessant, das Verfahren Bucherer mit geeigneten Erdalkalisalzen unter Indigosolen als Reserven zu versuchen, vielleicht sind die so entwickelten Azofarbstoffe reibechter als die nach dem bekannten Verfahren Griesheim-Elektron gebildeten, es wird aber nicht leicht sein, Salze zu finden, die das Steigen der Chlorat-Indigosolfarben nicht hindern.

Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Berlin (gemeinsam mit Dr. Paul Nowak und Dr. Walter Zetzsche): *„Über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Lignin und Cellulose."*

Es sollte zunächst untersucht werden, ob eine Trennung von Cellulose und Lignin mit Hilfe von Stickstofftetroxyd direkt oder mit Hilfe ihrer Umwandlungsprodukte möglich ist. Weiterhin sollten mittels der zu erwartenden Additionsprodukte von Stickstofftetroxyd an Lignin Einblicke in die Konstitution des Lignins gewonnen werden.

Für die 1. Reihe der Versuche wurde Fichtenholzmehl verwendet. Neben der Bildung von alkalilöslichen Lignin-Abbauprodukten trat auch eine starke Veränderung der Cellulose selbst ein, so daß in weiteren Versuchen Cellulose und Lignin (in Form von Willstätter-Lignin) getrennt der Einwirkung des Stickstofftetroxyd ausgesetzt wurden.

Stickstofftetroxyd wirkt auf Cellulose oxydierend. An Abbauprodukten wurden viel Dioxybuttersäure und wenig Isosaccharinsäure unmittelbar erhalten. Die Methode bildet einen bequemen Weg zur Darstellung von Dioxybuttersäure. Bei einer Kupferzahl des Umwandlungsproduktes von etwa 37 entstehen auf 60% Dioxybuttersäure 5% Isosaccharinsäure (auf veränderte Cellulose berechnet), während aus Oxycellulose mit Kalkmilch nach Tollens und v. Faber[1]) auf 25% Dioxybuttersäure 20% Isosaccharinsäure erhalten wurden. Aus dem Einwirkungsprodukt des Stickstofftetroxyds auf Cellulose wurden genannte Säuren direkt durch Ausziehen mit verdünntem Alkali gewonnen, während Tollens und v. Faber[1]) Oxycellulose, die sie durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) oder Brom auf Cellulose erhalten haben, durch mehrstündiges Kochen mit Kalkmilch in die Kalksalze der genannten Säuren zerlegten.

Stickstofftetroxyd wirkt auf Willstätterlignin unter Bildung a) von Oxydationsprodukten wie Kohlensäure und Oxalsäure und b) von Additionsprodukten, welche sich nach der Jegorowschen Reaktion unter Abspaltung von Stickstoff bzw. Stickstoffoxydul und Bildung einer Dicarbonsäure zersetzen.

Aussprache:

Kürschner, Brünn: Untersuchungen über die Anlagerungen von N_2O_4 an der Doppelbindung der Lignine liegen auch von Oscari, Routala und Sevon vor, die analoge Additionskörper feststellen konnten. Ob diese Körper weiter aufgearbeitet wurden, ist mir unbekannt. Rassow, Leipzig: Im Willstädter-Lignin liegt eine hochpolymere Form vor. Es wäre wünschenswert, mit weniger verändertem Lignin zu arbeiten.

Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Berlin (gemeinsam mit Dr. Paul Nowak): *„Salpetersäure und Holzaufschluß."*

Die Verwertung der bei der Cellulosegewinnung anfallenden Laugen ist noch nicht wirtschaftlich befriedigend gelöst. Neben den Versuchen einer direkten Verwertung der jetzt anfallenden Ablaugen drängt auch die lange Dauer des Aufschlusses an sich zum Einschlagen neuer Wege der Cellulose- und Nebenproduktengewinnung. Das Problem des Holzaufschlusses mit Hilfe von Salpetersäure ist infolge des Aufblühens der Salpetersäure-Industrie wieder eine Zeitlang aktuell geworden. So haben wir uns auch mit der Löslichmachung des Lignins mit Hilfe von Salpetersäure beschäftigt, da Lignin gerade durch Salpetersäure ganz besonders leicht angegriffen wird, und diese Reaktion ohne Anwendung von Druck durchführbar ist. P. Krais hat als einer der ersten den Salpetersäure-Aufschluß in die Technik einzuführen versucht. Er lehnte sich dabei weitgehend an die Versuche von Baly und Chorly an und kam bei seinen Untersuchungen auf einen Salpetersäure-Verbrauch von etwa 50% des angewandten Holzes. Die Anwendung derartiger Mengen von Salpetersäure kann aber technisch kaum in Frage kommen. Die Versuche von P. Krais sind, soviel wir erfahren konnten, im großen nicht wieder aufgenommen worden. O. Routala und Sevon tränkten Holz mit viel Salpeterlösung nach Zusatz einer äquivalenten Menge Schwefelsäure etwa 18 Stunden bei 75—95° nach. Bei ihnen beträgt der Salpetersäureverbrauch 30—40%, bezogen auf die angewandte Holzmenge. Aber auch dieser Salpetersäureverbrauch ist immer noch zu hoch und die Aufschlußzeit zu lang.

Wir gingen daher einmal den Ursachen für den hohen Salpetersäureverbrauch nach und kamen zu den folgenden Ergebnissen:

1. Bei einer Einwirkung von Salpetersäure auf Buchenholz unter den gegebenen Bedingungen hat man es lediglich mit einer Reaktion zwischen Lignin und der Säure zu tun. Das Pentosan wird lediglich hydrolysiert, ohne dabei Salpetersäure zu verbrauchen. 2. Für einen Aufschluß von Buchenholzmehl mit 7%iger Salpetersäure sind 25,9% Salpetersäure, bezogen auf trockenes Holz, nötig. Es wurden dabei erhalten: 47,8% Cellulose, 3,09% Oxalsäure und 6,01% Essigsäure. 3. Eine Auffrischung der angefallenen Kochlaugen mit Salpetersäure ist nicht durchführbar, da durch die in der Lauge vorhandenen abgebauten Ligninsubstanzen ein weiterer Salpetersäure-Verbrauch eintritt. Abgesehen davon wäre die Wiederanreicherung von Anfall-Laugen mit Salpetersäure wegen der Anreicherung von reduzierenden und oxydierenden Körpern zu gefährlich. 4. Es gelang uns, durch eine besondere Arbeitsweise den Gesamtverbrauch an Salpetersäure auf 12% (bezogen auf lufttrocknes Buchenholz) herabzusetzen. Das Holz wird mit der berechneten Menge von Salpetersäure getränkt und der Aufschluß im Dampfstrom durchgeführt. Hierbei wird die Salpetersäure völlig verbraucht, so daß eine Wiederverwertung von Salpetersäure in den Aufschlußlaugen wegfällt. 5. Der Aufschluß läßt sich vorläufig nicht so leiten, daß durch die Ausbeute an organischen Säuren (Oxal- und Essigsäure) das Verfahren sich wirtschaftlich gestaltet. 6. Eine technische Verwendung der Salpetersäure als Aufschlußmittel wäre möglich, nachdem es, wie unter 4 angedeutet, gelungen ist, den Verbrauch der Salpetersäure auf die zur Löslichmachung des Lignins unbedingt erforderliche Menge herabzusetzen, wobei die Arbeitsbedingungen so gewählt sind, daß eine Reduktion der Salpetersäure durch entstehende Abbauprodukte des Lignins möglichst vermieden wird. Aber auch diese Bedingungen erscheinen vorläufig noch nicht wirtschaftlich.

Aussprache:

Kürschner, Brünn, fragt, welches Pentosan verwendet wurde. Antwort: Pentosan aus Buchenholz. Opfermann, Berlin: Ganz unabhängig von der wirtschaftlichen Beurteilung dieses Verfahren würde mich interessieren, wie die Qualität der erhaltenen Cellulose war, und zwar nach der chemischen und physikalischen Richtung. Wir hoch waren der Alpha-Cellulose- und Pentosangehalt, und wie hoch war die Viscosität? Vortr.: Der Pentosangehalt war hoch, der Gehalt an Alpha-Cellulose entsprach dem der Sulfit-Cellulose. Sie ist acetylierbar, nachdem vorher die Pentosane durch Alkali entfernt sind.

Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig: *„Über die Alterung der Alkalicellulose"* (nach Versuchen von A. Röst-Grande und O. Koch).

Wird Cellulose mit Natronlauge getränkt, dann auf das dreifache Gewicht des angewendeten Fasermaterials abgepreßt und im geschlossenen Gefäß sich selbst überlassen, so tritt die „Alterung"[1]) ein, die aber zunächst nur wenig erkennbar ist.

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 2594 [1899].

[1]) Wegen der Benennung dieses Vorganges vgl. Rassow und Wadewitz, Journ. prakt. Chem. [2] 106, 266 (1923).

Beim Altern von Cellulose tritt unabhängig von der Konzentration der benutzten Lauge stets ein charakteristischer Geruch auf; für das Auge ist eine Veränderung der Fasern kaum und nur bei hohen Konzentrationen unter dem Mikroskop deutlich erkennbar.

Die aus gealterter Cellulose durch Auswaschen des Alkalis regenerierte Cellulose hat bedeutend schlechtere mechanische Eigenschaften als unbehandelte. Man erhält außerdem stets geringere Mengen als die angewandten zurück. Bei hochkonzentrierten Laugen sind die Verluste durch Quellung und Lösung beträchtlich.

Die Bestimmung der Reincellulose in gealterten Cellulosen ergibt stets einen Cellulosegehalt von fast 100%.

Das Reduktionsvermögen der gealterten Cellulose ist nur wenig größer als das der unbehandelten Cellulose. Diese geringe Steigerung ist auf die nie ganz auszuschließende Einwirkung des Luftsauerstoffs zurückzuführen.

Die Hygroskopizität der gealterten Cellulose ist höher als die von nicht gealterter. Mit Eintritt des Mercerisationseffektes jedoch steigt die Hygroskopizität sowohl mit wachsender Laugenkonzentration wie auch mit der Dauer der Alterung.

Mit zunehmender Intensität der Belichtung, d. h. mit wachsender Menge der ultravioletten Strahlen, tritt eine Steigerung des Alterungseffektes ein.

Die Alterung mit einer anderen Base als Natriumhydroxyd, z. B. Tetramethylammoniumhydroxyd, zeigte dieselben Merkmale.

Die Salpetersäureester der gealterten Cellulose haben unter gleichen Nitrierbedingungen den gleichen Stickstoffgehalt wie Ester aus unbehandelter Cellulose; die Ausbeute an Estern sinkt aber mit dem Grade der Alterung.

Die mechanischen Eigenschaften der aus Lösungen in Äthylacetat hergestellten Filme werden mit zunehmender Alterung schlechter, die Filme werden immer spröder.

Die Viscosität dieser Lösungen sinkt mit der Dauer und Stärke der Alterung auf einen sehr geringen Betrag.

Die Hygroskopizität der Ester aus gealterter Cellulose ist größer als die der Ester aus unbehandelter (was nach Will auf instabile Produkte schließen läßt), und die Verpuffungstemperaturen sind niedriger.

Gealterte und nach dem Auswaschen scharf getrocknete Cellulose zeigt bei der Acetylierung mit zunehmender Alterung ein Abnehmen der Reaktionsfähigkeit. Das beruht auf der Verhornung der Faser beim gewöhnlichen Trocknen des gealterten, alkalifrei gewaschenen Ausgangsmaterials.

Die Verhornung kann durch Verdrängen des Wassers durch Eisessig vermieden werden, der Effekt schlägt dann in das Gegenteil um insofern, als mit zunehmender Alterung die Baumwolle sich in von Stufe zu Stufe kürzerer Zeit in Triacetat überführen läßt. Die Alterung muß demnach eine Auflockerung des Cellulosemolekülkomplexes bedeuten, die mit der Länge der Alterungszeit und der Laugenkonzentration zunimmt.

Die bis zum Triacetat acetylierten Produkte ergeben aus Chloroformlösung Filme, deren Güte mit steigender Alterung abnimmt. Ganz einwandfreie Filme sind aber ebensowenig zu erhalten wie ganz minderwertige Produkte.

Der chloroformlösliche Anteil der nicht durchacetylierten Produkte hat die Zusammensetzung des Triacetats, wodurch erneut der Nachweis erbracht wird, daß bei der normalen Acetylierung stets nur Triacetat entsteht.

Das optische Drehvermögen der Produkte entspricht in allen Fällen dem der aus nicht gealterter Cellulose dargestellten Acetate.

Bei der Methylierung wird nur bei den höchsten Alterungsstufen in den ersten Phasen eine Verstärkung erreicht; bei den geringeren Alterungsstufen erhält man die gleiche Methoxylzahl von etwa 27% wie bei unbehandelter Baumwolle. Nach der fünften Methylierung ist kein Unterschied mehr festzustellen.

Aussprache:

Faust, Mannheim, fragt, wie hoch der Abpressungsgrad der Alkali-Cellulose war, da der Alterungseffekt sehr wesentlich hiervon abhängt. Antwort: Etwa 300%. Faust: Die Verpuffungstemperatur von den verschiedenartigsten Sprengstoffen liegt ziemlich gleich, so daß diese zur Charakterisierung nicht sehr geeignet erscheint. Vortr. erwidert, daß die Verpuffungstemperatur nur nebenher mit festgestellt wurde. Faust: Auch bei Zimmertemperatur unter Zutritt von Luft findet eine lebhafte Aufnahme von Luftsauerstoff durch die Alkali-Cellulose statt. Kürschner fragt, wie die Pentosanbestimmung durchgeführt wurde. Vortr.: Nach Tollens. Schwalbe, Eberswalde, fragt, wie lange die Trocknung im Vakuum gedauert hat. Vortr.: Etwa 1—2 Tage bei 75° bis zur Gewichtskonstanz. Schwalbe: Die Zeit der Trocknung ist von großem Einfluß, da die Cellulosen immer reaktionsloser werden, je länger man trocknet. Vortr.: Es tritt Verhornung ein. Lottermoser fragt, ob das Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur nicht besser gewesen wäre? Vortr.: Dies dauerte zu lange.

Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden: „*Ergebnisse von Untersuchungen über Viscose.*"

Die Beschaffenheit der Alkalicellulose ist von maßgebendem Einfluß auf die Eigenschaften der daraus hergestellten Viscoselösungen. Der Einfluß der Konzentration der Tränklauge, der Tränkzeit und des Alters der Alkalicellulose, die aus Zellstoffen verschiedener Provenienz hergestellt worden war, auf die Viscosität der daraus entstehenden Viscoselösungen wurde viscosimetrisch gemessen.

Die Alterung der Viscoselösungen, die mit Wasser sowie mit Alkali peptisiert worden waren, wurde ebenfalls viscosimetrisch verfolgt.

Sodann wurde der Einfluß der Gasatmosphäre, in welcher die Alkalicellulose sowie die Viscoselösung hergestellt wurde, untersucht und gefunden, daß Sauerstoff den normalen Alterungsverlauf grundlegend verändert.

Die Tatsache, daß die Viscoseseide einen um so unregelmäßigeren Querschnitt annimmt, je höher der Gehalt des Fällbades an $NaHSO_4$ ist, konnte auf Grund von Messungen des osmotischen Druckes von Viscoselösungen und Fällbädern wechselnder Zusammensetzung erklärt werden.

Aussprache:

Faust: Die verschiedenen Sulfidierzeiten haben einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Viscosität, insbesondere, wenn man den Luftsauerstoff nicht ausschließt. Es findet hierbei einerseits eine Reifung der Alkalicellulose, andererseits bereits eine Reifung des Xanthogenats statt.

Dr. W. Weltzien, Krefeld: „*Bedingungen für die gleichmäßige Ausfärbung von Kunstseiden.*"

Die Untersuchung der Zustände, insbesondere des Dispersitätsgrades der kolloiden substantiven Farbstoffe in den Färbebädern hat im allgemeinen, was Viscose- und Kupferseide anbelangt, keine tieferen Zusammenhänge mit der Farbstoffaufnahme der Faser erkennen lassen; sowohl die sehr gleichmäßig färbenden gelben, als auch die besonders ungleichmäßig färbenden blauen Farbstoffe stellen meist verhältnismäßig grobe Dispersionen dar. Nur in besonders extremen Fällen ergaben sich gewisse Erkenntnisse aus der Verteilung des Farbstoffes in der Faser.

Demgegenüber verspricht das Studium der Färbevorgänge mehr Erfolg, sofern es möglich ist, die Adsorption des Farbstoffes quantitativ zu verfolgen. Hierzu erweist sich die colorimetrische Methode mit dem Stufenphotometer von Pulfrich als besonders geeignet; für schnelle Vergleiche verwendet man zweckmäßig die sogen. „Streifenmethode", wobei ein aus färberisch verschiedenen Viscoseseiden streifenförmig gewebtes Stück ausgefärbt wird, und man aus den Differenzen auf die größere oder geringere Egalität schließen kann.

1. Einfluß der Färbetemperatur: Nach Angaben von Whittaker sollen die Farbstoffe, die bei niedriger Temperatur aufziehen, am gleichmäßigsten färben. Durch Temperaturkurven wurde für eine Anzahl gereinigter roter und blauer substantiver Farbstoffe festgestellt, daß bei ersteren meist scharfe Maxima zwischen 50 und 70° ausgebildet sind, während die maximale Aufnahme der Blaus zwischen 70 und 100° liegt. Da die Rots zweifellos egaler aufziehen als die Blaus, kommt der Regel eine gewisse Bedeutung zu.

2. Zusätze zum Färbebad: Netzmittel, verschiedene Salze usw. sind ohne erkennbare Wirkung. Nur bei Ammoniumcarbonat konnte ein nennenswerter Einfluß in Richtung einer gleichmäßigeren Ausfärbung festgestellt werden.

3. Farbstoffaufnahme: Adsorptionsgeschwindigkeit. Zunächst fällt der große Unterschied zwischen Viscose- und Kupferseiden auf, indem etwa 140 untersuchte substantive Farbstoffe durchweg auf Kupferstreckseide wesentlich egaler aufziehen als auf Viscoseseide, zugleich aber auch von Kupferseide viel stärker aufgenommen werden. Interessant ist die Variation der Färbebedingungen. So wird durch eine Verringerung der Farbstoffaufnahme die Ungleichmäßigkeit vergrößert, z. B. durch alkalische Zusätze. Dagegen wird durch erhöhte Farbstoffaufnahme die Gleichmäßigkeit verbessert. Letzteres kann erreicht werden entweder durch irreversible Vorquellungen oder aber durch sehr stark erhöhte Salzzusätze zum Färbebad. Man färbt z. B. etwa mit der 20fachen Salzmenge und ein Zehntel der Farbstoffmenge. Hauptsächlich bei ungleichmäßigen Blaus entsteht ein sehr deutlicher Effekt. Die Vorquellung gibt die besten Ergebnisse, ist jedoch aus anderen Gründen nur als Notbehelf zu betrachten.

4. Nachbehandlung. In neuerer Zeit werden Nachbehandlungen häufig empfohlen, z. B. solche mit β-Naphthol nach Whittaker, auch Abkochen mit Seife und nachfolgendes Wiederauffärben kann eine Verbesserung erreichen. Alle Nachbehandlungen machen ein Wiederauffärben notwendig und sind daher im allgemeinen wirtschaftlich kaum tragbar.

Nach den Ergebnissen der Arbeit wird man selbstverständlich nicht auf die Herstellung möglichst gleichfärbenden Materials sowie auf die Auswahl besonders egal aufziehender Farbstoffe verzichten können. Da es jedoch möglich ist, je nach Wahl der Färbebedingungen die gleichmäßige Ausfärbung zu fördern oder zu erschweren, kann man durch geeignete Färbemethoden manche Färbedifferenzen erheblich verringern.

Zur Erkennung färberischer Eigenschaften der Farbstoffe in der genannten Richtung hat seinerzeit Whittaker den Vergleich der capillaren Steighöhe vorgeschlagen. Zahlreiche Versuche haben jedoch ergeben, daß die absolute capillare Steighöhe keineswegs irgendeinen Anhalt in der Richtung der färberischen Eigenschaften gibt, sofern man auf einer Faserart mehrere Farbstoffe vergleicht. Dagegen ergeben sich gewisse Folgerungen aus der Änderung der relativen Steighöhe, z. B. bei Salzzusätzen, wo in den meisten Fällen bei zunehmendem Salzzusatz eine Abnahme der Steighöhe eintritt, was sich mit einer alten, von Pelet-Jolivet gemachten Angabe deckt, nach der mit der Zunahme des Aufnahmevermögens für Farbstoffe die capillare Steighöhe sinke.

Aussprache:

Rassow fragt, ob nicht der große Unterschied zwischen Viscose und Kupferseide darauf zurückzuführen sei, daß die Kupferseide stark mit Seife behandelt wird. Auf diese Frage kann Vortr. nicht näher eingehen. Rathert, Vohwinkel, fragt, ob Querschnitte mit und ohne Salzzusätze gemacht worten sind. Vortr.: Das Querschnittsbild wurde hierbei nicht speziell berücksichtigt. Bucherer: Es kann kein Zweifel bestehen, daß die Faser der Viscoseseide an der ungleichmäßigen Anfärbung schuld ist. Vortr. erwidert, daß auch die Eigenschaften der Farbstoffe hierbei eine große Rolle spielen. Lottermoser fragt, wie die Bestimmung der Farbstoffe in der Lösung ausgeführt wurde. Vortr.: Mit dem Stufenphotometer von Zeiss.

Dr. F. Münz, Mainkur: *„Anwendung von dispergierenden Mitteln bei durch hartes Wasser entstehenden Ausscheidungen."*

Die unangenehmsten Ausscheidungen, die bekannten Kalk- und Magnesiaseifen, entstehen nicht im schäumenden Seifenbade selbst, sondern erst bei stärkerer Verdünnung, also beim Spülen und Waschen. Die überschüssige Seife wirkt demnach als Schutzkolloid, das aber naturgemäß keine praktische Verwendung finden kann.

Es zeigt sich, daß andere Schutzkolloide, die selbst nicht kalkempfindlich sind, analog zu wirken vermögen und auch in stark verdünnten Seifenlösungen, also beim Waschen und Spülen der Textilwaren Verwendung finden können. Ein Vergleich des Wirkungsgrades dieser Schutzkolloide läßt sich auf die Art durchführen, daß man immer die Minimal-Konzentration jedes Schutzkolloides feststellt, die unter sonst gleichen Bedingungen die Ausflockung der Kalkseife zu verhindern vermag.

Ein Schutzkolloid von besonders hoher Wirksamkeit wird unter der Bezeichnung Intrasol von der Firma Stockhausen in den Handel gebracht. Dasselbe vermag schon bei sehr geringen Mengen eine Ausflockung der Kalkseife zu verhindern.

Auch andere Ausscheidungen mit hartem Wasser, wie kohlensaurer Kalk, verschiedene unlösliche Kalk- und Magnesiasalze von Farbstoffen usw., können durch Anwendung geeigneter Dispersionsmittel weitgehend verhindert werden.

Es erscheint demnach angebracht, daß die Textil-Industrie und die textile Forschung solchen Dispergiermitteln ihre Aufmerksamkeit zuwenden. —

Aussprache:

Perndanner erwähnt, daß derartige Mittel wie Intrasol für drei Zwecke gebraucht würden: 1. zur Erleichterung der Färberei; 2. als reine Netzmittel; 3. als Appreturöle. Er erwähnt, daß es bis heute noch nicht gelungen sei, einen absolut wirksamen Zusatz für Seifenbäder zu finden. Die besten Wirkungen hätten abgebaute Eiweißsubstanzen, ferner Hydrosan und Seifenwurzelextrakte. In letzter Zeit sei es gelungen, zwei Öle herzustellen, die selbst das Verlacken von Alizarinfarbstoffen mit Aluminium und Calciumsalzen verhinderten. Auf die Anfrage vom Vortr., um welche Produkte es sich handelt, erklärt Perndanner, daß er hierauf nicht antworten könne. Vortr.: Eine Seifenersparnis wird durch Intrasol nicht erzielt, sondern es wird nur die Abscheidung der Kalkseife verhindert. Lehne fragt, wie man die Kalkseifen aus Palmitinsäure bzw. Ölsäure wieder entfernen kann? Vortr. antwortet: Durch verdünnte Säuren. Fleischer fragt, ob zahlenmäßige Resultate über die Mengen des anzuwendenden Intrasols, z. B. beim Waschen von Tuchen auf dem Waschzylinder, vorliegen? Vortr.: Man benötigt ein Drittel bis ein Viertel der Seifenmengen an Intrasol. Zum Tobel, Krefeld: Beim Versuch, durch Intrasol Abscheidungen von Kalkseife, die zugleich Farbstoff einschließen und daher besonders lästig sind, in seifehaltigen Farbbädern zu verhindern, wurden keine günstigen Ergebnisse erzielt. Wie sind die Erfahrungen des Vortr. hierüber? Vortr.: Im Seifenbade selbst ist Intrasol zwecklos, hier muß man gereinigtes Wasser verwenden. Bucherer erwähnt, daß beim Kochen im Seifenbad ein Zusatz von Soda vorteilhaft sein müßte, da das hierbei entstehende Calciumcarbonat leicht abspülbar sein müßte. Perdanner bezeichnet diesen Vorschlag als den normalen Weg, denn man gibt immer Soda zu. Am gefährlichsten seien jedoch Mangan- und Eisenverbindungen. Diese werden durch Kalkseifen sichtbar gemacht und werden durch Soda nicht verhindert.

Dr. H. Schütte, Ludwigshafen: *„Systematik der Netzmittel."*

Planmäßige Arbeit auf dem Gebiet der Netzmittel hat in neuerer Zeit auf synthetischem Wege hergestellte Produkte kennen gelehrt, die neben ihrer Eigenschaft, die Oberflächenspannung ihrer wässerigen Lösungen herabzusetzen, kräftige Emulgier-, Dispergier-, Wasch- und Schaumwirkung besitzen, so daß die übliche Bezeichnung „Netzmittel" für derartige Körper eigentlich nicht umfassend genug ist. Die Netzwirkung einer Substanz ist verschieden, je nachdem ob sie in ihrer Lösung in neutraler Form, in Gegenwart von Alkali, Säure oder Salzen verwendet wird. Von Bedeutung sind ferner die Temperatur der Lösung und die Beschaffenheit des zu netzenden Stoffes. Alle diese Momente müssen bei der Feststellung des Netzwertes berücksichtigt werden, für dessen Bestimmung es vorderhand noch keine Standardmethode gibt. Man wird sich, ähnlich wie bei der quantitativen Gerbstoffanalyse, zweckmäßig auf ein konventionelles Verfahren einigen und vor allem einen Einheitstypus für das zu netzende Material festlegen müssen.

Das Gebiet der eigentlichen Seifen ist in weitestem Umfange von der Schule MacBains bearbeitet worden, von der auch Untersuchungen über die Oberflächenspannung von wässerigen Seifenlösungen herrühren. Seifen von besonderen Eigen-

schaften werden erhalten, wenn man an Stelle der Alkalien aliphatische Amine und ihre Derivate, spez. das Triäthanolamin, zur Salzbildung verwendet. Körper von seifenartigem Charakter sind die durch Kondensation von asymmetrisch substituierten Dialkyl-äthylen-diaminen mit höheren Fettsäuren erhältlichen Reaktionsprodukte, die in Form ihrer Salze, also in saurer Lösung, einer weitgehenden Verwendung fähig sind.

Auf dem Gebiet der sulfurierten, ungesättigten Öle vom Typus der Türkischrotöle hat man auf Grund neuer Methoden (Sulfierung bei möglichst niederer Temperatur, Verwendung von Chlorsulfonsäure und rauchender Schwefelsäure, schnelle Zugabe der Sulfierungsmittel, Zusatz von aliphatischen Säuren, ihrer Anhydride oder Chloride, von Phosphorsäure oder Phosphorpentoxyd) hochwertige Produkte herstellen können, die neben starker Netzwirkung auch noch vorzügliche emulgierende und dispergierende Eigenschaften besitzen. Es ist bemerkenswert, daß die neuen Arbeitsweisen die Gewinnung von Sulfierungsprodukten gestatten, die noch an der Carboxylgruppe verestert sind.

Eine weitere Gruppe wertvoller Netzmittel sind die höhermolekularen aliphatischen Sulfo- und Sulfocarbonsäuren, die als echte Sulfosäuren eine am Kohlenstoffatom substituierte Sulfogruppe tragen.

Die der aliphatischen Reihe nahestehenden höhermolekularen Naphthensäuren (etwa vom Molekulargewicht 250 bis 350) zeigen in Form ihrer Alkalisalze ausgesprochen seifenartigen Charakter und sind außerdem durch Sulfierung in Substanzen von gutem Netz- und Durchdringungsvermögen überzuführen.

Die Saponine, glucosidisch gebundene Wurzel-, Rinden- oder Beerenstoffe, sind ihrer Konstitution nach nur wenig erforscht. Die Feststellung ihrer Zusammensetzung wird zweifellos neue Fingerzeige für die synthetische Herstellung wirksamer Netzmittel geben können.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung einer großen Reihe höchst wertvoller Netzmittel aus der Klasse der aromatischen Verbindungen sind die Naphthalin- und Naphthylaminsulfosäuren zu betrachten. Sowohl in den Kern als auch in die Aminogruppe lassen sich nach bequemen Methoden Alkylreste verschiedenster Molekülgröße, ferner Cycloalkyl-, Aryl- und Arylalkylreste einführen, so daß eine Fülle verschiedenartigster Produkte darstellbar ist, deren Eigenschaften wesentlich durch den Substituenten bestimmt werden, und die der vielseitigsten Anwendung als Hilfsmittel in der Textilindustrie fähig sind.

Dr. H. Stötter, Leverkusen: *„Fortschritte auf dem Gebiet des Mottenschutzes durch ‚Eulan neu'."*

Wir unterscheiden in der Mottenbekämpfung bisher drei Arbeitsmethoden: 1. die mechanische Bekämpfung (Umlagern, Klopfen, Absaugen der Ware), wodurch ein Festsetzen der Motte verhindert werden soll; 2. das Kälteverfahren (Kühlräume der Pelzhäuser), das durch Tieftemperatur die Entwicklung des wärmebedürftigen Schädlings verhindert; 3. die chemische Bekämpfung, welche auf der Bildung eines schützenden Dampfmantels aus Naphthalin, Campher, Globoldämpfen um die Ware beruht.

Alle drei Verfahren bieten nur einen vorübergehenden Schutz.

Die I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, stellte sich die Aufgabe, dauernd wirksame Mottenmittel herzustellen, und ging dabei von der Beobachtung aus, daß nicht alle Farbstoffe von den Mottenraupen gleichmäßig angegriffen werden.

Es wurde gefunden, daß Lithium, Baryum, Uran, Titanwolframsäure, Zinnsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Borsäure zum Aufbau dauernd wirksamer Mottenmittel geeignet sind. Man erhält damit gut wirksame Stoffe, die ausgesprochene Imprägniermittel darstellen, in der Anwendung einen besonderen Arbeitsgang erfordern und, als mehr oder weniger leicht lösliche Salze, durch die Wäsche wieder aus der Wolle entfernt werden.

Unter Berücksichtigung der bereits vorliegenden Erfahrungen auf dem Gebiete der Schädlingsbekämpfung mit organischen Verbindungen (Phthalsäureestern, Oxycarbonsäuren, halogenierten aromatisch-aliphatischen Komplexen und anderen) gelang nun die Herstellung eines Mottenmittels von ganz neuen Eigenschaften, das wie ein Farbstoff aus dem sauren Farbbad auf die Wolle zieht und waschecht, walkecht, lichtecht, tragecht auf der Faser sitzt.

Ohne besonderen Arbeitsgang kann man also z. B. lose Wolle gleichzeitig färben und mottenecht machen, und da dieses neuartige Mottenmittel — das Eulan neu — wasch- und walkecht auf der Faser sitzt, jeden weiteren Fabrikationsprozeß mit dieser Eulanwolle vornehmen, ohne daß die dauernde Schutzwirkung vor Mottenfraß verlorengeht. Damit ist das Problem der mottenechten Wolle gelöst.

Aussprache:

Lehne fragt, ob es nicht möglich sei, ein Mottenmittel herauszubringen, welches die Hausfrauen selbst anwenden können. Vortr. erwidert hierauf, daß ein derartiges Produkt benzinlöslich sein müßte, daß die Darstellung eines derartigen Produktes sehr schwierig sei und daß ferner mit der Benzinlöslichkeit eine erhöhte Flüchtigkeit verbunden sei, die dem Mottenschutz wieder entgegenwirkt. Auf die Frage von Bucherer, was „Eulan neu" sei, erwidert Vortr., daß dies jedermann festzustellen überlassen bleibt. Buch, Berlin, fragt, wie der Laie eulanisierte von nichteulanisierter Wolle unterscheiden kann. Vortr.: Der Laie sieht es am Erfolg. Bei der Untersuchung kann Eulan quantitativ nachgewiesen werden. Bucherer fragt, ob das Aufziehen von Eulan im saueren Bade stattfindet, evtl. auch nach dem Färben, was von dem Vortr. bestätigt wird. — Es entwickelt sich dann noch eine längere Diskussion über die Volkswirtschaftlichkeit von Eulan, an der sich besonders die Herren Perndanner, Meyer, Delmenhorst, und Beil beteiligten.

Dr. J. Müller, Ludwigshafen a. Rh.: *„Die Bestimmung des theoretischen Hydrosulfitverbrauchs (Reduktionswertes) von Küpenfarbstoffen, Anthrachinon und einfachen Anthrachinonderivaten."*

Der Vortrag behandelt ein Verfahren zur Bestimmung des Hydrosulfitverbrauchs von Küpenfarbstoffen usw., das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Hydroverbindung der zu untersuchenden Produkte durch Kohlensäure ausgefällt wird und dann im Filtrat das vorhandene Resthydrosulfit nach dem Vorgange von Bernthsen u. a. durch Titration gegen Indigocarmin bestimmt wird; aus der Differenz gegenüber der angewandten Hydrosulfitmenge errechnet sich dann der Hydrosulfitverbrauch des betreffenden Produktes. Die dazu benutzte Apparatur besteht aus einem Verküpungskolben, aus dem die durch Kohlendioxyd gefällte Küpe in eine Filtrationseinrichtung hinübergedrückt wird, aus der das Filtrat in die eigentliche Titrationsapparatur abgesaugt werden kann. Peinlicher Ausschluß von Sauerstoff ist erforderlich. Als indifferentes Gas wurde zur Füllung der Apparatur Wasserstoff angewandt, der vorher noch von Spuren Sauerstoffs durch Passieren von Waschflaschen mit reduziertem Indigotine befreit worden war.

Mit Hilfe der Methode lassen sich die Reduktionsstufen von wasserunlöslichen Anthrachinonderivaten genau bestimmen. Von Anthrachinon, 1- und 2-Aminoanthrachinon, 1- und 2-Benzoyl-aminoanthrachinon, 1,4-Diamino-anthrachinon, 1,5-(1,8-)Dibenzoyl-aminoanthrachinon, 1,4-Dibenzoyl-aminoanthrachinon befindet sich jeweils bei 50—55° die Anthrahydrochinon-, bei 90° die Anthronstufe in Lösung. Im Falle des Indanthrens selbst (Indanthrenbrillantblau R) wurde bei 60° Aufnahme von 2 Atomen H, bei 70° von 4 H, bei 90° von 8 H festgestellt. Indanthrengelb G (Flavanthren) nahm bei 60 und 90° nur 2 Atome H auf, Indanthrengoldorange G (Pyranthron) desgleichen 2 H bei 60°, ebenso Indigo und Thioindigo. Indanthrengelb GN extra, ein früher von der B.A.S.F. in den Handel gebrachter Farbstoff der Anthrachinon-thioxanthonreihe wurde gleichfalls zu einer Dihydroverbindung reduziert. Titrationen von Nitroverbindungen ergaben entsprechend der Theorie pro Nitrogruppe einen Verbrauch von 6 Atomen H.

Aussprache:

Stein, Elberfeld: Wurden die Beobachtungen des Farbenumschlages beim Übergang der Anthrahydrochinon- in die Anthronstufe zum ersten Male gemacht? Vortr. erwidert hierauf, daß die Erscheinung bekannt und auch nicht Zweck dieser Untersuchung war. Bucherer fragt an, ob die zu weitgehende Reduktion zu Gefahren bei der Küpen-

führung Anlaß gibt und ob insbesondere beim Dämpfen (beim Druckverfahren) eine Überreduktion zu befürchten ist. Vortr. erwidert, daß eine Überreduktion durch nachträgliche Oxydation auch beim Anthron wieder beseitigt werden kann. Perndanner erwähnt, daß die Rückoxydation auf der Faser, z. B. beim Indanthrengelb GK, sehr schwierig ist, ferner, daß beim Dämpfen kein Hydrosulfit mehr vorhanden ist, sondern eine Glycose-sulfoxylsäure-Verbindung, die nicht schädlich ist. Dies gilt bei der Verwendung von Rongalit.

Am Schluß der Sitzung bittet Geheimrat Lehne die Anwesenden, auch im laufenden Jahre die Bestrebungen der Fachgruppe unterstützen zu wollen, und bei der nächsten Hauptversammlung sich wieder ebenso rege beteiligen zu wollen wie bei der diesjährigen. Direktor Dr. Beil dankt Geheimrat Lehne für seine Tätigkeit als langjähriger Vorsitzender der Fachgruppe.

XII. Fachgruppe für Unterrichtsfragen und Wirtschaftschemie.

(Anwesend: 150 Teilnehmer.)

Den Vorsitz übernahm für Prof. Dr. E. Berl, Darmstadt, Prof. Dr. A. Stock, Karlsruhe.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr.-Ing. A. Sulfrian, Aachen: *„Die Organisation der Laboratoriumsarbeit."*

Vortr. skizziert die Aufgaben, die bezüglich der analytischen Laboratoriumsarbeit in das Arbeitsgebiet der Wirtschaftschemie fallen. Er differenziert die Analysen nach ihrem Zweck und betrachtet diejenigen, die die Vorbedingung einer Rationalisierung ihres Vollzuges geben: die häufige Wiederkehr im Sinne des Vollzuges prinzipiell gleicher Analysen. Die Organisation der Laboratoriumsarbeit erstreckt sich von der Probenahme bis zur Auswertung der Analysenergebnisse durch Großzahlforschung[1]), Vortr. beschränkt seine Ausführungen jedoch auf die Durchführung der analytischen Bestimmungen selbst.

Als Ziel der wirtschaftschemischen Betätigung auf analytischem Gebiete betrachtet Vortr. zusammenfassend folgendes: Durch die Organisation der analytischen Laboratoriumsarbeit, gemeinsam mit den sich ergebenden chemisch-analytischen wie auch apparatur-technischen Aufgaben, muß die Verantwortung für die Vielheit der zu einer analytischen Bestimmung notwendigen Operationen und in einem Wertergebnis, einer Zahl, sich konzentrierenden geistigen und manuellen Arbeit, das überdies noch beeinflußt ist durch vielerlei Variable (Art der Probenahme, der Substanz, der analytischen Methode u. v. a. Faktoren), dem bisher mit der technischen Ausführung Betrauten genommen und durch interpersonale Arbeitsteilung die Möglichkeit geschaffen werden, daß diese Verantwortung von dem Laboratoriumsleiter allein getragen werden kann.

Dir. Ing. I. I. F. Reydon, Düsseldorf: *„Chemiker für die Erdöl-Industrie."*

In dieser Industrie ist ein großer Bedarf an wissenschaftlich gebildeten Chemikern, mit genügender Kenntnis der Ingenieurs-Wissenschaften, des Maschinenbaues usw., die auf die Dauer als verantwortliche Betriebsleiter tätig sein können. Der Royal-Dutch-Shell-Konzern hat zu diesem Zweck eine große Zahl von in Delft und Zürich ausgebildeten Technologen in ihren Diensten, suchte aber kürzlich für ihre deutschen Vertriebsgesellschaften einheimische Chemiker. Dabei stellte es sich heraus, daß die Ausbildung im allgemeinen eine ganz andere ist, als die oben erwähnte, wodurch die deutschen Chemiker weniger für diese Spezialindustrie geeignet scheinen. Hauptforderungen sind:

Reine Chemie: Genügende Bekanntschaft mit den einfachen Eigenschaften, chemischen Reaktionen und Gesetzen, sowie Beherrschung der qualitativen anorganischen Analyse. — Physikalische Chemie: Vor allem eine gewisse Einsicht in die Thermodynamik, wodurch man einerseits imstande ist, sich von dem Verhalten der Stoffe bei Erwärmung ein richtiges Bild zu machen, anderseits verstehen kann, wie in Dampfmaschinen und Motoren Wärme in Arbeit verwandelt wird. Auch etwas Elektrochemie und Kolloidchemie ist erforderlich. — Mathematik: Die bescheidensten Anfänge der Goniometrie, der beschreibenden und analytischen Geometrie, und der Differential- und Integral-Rechnung. — Ingenieurs-Wissenschaften: Bekanntheit mit dem Maschinenbau. — Einsicht in technische Fragen allgemeiner Natur. — Sprachen: Es ist wohl überflüssig zu bemerken, daß man vor allem die englische Sprache beherrschen muß, damit man die umfangreiche amerikanische und englische Fachliteratur bewältigen kann.

Es läge auch im Interesse der deutschen Chemiker, wenn es sich ermöglichen ließe, die Ausbildung in diesem Sinne zu ändern, denn die Erdöl-Industrie befindet sich noch immer in der Entwicklung, und es sollte doch begrüßt werden, wenn in Zukunft mehr als vorher Deutsche an dieser Entwicklung mitarbeiten könnten.

Prof. Dr.-Ing. E. Terres, Braunschweig: *„Zur Ausbildung der Chemiker an den Hochschulen."* (Referat fehlt.)

Aussprache:

F. Quincke, A. Eucken, Hiller, A. Stock, E. Terres u. a.

2. Sitzung:

Vorsitzender: Prof. F. Quincke, Hannover.

Rechtsanwalt Dr. P. Reiwald, Berlin: *„Fragen des Lebensmittelrechts in ihrer Bedeutung für den Patentanspruch des Chemikers."*

Im allgemeinen wird die Bedeutung der sogen. Nebengesetze für die Durchführung des Patentanspruchs unterschätzt. Beanstandungen und Zurückweisungen chemischer Verfahren kommen aber sehr häufig nicht nur durch patentrechtliche Mängel der Anmeldung, sondern erfolgen wegen Verstöße gegen andere Gesetze. In der Ausbildung des Patentanwalts kann man beobachten, daß das Studium der Nebengesetze, insbesondere des Lebensmittelrechts, häufig zu kurz kommt.

Das Patentgesetz weist aber ausdrücklich über sich selbst hinaus, indem es Patentansprüche, die gesetzliche Bestimmungen irgendwelcher Art verletzen oder gegen die guten Sitten verstoßen, von der Patenterteilung ausschließt.

Gerade im Lebensmittelrecht ist aber infolge einer sehr kasuistischen Rechtsprechung häufig sehr schwer zu entscheiden und für den Chemiker vor allem nicht ohne weiteres erkennbar, ob eine gesetzliche Bestimmung verletzt ist. So wurde ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß pflanzliche Fette in tierische Körper injiziert werden, zurückgewiesen, weil ein solches Verfahren zu einer Verfälschung von Lebensmitteln führen kann. Die Rechtsprechung geht in dieser Hinsicht außerordentlich weit. Es erscheint aber sehr fraglich, ob ein Verfahren schon deshalb zurückgewiesen werden kann, weil die naheliegende Möglichkeit eines Mißbrauchs besteht. Zweifellos ist dagegen die Zurückweisung eines Verfahrens berechtigt, dadurch gekennzeichnet, daß schweflige Säure Flüssigkeiten zugesetzt wird, in denen Wurstdärme aufbewahrt werden, oder ein Verfahren, in dem zum Zwecke der Konservierung ein Nahrungsmittel mit Gasen, z. B. Blausäure, behandelt wird.

Es gibt aber auch Fälle, wo aus rein rechtlichen Gesichtspunkten erhebliche Zweifel bestehen, ob ein Verfahrenspatent erteilt werden kann oder nicht. So werden in der Konservenindustrie entgegen der ausdrücklichen Bestimmung des Farbengesetzes Konserven mit Kupfer gegrünt, und zwar unter ausdrücklicher Billigung des Reichsgesundheitsamtes und des Reichsinnenministeriums. Ob aber entgegen dem geschriebenen Recht ein Patent etwa zur Verbesserung des Grünens von Konserven erteilt werden könnte, erscheint doch unsicher, da jedenfalls nach dem Farbengesetz ein derartiges Verfahren ausdrücklich verboten ist. Vielleicht kann man hier eine Überwindung des geschriebenen Gesetzes durch Praxis und Gewohnheitsrecht annehmen. Die Beispiele zeigen, daß es unter Umständen gar keiner besonderen Fahrlässigkeit bedarf, um doch mit dem Patentanspruch auf große Schwierigkeiten zu stoßen. Nur die genaue Kenntnis des Lebensmittelgesetzes und seiner Nebengesetze sowie der einschlägigen Rechtsprechung kann hier die

[1]) Sulfrian, Lehrbuch der chemisch-technischen Wirtschaftslehre, Stuttgart 1927.

für den Patentanspruch unter Umständen entscheidende Aufklärung bringen. —

Aussprache:

Lindner und Vortr.

Dr.-Ing. A. Sulfrian, Aachen: *„Wirtschaftschemische Apparatekunde."*

Nach Vortr. ist es Aufgabe der Wirtschaftschemie, der Apparatekunde Beachtung zu schenken. Er schlägt als wirtschaftschemische Apparatekunde die „Rationalisierung der Kenntnisübermittlung der maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik" vor und gibt Anregung, Werbedrucksachen über in der chemischen Industrie bewährte Apparate und sonstige maschinelle Hilfsmittel seitens der beteiligten Kreise in einheitlicher Größe und Anordnung der Beschreibungen und Abbildungen zu schaffen, damit die Interessenten dieselben geordnet und übersichtlich zur Verfügung haben und bei Vorliegen eines Bedarfes ihre Vorentscheidung sachlich und ohne die bisher für Produzent wie Konsument hohen Aufwendungen treffen können.

Aussprache:

F. Quincke, Lindner und Vortr.

XIII. Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz.

Vorsitzender Dr. Fertig, Leverkusen.
(34 Teilnehmer.)

Wissenschaftliche Sitzung:

Patentanwalt Dr. F. Heinemann, Berlin: *„Warenzeichen und Geschäftsbetrieb."*

Der Vortr. schildert kurz den gegenwärtigen Stand der in- und ausländischen Gesetzgebung über die Frage des Zusammenhangs zwischen Warenzeichen und Geschäftsbetrieb. Während nach dem geltenden deutschen Gesetz eine rechtsgültige Übertragung von Warenzeichen nur mit dem zugehörigen Geschäftsbetrieb zulässig ist, und nach der Rechtsprechung ein Warenzeichen, welches ohne Geschäftsbetrieb übertragen worden ist, der Löschung unterliegt, sind in neuerer Zeit starke Bestrebungen hervorgetreten, den Zusammenhang und Zusammenhalt zwischen Warenzeichen und Geschäftsbetrieb aufzuheben und so eine Regelung zu schaffen, die der in Frankreich geltenden entspricht. Neu belebt worden sind diese Bestrebungen durch den Wunsch, den Wirtschaftskonzernen die Möglichkeit zu geben, einerseits Warenzeichen für die Konzernspitze zu erwerben, auch wenn diese selbst einen eigenen Geschäftsbetrieb nicht besitzt, andererseits die Warenzeichen von Konzernbetrieben entweder auf die Konzernspitze oder auf andere zu dem Konzern gehörige Betriebe zu übertragen.

Der völligen Aufhebung des Zusammenhangs zwischen Warenzeichen und Geschäftsbetrieb stehen aber schwerwiegende Bedenken im Wege, insbesondere weil sich zurzeit gar nicht übersehen läßt, welche Folgen ein solcher radikaler Bruch mit dem bisherigen System des deutschen Warenzeichenrechts haben würde. Deswegen wird empfohlen, grundsätzlich an dem Zusammenhang zwischen Warenzeichen und Geschäftsbetrieb festzuhalten, aber im Interesse der modernen Bedürfnisse der Wirtschaft und des Handels den Begriff des Geschäftsbetriebes im Warenzeichengesetz liberal auszulegen, derart, daß eine rechtsgültige Übertragung von Warenzeichen auch mit Teilen des Geschäftsbetriebes ermöglicht wird.

Der Vortr. weist auf die zur Klärung der Frage im April abgehaltene Warenzeichentagung des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums und auf die dort gefaßten Beschlüsse hin.

Im Anschluß daran wird die Frage geprüft, welches Schicksal bei dem gegenwärtigen Stand der Gesetzgebung ausländische und internationale Marken haben, wenn im Ausland, z. B. in Frankreich, die dort an sich zulässige Übertragung eines Warenzeichens ohne Geschäftsbetrieb stattfindet, gleichzeitig damit aber auf Grund des accessorischen Prinzips des Auslandsschutzes auch die entsprechenden deutschen Zeichen auf den neuen Erwerber übergehen. Da diese dabei ihre Rechtsgültigkeit einbüßen würden, so erscheint es dringend erforderlich, das Prinzip des accessorischen Schutzes der Auslandsmarke aufzugeben.

Rechtsanwalt Dr. Danziger, Berlin: *„Verfahren und Vorrichtung."*

Die Chemie ist die Lehre von Stoffwandlungen, also von Verfahren. Die rein körperlichen Vorrichtungen haben aber in ihr eine wachsende Bedeutung erlangt. In der chemischen Fabrik steht neben dem Chemiker heute vielfach maßgebend der Techniker. Von der Zeitschrift des V. d. Ch. ist als besondere Abteilung abgezweigt das Blatt: „Die Chemische Fabrik." Die reine Lehre von den Stoffwandlungen, auf chemische Umsetzungsformeln beschränkt, losgelöst von der in den Dienst neuer chemischer Verfahrensgedanken gestellten Fortbildung des chemischen Apparate- und Maschinenwesens, gäbe ein ganz einseitiges und nicht erschöpfendes Bild dessen, was in und von und für die chemische Industrie heute geleistet wird.

Das Grenzgebiet zwischen Verfahren und Vorrichtung bringt dem gewerblichen Rechtsschutz besondere Aufgaben: Schon bei der Anmeldung des Schutzrechts, insbesondere der richtigen Wahl des Patentanspruchs auf Verfahren oder Vorrichtung, oder beides; bei der Verteidigung, wenn sich im Nichtigkeitsverfahren falsche Formulierung des Anspruchs herausstellt, die Zulässigkeit und die Grenzen der Umformulierung; im Verletzungsprozeß erstens die Frage der Umdeutung ungenauer Ansprüche, zweitens vor allem die Fälle der sog. mittelbaren Erfindungsbenutzung. Hier wird der Münchener Abänderungsvorschlag des Deutschen Vereins zu § 4 Pat.-Ges. gegen Angriffe verteidigt. Für das Vorbenutzungsrecht wird eine Änderung der Rechtsprechung des Reichsgerichts anerkennend vermerkt, für das Zwangslizenzrecht wird sie empfohlen und erwartet. —

XIV. Fachgruppe für Wasserchemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Haupt, Bautzen.

Geschäftliche Sitzung: Bericht fehlt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. F. Egger, Breslau: *„Arbeitserfahrungen beim Nachweis des Zusammenhanges von Wasservorkommen durch Fluoresceinfärbung."*

Anläßlich eines Sonderfalles konnte das Chemische Untersuchungsamt der Stadt Stuttgart zahlreiche Erfahrungen beim Nachweis von Fluoresceinfärbungen sammeln, über die hier berichtet wird. Es gelang nicht, die Angaben der Literatur durchweg zu bestätigen. Auch mittels des Schardtschen Fluoroskopes und bei Beobachtung im Dunkelzimmer war es nicht möglich, Fluorescein in größerer Verdünnung als 1 : 1000 Mio nachzuweisen. Allerdings läßt sich die Empfindlichkeit des Nachweises durch Konzentration des Farbstoffes nach Ohlmüller entsprechend der vorgenommenen Einengung steigern. Praktisch dürfte bei Anwendung dieser Verfahren die Nachweisgrenze bei einer Verdünnung von 1 : 10 000 Mio liegen. Es muß vermutet werden, daß günstigere Ergebnisse nur durch völlig ruß- und staubfreie Luft und klarsten Sonnenschein ermöglicht wurden. Die schwankende Intensität des Sonnenlichtes kann durch Verwendung einer 1200kerzigen Halbwattlampe, wie sie von Schardt empfohlen wurde, vorteilhaft umgangen werden. Es ist besonders darauf zu achten, daß die Farbstofflösungen nicht dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt werden, das den Farbstoff in außerordentlich kurzer Zeit zerstört. Bei den Beobachtungen hat sich die Heräussche Ultralampe weniger gut bewährt, als eine hochkerzige Lampe. Die Eigenfluorescenz der verwendeten Geräte macht sich bei geringer Konzentration der Lösungen sehr störend bemerkbar. —

Dr. Engler, Stuttgart: *„Erfahrungen beim Betrieb einer Versuchsanlage des Städtischen Wasserwerks Stuttgart zur Aufbereitung von huminhaltigem Oberflächenwasser."*

Die Stadt Stuttgart beabsichtigt, einen Teil ihres künftigen Wasserbedarfes mit Schwarzwaldwasser zu decken, doch begegnen ihr starke Widerstände, die sich u. a. gegen die Qualität des Wassers richten. Letzteres ist sehr weich und weist neben

einem Gehalt von durchschnittlich 6,9 mg/l marmorlösender Kohlensäure eine geringere oder stärkere Gelbfärbung auf, die auf Zuflüsse aus einem nahen Moorgebiet zurückzuführen ist. Laboratoriumsmäßig gelang die Entfernung der Huminstoffe ohne Schwierigkeit, doch hielt es das städtische Wasserwerk für zweckmäßig, durch Versuche in einer Klein-Schnellfilteranlage an Ort und Stelle den endgültigen Beweis zu erbringen, daß eine ausreichende Reinigung des Wassers sich durchführen läßt. Von April bis Anfang November 1928 erfolgten über 100 Großversuche unter den verschiedensten Bedingungen. Als Fällmittel dienten Aluminiumsulfat und Kalkhydrat in Mengen von 10 bis 60 g/cbm bzw. 2,7 bis 16,2 g/cbm. Die Filtergeschwindigkeit variierte man zwischen 80 und 300 m pro 24 Stunden und die Absitzzeiten zwischen 0 und 6 Stunden. Die Reinigungswirkung wurde in erster Linie gemessen am Rückgang der Färbung und an der Abnahme des Kaliumpermanganatverbrauches. Als brauchbar wurde ein Filtrat noch angesehen, wenn es klar war und keine stärkere Färbung zeigte, als 6 mg/l Platin entsprach (gemessen mit dem Farb- und Trübungsmesser nach Olszewski-Rosenmüller unter Verwendung der amerikanischen Farbplättchen). Der Permanganatverbrauch des Rohwassers schwankte zwischen 3.9 und 36,4 mg/l, während dessen Färbung zwischen 6 und über 103 mg/l Platin lag. 10 g/cbm Aluminiumsulfat und 2,7 g/cbm Kalkhydrat reichen zur Reinigung nicht aus, dagegen führte eine Verdoppelung der Zusätze bei Filtergeschwindigkeiten bis 170 m und einer Rohwasserfarbe unter 34 zu gutem Erfolg. Hohe, z. B. sechsstündige Absitzzeit wirkte sich ungünstig aus. Vorzügliche Resultate wurden, allerdings bei geringerer Filterleistung, erzielt, wenn direkt auf das Filter, d. h., ohne Absitzzeit gearbeitet wurde. Je nach der Aluminiumhydroxydmenge im Filter und dem Farbgrad des Rohwassers konnte man dieses längere oder kürzere Zeit ohne irgendeinen Fällmittelzusatz durch das Filter schicken und erhielt dabei ein tadelloses Filtrat. Bei stärker gefärbtem Rohwasser, Filtergeschwindigkeiten bis 180 m und zweistündiger Absitzzeit genügen im allgemeinen 40 bis 50 g/cbm Aluminiumsulfat vollkommen zur Erzielung eines farblosen und klaren Filtrats. Erhöhung des Fällmittelzusatzes auf 60 g/cbm Aluminiumsulfat und 16,2 g/cbm Kalkhydrat führten selbst bei mäßig hoher Rohwasserfarbe zu wenig guten Ergebnissen.

Interessehalber wurde die Aufbereitung des Wassers nach dem Lührigschen Verfahren mit Mangansand versucht. Die Filtration des in Frage stehenden Huminwassers durch Mangansand vermag dieses ohne Zugabe sonstiger Chemikalien zu reinigen. Die Regeneration des Filters bedarf jedoch noch weiterer Ausbildung, auch ist die Leistung und damit die Wirtschaftlichkeit gering.

Für die Entsäuerung des Wassers wurden mechanische und chemische Verfahren herangezogen. Irgendwelche Schwierigkeiten ergaben sich nicht. Entsäuerung vor Zugabe der Fällmittel erniedrigt den p_H-Wert des Wassers und vermindert die Qualität des Filtrats.

Die Versuche ergaben, daß es mit einfachen Mitteln möglich ist, das Huminwasser zu einem vollkommen klaren, farblosen und geschmacklich einwandfreien Wasser aufzubereiten, gegen das auf Grund der günstigen Verhältnisse des Einzugsgebiets auch vom hygienischen Standpunkt nichts einzuwenden ist.

Prof. Dr. med. H. Bruns, Direktor des Instituts für Hygiene und Bakteriologie, Gelsenkirchen: *„Was berechtigt uns, beim Ausbruch einer Typhusepidemie einen ursächlichen Zusammenhang zwischen Leitungswasser und Epidemie anzunehmen?“*

Typhusepidemien kommen im allgemeinen so zustande, daß Typhusbazillen durch irgendeinen Zufall in ein von einer größeren Anzahl von Menschen gemeinschaftlich, und zwar in rohem Zustand genossenes Nahrungsmittel hineinkommen. Beim Ausbruch von Epidemien sind wir auf Indizienbeweise angewiesen. Unter diesen Indizien sind am wichtigsten die ärztlichen bzw. kreisärztlichen Ermittlungen, die an Ort und Stelle bei den einzelnen Kranken vorgenommen werden. Es muß nachgeforscht werden, ob unter Berücksichtigung der Inkubationszeit, d. h. der Zeit, die zwischen der Aufnahme der Typhusbazillen und dem Ausbruch der ersten Krankheitssymptome vergeht, die sämtlichen Erkrankten einer Typhusepidemie das gleiche Nahrungsmittel etwa zu gleicher Zeit genossen haben. Eine Milchepidemie wird so in vielen Fällen rasch auszuscheiden sein. Für die Annahme einer Wasserepidemie müssen Fehler oder Schwächen in der Wassergewinnung und im allgemeinen ungünstige Untersuchungsergebnisse unterstützend als Beweisgründe hinzutreten.

Die Untersuchungen des Trinkwassers haben vor allem prophylaktische Bedeutung. Infolgedessen sind insbesondere dort, wo das Wasser irgendwelchen Schwankungen in seiner Zusammensetzung oder Beschaffenheit unterworfen ist, häufig wiederholte und fortlaufende Untersuchungen zu verlangen. Einen direkten Aufschluß aber über die tatsächliche Verseuchung des Wassers mit Krankheitskeimen kann weder die chemisch-physikalische noch die mikroskopisch-biologische Prüfung geben. Auch die bakteriologische Untersuchung ist im allgemeinen nicht dazu imstande, wenn wir von den ganz seltenen Fällen absehen, in denen der Nachweis von pathogenen Bakterien (Typhus- und Cholerabakterien) im Leitungswasser gelungen ist. Daß es nahezu unmöglich ist, Typhusbazillen im Leitungswasser zu finden, liegt einmal an gewissen Eigenschaften des Typhusbazillus, andererseits an Mängeln der bakteriologischen Technik und endlich daran, daß wir mit unsern Nachforschungen infolge der langen Inkubationszeit des Typhus meist zu spät kommen.

Für die Beurteilung der Wasserbeschaffenheit hat die laufende Bestimmung der Keimzahl und die Bestimmung der Menge der im Wasser vorhandenen Colibazillen (Bestimmung des Colititers) besondere Bedeutung gewonnen. Vortr. tritt dafür ein, als Richtzahl für die Beurteilung des Wassers bei der Keimzahl von 1000 Keimen pro Kubikzentimeter, wenigstens für filtriertes Wasser, zu bleiben. Die Bedeutung des Nachweises der Colibazillen liegt darin, daß die Hauptfundstätte dieser den Typhusbazillen in mancher Beziehung ähnlichen, aber für den Menschen beim Genuß durch den Mund unschädlichen Bakterienart der menschliche bzw. tierische Darm ist. Zahlreiches regelmäßiges Vorkommen von Colibazillen erweckt daher den dringenden Verdacht, daß das Wasser mit Darminhalt, sei es von Menschen, sei es von Tieren, verunreinigt ist. Da man aber dem einzelnen Colibazillus seine Herkunft nie ansehen kann, ist man gezwungen, dem Nachweis vereinzelter Colibazillen keine zu große Bedeutung zu geben. Jedenfalls muß sowohl das Ergebnis der Keimzählung wie das der Colibazillen kritisch bewertet werden, und das ist im allgemeinen nur möglich, wenn der Untersucher genau über die Entstehung und das Schicksal des Wassers unterrichtet ist. In Talsperren z. B. hat die Höhe der Keimzahl für die Beurteilung des Sperrenwassers nur geringe Bedeutung. Andererseits ist beim Zusatz von Chlor zum Wasser zum Zweck der Desinfektion eine Verminderung der Keimzahl bis 100 nicht ausreichend.

Vortr. bespricht dann an Hand einer Reihe von Tabellen das Aussehen und den Verlauf einer größeren Anzahl von Typhusepidemien, die er meist selbst im rheinisch-westfälischen Industriegebiet erlebt hat. Der Verlauf der durch die Verseuchung von Wasser bedingten Typhusepidemien entspricht in vielen Fällen nicht dem Typus, wie er in den Lehrbüchern beschrieben ist, sondern ist vielfach atypisch. Je nach dem Mechanismus der Infektion gibt es Epidemien, die einen mehr chronischen Verlauf zeigen, Epidemien, die sich auch nur auf einen verhältnismäßig kleinen Teil der Bevölkerung erstrecken, endlich auch solche, bei denen sich die Verbreitung des Typhus und des Wassers anscheinend nicht vollständig deckt. Soweit wir bisher wissen, gibt eine wirksame Chlorung, die aber sowohl chemisch wie auch bakteriologisch sorgfältig kontrolliert und überwacht werden muß, volle Gewähr dafür, daß Typhusepidemien durch Wasser nicht entstehen können. Im Ruhrgebiet hat die scharfe Kontrolle und Überwachung der dort allerdings sehr schwierigen Trinkwasserverhältnisse dazu geführt, daß der Typhus ganz wesentlich abgenommen hat, so daß das Ruhrgebiet schon seit einer Reihe von Jahren hinsichtlich seiner Typhusfrequenz günstiger dasteht, als dem Durchschnitt des preußischen Staates entspricht.

Dr. H. Pick, Aussig: *„Entchlorung von Trinkwasser durch aktive Kohle."*

Die neuerdings vielfach propagierte Hochchlorung von Trinkwasser hat das Interesse an einer selbsttätig wirkenden Beseitigung des überschüssigen Chlors gesteigert. Die Anwendung von Filtern mit körniger Kohle, insbesondere Aktivkohle, für diesen Zweck ist seit etwa zwei Jahrzehnten bekannt, aber erst in letzter Zeit durch Dr. Rudolf Adler wieder stärker in den Vordergrund gerückt worden. Vortr. hat gemeinsam mit seinen Mitarbeitern (Dr. Dietl, Dr. Leo, Linke, Dr. Srbek) den kinetischen Verlauf der Entchlorung im wasserdurchströmten Kohlefilter, die während der Benutzung auftretenden Ermüdungserscheinungen der Kohle und die Wiederbelebung der Filterfüllungen studiert.

Fließt Wasser von der Chlorkonzentration c_a durch ein zylindrisches Kohlefilter, so schreitet die Entchlorung mit wachsender Filterschicht l nach der Gleichung

$$\log \frac{c_a}{c} = k \cdot l$$

fort, wo c die Chlorkonzentration nach Durchlaufen der Schicht l und k eine Konstante ist, die nur von der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers, der Körnung der verwandten Aktivkohle und der Temperatur abhängt. Die Filterschicht

$$h = \frac{0{,}301}{k},$$

innerhalb deren eine beliebige Anfangskonzentration des Chlors auf die Hälfte herabsinkt, wird als „Halbwertslänge" bezeichnet. Die Konstanten k sinken, die Halbwertslängen h wachsen mit steigender Strömungsgeschwindigkeit des Wassers, und zwar gemäß der Gleichung

$$h = h_1 \cdot \sqrt{v},$$

wo v die scheinbare lineare Geschwindigkeit und h_1 die Halbwertslänge für v = 1 cm/sec ist. Es wurde z. B. gefunden: für die Kohlen

	Bayer AKT II	Bayer AKT III	Bayer AKT IV	Urbain N. A. S.
h_1 in cm . .	9	14	22	18

Die Verhältnisse finden eine einfache Deutung, wenn man die Entchlorung des Wassers an der Kohle als einen Fall von heterogener Katalyse auffaßt, bei der allein die Diffusion des reagierenden Moleküls zur katalytischen Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend ist, während die eigentliche Reaktion in der Adsorptionsschicht vergleichsweise unendlich schnell verläuft.

Bei mehrtägiger oder mehrwöchiger Fortsetzung der Entchlorungsversuche werden die ursprünglich einfachen Verhältnisse verwickelter: die Entchlorungsleistung läßt nach, die Halbwertslängen vergrößern sich, und zwar an der Eintrittsstelle der Filter mehr als in den im Sinne der Strömung abwärts gelegenen Teilen. Diese Ermüdung der Kohle hängt in hohem Maße von der Natur des Wassers, ja selbst von zeitweisen Veränderungen in der Zusammensetzung der natürlichen Wässer ab. Alle hochaktiven Kohlearten werden von dieser Ermüdung gleichartig betroffen, doch gelingt es, die Anfangsleistung durch einfache chemische oder thermische Behandlung (Regeneration) der Kohle wieder herzustellen (Pat. angem.).

Anschließend an die Laboratoriumsversuche wurden in Gemeinschaft mit der Stadtverwaltung Aussig Dauerversuche an der Elbe und an verschiedenen anderen Gewässern mit einer fahrbaren Filterapparatur (Depurit-Anlage der Maschinenfabrik Dabeg, Wien) unter Verwendung von AKT-III-Kohle Bayer durchgeführt. Das günstige Ergebnis dieser Versuche hat die Stadtverwaltung Aussig veranlaßt, die Errichtung einer Anlage zur Reinigung von Elbewasser und Elbufergrundwasser nach dem Überchlorungs- und Entchlorungsverfahren zu beschließen; die Anlage soll im Sommer d. J. in Betrieb kommen.

Stadtamtsrat W. Olszewski, Dresden: *„Wasserdesinfektion mit Silbersalzen sowie Katadynsilber (Krauseverfahren)."*

Die keimtötende Wirkung von Metallsalzen wird in der Heilkunde seit langer Zeit verwertet. Die Verbindungen des Quecksilbers und des Silbers wirken stark keimtötend; weniger stark die des Kupfers und Zinks. In letzter Zeit sind Bestrebungen aufgetreten, Wasser mit Hilfe von Metallen zu desinfizieren. Georg A. Krause hat darauf hingewiesen, daß Spuren metallischen Silbers, die in der von ihm vorgeschlagenen Form (Katadynsilber) vom Wasser gelöst werden, Bakterien abtöten. Er nimmt eine „oligo-dynamische" Wirkung im Gegensatz zu der „chemisch-giftigen" der Metallsalze an.

In zahlreichen Versuchen haben wir die eigentliche Wirkung der Kupfer- und der Silbersalze sowie des Katadynsilbers und die keimtötende Kraft nachgeprüft, die das Wasser in solchem Ausmaße erlangt, daß auch bei einer Vermischung mit nicht behandeltem Wasser die Bakterien abgetötet werden.

Von den angewendeten Kupfersalzen erwies sich $CuSO_4$ etwas wirksamer als $CuCl_2$. Es sind aber zur Wasserdesinfektion mindestens 0,5—1 mg/l Cu bei einer Einwirkungszeit von 4 Stunden erforderlich. Von Silbersalzen wurden Silbersulfat und -nitrat geprüft, wobei sich auch das Sulfat wirksamer erwies. Nach 1½ Stunden wurde eine deutliche Einwirkung (z. B. nach Zusatz von 0,13 mg/l Ag) bemerkt; auch bei Vermischen mit gleichen Teilen nicht behandelten Wassers trat erkennbare Keimabnahme ein.

Für Wasserdesinfektion sind bisher in größerem Umfange nur glasierte Tonkrüge unter dem Namen „Katadyn-Sterilisator" in den Handel gebracht worden. Sie sind mit Raschigringen, die einen Überzug von Katadynsilber haben, gefüllt. Das in diese Krüge gefüllte Wasser muß nach unseren Erfahrungen möglichst frei von Schwebestoffen sein. Es wird besonders eine Abtötung von Colibakterien erreicht, während die gewöhnlichen Wasserbakterien augenscheinlich etwas widerstandsfähiger sind. Besonders nach kurzer Einwirkung des Silbers tritt eine augenfällige Nachaktivierung ein. Auch beim Vermischen mit unbehandeltem Wasser ist eine keimtötende Wirkung zu erkennen.

Nach unseren Versuchen sind Silbersalze für Desinfektion des Wassers im Großbetrieb zu kostspielig. Katadynsilber erscheint etwas aussichtsreicher, doch auch hierbei sind die Anlagekosten sehr groß. Die Wirtschaftlichkeit ist abhängig von der Dauer der Wirksamkeit des Katadynsilbers, für das Krause 5 Jahre bei einer Löslichkeit von 15 g/l gewährleisten will.

Eine ausreichende Keimabtötung kann bei schnellem Wasserdurchfluß durch Katadyn-Körper nicht erreicht werden. Es ist also ein ziemlich großer Behälter erforderlich, in dem das Wasser vor der Abgabe an die Verbraucher der Nachaktivierung unterworfen wird. Diese ist durch irgendwelche technische Maßnahmen nicht zu beeinflussen und der Erfolg nur durch bakteriologische Untersuchungen einwandfrei zu prüfen. Das Verfahren ist daher m. E. für die Trinkwasserdesinfektion z. Z. noch zu unsicher. In Schwimmbädern könnte bei ständigem Kreislauf (Umwälzung und Filtration) des Wassers die Anwendungsmöglichkeit größer sein, doch auch da ist täglicher Frischwasserzusatz (in Dresden etwa ein Zehntel des Beckeninhaltes) nicht zu vermeiden. Durch Duschbrausen usw. tritt eine weitere Verdünnung ein. Im Gegensatz zu Trinkwasser wird das Schwimmbeckenwasser durch die Badenden in bakteriologischer Hinsicht ständig verschlechtert. Die Spuren gelösten Silbers werden chemisch kaum auf die im Badewasser gelösten Verunreinigungen wirken können. Dieser Umstand könnte allenfalls durch reichliche Belüftung des Wassers behoben werden. Der Zusatz von Tonerde ist wegen der voraussichtlichen Mitausflockung des Silbers nicht empfehlenswert. Der Versuch, ein Schwimmbecken in Dresden (275 m³ groß) mittels Katadynsilber zu entkeimen, mußte vorläufig wegen ungenügenden Wasserdurchtritts durch die Silberkörper abgebrochen werden. Nach Behebung der technischen Mängel soll der Versuch wieder aufgenommen werden. —

Dr. W. Steffens, Bautzen: *„Das Wasser in der Kristalleisfabrikation."*

Der wachsende Verbrauch von Eis in Industrie, Gewerbe und Haushalt bedingt ein Steigen der Anforderungen, die an Kunsteis gestellt werden. Aus diesem Grunde ist die Beantwortung der Frage von Bedeutung, welche Wässer sich zur Fabrikation von Kristalleis, das klar, vollkommen farblos und hygienisch einwandfrei sein soll, eignen, und wie eine Reinigung an sich nicht geeigneter Wässer zweckmäßig zu erfolgen hat.

Beim Gefrieren von Wasser tritt eine starke Anreicherung der im Wasser gelösten Bestandteile in dem zuletzt gefrierenden Teil des Wassers ein, die zu teilweiser Ausscheidung der schwerer löslichen Stoffe und somit zu Trübungen des Eiskernes führt. Besonders unerwünscht für ein zur Kristalleisfabrikation benutztes Wasser sind daher die Bicarbonate von Calcium und Magnesium sowie Eisen und Manganverbindungen, die zu farblosen bzw. gelblichen Trübungen Veranlassung geben. Auch ein hoher Gehalt des Wassers an freier Kohlensäure führt zu Trübungen des Eisblockes. Bei einer vorübergehenden Härte von mehr als 4,0° ist eine Enthärtung notwendig; Eisen und Mangan müssen bei Vorhandensein von 0,2 mg/l und mehr entfernt werden. Bei den in Frage kommenden Reinigungsverfahren wird auch die freie Kohlensäure gebunden, oder sie wird durch Einblasen von Luft während des Gefrierprozesses beseitigt. Hierdurch werden auch die nicht durch chemische Aufbereitungsverfahren zu beseitigenden Salze des Wassers, die ebenfalls zu Trübungen führen können, unschädlich gemacht, indem dadurch ihrer Anreicherung an der Gefrierzone entgegengearbeitet wird. Bei Anwendung dieser Vorsichtsmaßnahme geben Wässer mit einem Gehalt an leicht löslichen Salzen bis zu 170 mg/l noch gute Eisqualitäten, bei 340 mg/l und mehr ist dies nur bei besonders günstigen Betriebsverhältnissen möglich. Übersteigt der Gehalt an leichtlöslichen Salzen den Betrag von 680 mg/l, so ist das Wasser als ungeeignet für die Kristalleisfabrikation zu bezeichnen.

Dr. E. Naumann, Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene (Chem. Abtlg. II), Berlin-Dahlem: *„Trübungsmessung, Nephelometrie und Interferometrie im Dienste der Wasseruntersuchung."*

Zur Trübungsmessung von Wässern stehen von neueren Verfahren zwei Möglichkeiten zur Verfügung: 1. Messung der Absorption des durchfallenden Lichtes, d. h. seines Restbetrages nach Durchgang durch das disperse System, und 2. Bestimmung der Intensität des „Tyndall-Lichtes". Die Absorption des durchfallenden Lichtes ist von einigen Faktoren abhängig, die beachtet werden müssen. Diese sind der Dispersitätsgrad, die Eigenfarbe des Wassers und diejenige der trübenden Substanz. Bei der Tyndallometrie spielt besonders die Teilchengröße und deren Verhältnis zur Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes eine Rolle. Aber auch die Eigenfarbe des Wassers und des Dispersoids können von Einfluß sein. Es wird gezeigt, unter welchen Bedingungen einzelne dieser Faktoren vernachlässigt oder eliminiert werden können. Eine kritische Betrachtung der wichtigsten und bekanntesten Apparate unter diesen Gesichtspunkten läßt erkennen, daß zwar in Einzelfällen mit ihnen bereits gute Ergebnisse erzielt werden konnten, daß aber diesen Messungen die allgemeine und absolute Vergleichsfähigkeit abgeht. — Die Interferometrie ist besonders in Verbindung mit anderen Verfahren, wie Bestimmung der Leitfähigkeit und des Abdampfrückstandes, Tyndallometrie und Ultrafiltration, ein wertvolles Hilfsmittel, um schnell und bequem einen relativen Maßstab für die sonst nur auf umständlichen Wegen erfaßbaren im Wasser gelösten Kolloide zu gewinnen.

Prof. Dr. R. Czensny, Vorsteher der chemischen Abteilung der preuß. Landesanstalt für Fischerei, Berlin-Friedrichshagen: *„Über ein neues Keilcolorimeter zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration."*

Da bei den bisherigen Doppelkeilcolorimetern nach Bjerrum-Arrhenius die Keilwanne liegend angeordnet war, mußte der Apparat ungewöhnlich groß konstruiert werden. Außerdem war die gefüllte Wanne gegen Transport sehr empfindlich, da bei der geringsten Unvorsichtigkeit die Lösungen überschwappten. Vom Verf. wird daher eine neue Apparatur angegeben, welche alle diese Übelstände vermeidet und auch im schwankenden Boot nicht „seekrank" wird. Die Keilwanne ist bei dem neuen Apparat senkrecht gestellt. Die Schwierigkeit der restlosen Füllung des mit der Spitze nach oben stehenden Keiles ist durch eine besondere Konstruktion des Doppelkeiles umgangen. Die übrige Anordnung ist ähnlich derjenigen des bekannten Hellige-Colorimeters nach Authenrieth-Königsberger; der ganze Apparat ist auch nur unwesentlich größer. Auch die Anordnung der Skala bei den bisherigen Apparaten erweckte berechtigtes Mißtrauen. Bei den verschieden großen Umschlagsintervallen der einzelnen Indikatoren konnte die Skala nicht für alle Indikatoren gültig sein. Eine oberflächliche Nachprüfung mit geeichten Lösungen ergab denn auch für den Hiltner-Apparat in der Mitte zwar leidlich genaue Werte, an den Enden der Skala wurden dagegen Abweichungen von über 0,35 im pH-Wert festgestellt. Aus diesem Grunde wurde die pH-Skala durch eine Millimeterteilung ersetzt und die Mühe nicht gescheut, für jeden in Betracht kommenden Indikator auf Grund der Eichung eine Kurve der pH-Werte zu entwerfen. Diese Eichung wurde mit Pufferlösungen durchgeführt, deren pH-Wert vor Verwendung mit der genauen elektrometrischen Methode jeweils festgestellt wurde. Infolge der Millimeterteilung erlaubt der Apparat auch die Verwendung als gewöhnliches Colorimeter mit einem sehr vollkommenen optischen Ausgleich, indem der eine Keil mit der Testlösung, der andere aber mit Wasser gefüllt wird. Hat man Lösungen mit Eigenfarbe zu colorimetrieren, so kann man dadurch, daß man den zweiten Keil mit der zu untersuchenden Lösung, aber ohne Reagenszusatz füllt, auch bis zu einem gewissen Grade die Eigenfarbe der Lösung kompensieren. Ein eigentlicher Komparator nach Walpole ist ebenfalls vorgesehen. Der Apparat wird hergestellt von der Firma P. Altmann, Berlin. —

W. Austen, Breslau: *„Die Bestimmung von Permanganatverbrauch und Chlorzahl in stark eisenhaltigen Wässern."*

Zur Beurteilung von Verschmutzungen in Wässern bedient man sich neben der Bestimmung des biochemischen Sauerstoffs, der jedoch keine Rückschlüsse auf fäkale Verunreinigung zuläßt, des Permanganatverbrauchs und der Chlorzahl. Bei der Bestimmung letzterer wird in den bekannten Lehrbüchern nicht genügend Rücksicht auf eisenhaltige Wässer genommen. Um hier zu einwandfreien Werten für den Permanganatverbrauch zu gelangen, muß man zunächst die Ferrosalze durch Titration mit Permanganat in der Kälte ausschalten und dann in bekannter Weise den Permanganatverbrauch bestimmen. Genaue diesbezügliche Arbeitsmethoden sind zur Zeit nicht vorhanden. Im Anschluß an die Versuche von Egger über die Bestimmung der Chlorzahl wurde anläßlich eines Sonderfalles ein Weg gesucht, auch für diese Bestimmung die diese Zahl ungünstig beeinflussenden Ferrosalze auszuschalten. Eine gangbare Methode wurde gefunden, indem man in saurer Lösung das Ferroeisen mit Permanganat oxydiert, die Lösung mit einer dem Säurezusatz entsprechenden Menge Lauge neutralisiert und alsdann in alkalischer Lösung mit $n/_{50}$-Hypochloritlösung kocht. Nach Zusatz von 10%iger Jodkalilösung wird die erkaltete Flüssigkeit in einen graduierten Meßzylinder übergeführt und nach dem Absitzen der Hydroxyde im aliquoten Teil das unverbrauchte Hypochlorit gemessen und auf die Gesamtmenge umgerechnet. Bei Wässern mit organisch gebundenem Eisen sind die bei der Bestimmung fäkaler Verunreinigungen auftretenden Schwierigkeiten noch nicht restlos beseitigt.

Dr. A. Splittgerber, Wolfen: *„Über die Bedeutung der Beseitigung von gelösten organischen Substanzen aus dem Kesselspeisewasser."*

Die in manchen Kesselspeisewässern vorhandenen, zum Teil kolloid gelösten organischen Stoffe vermehren die Löslichkeit des nach der Enthärtung entstehenden kohlensauren Kalks, so daß eine zufriedenstellende Enthärtung eines solchen Speisewassers vielfach nicht möglich ist. Im Kessel selbst werden diese organischen Stoffe stark angereichert, so daß die Resthärte des Kesselwassers auch bei Einhaltung der Natronzahl weit über die gewohnte Höchstgrenze von 2° hinausgeht. Da ein einwandfreier Kesselbetrieb niedrige Resthärte verlangt, muß für Beseitigung der organischen Substanzen gesorgt werden. Das ist durch die im Wasserwerkbetrieb schon seit langem eingeführte Aluminiumflockung bei Einhaltung eines pH-Wertes von etwa 6 möglich, während die folgende alkalische Enthärtung mittels Chemikalien bei einem pH-Wert über 7,5 erfolgen muß; beide Prozesse dürfen also nicht in eine einzige Operation zusammengezogen werden.

Dr. W. Hilland, Bitterfeld: *„Chemisches über neuzeitige Abwässerkläranlagen amerikanischer Großstädte."*

Die Abwässerreinigung in den V. St. A. wird nicht durch gesetzliche Vorschriften der Bundesregierung geregelt, sondern es bleibt den einzelnen Staaten vorbehalten, örtliche Vorschriften zu erlassen. Vielfach werden die Abwässer völlig ungereinigt in den Vorfluter abgelassen. Zum Schutz von Badeplätzen und Austernbänken wird jedoch eine weitgehende Entkeimung verlangt, teils ohne Vorbehandlung, teils nach Entschlammung, teils nach Entschlammung mit folgender biologischer Reinigung. Entkeimungsmittel ist Chlor. Bei Abwässern, welche in Vorfluter gelangen, die zur Trinkwasserversorgung dienen, wird zuweilen zwischen biologischer Reinigung und Chlorung noch Filterung über Sand eingeschaltet. Weiterhin wird Chlor zur Wegnahme von Geruch bei angefaultem Wasser und zur Entfernung von Schlammdecken auf Tropfkörpern verwandt.

Durch Abwässer wird bisweilen der Geschmack von Trinkwasser beeinträchtigt, z. B. in Niagara und Rochester am Ontariosee. Zur Behebung dieses Übelstandes hat sich die Behandlung des Wassers mit einer gleichzeitigen Anwendung von Permanganat und Chlor gut bewährt.

In Milwaukee darf kein lästiges Abfallprodukt die Kläranlage verlassen. Infolgedessen muß der anfallende Schlamm der Belebtschlammanlage auf trocknen Dünger mit $6^1/_2$—$7^1/_2$% Stickstoff verarbeitet werden. Der belebte Schlamm läßt sich schlecht entwässern und filtrieren. Im Sommer genügt eine Behandlung mit Schwefelsäure, in der kalten Jahreszeit werden die Sulfate und Chloride der 3wertigen Metalle, des Aluminiums und Eisens gebraucht. Am besten wirkt $FeCl_3$. Der Zusatz der Salze hat den Zweck, den p_H-Wert zu verändern und durch die bei der hydrolytischen Spaltung entstehenden Hydrate $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$ ausflockend zu wirken. Die beste Wirkung erfolgt beim isoelektrischen Punkt, welcher bei Verwendung von $FeCl_3$ bei p_H 3,3, bei Aluminiumsulfat bei p_H 4,4 liegt. An Stelle von $FeCl_3$ wird auch $FeSO_4+Cl_2$ mit gleich gutem Erfolg benutzt. Der durch Drehfilter abgesaugte Schlamm wird in Drehrohröfen bei Temperaturen von 500—1000° getrocknet. Die Abgase dieser Öfen verbreiten als Fäkalzersetzungsprodukt üblen Geruch, welcher durch Behandlung mit Chlorgas entfernt wird.

In Milwaukee wurde durch Versuche festgestellt, daß die gleiche Wirkung wie durch Lufteinblasen im Belebungsbecken auch durch Behandlung des Abwassers mit Chlor zu erreichen ist. Da das Chlor sämtliche Bakterien abtötet, so scheint die Schlammbelebung nicht ein Bakterienprozeß, sondern ein Oxydationsprozeß zu sein.

In Indianopolis werden die Küchenabfälle, die sogenannten Grünabfälle, verwertet. Sie enthalten 5% Nutzstoffe, davon 2% Fett. Sie werden in Autoklaven bei 135° erhitzt. Nach dem Erwärmen wird Luft durchgeblasen und das sich oben abscheidende Fett abgeschöpft. Die darunter liegenden leichteren Stoffe werden getrocknet und als Futtermittel verkauft; die schweren am Boden liegenden zur Gewinnung des Fettes mit Gasolin extrahiert, welches durch Destillation wieder gewonnen wird. Die Kosten der Anlage betragen 550 000 $, der Betriebsüberschuß 15 000 $/Jahr. Das ergibt eine Verzinsung von 2,7% ohne Amortisation. Die Verwertung der Küchenabfälle ist demnach als Verlustbetrieb anzusprechen.

Baudirektor Fr. Mieder, Leipzig: *„Technisches über neuzeitliche Abwasserkläranlagen amerikanischer Großstädte."*

Die Wasserversorgungsanlagen der auf einer Studienreise besuchten Städte New York und Umgebung, Baltimore, Washington, Pittsburgh, Indianapolis, Chikago, St. Louis, Denver, Salt Lake City, Yellowstone, Antigo, Milwaukee, Detroit, Cleveland und Buffalo befinden sich fast durchweg in einem dem heutigen Stande der Technik entsprechend vollendeten Zustande. Bei den Abwasserreinigungsanlagen ist dies noch nicht überall der Fall. Bauten von nach deutschen Begriffen ungeheurer Ausdehnung sind jedoch in Angriff genommen oder geplant.

So wird z. Zt. die Westseit-Kläranlage in Chikago mit einem Kostenaufwande von 33 Millionen Dollar auf einer Geländefläche von 200 ha Ausdehnung für 1 850 000 Einwohner nach dem reinen Absitzverfahren in Emscherbrunnen errichtet. Im vorigen Jahre wurde dort die nach dem Belebtschlammverfahren arbeitende Nordseitanlage für 800 000 angeschlossene Einwohner in Betrieb genommen.

Von in Deutschland bisher weniger bekanntgewordenen technischen Neuerungen sind zu nennen: Eine von der Dorr-Gesellschaft herausgebrachte Sandfangkonstruktion mit maschinell betriebenen Kratzern, die sich in quadratisch geformten Becken mit ausgerundeten Ecken im Kreise bewegen. Dabei schieben sie die abgeschiedenen Schwerstoffe nach einer Außenseite, wo der Sand durch Krählwerke in Rinnen von der mit ihm vermischten organischen Substanz nahezu völlig befreit in ein Becherwerk gefördert wird. Weiter ist eine Rechenkonstruktion mit schrägliegenden Stäben beachtlich, bei der ein maschinell angetriebener Hebelarm mit Metallzinken zum Anstreichen der Sperrstoffe verwendet wird. Ferner wurden Spülsiebe der Firmen Link Belt und Dorr im praktischen Betriebe beobachtet. Neu war weiter eine vor die Sandfänge geschaltete Art Spülbecken (skimming tanks), die in etwa 15 Minuten durchlaufen werden. Auf deren Sohle sollen die schweren Sinkstoffe und an der Oberfläche die Fettstoffe abgeschieden werden. Die sandigen Bestandteile werden darauf mit einer gewissen geringen Menge Abwassers in die eigentlichen Sandfänge gespült, während die Hauptabwassermenge den Entschlammungsanlagen unmittelbar zugeführt wird. Durch diese Maßnahme wird eine im Sandfang annähernd gleichbleibende Wassergeschwindigkeit angestrebt. Als Absitzanlagen wurden nur Emscherbrunnen (in Amerika Imhoff tanks genannt) oder Flachbecken mit runder oder quadratischer Form nach Dorr angetroffen, bei denen der Bodenschlamm durch Kratzer in ständiger langsamer Drehbewegung nach der Beckenmitte geschoben und dort abgelassen wird. Rieselfeld- und Fischteichanlagen begegnete man nirgends. Dagegen wird das künstliche biologische Tropfkörperverfahren auch bei Neuanlagen heute noch vielfach angewandt. Verwunderlich war es, daß an keiner Stelle die in Deutschland und England oft benutzten Drehsprenger, sondern überall Streudüsen für die Beschickung der Tropfkörper zur Verwendung kamen. Die Schlammbelebungsanlagen arbeiten größtenteils ohne vorgeschaltete Absitzbecken oder -brunnen; es findet in der Regel nur Feinsiebung vor der Einleitung des durchweg sehr dünnen Abwassers in die Belebungsbecken statt. Zur Belüftung des Abwassers sah man nur Druckluftanlagen, keine Paddel- oder Rührwerke, wie sie vielfach in England bestehen. Bei sehr vielen Anlagen wird zur Desinfektion die Abwasserchlorung angewandt. Die Beseitigung des Klärschlammes erfolgt vielfach durch Anwendung von Verfahren zur künstlichen Trocknung. Die technische Durchführbarkeit ist erwiesen, jedoch ist der wirtschaftliche Erfolg z. Zt. noch gering.

Prof. Dr.-Ing. Heilmann, Stadtbaurat für das Tiefbauwesen der Stadt Halle a. d. S.: *„Der Bau eines Nachfaulraumes für Klärschlamm und die Möglichkeiten der Beförderung der Schlammausfaulung."*

Die Faulräume der Emscherbrunnenanlage Halle sind zu klein. Die Ausfaulung des Klärschlammes kann verbessert werden durch den Bau eines Nachfaulraumes oder durch Beförderung der Schlammausfaulung im Emscherbrunnen. Die Ausfaulung von Abwasserschlamm ist abhängig 1. vom Zustand und der Zusammensetzung des Frischschlammes, der im Faulraum ausgefault werden soll, 2. vom Mischen des frischen und ausgefaulten Schlammes, 3. von der Faulraumtemperatur, 4. von der Wasserstoffionenkonzentration und 5. von dem Maß der Abführung der Ausscheidungen der zersetzenden Bakterien.

Der auszufaulende Schlamm muß frisch sein, d. h. es darf noch keine nennenswerte Zersetzung des Klärschlammes begonnen haben. Diese Bedingung ist im wesentlichen von der technischen Ausbildung des Kanalisationsnetzes abhängig. Die Wahl des richtigen Gefälles, die gründliche Reinigung und Spülung sowie Belüftung der Kanäle begünstigen die Frischerhaltung des Abwassers und damit des Schlammes.

Zur Vermeidung einer langwierigen sauren Gärung und zur Einleitung der alkalischen Fäulnis ist die Mischung des

frischen, auszufaulenden Schlammes mit gutem Faulschlamm notwendig. Beim Emscherbrunnen findet diese Impfung des Klärschlammes von selbst statt. Beim getrennten Faulbehälter muß sie künstlich herbeigeführt werden. Von besonderer Bedeutung ist die Einhaltung der richtigen Faulraumtemperatur. Die Ausfaulung findet zwischen 4° und 50° C statt. Die günstigste Temperatur liegt bei 25° bis 28° C. Die Faulraumtemperaturen der deutschen Kläranlagen schwanken zwischen 9° und 17° C. Durch künstliche Erhöhung der Temperatur können die Faulräume leistungsfähiger gemacht werden. Emscherbrunnen sind günstig für Erhaltung der natürlichen Wärme des Schlammes. Bei der Emscherbrunnenanlage in Halle ist die Faulraumtemperatur mit Hilfe der Selbsterwärmung des Schlammes höher als die Abwassertemperatur, und zwar im Jahresmittel um reichlich 1°. Die künstliche Erhöhung der Faulraumtemperatur ist beim Emscherbrunnen unwirtschaftlicher als beim getrennten Faulbehälter. In Halle ergab die Untersuchung der Frage, ob es zweckmäßig ist, die Emscherbrunnenfaulräume zu beheizen oder den fehlenden Faulraum durch den Bau eines Nachfaulbehälters neu zu beschaffen, daß die Erhöhung der Faulraumtemperatur in der Emscherbrunnenanlage von 14° auf 18° in den Jahreskosten zwar billiger ist als der Bau eines nichtgeheizten Nachfaulbehälters, aber teurer als der Bau eines auf 20° geheizten Nachfaulbehälters. Deshalb wird in Halle die Verbesserung der Schlammausfaulung durch den Bau eines Nachfaulbehälters herbeigeführt, dessen Temperatur auf mindestens 20° C gehalten werden soll. Der günstige p_H-Wert für die Schlammausfaulung liegt bei 7,3 bis 7,6.

Die Ausscheidungen treten gasförmig und flüssig auf. Die Faulgase steigen häufig als Gasblasen aus dem Faulraum. Das Umwälzen der unter verschiedenem Druck stehenden Schlammschichten befördert die Austreibung der gelösten Gasmengen. Für die Abführung der flüssigen Ausscheidungen der Bakterien ist ein geringer Wasseraustausch vorteilhaft.

In Halle laufen Versuche über die Kalkung und Heizung der Emscherbrunnenfaulräume. Laboratoriumsversuche sind angesetzt, um die Wirkung der Kalkung, Heizung und des Umwälzens im Nachfaulbehälter, der im Bau begriffen ist, festzustellen und später praktisch im Betriebe des Nachfaulbehälters auszunutzen.

Prof. Dr. R. Czensny, Landesanstalt für Fischerei Berlin-Friedrichshagen: *„Der Nachweis von Verunreinigungen der Fischgewässer durch teer- und phenolhaltige Abwässer."*

Ein besonders schlimmes Kapitel für die Fischerei bildet die Verunreinigung der Gewässer durch teerstoffhaltige Abwässer. Die Wirkung dieser Teerstoffe auf die Fische ist einesteils eine direkte Giftwirkung, indem bei größeren Konzentrationen (über 5 mg/l Phenol) die Fische abgetötet werden, andererseits besitzen die Fische die Fähigkeit, derartige Stoffe in ihrem Körper zu speichern, wodurch sie einen unangenehmen Geschmack annehmen und unverkäuflich werden (bis herab zu Mengen von 1 mg/l, bei Gegenwart von freiem Chlor sogar noch bei 0,1 mg/l Phenol). Zum Nachweis derartiger Verunreinigungen sind sehr empfindliche Methoden der Phenolbestimmung erforderlich. Verf. hat daher die von Vorce stammende und von Bach durchgearbeitete Methode noch weiter verbessert. Das Reagens nach Folin und Denis (eine Mischung von Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure) wurde durch Erhöhung der Molybdänsäuremenge und durch Zusatz einer Spur von Uranylacetat noch empfindlicher gemacht. Die Bedingungen, unter denen dieses verbesserte Reagens seine Höchstleistung hergibt, wurden genau festgestellt. Die wichtigste ist, daß man der zu untersuchenden Flüssigkeit soviel NaOH zusetzt, daß sie genau $^1/_5$ normal wird. Wie man dies am einfachsten bewerkstelligt, wird von Verf. angegeben. Weiter werden noch geringe Menge von Phosphorsäure und Sodalösung zugesetzt. Es konnte festgestellt werden, daß man nach dieser Vorbereitung farblose Wässer direkt analysieren kann, während man bei gefärbten Wässern und bei Schlamm- sowie Pflanzenproben destillieren muß. Die Schlamm- und Pflanzenproben werden vorher mit einer alkalischen Extraktionslösung ausgezogen und diese Auszüge der Destillation unterworfen. Die Destillation geschieht mit überhitztem Wasserdampf in einem besonderen Apparate (Abb. s. Original). Zum Ansäuern wird Phosphorsäure benutzt. Das Verfahren erlaubt bei Verwendung von nur $^1/_4$ l Wasser noch 0,01 mg/l Phenol nachzuweisen und ermöglicht die Bestimmung der für die Fischerei in Betracht kommenden schädlichen Grenzwerte von 0,1, 1 und 5 mg/l. Die Wasserproben müssen am Orte der Entnahme durch Zusatz von NaOH konserviert werden. Eine für diesen Zweck sehr geeignete Form ist das Natriumhydroxyd in Tabletten von Merck in Darmstadt. Man setzt auf $^1/_4$ l Wasser 2 bis 3 Tabletten (etwa 0,5 g) hinzu und befördert den Lösungsvorgang durch Umschütteln. Bei Schlammproben nimmt man auf je 100 g 5 Tabletten. Auch hier ist Umrühren mit einem Glasstabe zweckmäßig. Betreffs weiterer Einzelheiten muß auf die demnächst erscheinende Veröffentlichung hingewiesen werden.

Dr. K. Viehl, Leipzig: *„Erfahrungen über Abwasserchlorung."*

Durch zahlreiche Untersuchungen war festgestellt worden, daß durch die Chlorung die Keimzahl des Leipziger Abwassers in Übereinstimmung mit den an anderen Orten gemachten Erfahrungen um 99,8% und mehr herabgesetzt wird, wenn 10 Minuten nach dem Chlorzusatz noch 0,3 mg/l freies Chlor mittels o-Tolidin nachweisbar sind. Die Chlormengen, die erforderlich sind, um diesen Überschuß zu erzeugen, sind großen Schwankungen unterworfen (8—50 mg/l). Doch zeigte sich, daß die Sterilisation bei hohem Chlorbedarf durch den gleichen Chlorüberschuß schneller erfolgt als bei niedrigem. Es genügt dann schon ein solcher Chlorzusatz, daß nach 10 Minuten mittels Jodkalistärkelösung oder Dimethyl-p-phenylendiamin noch ein Chlorüberschuß nachgewiesen werden kann, wozu bis zu 10 mg/l Chlor weniger erforderlich sind. Die Keime werden auch dann noch abgetötet und nicht nur gelähmt. Die Schwankungen im Chlorbedarf sind, wie auch anderweitig festgestellt, teils regelmäßiger Art, hervorgerufen durch die dünnere Beschaffenheit des Nacht- und Sonntagswassers, oft aber sind sie auch unregelmäßig. Für die einzelnen Monate ist der Durchschnittschlorbedarf bei dem Leipziger Abwasser im Gegensatz zu den Angaben von Tiedemann für die Anlage in Huntington ziemlich gleichmäßig; nur im Hochsommer ist er größer. Im Betriebe wird das Chlor entsprechend der geförderten Wassermenge und den ermittelten Durchschnittstageskurven so dosiert, daß im Abfluß freies Chlor mit Jodkalistärkelösung deutlich und mit o-Tolidin schwach oder gar nicht nachweisbar ist.

Das gechlorte Wasser von hohem Chlorbedarf hat, auch wenn mittels o-Tolidin gerade kein freies Chlor mehr nachgewiesen werden kann, eine abtötende Wirkung nicht nur auf Bakterien, sondern auch auf manche Planctonarten. Flußwasser, in den verschiedensten Verhältnissen mit gechlortem Abwasser gemischt, faulte auch auf Zusatz von Flußschlamm nicht, doch fing die Keimzahl, nachdem sie zunächst gesunken war, nach einigen Tagen an bedeutend zu steigen. Als jedoch Flußwasser und gechlortes Abwasser im Verhältnis 1 : 1 durch ein großes Glasbecken, dessen Boden mit einer dünnen Schicht fauligen Flußschlammes bedeckt war, derart geleitet wurden, daß nur der obere Teil des Beckens durchflossen wurde, trat in dem unteren Teil nach einigen Tagen Fäulnis ein. Auf die Ausscheidung der Schwebestoffe hat die Chlorung bei der für die Betriebspraxis in Frage kommenden Einwirkungsdauer keinen merkbaren Einfluß. Bei mehrstündiger Absitzdauer werden jedoch aus dem gechlorten Abwasser etwas weniger Sedimente abgeschieden als aus dem gleichen Abwasser ohne Chlor. Der Gehalt an Schwefelwasserstoff wird im allgemeinen durch Zugabe von soviel Chlor, als dem dritten Teil des Chlorbedarfs entspricht, auf unter 0,5 mg/l herabgesetzt, doch ist er auch im ausreichend gechlorten Wasser noch in Spuren vorhanden. Eine Vorchlorung des Zuflusses zur Belebtschlammanlage hatte nur den Erfolg, daß der Nitrit- und Nitratgehalt im Abfluß etwas höher war als sonst. Ausreichende Versuche über Vorchlorung des Rohwassers vor Eintritt in die Absitzbecken sind bisher im Betriebe nicht gemacht worden. Doch soll die Vorchlorung jetzt eingeführt werden, da dadurch nach den Ergebnissen der Laboratoriumsversuche und den an anderen Orten gemachten Erfahrungen zumal für den Hochsommer eine Verminderung der Geruchsbelästigung und wahrscheinlich auch eine Ersparnis im Chlorverbrauch erzielt werden wird.

Dr. v. Luck, Magdeburg: *„Beiträge zur Untersuchung von Zuckerfabrikabwässern."*

Im Gegensatz zu städtischen Abwässern gibt es für die Untersuchung von Zuckerfabrikabwässern wenig Methoden. Die Flußwasseruntersuchungsämter in Hildesheim und Magdeburg haben in den letzten Jahren diesem Gebiete besondere Arbeiten gewidmet.

Im Flußwasseruntersuchungsamt Magdeburg, Leiter Dr. Ernst Nolte, werden folgende Bestimmungen ausgeführt: 1. Chlorgehalt, 2. Permanganatverbrauch, 3. Gesamtstickstoff, 4. Ammoniak, 5. organischer Stickstoff, 6. Zucker, 7. Differenzierung der organischen Säuren, 8. Schwefelwasserstoff, 9. Fäulnisfähigkeit, 10. Abdampfrückstand, Glühverlust, 11. Wasserstoffionenkonzentration, 12. freies Chlor, 13. biochemischer Sauerstoffbedarf.

Bei der Chlorbestimmung muß für Neutralisation der Säuren, Zerstörung der organischen Substanzen sowie des Schwefelwasserstoffes gesorgt werden. Bei der Bestimmung des Permanganatverbrauches werden 10 ccm $n/_{100}$-Kaliumpermanganatlösung vorgelegt. Bei der Endtitration sollen nicht mehr als 7 und nicht weniger als 3 ccm $n/_{100}$-Kaliumpermanganatlösung verbraucht werden. Nach Abtreiben des Ammoniaks mittels Magnesiumoxyd kann der organische Stickstoff nach Kjeldahl unter Anwendung von Kaliumsulfat als Katalysator bestimmt werden, da Nitrate und Nitrite fehlen.

Bei Zucker genügt in den meisten Fällen der qualitative Nachweis, da es sich lediglich darum handelt, die Zerstörung des Zuckers durch Gärung festzustellen. Die freien organischen Säuren werden nach Vertreiben der Kohlensäure durch 10 Minuten langes Einblasen von kohlensäurefreier Luft mit $n/_{10}$-Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert und auf Buttersäure oder Milchsäure berechnet. Der Mehrverbrauch an $n/_{10}$-Natronlauge des unbelüfteten Abwassers ergibt die Kohlensäure. Buttersäure kann durch Wasserdampfdestillation nach Ansäuern von 50 ccm Abwasser mit 5 ccm zehnprozentiger Phosphorsäure abgetrieben und im Destillat bestimmt werden. Die gesamtorganischen Säuren lassen sich analog der Bestimmung der freien Milchsäure im Wein nach Möslinger (Bujard-Baier) ermitteln. Bei den organischen Säuren werden freie und gebundene Buttersäure (wasserdampfflüchtig) und freie und gebundene Milchsäure (nicht flüchtig) unterschieden. Auf Schwefelwasserstoff wird nur qualitativ mit Bleipapier geprüft. Die Feststellung der Fäulnisfähigkeit geschieht mittels der Methylenblau-Faulprobe.

Die Bestimmung des pH-Wertes ist wichtig zur Beurteilung von Faulvorgängen. Sie erfolgt mittels Farbindikatoren. Freies Chlor und Chlorbindungsvermögen stellt man colorimetrisch mittels Kaliumjodid-Stärkelösung und den biochemischen Sauerstoffbedarf nach der sogenannten Sauerstoffüberschußmethode fest.

Dipl.-Ing. H. J. Meyer, Magdeburg: *„Die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes als Maßstab für den Reinheitsgrad von Zuckerfabriksabwässern."*

Bei der Reinigung von Zuckerfabrikabwässern durch Gärung und Fäulnis nimmt der biochemische Sauerstoffbedarf der Abwässer ab. Dieser ist daher ein ausgezeichneter Maßstab für den Grad der Reinigung. In der Literatur sind Zahlen über den biochemischen Sauerstoffbedarf von Zuckerfabrikabwässern nur im Auslande, und zwar erst in allerletzter Zeit veröffentlicht. Im Flußwasseruntersuchungsamt Magdeburg, Leiter Dr. Ernst Nolte, sind die ersten Versuche, den biochemischen Sauerstoffbedarf zur Beurteilung von Zuckerfabrik-Kläranlagen heranzuziehen, bereits im Dezember 1927 ausgeführt, zugleich mit Versuchen über die Reinigung von unvergorenem und vergorenem Pressenwasser mittels Belebtschlamm. Weitere Versuche folgten im Januar 1928. Bei den Versuchen gelangte die sogenannte Sauerstoffüberschußmethode zur Anwendung. Hiermit wurde bestimmt, wie sich der biochemische Sauerstoffbedarf bei Milchsäure-, Buttersäure- und Methangärung sowie bei Fäulnis ändert. Zu diesem Zwecke wurden die Reinigungsstufen des „Gärfaulverfahrens" auf der Zuckerfabrik Salzwedel im Hinblick auf organische Säuren, organischen Stickstoff und biochemischen Sauerstoffbedarf näher untersucht. Zugleich wurde der Sauerstoffbedarf von Zucker, Milchsäure und Buttersäure allein festgestellt. Die erhaltenen Werte bewiesen, daß der biochemische Sauerstoffbedarf eines Zuckerfabrikabwassers in erster Linie vom Gehalt an Zucker und organischen Säuren abhängig ist und erst in zweiter Linie vom Gehalt an organischem Stickstoff (Eiweiß). Ferner konnte gezeigt werden, daß es genügt, den biochemischen Sauerstoffbedarf der Abwässer innerhalb zwei Tagen zu bestimmen. Der aus dem Sauerstoffbedarf in zwei Tagen berechnete prozentuale Reinigungserfolg war praktisch derselbe wie der aus dem Bedarf in fünf und zehn Tagen ermittelte. Der biochemische Sauerstoffbedarf in zwei Tagen kann mit der Bestimmung der 48stündigen Sauerstoffzehrung in Beziehung gesetzt werden. Da Zuckerfabrikabwässer zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes fast immer mit ausgezehrtem Wasser 1 : 200 und mehr verdünnt werden müssen (vergorenes Pressenwasser: 1 : 1000, einmal benutztes Schwemmwasser: 1 : 200), so konnte die Methode in diesen Fällen wesentlich vereinfacht werden. Es genügt die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des Verdünnungswassers sowie der Mischung nach zwei Tagen. Die Berechnungsformel lautet dann:

$$Bs\,2 = \frac{d-c}{m} \cdot 1000,$$

wobei Bs 2 = Biochemischer Sauerstoffbedarf in zwei Tagen, d = Sauerstoffgehalt der Mischung nach zwei Tagen, c = Sauerstoffgehalt des Verdünnungswassers nach zwei Tagen und m = ccm des Abwassers in 1 Liter Mischung bedeuten.

Dr. H. Pick, Aussig: *„Chlorung von Zuckerfabrikabwässern."*

Eine versuchsweise während der Rübenkampagne 1928 in der Zuckerfabrik Wischau (Mähren) im Anschluß an die Erfahrungen Noltes nach Vorschlägen des Vortr. eingerichtete Chlorung der vereinigten Fabrikabwässer zeitigte hinsichtlich der Beschaffenheit des rückgeführten Wassers sehr günstige Erfolge. Die Wischauer Fabrik betreibt ihre Kläranlage nach Hoyermann-Wellensieck (Kalk- und Humatfällung vor den Vorklärbecken). Getrennt geführt wird nur das Fallwasser der barometrischen Kondensation. Qualitativ und quantitativ ganz unzureichende Wasserverhältnisse des Vorfluters nötigten zu einer weitgehenden Rücknahme des Wassers, woraus namentlich bei der Trockenheit und Wärme des letzten Jahres im Beginn der Kampagne arge Belästigungen in der Fabrik entstanden. Die Chlorung der vereinigten Abwässer wurde hinter dem Vorklärbecken und vor der Nachklärung eingeschaltet; der Umlauf des Abwassers wurde durch Abschalten von Nachklärbecken und Schlackenfiltern nach Möglichkeit beschleunigt. Mit der Chlorung wurde erst am 24. Kampagnetage begonnen. Der Leiter der Fabrik, Direktor Jaskolski, entschloß sich zu einer kurzwährenden Chlorgabe von etwa 30—50 g/cbm, um die starken Gär- und Faulerscheinungen im Abwassersystem wie in der Fabrik zum Verschwinden zu bringen. Überall, auch in der Rübenwäsche, hörten die Geruchsbelästigungen auf. Nach dieser hohen Anfangsgabe konnte bald mit etwa 10 bis 6, schließlich mit 5 g Chlor pro Kubikmeter bis zum Kampagneende störungsfrei gearbeitet, die Humatgabe eingestellt und die normale Kalkgabe verringert werden, so daß die Unkosten für Chlor durch anderweitige Ersparnisse mehr als aufgewogen wurden. Es ist dies der erste Fall, in dem vereinigte Schwemm-, Wasch- und Sauerwässer durch Chlorung zu einem erheblichen Anteil im Kreislauf gehalten werden konnten. Die Fabrikleitung beabsichtigt nunmehr, das Chlorungssystem weiter auszubauen und die Hinzunahme von minderwertigem Frischwasser durch gesteigerte Wiederverwendung von Abwasser weitestgehend einzuschränken.

XV. Fachgruppe für Landwirtschaftschemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. Honcamp, Rostock.
Geschäftliche Sitzung: Bericht fehlt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. R. Grießbach, Wolfen: *„Verteilung und Kreislauf des Jodes in ihrer Bedeutung für den Ackerboden."*

Nach einigen einleitenden Bemerkungen über die Bedeutung des Jodes als Bio-Element wird die auf Schröder

zurückgehende Frage aufgeworfen, ob unsere Kulturböden und damit unsere Kulturpflanzen im Laufe der Jahrhunderte an Jod verarmt sind. An Hand einer Übersicht über die Verteilung des Jodes auf der Erde wird zunächst gezeigt, daß das Jod zu den verbreitetsten, wenn auch meist nur in Spuren oder doch in verhältnismäßig geringen Mengen vorhandenen Elementen der Erde zählt.

An der Erdoberfläche ist das Jod einem ständigen Kreislauf unterworfen, innerhalb dessen das Meer die größte bewegliche Jodreserve enthält. Von dort aus wird das Jod durch Atmosphäre und Niederschläge ins Binnenland geführt. Ein Teil des Jodes kehrt mit dem Grundwasser über die Flüsse und Ströme in das Meer zurück, ein großer Teil wird jedoch von der Vegetationsdecke und den Kulturböden festgehalten. Im einzelnen wird gezeigt, daß das Jod in den Böden wesentlich von den Humusbestandteilen und Tonkolloiden adsorbiert wird und daß das Jod in ähnlicher Weise den Bodenbildungsprozeß mitmacht, wie dies beispielsweise für das Verhalten des Kalkes in verschiedenen Bodentypen bekannt ist. In tschernosenartigen Böden reichert sich das Jod in der Ackerkrume an, mit zunehmender Podsolierung im Illuvialhorizonte. Beziehungen zwischen Jodgehalt der Böden und Bodenart oder geologischer Formation der Muttergesteine bestehen nicht. Der Einfluß der Entfernung vom Meere auf den Jodgehalt der Böden ist gering und ist nur in einer äußerst schmalen Küstenzone erkennbar; nach dem Binnenlande zu klingt diese Wirkung außerordentlich rasch ab.

An Hand einer zahlenmäßigen Bilanz wird schließlich nachgewiesen, daß der jährliche Jodentzug durch die Ernte im allgemeinen nicht mehr als etwa $^1/_{1000}$ der im Boden vorhandenen Jodvorräte ausmacht und in den meisten Fällen sogar wesentlich darunter bleibt. Darüber hinaus stehen der Pflanze aus Niederschlägen und Luft erhebliche Jodmengen zur Verfügung, durch die allein der „Jodbedarf" der Pflanze mehrfach gedeckt wird. Die mitgeteilte Jodbilanz gibt zugleich eine Erklärung für den erheblich höheren Jodgehalt der Böden gegenüber dem der Muttergesteine. Die Befürchtung, daß unseren landwirtschaftlichen Gewächsen nicht ausreichende Jodmengen aus den natürlichen Quellen, zur Verfügung stünden und daß sie infolgedessen jodärmer geworden seien als früher, erweist sich damit als unbegründet.

Dr. h. c. F. Ströbele, Ludwigshafen: *„Das Jod bei der Pflanzenernährung."*

Durch die Veröffentlichungen von Stoklasa über die physiologische Bedeutung des Jodes im pflanzlichen und tierischen Organismus wurde die Landwirtschaft auf die Jodfrage aufmerksam gemacht. Dabei fand seine Behauptung, man könne mit Hilfe einer Stimulationswirkung des Jodes auf die Pflanze erhebliche Ertragssteigerungen erzielen, besondere Beachtung. Die Forderung, festzustellen, ob die Befunde Stoklasas verallgemeinert werden dürfen, und ob es für den praktischen Landwirt überhaupt zweckmäßig ist, das Jod bei seinen Düngungsmaßnahmen zu berücksichtigen, liegt im Interesse der Landwirtschaft.

Ergänzt durch eigene Versuchsergebnisse, werden diese Fragen an Hand einer eingehenden Übersicht über die Versuche deutscher und ausländischer Forscher ausführlich behandelt. Berichterstatter gelangt dabei in Übereinstimmung mit fast allen deutschen Forschern zu folgenden Feststellungen:

1. Die Behauptung, daß durch Jodbeidüngung eine Ertragssteigerung erzielt wird, kann der exakten Nachprüfung mit Hilfe des Vegetations- und Feldversuches nicht standhalten.

2. Eine Steigerung des natürlichen Jodgehaltes der Kulturpflanzen durch Jodbeidüngung — d. h. eine Jodanreicherung — ist bei übermäßig hohen Gaben wohl möglich, vom Standpunkt der praktischen Landwirtschaft aus betrachtet im Hinblick auf die geringe Ausnutzung des zugedüngten Jodes durch die Pflanze und in Ermangelung genügend verfügbarer Jodmengen aber bedeutungslos.

3. Die Verabreichung geringer Jodmengen, wie sie den Pflanzen mit den üblichen Gaben jodhaltiger Düngemittel, z. B. im Chilesalpeter, zur Verfügung gestellt werden, reicht nicht aus, um irgendwelche Wirkungen auf die Pflanzen weder in ertragssteigernder noch in jodanreichernder Hinsicht auszulösen.

4. Es liegt mithin keine Veranlassung vor, der deutschen Landwirtschaft zu empfehlen, das Element Jod bei Düngungsmaßnahmen zu berücksichtigen oder jodhaltige Dünger zu bevorzugen. —

Dr. F. Alten, Berlin: *„Bodenbearbeitung und Düngung."*

Nach den neuzeitlichen Forschungen sind die wirksamen Agenzien im Boden die kolloidalen Anteile. Elektrolytanreicherung oder -verarmung haben daher ganz erheblich teil an dem physikalischen Verhalten des Ackerbodens und beeinflussen nachhaltigst seine Struktur. Daher muß es Aufgabe des Landwirts sein, für die dem Boden durch die Ernte entnommenen Nährstoffe durch Düngung Ersatz an Elektrolyten zu schaffen und diese durch Bodenbearbeitung reaktionsfähig zu erhalten. Vor allem dürfte heute kein Landwirt irgendwie Einseitigkeit in seinen Betriebsmaßnahmen vorherrschen lassen, weil dadurch Dichtschlämmung und evtl. sogar die Zerstörung der kolloidalen Anteile des Bodens verursacht würden. Hier liegt auch die tiefere Ursache der heute in den verschiedensten Gegenden auftretenden Bodenkrankheiten, besonders der Bodenversauerung, die so oft mit Unrecht der physiologischen Reaktion der Düngemittel zugeschrieben wurde. Die Versauerung ist lediglich eine Funktion einseitiger Betriebsmaßnahmen, die das innere und äußere Gefüge des Bodens ungünstig beeinflussen, sie ist eine Veränderung der Bodenpuffersubstanz. Nur durch das Zusammenwirken der gesamten landwirtschaftlichen Betriebsmaßnahmen kann hier Besserung geschaffen werden.

Will man sich daher seinen Boden gesund erhalten, dann muß dem Boden durch Stalldung oder Gründünger, unter Beifügung einer mineralischen Volldüngung von Stickstoff, Kali, Phosphorsäure und Kalk, durch intensive Bodenbearbeitung unter strikter Berücksichtigung der Fruchtfolge zwischen Winterung und Sommerung, Flachwurzlern und Tiefwurzlern seine alte Kraft erhalten werden.

Priv.-Doz. Dr. K. Maiwald, Breslau: *„Das Zusammenwirken der Elemente Kalium und Natrium beim Pflanzenwachstum."* (Aus dem agrikulturchemischen und bakteriologischen Institut der Universität Breslau.)

Ergebnisse von 12 Vegetationsversuchen über die Frage des Zusammenwirkens von Kalium und Natrium bei verschiedenen Kulturpflanzen aus den Jahren 1919—1928 werden zu einem Gesamtbild vereinigt. Die geprüften Pflanzen sind: Hafer (viermal), Kartoffel, Erbse, Ackerbohne (zweimal), Raps, Rübsen, Kohlrübe (zweimal). Bei ausreichender, durchschnittlicher Ernährung der Pflanzen mit N, P, S, Ca, Mg usw. wurden die Versuchsreihen so durchgeführt, daß der Einfluß reiner Kaliumernährung, reiner Natriumernährung und vielfältiger Kombinationen beider Elemente (bezüglich Mengenverhältnis) erkennbar war. Als Schwierigkeiten in der Versuchsmethodik treten dabei auf: Beeinflussung des Pflanzenwachstums durch die gleichfalls sich ändernde Anionenmenge (K und Na wurden gegeben als Sulfate, in späteren Versuchen als Chloride); Nebenwirkung der großen Verschiebungen im Verhältnis von Alkalibasen zu Erdalkalibasen, die bei Gleichhaltung der Grunddüngung (enthaltend eine gewisse Menge von Ca und Mg) und starker Veränderung der K- und Na-Mengen unvermeidlich auftreten; Nebenwirkung der in dem benutzten, sonst sehr reinen Quarzsand enthaltenen geringen Mengen von K und Na, die teils durch direkte Lösung, teils durch Basenaustausch für die Pflanze aufnehmbar werden (sogenannte „Bodenwirkung") und die rechnerische Auswertung der Aschenanalysen der Versuchspflanzen stören können.

Aus dem Verhalten der Trockenmasse und den Aschenwerten wird versucht, einen Rückschluß auf die Wirkungsweise und die besonderen Aufgaben der beiden behandelten Elemente im pflanzlichen Stoffwechsel zu ziehen. Die anfangs auf Grund der ersten Versuche mit Hafer, Kartoffel und Erbse angenommene teilweise, in genauen Zahlenverhältnissen ausdrückbare, also regelmäßig zu erwartende „Ersetzbarkeit" von K durch Na wird nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen der gesamten Versuchsreihe bezweifelt. Es läßt sich lediglich eine Reihenfolge der geprüften Pflanzen in bezug auf günstige Wirkung einer Zugabe von Na zu einer Grundgabe von K bei der Trockensubstanzerzeugung bilden, in welcher Hafer mit sehr guter Wirkung an erster Stelle und Kohlrübe (ohne Na-Wirkung überhaupt) an letzter Stelle steht. Da-

zwischen finden wir in abnehmendem Sinne Pferdebohne und Erbse, Raps und Rübsen, Kartoffeln. Diese Befunde werden mit noch weiteren Ergebnissen über den Einfluß von Na neben K auf den Anteil der Speicherorgane (Körner, Knollen bzw. Rüben) an der Gesamttrockenmasse und über die möglichen Grenzwerte des prozentischen Gehalts an K und Na in Speicherorganen und übriger Pflanzenmasse in folgendem Schema vereinigt:

Schema des Zusammenwirkens der Elemente K und Na bei der Ernährung der höheren Pflanzen [Maiwald].

Element	Wesentliche Funktionen ←		→ Nebenfunktionen
Wirkung von K allein	Energieübertragung bei der Kohlehydratbildung [durch lichtelektr. Effekt]; Anwesenheit von K in assimilierenden Blättern notwendig	Transport und Umbildung der Kohlehydrate; regelmäßige Anwesenheit von K in den Leitungsbahnen der Pflanze nachweisbar	Wirkung als einwertiges Kation = „Ausgleichsstoff" [Ersatz des H in Pflanzensäuren durch K innerhalb der Pflanze]; Erhaltung des osmotischen Druckes
Wirkung von Na allein	entsprechende wesentliche Wirkung fehlt; Na ist entbehrlich für höhere Pflanzen	eine dem K ähnliche Wirkung bei der Stoffwechselregulierung kann vielleicht aus der oft beobachteten „Nützlichkeit" von Na neben K geschlossen, aber noch nicht bewiesen werden	Ausgleichsstoff als einwertiges Kation; Wirkung wie bei K
Wirkung von K und Na zusammen: a) rein physiologische Wirkung, bei Ausschaltung jeglicher „Bodenwirkung"	erhöhte Verfügbarmachung von K für seine wesentlichen Funktionen		wahrscheinlich Vertretung des K als Ausgleichsstoff durch Na; Wechselwirkung von K und Na an der Wurzelgrenzfläche in Gestalt gegenseitiger Aufnahmehemmung oder -förderung noch unerforscht
	—	günstige Verstärkung der K-Funktion bei der Stoffwechselregulierung durch Na möglich (?)	
b) im Falle möglicher „Bodenwirkung"	Es tritt indirekte Na-Wirkung auf durch Freimachung von K aus dem Wurzelort. Das geförderte Wachstum der Pflanze beruht also eigentlich auf einer zusätzlichen K-Wirkung. Die rein physiologischen Wechselwirkungen unter a) können nebenhergehen, werden aber von der deutlichen K-Mehrwirkung meist überdeckt werden		

Dr. W. Wöhlbier, Rostock: *„Über Gesetzmäßigkeiten bei der Eiweißverdauung."*

Die Verdaulichkeit des Proteins im Tierversuch wird durch Differenzbildung aus Futterstickstoff minus Kotstickstoff vorgenommen, obgleich man weiß, daß im Kot auch stickstoffhaltige Stoffwechselprodukte neben dem unverdauten Anteil vorhanden sind. Die Abtrennung der ersteren vom unverdauten Anteil hat man schon verschiedentlich versucht mit oft variierten Methoden. Jedoch hat sich keine einbürgern können, weil man für die Stoffwechselprodukte keine klar umrissene Vorstellung hat, andererseits mit allen bekannten Methoden höchstens Annäherungswerte von mehr oder weniger großer Genauigkeit erhält. Es wird nun systematisch untersucht, wie sich bei reiner Eiweißfütterung die Stickstoffausscheidung im Kot verhält, indem das Futtereiweiß zerlegt wird in wasserlösliche, pepsinlösliche, trypsinlösliche und Restanteile. Während die ersteren auf die Stickstoffausscheidung ohne Einfluß sind, steigt dieselbe bei Verfütterung von Reststickstoff an. Auf Grund der sich hieraus ergebenden Gesichtspunkte wird die analytische Bestimmung der Stoffwechselprodukte versucht.

Prof. Dr. H. H. Franck, Berlin: *„Die Kalk- und Stickstoffwirkung des Kalkstickstoffs."*

Vortr. gibt zunächst eine Einordnung des Kalkstickstoffs innerhalb der bekannten Stickstoffdüngemittel. Es wird dann kurz die Entwicklung der technischen Düngemittelwirtschaft geschildert, als deren aktuellster Begriff der „Mischdünger" bezeichnet wird. Es wird die Frage gestellt, ob sich in Verfolg der gegebenen Analogie über die Wirksamkeit der im Mischdünger vereinigten Komponenten hinaus ein „Kombinationseffekt" aufweisen läßt. Unter Hinweis auf den vorjährigen Beschluß der Vereinigten landwirtschaftlichen Versuchsstationen, nur die Kalkkomponente gleichfalls enthaltenden Mischdünger als „Volldünger" zu bezeichnen, wird bemerkt, daß die Kalkkomponente pflanzenernährungsphysiologisch nur von geringerer Bedeutung ist, dagegen von größter Wichtigkeit für die Struktur und das Verhalten des Bodens. So werden die Begriffe „Bodendünger" und „Pflanzendünger" gegeben.

Die Einordnung des Kalkstickstoffs in dieses Begriffssystem liegt darin, daß er in der Kalkkomponente als Bodendünger, in seiner Stickstoffkomponente als Pflanzendünger wirksam ist. Außerdem wird die Frage nach dem „Kombinationseffekt" gestellt.

Vortr. bespricht nunmehr, da er über eigenes agrikulturchemisches Versuchsmaterial nicht verfügt, die vorliegende Literatur, und zwar werden zunächst die Umwandlungen des Kalkstickstoffs im Boden besprochen.

Vortr. erwähnt, daß er durch ein Laboratoriumsverfahren Calciumcyanamidpräparate zur Verfügung hatte, die im wesentlichen aus $CaCN_2$ und $CaCO_3$ bestanden und die in verschiedenen Korngrößen herstellbar waren. Sie boten die Unterlage für die Untersuchungen des Vortr. und erlaubten, bestimmte Eigenschaften, die man bereits beim Carbidkalkstickstoff festgestellt hatte, schärfer zu präzisieren.

Es werden zunächst die Effekte der Einzelkomponente (Kalk- und Stickstoffkomponente) besprochen, wobei insbesondere auf die Untersuchungen von Kappen hingewiesen wird.

Die Frage nach dem Kombinationseffekt, d. h. macht sich über die additive Wirkung der Kalk- und Stickstoffkomponenten eine besondere Wirkung bemerkbar, wird beantwortet durch folgende Hinweise: 1. Zusammenspiel von Calcium-Ion, Ammoniak-Ion und Kohlensäure-Ion in bezug auf physikalische und chemische Bodenstruktur. 2. Die gleiche Kombinationswirkung ist von Kuhn und Drechsel beim Kalkstickstoff für die Entwicklung des Bakterienlebens nachgewiesen worden, und sie liegt 3. in der besonderen Brauchbarkeit als gleichzeitiges Schädlingsbekämpfungsmittel. Hierbei hat sich nicht der insbesondere im Carbidkalkstickstoff totgebrannte Kalk als das eigentlich wirksame Prinzip erwiesen, was schon durch die Untersuchungen von Caro über die Entstaubungsmittel und Entätzungsmittel (vgl. Chemiker-Zeitung 1920) naheliegend war, sondern eben das aus dem Calciumcyanamid sich abspaltende Calcium-Ion. Es wird die Wirksamkeit bei pflanzlichen und tierischen Schädlingen besprochen und die entsprechende Literatur erwähnt.

Wenn für die Wirkung des Kalkstickstoffs auf Grund der Bodenreaktionskinetik die Zeitwirkung ein besonders markantes Charakteristikum ist, so erhebt sich die Frage, die bereits Stutzer gestellt und in gewisser Weise beantwortet hat: Kann man die Umsetzung des Kalkstickstoffs im Boden in bezug auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen einmal nach der einen Seite einer beschleunigten Umsetzung hin, andererseits auch, um eine Abstufung der Wirkung zu erreichen? Hiermit wird die Frage der Korngröße und der Korngebung (gekörntes Material von Martigny) in Zusammenhang gebracht.

Und als letztes Problem ergibt sich die Frage, wie weit man die Mischdüngerwirkung, die mit der besonderen Konstitution des „Kalkstickstoffs" bereits gegeben ist, durch Zufügung weiterer Komponenten wird ausbauen können.

Dr. G. Ruschmann, Berlin: *„Chemische und biologische Ziele neuzeitlicher Stalldüngerbehandlung."*

Durch die Verluste an Trockenmasse und wertvollem Stickstoff in lagerndem Stalldünger erleidet die deutsche Volkswirtschaft und insbesondere die Landwirtschaft alljährlich großen Schaden. Alle Maßnahmen zur Verhinderung dieser Verluste sind bis jetzt fehlgeschlagen oder haben nicht befriedigt. Durch den Zusatz chemischer Konservierungsmittel wird die unbedingt notwendige Reifung des Düngers unterbunden, durch die fortgesetzte Tätigkeit der Bakterien bei Weglassen solcher Zusätze steigen aber die Verluste ununterbrochen.

Eine vorzügliche Rotte und gleichzeitig weitgehende Bewahrung der Trockensubstanz ist durch die systematische Heißvergärung nach H. Krantz möglich. Die Vorgänge, welche sich dabei abspielen, zerfallen in zwei unterschiedliche Phasen, die erste, in der Bakterien und Pilze ihre wichtigen Aufgaben erfüllen, und die zweite, in der langsamer chemische Reaktionen verlaufen. Die biologische Phase dauert ungefähr drei Tage, die chemische ebensoviel Monate. Die einwandfreie Entwicklung der letzteren hängt von dem richtigen Verlauf der biologischen Vorgänge in der ersten Phase ab. Nur unter diesen Umständen entsteht das gewünschte Gärprodukt, der typische Heiß- oder Edelmist mit allen den Eigenschaften, die ihn zu dem erfahrungsgemäß vorzüglichen Nährmaterial für die lebende Ackerkrume und die höheren Pflanzen machen.

Für die während der dreimonatigen Lagerung des heißvergorenen Düngers sich abspielenden Reifungsprozesse sind wirksame Pressung, völliger Luftabschluß und gute Wärmebewahrung ausschlaggebende Faktoren. Die unter diesen Bedingungen eintretenden Stoffumwandlungen machen sich bemerkbar durch weitgehenden strukturellen und chemischen Zerfall der Einstreu, durch Entstehung einer fast homogenen Masse und durch starke Humifizierung der Substanz. Die Bildung von gutem Humus ist teilweise bedingt durch die Anlagerung von Ammoniak oder Aminosäure an die Kohlehydrate der Einstreu unter dem Einfluß der sich im Innern des Stapels haltenden Wärme. Der fertige Heißmist stellt ein torfähnliches, bröckelig-krümeliges Material von hoher Düngerwirkung dar.

Dr.-Ing. E. G. Doerell, Prag: *„Erfahrungen und praktische Betrachtungen auf Grund von Phosphorsäureuntersuchungen landwirtschaftlicher Böden."*

Vortr. behandelt auf Grund eines reichen Analysenmaterials aus Deutschland und der Tschechoslowakei das relative Phosphorsäurebedürfnis der landwirtschaftlichen Böden vom landwirtschaftlich-praktischen Standpunkt (Neubauer-Lemmermann-Untersuchungen). Ein grundsätzlicher Zusammenhang zwischen dem relativen Nährstoffbedürfnis der Böden und dem geologischen Ursprung ließ sich auch auf Grund des vorliegenden Materials nicht feststellen.

Der Vergleich einer Übersichtskarte über die guten, mittelmäßigen und schlechten Nährstoffflächen in Deutschland mit einer solchen des relativen Phosphorsäurebedürfnisses zeigt, daß der Phosphorsäurezustand der Böden hauptsächlich von der Betriebsführung und von Düngungsmaßnahmen abhängt. — Der Einfluß der Betriebsgröße auf diese Verhältnisse wird durch eine Statistik für die Tschechoslowakei gezeigt. Eine Gegenüberstellung der Flächenanteile der einzelnen Kulturpflanzen mit dem relativen Phosphorsäurebedürfnis ergänzt diese Ausführung.

Der Zusammenhang zwischen „Bodentyp" und relativem Phosphorsäureverhältnis der Böden wird an den Verhältnissen der Tschechoslowakei untersucht. Dabei zeigen die Podsol- und Skelettböden durchaus große Phorsphorsäurearmut. Braunerden und Schwemmlandsböden nehmen eine mittlere Stellung ein, d. h. hier ist die Betriebsweise ausschlaggebender. Schwarzerden waren z. T. reich an Phosphorsäure.

Weiter wird an den Zahlen verschiedener Länder gezeigt, daß das „relative Verhältnis des Phosphorsäurebedarfes der Böden" für bestimmte Gebiete in den einzelnen Jahren ziemlich konstant bleibt. Dabei ist aber immer zu beachten, daß im allgemeinen wohl die besten Betriebe, die am meisten Interesse an den Fortschrittsmöglichkeiten haben, untersucht werden.

Für Gegenden „gleichen Bodentypus" können in beschränktem Umkreise (Gut, Kreis) die Untersuchungsergebnisse verallgemeinert werden.

Eingehend wird das Auftreten von negativen Neubauerwerten behandelt. Vortr. sieht darin keinen Nachteil der Neubauermethode, denn dadurch wird auf Umstände hingewiesen, die der rein chemischen Untersuchungsmethode (Phosphorsäuregehaltsbestimmung) entgehen müssen. Diese negativen Resultate werden mit Lemmermann-Untersuchungen und den praktischen örtlichen Erfahrungen in Vergleich gestellt.

Eine Reihe von praktischen Beispielen über den Zusammenhang zwischen Phosphorsäuremangel und Lagerung, Fleckigwerden des Hopfens, geringes Hektolitergewicht, auf Grund ausgeführter Bodenuntersuchungen und Bodenkarten, schließt die Betrachtung.

In der Bodenuntersuchung auf ihren Phosphorsäuregehalt sieht Vortr. ein wichtiges Mittel zur Rationalisierung der Düngerwirtschaft, aber auch die Grundlage für die Aufklärungs- und Versuchstätigkeit der Düngerindustrie.

Dr. M. Trénel, Berlin: *„Elektro-Dialyse und das Problem der mineralischen Bodenacidität."*

Zur Klärung der Frage, ob ein entkalkter Boden gegen Kaliumchloridlösung Wasserstoffionen direkt austauschen kann, hat Vortr. im Modellversuch Natriumpermutit durch Elektro-Dialyse seiner Basen beraubt. Dabei zeigte es sich, daß der Permutit in seine Komponenten: Kieselsäuregel, Aluminium- und Eisenhydroxydgel zerfällt. Durch Schlämmen wurden zwei Fraktionen erhalten, ein fein disperser Permutitschlamm mit praktisch völliger Entbasung und ein gröberer, in dem die Entbasung nicht so weit vorgeschritten war. Bei der Behandlung des entbasten Permutits mit einfach-molarer Kaliumchloridlösung ging Kieselsäure, Eisen als Oxyd und Oxydul und Aluminium unter starker Ansäuerung des Filtrats in Lösung. Vortr. schließt daraus, daß die „Austauschacidität" des Bodens hauptsächlich auf der Wechselwirkung zwischen Neutralsalzen und den bei der Entbasung des Bodens durch Zerfall der Bodenzeolithe entstandenen Gelen von Eisen- bzw. Aluminiumhydroxyd bei Gegenwart von Kieselsäuregel beruht. Einen direkten Wasserstoffionenaustausch und die Existenz von sog. Permutit- oder Tonsäuren hält Vortr. für unwahrscheinlich. Der entbaste Permutit nahm bei 20° nur 13% des Alkalis auf, das er theoretisch hätte binden müssen. Es besteht somit die Gefahr, daß das Gelgemenge des entkalkten Bodens durch Kalkung nur zum Teil wieder regeneriert und zum Nährstoffaustausch befähigt wird. —

Bei der Elektrodialyse von Böden wird die Bodensuspension in der Mittelkammer stark sauer, weil die Kationen in erster Linie infolge der negativen Ladung der Pergamentmembranen schneller auswandern als die Anionen. Die Wasserstoffionen elektrodialysierter Bodensuspensionen stammen also nicht aus dem Boden selbst.

Johannes Görbing und W. Adolphi, Forschungsanstalt für Bodenkunde und Pflanzenernährung, Rellingen bei Hamburg: *„Die Messung der Bodenreaktion, reaktionsändernde Einflüsse und die biologische Auswertung für den Ackerbau."*

Verfasser kritisieren zunächst das „Comber-Verfahren" und die Anwendung des „Merckschen Universal-Indikators" nach Vergleichung mit dem elektrometrischen Verfahren. Die Ungenauigkeit der Verfahren ist zu groß, als daß ihre Anwendung etwa zur Auswahl „näher zu untersuchender Böden" oder für die Wahl der Düngemittelformen oder den Anbau der Fruchtart zugelassen werden könnte. Zudem weichen verschiedene Sachverständige im Urteil unter Umständen recht erheblich voneinander ab. Es wird gefordert, an jeden Punkt der Bodenuntersuchung und ihrer Auswirkung geschulte Fachleute zu stellen. — Der Einfluß von Kaliumchlorid bei verschiedenen Konzentrationen und von Kohlendioxyd auf die Änderung der Bodenreaktion bei verschiedenen Kalkstaffeln des Bodens wurden untersucht.

Gefordert wird die Messung der Reaktionszahl in $^{1}/_{1}$ n-KCl-Lösung und der aktiven Reaktion, da letztere entscheidend ist für die Beurteilung der physiologisch wirksamen Vorgänge. Diese Messung muß naturgemäß im frischen tätigen Boden ausgeführt werden. Außerdem ist ihre Pendelweite während der Wachstumsperioden zu bestimmen. Die Reaktionszahl in Kaliumchloridlösung kann nur als eine Tendenzzahl angesehen werden, insofern, als bei niedriger und sinkender Kaliumchloridzahl (unter p_H 5,8) die aktive Reaktion stärker zu schwanken beginnt. Die Verhältnisse werden an einem 12-teiligen Kalkstaffelversuch mit humosem Sandboden mit Winterweizen (Görsdorfer Frühweizen) dargestellt. Die Kohlensäure allein übt schon einen stark reaktionsändernden Einfluß aus bei ungenügendem Kalkzustand. Salzkonzentrationen schon von 0,1 ‰ verstärken schroff den Reaktionsstoß in das saure Gebiet. Bei genügender Kalkstaffel werden die Böden unempfindlich. Reaktionsänderung tritt auch dann ein, wenn die die Bodenaufschwemmungen umgebende Atmosphäre erhöhte Kohlensäuremengen enthält. Aus dem Kohlensäure- und Salzstoß auf die Reaktion kann auf den Empfindlichkeitsgrad der Böden geschlossen werden.

Wichtige Feststellungen: 1. Frosthärte bei genügender Kalkstaffel und Widerstandskraft des Bodens, dagegen schwerer Frostschaden auf sauren Böden mit Kalkmangel. 2. Es ist möglich, selbst humose Sandböden binnen 24 Stunden mit Kalkhydrat standortsgerecht zu machen, sofern die Kalkung auf Grund der elektrometrisch gefundenen Defizitwerte erfolgt. Die theoretischen Werte stimmen mit den praktisch erreichten sehr befriedigend überein.

Dr. W. U. Behrens, Königsberg: *„Die Kalkreserven unserer Böden."*

Die Kalkreserven unserer Böden lassen sich einteilen in:

1. Wasserlösliche Kalksalze. Analysen von Bodenpreßsäften, Drainagewässern und Bodenauszügen haben ergeben, daß der Kalk oft den Hauptbestandteil der in der Bodenlösung befindlichen Salze bildet. Diese Kalkmengen sind so beträchtlich, daß die Pflanzen mühelos ihren momentanen Kalkbedarf aus der Bodenlösung decken können.

2. Austauschfähige Kalkverbindungen. 60 bis 90% des austauschfähigen Basenvorrats bestehen aus Kalk. Andere Kationen sind nur in sehr beschränktem Maße fähig, den Kalk zu ersetzen. Bei Kalkentzug tritt an die Stelle von Calcium Wasserstoff, der Sättigungsgrad und das p_H der Bodenlösung sinken, der Boden versauert. Werden bestimmte Sättigungsgrade unterschritten, so treten Pflanzenschädigungen ein. Es kommt weniger auf den absoluten, als vielmehr auf den relativen Kalkgehalt an. Viele Böden sind nicht mehr weit von diesem kritischen Punkt entfernt. Die Kalksalze der Bodenlösung stehen im Gleichgewicht mit dem austauschfähigen Kalk. Bei Kalkentzug durch die Pflanze ergänzt die Bodenlösung ihren Kalkgehalt aus dem Vorrat des Bodens an austauschfähigem Kalk.

3. Säurelösliche Kalkverbindungen. Nicht austauschfähige, aber säurelösliche Kalkaluminosilicate sind in unseren Böden recht spärlich vertreten. Infolge Fehlens dieser Reserven kann ein Kalkentzug, der vielleicht bei einem gewissen Vorrat an austauschfähigem Kalk lange Zeit pflanzenphysiologisch sich nicht bemerkbar machte, relativ plötzlich starke Schädigungen des Pflanzenwachstums zur Folge haben. Nur ein kleiner Teil der Böden hat Reserven an Calciumcarbonat; für diese Böden kommt eine Kalkung in absehbarer Zeit nicht in Frage.

Der Nährstoffentzug der einzelnen Kulturpflanzen ist recht verschieden. Gute Ernten an Rotklee und Raps entziehen dem Boden über 100 kg CaO pro Hektar, Luzerne gar über 200 kg. Der Entzug durch Wiesenheu und Rüben bewegt sich zwischen 50 und 70 kg. Getreide ist weniger anspruchsvoll und entzieht nur 15 bis 20 kg. Kartoffelknollen entnehmen nur 7 kg CaO.

Die Höhe der Kalkverluste infolge Auswaschung wird oft überschätzt. Nur wenn dem Boden Salze zugeführt werden, die von der Pflanze nicht verwertet werden, kann durch Basenaustausch Kalk in Lösung gehen und durch Auswaschung in Verlust geraten. Recht beachtliche Verluste entstehen dagegen durch physiologisch saure Düngung. Ammonsulfat entsprechend 40 kg N pro Hektar entzieht dem Acker 80 kg CaO, während die gleiche Düngung in Form von Kalksalpeter mit einem Gewinn von 80 kg CaO verknüpft ist.

Die Kalkreserven der meisten Böden sind so klein, daß der jährliche Kalkentzug durch Ernte und Auswaschung wieder ersetzt werden muß. Nur bei Verwendung von kalkreichen Düngemitteln wird dieser Forderung Rechnung getragen. Werden kalkarme oder gar physiologisch saure Düngemittel verwandt, so muß der Acker regelmäßig gekalkt werden. Zu einer Volldüngung gehört unbedingt auch der Kalk.

XVI. Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Popp, Frankfurt a. M.

Geschäftliche Sitzung: Bericht fehlt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. Otto Mezger, Direktor des Chem. Untersuchungsamtes der Stadt Stuttgart, Stuttgart: *„Über die Entwicklung der schießtechnischen Untersuchungen sowie den Schartenspurennachweis bei Baumfrevel und Münzfälschungen."*

Vortr. führte eine große Anzahl von Mikrolichtbildern vor aus Kriminalfällen, die er in den letzten 25 Jahren zusammen mit Kriminalinspektor Haßlacher vom württembergischen Landeskriminalpolizeiamt, Dr. Heeß und Dr. Fränkle für württembergische und auswärtige Polizei- und Gerichtsbehörden in schießtechnischer Hinsicht zu bearbeiten Gelegenheit hatte. Vortr. zeigte z. B., wie es möglich ist, den Nachweis zu führen, daß Nahschuß vorlag, daß grobe Schrote aus einem bestimmten Gewehrkaliber verfeuert wurden, und ob am Tatort gefundene Patronenhülsen und Kugeln aus dem Körper des Getöteten aus der beim vermutlichen Täter beschlagnahmten Waffe verfeuert wurden. Ferner ist es jetzt durch systematische Untersuchung aller greifbar gewordenen in- und ausländischen Selbstladepistolenfabrikate dem Vortr. vielfach möglich, durch gewisse mikroskopische Messungen an gefundenen Kugeln und Hülsen sofortige Angaben über das zu ihrer Verfeuerung benutzte Waffensystem bzw. -modell zu machen, ein Umstand, der namentlich dann zur raschen Ermittlung des Täters dienlich sein wird, wenn mehrere Personen im Besitz gleichkalibriger Waffen verschiedener Systeme betroffen wurden. Diese systematischen Untersuchungen, die zum Teil auch auf gezogene Revolver ausgedehnt werden mußten, werden z. Zt. zu einem Waffenatlas zusammengestellt. Es ist deshalb außerordentlich wichtig, daß bei Sektionen die Kugeln und die am Tatort gefundenen Hülsen, zweckentsprechend gereinigt, auf der Umhüllung bezeichnet, sorgfältig vor Verletzung geschützt und möglichst bald mit den eventuell für die Tat in Betracht kommenden, beschlagnahmten Waffen zur Untersuchung gebracht werden. An Lichtbildern zeigte der Redner, wie es gelingt, an Hand von feinsten Schartenspuren Beschädigungen von Bäumen, die mit Bohrern, Messern, Sägen, Beilen usw. ausgeführt wurden, einwandfrei als mit bestimmten Instrumenten vollführt nachzuweisen, und wie in einem Falle von Hartgeldfälschung dem Täter feine Rostnarben und Beschädigungen seiner Werkzeuge, die sich auf die von ihm hergestellten Falsifikate übertragen hatten, zum Verhängnis wurden.

Dr. Otto Mezger, Direktor des Chem. Untersuchungsamtes der Stadt Stuttgart: *„Über Untersuchungen an Schriftstücken und Briefumschlägen."*

Vortr. zeigte an Hand von Mikrolichtbildern eine Reihe von praktischen Fällen, die er im Laufe der letzten 25 Jahre zusammen mit Kriminalinspektor Hasslacher vom württembergischen Landeskriminalpolizeiamt, Dr. Heess und Dr. Fränkle für württembergische und auswärtige Polizei- und Gerichtsbehörden zu erledigen Gelegenheit gehabt hatte. Er erläuterte, wie man die Fälschung von Unterschriften, die auf dem Wege des Durchpausens erfolgte, nachweisen, wie man mechanische, ungefärbte Eindrücke von Schriftzeichen auf Schreibunterlagen und Tintenschriftabdrücke auf Löschblättern entziffern kann, wie man unsichtbare Abdrücke von Tintenschriften auf den ihnen gegenüberliegenden Papierseiten, mit denen die Tintenschrift in Berührung war, und restlos ausradierte Tintenschrift unter Umständen nach zwei verschiedenen Verfahren erstaunlicherweise wieder lesbar machen

kann. Fußend auf diesen Untersuchungen machte der Redner Vorschläge zur Schaffung einer wirklichen, auch durch Radieren und Behandeln mit Chemikalien nicht zerstörbaren Urkundentinte. Er zeigte ferner, wie man unleserliche Stempel auf Briefmarken lesbar machen kann und erläuterte die technische Ausführung und das Anwendungsgebiet der Fluorescenz- und Reflexionsaufnahmen. Letztere dienen insbesondere zur Entscheidung der sehr schwierigen Frage, ob Graphitstift über oder unter Tinten-, Maschinen- oder Stempelschrift liegt. Weiter zeigte er die Möglichkeit, festzustellen, ob Kopierstiftschrift über oder unter Tinte liegt und ob Tintenunterschriften an Hand von Bleistiftpausen hergestellt sind. Schließlich erläuterte er, wie man an Schriftkreuzungen nachträgliche Zusätze in Urkunden, z. B. Testamenten, nachweisen kann und berichtete über Versuche zur Bestimmung des Alters von Tintenschriften. In weiteren Mikrolichtbildern zeigte der Redner den Nachweis von Korrekturen nach erfolgter Radierung, die Möglichkeit, wie sich auf einfachste Art Graphitstiftschrift, die mit Tinte, Graphit- bzw. Kopierstiftstrichen restlos überdeckt wurde, und wie sich auch mit Tusche unleserlich gemachte Tinten- und Stempelschrift wieder lesbar machen läßt, wie Korrekturen, die mit der gleichen Tinte angebracht wurden, nachzuweisen sind, d. h. wie man überlagerte Tintenstriche derselben Tinte durch partielle Zerstörung entfernen und die darunter liegende Tintenschrift so wieder lesbar machen kann. Schließlich zeigte er noch Fälle, wie die Überführung von anonymen Briefschreibern an Hand der Untersuchung von Klebstoffspuren und Briefumschlagbesonderheiten gelingen kann, wie sich feststellen ließ, daß Seiten, deren Paginierung abgeändert wurde, aus bestimmten Stellen aus einem Kopierbuch ausgerissen wurden.

Prof. Dr. G. Popp, Frankfurt a. M.: *„Nachweis der Zeitfolge von Tinten- und Stiftschriften."*

Dem Laien erscheint es sehr einfach, zu entscheiden, ob ein Stiftstrich über einem Tintenstrich liegt oder umgekehrt, und doch bietet in der Praxis eine sichere Feststellung des Über- oder Untereinanderliegens erhebliche Schwierigkeiten.

Nur wenn ein harter Stift in dem Papier ein Relief erzeugte, ist die Feststellung des darübergeführten Tintenstriches durch Reflexion oder Auslauferscheinungen leicht zu erbringen. Bei weichem Stift und harter Schriftunterlage sowie bei besonderer Beschaffenheit der Tinte kann aber in vielen Fällen wegen der Lückenhaftigkeit der Stiftstriche und der starken Lichtreflexion des Graphits die Entscheidung auf mikroskopischem Wege nicht getroffen werden. Auch bei Auflösung der Tinte und dem Absaugversuch des auf dem Lösungstropfen schwimmenden Stiftmaterials ist die sichere Entscheidung oft untunlich. Vortr. empfiehlt für solche Fälle die Anwendung klebriger Folien (sogenannte transparente daktyloskopische Folien), durch welche das auf dem Tintenstrich liegende Stiftmaterial lückenlos abgezogen werden kann, während, falls das Stiftmaterial unter dem Tintenstrich liegt, an dieser Stelle eine Lücke in dem Abzug erscheint.

Prof. Dr. G. Popp, Frankfurt a. M.: *„Bestimmung des Alters von Tintenschriften."*

Die Altersbestimmung von Tintenschriften beruht auf der Feststellung der Wasserlöslichkeit. Der Alterungsprozeß hängt von der Art und Konzentration der Tinte, der Beschaffenheit des Papiers bzw. dessen Leimung und der Art der Aufbewahrung ab. Ist der Oxydationsprozeß eisenhaltiger Tinte vollendet, so löst sich in einem aufgesetzten Wassertropfen oder in einer feuchten Preßkopie kein Eisensalz mehr, sondern längere Zeit nur noch der solchen Tinten zugesetzte Farbstoff. Um Täuschungen zu vermeiden, ist es deshalb notwendig, in dem nach der Lösung abgesaugten Wassertropfen oder in der Preßkopie festzustellen, ob neben dem Farbstoff Eisensalze in Lösung gingen. Dies kann durch entsprechende Mikroreaktionen, z. B. mit Rhodanwasserstoff unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd, festgestellt werden. Kombiniert man dieses Verfahren mit der von Ledden-Hulsebosch angegebenen Methode einer künstlichen Alterung eines Teiles der Schrift durch Bestrahlung mit Quarzlampenlicht (oder Sonne), so vermag man die Beendigung des Alterungsprozesses bzw. die Frische der Tintenschrift durch nachfolgenden Vergleich mit dem anderen Teil des Schriftstückes festzustellen.

Bedingung für die Altersbestimmung ist jeweils die Heranziehung von Vergleichsschriften gleicher oder ähnlicher Beschaffenheit. Bei Kopiertinten und zur Schrift benutzten Farblösungen können für die Altersbestimmung nur sehr lange Zeiträume in Betracht gezogen werden. Bei frischer Schrift können oft Unterschiede von Stunden und Tagen zur Feststellung gelangen.

Dr. E. Alpers, Berlin: *„Über die Haltbarkeit von Kakaoerzeugnissen."*

Von den Halbfabrikaten der Kakaoindustrie ist die Kakaobutter von Bedeutung. Sie ist nach 1½ Jahren, wenn sie in kühlen Räumen gut verpackt aufbewahrt wird, noch vollkommen einwandfrei. Der gelbe Farbstoff verschwindet bei Lichteinwirkung auffallend schnell. Nach zweitägiger Sonneneinwirkung wird Kakaobutter an der Oberfläche schneeweiß. Dieser Farbumschlag ist zugleich ein Zeichen für beginnende Ranzigkeit. Bei der Beurteilung des Säuregrades ist Vorsicht zu empfehlen, denn es gibt Kakaobutter aus Bohnen, die an und für sich viel Säure enthalten, welche Säuregrade von 6 bis 7,8 aufweist.

Bei Pralinen unterscheidet man Fondantpralinen und sogenannte Dessertpralinen. Fondantpralinen enthalten in der Einlage etwa 65 bis 80% Zucker. Trotz dieses hohen Zuckergehaltes können bei ihnen Hefegärungen auftreten. Es handelt sich um Gärungserreger, die auch in konzentrierten Zuckerlösungen, in denen die Lebenstätigkeit anderer Hefen unterdrückt ist, noch lebensfähig sind. Bei den Likörpralinen unterscheidet man zwischen solchen, bei denen Likör oder Weinbrand in eine fertige Schokoladenform eingefüllt wird, und gegossenen Likörpralinen, die später mit Schokolade überzogen werden. Bei der ersten Art wirkt die Flüssigkeit unmittelbar auf die Schokolade ein. Je höherprozentig der Likör im Alkoholgehalt ist, desto schneller geht der Zerstörungsprozeß vor sich. Die gegossenen Likörpralinen haben im Innern eine Zuckerkruste; bei diesen können sich Beschädigungen sowohl durch Kälte als auch durch Wärme einstellen.

Am schlimmsten machen sich bei den Erzeugnissen der Kakaoindustrie die Wirkungen von tierischen Schädlingen bemerkbar. Nach den Untersuchungen von F. Zacher verursacht besonders die Heu- oder Dörrobstmotte Ephestia elutella die Schäden. Der Befall kann jedoch auch außerhalb der Fabrik erfolgen, denn die Motten halten sich auch auf vielen anderen Lebensmitteln auf. Da die Entwicklung der Maden innerhalb weniger Tage erfolgt, ist ein Befall also keineswegs ein Zeichen für das Alter der betreffenden Ware.

Dr. H. Fincke, Köln: *„Gewichtsanalyse, Fettbestimmung bestimmung im Betriebslaboratorium."*

Fettbestimmungen im Betriebslaboratorium müssen schnell, in reihenmäßiger Arbeit und mit möglichster Genauigkeit ausführbar sein. Die Schwierigkeiten von exakten Fettbestimmungen, die sich in zahlreichen Veröffentlichungen der letzten Jahre kundgegeben haben, beruhen einerseits auf der Unklarheit, mit der Begriff Fett abzugrenzen ist; andererseits kommt hinzu, daß nicht alle anderen Stoffe der Untersuchungsobjekte in den Fettlösungsmitteln, deren gebräuchlichstes noch immer der Äthyläther ist, genügend unlöslich sind. Was den Begriff Fett angeht, so muß als Norm für das aus Pflanzen- und Tierstoffen mengenmäßig zu ermittelnde Fett diejenige chemische Beschaffenheit gelten, welche die im Gut mikro- oder makroskopisch erkennbaren Tropfen, Klumpen oder Kristallmassen des Fettes aufweisen. Lipoide gehören nur insoweit zum Fett, als sie in ihm bereits im Pflanzen- oder Tierkörper enthalten sind; der übrige Gehalt dieser Stoffe an Lipoiden bzw. an lipoidartig gebundenen Fettsäuren ist nicht zum Fett zu rechnen. Die freien Fettsäuren des Gutes gehören stets zum Fett; sie sind aber bei ungewöhnlich hohem Gehalte außerdem gesondert anzugeben.

Die gewichtsanalytischen Fettbestimmungsverfahren gliedern sich in folgender Weise: Gruppe I. Das Fett wird dem Gut ohne Vorbehandlung durch unmittelbares Ausziehen mit dem Lösungsmittel entzogen. Hierhin gehört der Fettentzug in Extraktionsapparaten, ferner aus dem auf einer Filterfläche

ausgebreiteten Gut und durch Anrühren oder Anschütteln des Gutes mit dem Lösungsmittel. Gruppe II. Das Fett wird nach Befreiung des Gutes von Zucker und anderen wasserlöslichen Stoffen in einem Niederschlage angereichert und diesem durch Lösungsmittel entzogen. Gruppe III. Das Fett wird nach Aufschließung des Gutes mit chemischen Stoffen durch Lösungsmittel entzogen, meist durch Ausschütteln der beim Aufschluß entstandenen Lösung. Als Aufschlußmittel dienen z. B. Ammoniak (Gottlieb-Röse-Verfahren), Salzsäure.

Die Unterschiede der einzelnen Verfahren der Gruppe I bestehen vor allem in der Menge des zur Wirkung kommenden Lösungsmittels; meistens zieht man mit viel Lösungsmittel und längere Zeit hindurch aus, berücksichtigt aber den Zerkleinerungsgrad nicht stets genügend. Die Ausdehnung der Extraktionsdauer bzw. die übliche Behandlung in Extraktionsapparaten kann die weitgehende Zerkleinerung des Gutes nur in mäßigem Grade ersetzen; dagegen macht eine genügende Zerkleinerung die starke zeitliche Ausdehnung der Extraktion und die Anwendung von viel Lösungsmittel entbehrlich. Die Mängel der Fettbestimmung in Extraktionsapparaten vermeidet das Schleuderverfahren. Es besteht darin, daß man das fein zerkleinerte Gut in offenen oder geschlossenen Zentrifugenröhrchen mit dem Lösungsmittel anrührt oder anschüttelt und die Lösung durch Schleudern klärt, worauf sie vom Bodensatz klar abgegossen werden kann; man wiederholt diesen Vorgang drei- oder viermal und verarbeitet die Lösung wie üblich weiter. Nötigenfalls wird das Gut nach zweimaliger Behandlung im Röhrchen getrocknet und im Mörser mit Quarzsand nochmals zerkleinert, worauf man wiederum zweimal auszieht. Dieses Verfahren gibt bei Fettsamen, Futtermehlen, Getreidemehlen, Kakaoerzeugnissen und anderen Stoffen gute Ergebnisse. Man kann den entfetteten Rückstand für weitere Untersuchungen verwenden.

Bei Milchdauerwaren kommt weder die Arbeit mit Extraktionsapparaten noch das Schleuderverfahren in Betracht, dagegen ist das Verfahren von Gottlieb-Röse entgegen vielfach geäußerten Bedenken brauchbar und bewährte sich auch bei der Untersuchung von Milchbonbons. Die Verfahren, die Salzsäure als Aufschlußmittel benutzen, haben den Nachteil, daß sie — z. B. durch Zersetzung von Lipoiden — Stoffe zur Wägung bringen, die nicht eigentlich zum Fett gehören. Man darf nicht dasjenige Verfahren für das richtigste ansehen, bei dem der höchste Betrag gefunden wird. Zur Prüfung von Fettbestimmungsverfahren ist es vielmehr erforderlich, die chemische Beschaffenheit des gewogenen Fettes zu berücksichtigen.

Dr. H. Lengerich, Altona: *„Durch Fermente, Bakterien und chemisch-physikalische Einflüsse bedingte Veränderungen an Fischwaren.“* (Referat fehlt.)

Priv.-Doz. Dr. Th. Sabalitschka, Berlin: *„Konservierungsvermögen, chemischer Nachweis und Pharmakologie der p-Oxybenzoesäureester.“*

Die konservierende Wirkung der Benzoesäure wird durch säurebindende Substanzen mehr oder weniger herabgesetzt oder ganz aufgehoben. Nicht nur Basen, Carbonat und dergl. schwächen so die Wirkung der Benzoesäure, auch Eiweißstoffe. Daher war nach neuen Konservierungsmitteln zu suchen, deren Wirkung von der Zusammensetzung des zu konservierenden Materials nicht so abhängig ist und die mindestens ebenso unschädlich sind wie die Benzoesäure. Als solche Stoffe erwiesen sich die Ester der p-Oxybenzoesäure, die neuerdings unter den Namen Nipagin, Nipasol, Nipacombin und Solbrol in steigendem Maße zur Haltbarmachung der verschiedensten Materialien benutzt werden. Es wird die Überlegenheit dieser Ester gegenüber der Benzoesäure durch die Ergebnisse praktischer Konservierungsversuche mit einfachen und photographischen Gelatine-Gallerten, Leim, Carragen-Gallerten, Traganthschleim, Kleister, Malzextrakt und dessen Lösung, Bierwürze, Früchten, Fruchtpulpen, Fruchtmark, Fruchtmus, Fruchtsäften, Sirupen, Margarine, Schweineschmalz, eingelegten Eiern, mehreren pharmazeutischen Präparaten u. dergl. dargetan. Der Methylester erwies sich auch brauchbar zur Sterilhaltung von Borsäurepulver und zur Haltbarmachung der 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung. Die konservierende Wirkung der Ester steigt mit der Größe des eingeführten Alkyls. In allen Fällen benötigt man von den Estern geringere Konzentrationen zur Konservierung wie von der Benzoesäure. Die praktisch neutralen Ester sind der Benzoesäure auch darin überlegen, daß sie im Gegensatz zu dieser keine Trübung, Eiweißausflockung, Farbveränderung u. dergl. des zu konservierenden Materials verursachen, auch geschmacklich und geruchlich noch weniger stören. Zum Nachweis der Ester dient die Färbung mit Eisenchloridlösung, mit Millons und mit Nickels Reagens; die Reaktionen werden demonstriert. Nach den Versuchen von Schübel sind die Ester für den Menschen noch unschädlicher als die Benzoesäure. Die Unschädlichkeit nimmt vom Methyl- zum Propylester zu. Unter Berücksichtigung des Konservierungsvermögens und der Wirkung auf den Menschen ergibt sich für den Methylester eine 8-fache, für den Äthylester eine 17-fache Überlegenheit gegenüber der Benzoesäure; ähnliche frühere Untersuchungen ergaben für den Propylester eine 35-fache Überlegenheit. Die Ester der p-Oxybenzoesäure bieten somit bei der Haltbarmachung vieler Materialien, auch der Lebensmittel, manche Vorteile gegenüber den bisher meist benutzten Konservierungsmitteln.

Für sämtliche Fachgruppen.

Dr. H. Schotte, Berlin: *„Forstschädlingsbekämpfung mittels Flugzeugen.“*

Eine Bekämpfung von Forstschädlingen durch pulverförmige Fraßgifte, insbesondere arsensaures Calcium, wurde erst möglich, als das Flugzeug für diese Zwecke herangezogen wurde. Der geistige Urheber dieser Methode ist der Oberförster Zimmermann, der sich 1913 die Verwendung von Flugzeugen zur Bekämpfung von Insektenplagen patentieren ließ, 1921 verwandten die Amerikaner die Methode erstmalig praktisch, in Deutschland findet sie seit 1925 Verwendung. Insgesamt wurden bis Ende 1928 in Deutschland 25 000 ha Forsten auf diese Weise bestreut.

Die wirkungsvolle Bekämpfung einer Schädlingskalamität ist an eine Anzahl Bedingungen geknüpft. Der Erfolg ist abhängig von den Eigenschaften des Arsenmittels und seiner Dosierung, der Streueinrichtung und Streutechnik, der Witterung, der Art und Biologie des Schädlings, der örtlichen Lage und Bestandsart des Forstes.

Vortr. schildert (in Wort und Bild) die Bedeutung der einzelnen Faktoren. Seine Erfahrungen erstrecken sich vor allem auf das Calciumarsenat enthaltende Meritol der Schering-Kahlbaum A.-G. Die Studien werden im Hauptlaboratorium der Schering-Kahlbaum A.-G. auf Veranlassung von Professor Schoeller in engster Zusammenarbeit mit dem Pflanzenpathologen Dr. Görnitz durchgeführt. Von den arsenhaltigen Streumitteln muß neben einer ausreichenden Giftwirkung eine gute Haftfähigkeit an den Pflanzenteilen (Nadeln oder Blättern), eine gewisse Witterungsbeständigkeit (gegen Wind und Regen) gefordert werden, Ziele, die heute weitest gehend erreicht sind. Die Verstäubungsfähigkeit, Körnung und spezifisches Gewicht der Streumittel müssen ebenfalls dem Verwenwendungszweck angepaßt sein. Der Mechanismus der in die Flugzeuge eingebauten Streueinrichtungen wird erläutert. Eine möglichst gleichförmige Streuwolke muß das Flugzeug verlassen. Die Verteilungsmomente der Wolke sind bei verschiedenen Witterungslagen verschieden. Durch Variierung der Flughöhe, die eine Funktion der vertikalen und horizontalen Luftströmungen ist, läßt sich erreichen, daß sich die Streuwolke oberhalb der Kronen verteilt. Die Kronen filtrieren das Pulver ab, so daß bei guter Streutechnik nur wenig Gift auf den Waldboden gelangt und unliebsame Vergiftungen von Warmblütern fast ganz vermieden werden.

Mit sehr gutem Erfolge wurden Blattwespenlarven, Nonnenraupen und Eichenwickler bekämpft. Die Erfolge gegen den Kiefernspanner ließen bisher zu wünschen übrig, da dieser Schädling eine sehr schwierige Bekämpfungsmethodik erfordert. Die Erfahrungen des Jahres 1928 lassen jedoch hoffen, daß auch dieser Schädling wirksam mit Arsen bekämpft werden kann.

Anschließend führt der Referent einen Film vor, der von der Hansa Luftbild A.-G., Berlin, gelegentlich der Nonnenbekämpfung mit Meritol in der Oberförsterei Thiergarten (Kreis Torgau) gedreht wurde.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Geh. Rat. Prof. Dr. F. Mylius, Berlin, früher Mitglied der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, feierte am 27. Mai seinen 75. Geburtstag.

Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig, wird von der Universität Helsinki eingeladen dort zwei Vorträge über analytische Chemie am 24. September 1929 zu halten.

Prof. Dr. P. Walden, Rostock, und Prof. Dr. H. Pringsheim, Berlin, sind von der Technischen Hochschule Helsinki eingeladen worden, je zwei Vorträge am 23. und 25. September 1929 zu halten.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN FACHGRUPPEN

Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe.

Geschäftliche Sitzung anläßlich der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau am Mittwoch, den 22. Mai 1929, 14.45 Uhr. Anwesend 30 Mitglieder. Der Vorsitzende, Dr. Gademann, eröffnet die geschäftliche Sitzung und stellt fest, daß sie fristgemäß einberufen ist. Er beantragt nochmalige Genehmigung der Punkte, welche bereits in Dresden im Vorjahre beschlossen waren und welche die vom Vorstandsrate in abgeänderter Form genehmigten Satzungen sowie die Namensänderung der Fachgruppe betreffen. Bei Anträge werden einstimmig und ohne Widerspruch angenommen. Der Vorsitzende stellt fest, daß dadurch die in Dresden gefaßten Beschlüsse in einer fristgemäß einberufenen Versammlung zur Annahme gelangt sind. Diese Feststellung wird von der Versammlung einstimmig akzeptiert.

Anschließend erstattet der Vorsitzende den Jahresbericht. Er berichtet über die bisherigen Verhandlungen mit dem Fachausschuß für Anstrichtechnik und erbittet die Zustimmung der Versammlung, diese Verhandlungen in möglichst günstiger Weise zu einem Abschluß zu bringen. Aus der Versammlung wird eine Zusammenarbeit mit dem Fachausschuß lebhaft befürwortet und der Vorschlag des Vorsitzenden gebilligt.

Als Punkt 3 berichtet der Schriftführer, Dr. Scheifele, über die Tätigkeit der Fachgruppe im vergangenen Jahre:

Bericht des Schriftführers über das Jahr 1928/1929.

Auf der letztjährigen Tagung in Dresden kam der Wille der Mitgliederversammlung zum Ausdruck, die Fachgruppe zu einem Sammelpunkt aller in der Industrie der Körperfarben und Anstrichstoffe tätigen und an diesen Produkten interessierten Fachkollegen und Firmen auszubauen.

Wir begannen unsere Tätigkeit mit einer ausgedehnten Werbung, die auch von den Mitgliedern durch persönliche Werbung unterstützt wurde. Ferner boten auch die nachfolgend zu erwähnenden Veranstaltungen willkommene Gelegenheit zu weiterer Werbung. Um die Aufgaben und Ziele unserer Fachgruppe auch in breiteren Kreisen bekanntzumachen, veröffentlichte der 1. Vorsitzende, Dr. Gademann, einen Artikel in der Zeitschrift für angewandte Chemie sowie in verschiedenen anderen Fachzeitschriften. Der Erfolg dieser Tätigkeit bestand darin, daß die Mitgliederzahl von 101 (vor der Dresdner Tagung) auf 195 (Stand vom 1. 4. 29) sich erhöhte. Darunter befindet sich eine große Anzahl Fachkollegen und Firmen, die vorher dem Verein deutscher Chemiker nicht angehört hatten.

Um die für unsere verbreiterte Tätigkeit erforderlichen Geldmittel zu beschaffen, wurde bei den an unseren Arbeiten interessierten Industrieverbänden eine Werbung in die Wege geleitet, die von recht gutem Erfolg begleitet war. Auch der Hauptverein unterstützte uns durch einen laufenden Zuschuß.

In dem Bestreben, unsere Fachgruppe und deren Ziele auch in der Öffentlichkeit bekanntzumachen, veranstalteten wir Vortragsabende und beteiligten uns an Veranstaltungen anderer Verbände, die in ähnlicher Richtung arbeiten.

Am 23. November 1928 fand unser 1. Vortragsabend in Köln statt. Besucherzahl etwa 300. Einladung hierzu war an sämtliche Mitglieder sowie an die Bezirksvereine und interessierten Verbände ergangen. In Fachzeitschriften und den lokalen Tagesblättern wurde gleichzeitig auf unsere Veranstaltungen hingewiesen. Die örtliche Vorbereitung hatte in dankenswerter Weise Dr. Rasquin, Schriftführer des Rheinischen Bezirksvereins, übernommen.

Am 4. Dezember 1928 fand unser 2. Vortragsabend, gemeinsam mit dem Fachausschuß für Anstrichtechnik in Stuttgart statt. Besucherzahl über 300. Die örtliche Vorbereitung lag in den Händen des Herrn Dr. Wagner. Die Einladungsschreiben wurden vom Fachausschuß fertiggestellt und von Dr. Wagner an die öffentlichen Interessenten verschickt. Ferner ergingen Einladungen hierzu an unsere sämtlichen Mitglieder.

Außer diesen beiden Vortragsabenden war noch eine größere Anzahl solcher Veranstaltungen an wechselnden Orten Deutschlands sowie in Wien geplant. Vollständig vorbereitet war ein Sprechabend für Dresden, der aber wegen der „Farbentagung in München" verschoben werden mußte. Wir waren beteiligt an folgenden Veranstaltungen:

Anstrichtagung des Schweizer Verbandes für die Materialien der Technik in Zürich am 17. 11. 1928. Delegiert hierzu war Dr. Scheifele.

Jahresversammlung des Reichsausschusses für Metallschutz, 22. bis 24. 11. 1928 in Berlin. Delegiert hierzu war Prof. Dr. Klages.

Farbentagung in München am 18. und 19. 2. 1929. Hierzu war eine Einladung an die Mitglieder ergangen.

Tagung für Anstrichtechnik in Wien am 21. 2. 1929. Delegiert hierzu war Dr. Scheifele, der auch einen Vortrag über die Fortschritte in der Herstellung und Verarbeitung von Anstrichstoffen in Deutschland hielt.

Was die Vorbereitungen für Breslau betrifft, so veranstalteten wir außer den Vorträgen in unserer Fachgruppensitzung einen Sprechabend, um auch hier die breiteren Interessentenkreise für unsere Tätigkeit zu interessieren. In dankenswerter Weise hatte der Reichsausschuß für Sachwerterhaltung, Ortsgruppe Breslau, den neuen Werbefilm „Die schützende Hand" für diesen Vortragsabend zur Verfügung gestellt.

Um das Interesse der Mitglieder an unserer Fachgruppe wachzuhalten und zu vertiefen und um gleichzeitig jedem Fachkollegen Gelegenheit zur Mitarbeit an unserer Fachgruppe zu geben, sind wir daran gegangen, eine Schriftenreihe unserer Fachgruppe herauszugeben, von der im Januar Heft 1 gedruckt und an die Mitglieder versandt wurde. Es ist ferner beabsichtigt, bei wichtigen Fragen, Veröffentlichungen usw., die eine eingehende und allseitige Behandlung erfordern, die Stellungnahme unserer Mitglieder hierzu in kurzen Rundschreiben zu erbitten und die eingehenden Äußerungen entsprechend zu verwerten.

Soweit die Organisation von Forschungs- und Normungsarbeit in Frage kam, hatten wir uns mit den in Frage kommenden Industrieverbänden in Verbindung gesetzt. Gleichzeitig mußte aber auch unser Verhältnis zum Fachausschuß für Anstrichtechnik geklärt werden, der schon seit längerer Zeit die Durchführung von Forschungsarbeiten aufgenommen hatte.

Wir beabsichtigen, unsere Tätigkeit in möglichst enger Zusammenarbeit mit dem Fachausschuß für Anstrichtechnik, in dessen Vorstand sich u. a. auch die Herren Gademann und Theurer befinden, fortzusetzen.

Der Kassenwart, Dr. Wagner, gibt die Rechnungslegung und stellt die Abrechnung, die von Generaldirektor Dr. Theurer und Dr. König geprüft ist, zur Einsicht zur Verfügung. Daraufhin erfolgt einstimmig Entlastung des Vorsitzenden, des Schriftführers und des Kassenwartes.

Der Jahresbeitrag wird wie bisher festgesetzt.

Die Neuwahl des Vorstandes ergab: Vorsitzender: Kommerzienrat Dr. Gademann, Schweinfurt; stellvertretender Vorsitzender: Direktor Dr. Kühne, Leverkusen (vorbehaltlich seiner noch einzuholenden Einwilligung); Schriftführer Dr. Scheifele, Heidelberg; stellvertretender Schriftführer: Dr. Gerstacker, Stuttgart; Kassenwart: Dr. Wagner, Stuttgart; Beisitzer die Herren Dr. Bopp, Frei-Weinheim, Direktor Schnelle, Oberhausen (vorbehaltlich dessen Zustimmung), und Reichsbahnoberrat Dr. Schulz, Kirchmöser.

Breslau, den 24. Mai 1929.

gez.: Dr. Gademann, Dr. Scheifele, Dr. Schulz, Dr. H. Wagner, Dr. Gerstacker.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR. FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.

Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 23 8. JUNI 1929 * SEITE 637—652 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 637—652 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 8. Juni 1929, Nr. 23

Beryllium.

Von Prof. Dr. ALFRED STOCK, Karlsruhe i. B.

(Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau, 23. Mai 1929.)

(Eingeg. 23. Mai 1929.)

Vor hundert Jahren erblickten fast gleichzeitig drei einander nahestehende Leichtmetalle das Licht der chemischen Welt. Das Kleeblatt verdankte sein Dasein der gleichen Reaktion: der Einwirkung von Kalium auf die Chloride. So bekam Wöhler 1827 das Aluminium und 1828 das Beryllium. Dieses wurde wenig später auch von Bussy erhalten, der 1829 auf demselben Wege noch das Magnesium gewann, das Davy schon früher in unreiner Form aus dem Amalgam dargestellt hatte.

Es waren zunächst wenig ansehnliche Sprößlinge, um die sich die Familie der Leichtmetalle da vergrößerte, schwärzliche Pulver, die an eine technische Zukunft kaum denken ließen. Ihr weiterer Lebensgang verlief recht verschieden. Das Aluminium wagte sich schon nach einigen Jahrzehnten in die Technik hinaus, von Napoleon III. gefördert, dem die militärische Nützlichkeit des leichten „Silbers aus Ton" in die Augen stach. Doch mußte erst der breiter fließende elektrische Strom Elektrolysen in industriellem Maßstabe ermöglichen, ehe sich die Aluminium-Industrie entwickeln konnte, die heute in so glänzendem Siegeszuge begriffen ist.

Auch dem Magnesium gelang es, sich, obschon in großem Abstande hinter dem Aluminium, eine angesehene Stellung in der Technik zu erobern.

Das Dritte aber, das Beryllium, blieb fast ein Jahrhundert bescheiden und kaum beachtet im wissenschaftlichen Vaterhause. Erst jetzt schickt es sich an, ebenfalls technische Betätigung zu suchen. Dies sei heute der Anlaß, das durchaus nicht etwa talentlose Leichtmetall einem weiteren Kreise vorzustellen.

Wenn das Beryllium hinter den beiden Brüdern zurückblieb, so hatte das seinen Grund hauptsächlich in den Schwierigkeiten der Darstellung. Wie bei fast allen Leichtmetallen sind die rein chemischen Gewinnungsverfahren auch bei ihm praktisch nicht zu brauchen, was noch kürzlich durch eingehende Untersuchungen von W. Kroll bestätigt wurde. Weder der alte Weg Wöhlers, noch die Reduktion des Oxyds mit Kohle oder Magnesium, noch Aluminothermie führen hier zum Ziele; die außerordentliche Sauerstoffaffinität des Berylliums, die Neigung zur Carbidbildung, die Empfindlichkeit gegenüber Luft und Wasser bei höherer Temperatur bilden die Hindernisse.

Doch auch die Elektrolyse stieß, anders als beim Aluminium und Magnesium, auf Schwierigkeiten, die vornehmlich durch den hohen Schmelzpunkt des Berylliums, fast 1300°, veranlaßt wurden. Was sich an älteren Vorschlägen für die elektrolytische Berylliumdarstellung findet (Grätzel 1890, Warren 1895, Borchers 1895, Liebmann 1898), war praktisch wertlos oder ermangelte überhaupt experimenteller Unterlagen. Bei der Nachprüfung der Vorschriften erhält man Silicium statt Beryllium, muß feststellen, daß das als Elektrolyt empfohlene Berylliumbromid den Strom überhaupt nicht leitet u. dgl. mehr. Daher ist es auch kein Wunder, daß die Angaben jener Zeit über Schmelzpunkt, Härte, Leitfähigkeit des Metalls untereinander und von der Wahrheit weit abweichen.

So mußte noch Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie klagen: „Das Beryllium stellt wohl das am wenigsten bekannte und am mangelhaftesten studierte Glied in der Reihe der sogenannten typischen Elemente dar." Und doch verdient es wegen seiner besonderen Stellung im periodischen System vollste Aufmerksamkeit; es ist ein Metall von ausgesprochener Eigenart, die sich z. B. in manchen nichtmetallischen Zügen ausprägt.

Reines Beryllium gewann zum ersten Male 1898 Lebeau. Er elektrolysierte Beryllium-Natrium-Fluorid mit Graphitanode in einem Nickeltiegel, der zugleich die Kathode bildete. Hier schied sich das Metall in Flittern ab, deren Verästelungen der Elektrolyse durch Kurzschluß ein frühzeitiges Ende bereiteten. Auf dieselbe Weise stellten Fichter (1913) und Oesterheld (1916) Beryllium bei 600° dar und schmolzen die Flitter mit Mühe und Verlusten im Wolframofen zu 1 g schweren Klümpchen zusammen. Oesterheld untersuchte im Tammannschen Laboratorium auch schon einige berylliumarme Legierungen des Aluminiums, Eisens, Kupfers und Silbers.

Seitdem erst besitzt man genaue Kenntnis der wichtigsten physikalischen Konstanten des Metalls, des Schmelzpunkts 1285°, der Dichte 1,84, und weiß, daß das Element luftbeständig und daß seine elektrische Leitfähigkeit, über die das Schrifttum fabelhafte Angaben enthielt, ziemlich niedrig ist.

1919 setzten die Versuche ein, die von Hans Goldschmidt, Paul Praetorius, Otto Prieß und mir zur Verbesserung der Berylliumdarstellung gemacht wurden und über die ich schon auf unserer Stuttgarter Hauptversammlung 1921 kurz berichtete. Eine ausführliche Mitteilung erschien 1925 in den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft". Wir sahen unser Ziel darin, die Elektrolyse des Berylliums bei so hoher Temperatur vorzunehmen, daß sich das Metall sogleich geschmolzen abschied und in einem Stück erhalten werden konnte. Dies erschien uns als die Voraussetzung für ein technisch anwendbares Verfahren. Nach planmäßiger Aufsuchung eines geeigneten, gut leitenden und wenig flüchtigen Elektrolyten — wir fanden ihn in einem Gemisch von Beryllium- und Barium-Fluorid — ließ sich die Elektrolyse im Graphittiegel mit einer wassergekühlten Eisenkathode trotz der bei Elektrolysen noch niemals angewendeten Temperatur von 1400° erstaunlich glatt durchführen. Bei 80 Volt Spannung genügte der Strom, um den Elektrolyten ohne weitere Wärmezufuhr flüssig zu halten; die Stromausbeute befriedigte; Störungen durch Anodeneffekt traten nicht auf. Schon nach wenigen Versuchen bekamen wir Berylliumstücke von 5 bis 10 g Gewicht.

Damit war die Grundlage für den Weiterbau über das Laboratoriumsmaß hinaus geschaffen. Zunächst nahm sich seiner eine „Beryllium-Studiengesellschaft"

an. Dann führten ihn Siemens & Halske fort, wobei sich Prof. Engelhardt, Dr. Jllig, Dr. Hellmut Fischer, Dr. Hosenfeld, Dr. Masing, Dr. Dahl und als auswärtiger Helfer Dr. Kroll in Luxemburg besonders beteiligten. Unter grundsätzlicher Beibehaltung unseres Verfahrens wurden wichtige Fortschritte erzielt: Ausarbeitung einer einfachen Darstellung der nötigen Salze; Durchführung der Elektrolyse in vergrößertem Maßstabe unter allmählichem Hochziehen der Kathode; Ersetzung des abgeschiedenen Berylliums durch Zugeben von Berylliumoxyfluorid; Wiedergewinnung der verdampfenden Salze; Reinigung des Rohberylliums durch Umschmelzen usw. Heute liefert die Elektrolyse über 1000 g schwere Berylliumstücke; die auf das angewendete Beryllium bezogene Ausbeute an Metall erreicht 95%; 98%iges Beryllium ist ohne Umstände zu gewinnen. Bei Beurteilung des Reinheitsgrades muß man berücksichtigen, daß das Beryllium von allen Metallen das kleinste Äquivalentgewicht hat, nämlich nur 4,5; beispielsweise bedeutet eine Beimengung von 0,1 Gewichtshundertsteln Eisen noch nicht 0,02 Atomhundertstel. Geht man von sorgfältigst gereinigten Stoffen aus, so bekommt man ein sehr reines Beryllium. Die Verunreinigungen bestanden dann nur in etwa 0,1% Eisen (aus dem Graphit des Tiegels) und in Spuren Kohlenstoff (als Carbid, wohl der Kohlensäure der Luft entstammend), wie sich beim Zersetzen des Metalls mit entgaster Salzsäure im Hochvakuum und Messen des hierbei entwickelten (Spuren Methan enthaltenden) Wasserstoffs ergab, dem zuverlässigsten und genauesten Analysenverfahren. Eine sehr einfache und empfindliche qualitative Reinheitsprobe hat man im Durchleuchten des Metalls mit Röntgenstrahlen. Beryllium ist für diese, seiner niedrigen Ordnungszahl 4 entsprechend, siebzehnmal durchlässiger als Aluminium; die kleinsten Verunreinigungen von Barium, Eisen, Aluminium, Schlacke geben sich daher durch Schatten sofort zu erkennen.

Jetzt ist auch in anderen Ländern die Teilnahme am Beryllium erwacht, besonders in den Vereinigten Staaten. Eine „Beryllium Corporation of America" nahm sich dort des Metalls an. Man stellt es, wie es scheint („aus Patentrücksichten" ist darüber noch nichts Näheres veröffentlicht), durch Elektrolyse von Beryllium-Natrium-Chlorid bei etwa 700° in Eisentiegeln dar und schmilzt das feinverteilte Metall nachträglich im Hochfrequenzofen in Graphittiegeln zusammen. Die Gewinnung des Berylliumchlorids geschieht „trocken", also wohl aus dem Oxyd nach dem alten Oerstedtschen Verfahren mit Kohle und Chlor oder mittels Phosgen. Ob dieser Weg vorteilhafter ist als der unserige, wird die Zukunft erweisen. Die amerikanischen Preisberechnungen weichen von den deutschen nicht wesentlich ab. Vorteile, welche die niedrigere Elektrolysetemperatur vielleicht bietet, dürften aufgewogen werden durch das nachträgliche Niederschmelzen des Rohprodukts und durch die umständlichere Darstellung der Elektrolytsalze. In dieser Hinsicht arbeitet unser Verfahren besonders günstig. Die Herstellung der Salze ist es, die im wesentlichen den Preis bestimmt; die eigentlichen Elektrolysekosten treten dagegen zurück.

Manchem wird wohl die Frage auf den Lippen schweben: Wie steht es denn eigentlich mit dem Ausgangsmaterial? Gibt es überhaupt so viel Beryllium, daß man an eine Berylliumfabrikation größeren Ausmaßes denken kann?

Als natürlicher Rohstoff kommt nur der Beryll in Frage, $3BeO, Al_2O_3, 3SiO_2$, mit höchstens 5% Berylliumgehalt. Die anderen Berylliummineralien, der Chrysoberyll ($Be[AlO_2]_2$), der Phenakit (Be_2SiO_4) usw., sind bedeutungslos. Dies gilt auch von dem erst 1925 in Schweden entdeckten, wegen seiner korundgleichen Härte bemerkenswerten Berylliumoxyd (Bromelit).

Der Beryll, kristallisiert als Aquamarin und vor allem als Smaragd, ein so hochgeschätzter, schon im Altertum bekannter Edelstein (βήρυλλος, Ursprung von „Brille"), findet sich in roherer Form an vielen Stellen der Erde, z. B. in Canada, den Vereinigten Staaten, Brasilien, Norwegen, Spanien, England, im Ural, auch in Tirol und Deutschland (etwas größere Vorkommen im Bayerischen Wald, unbedeutende in Schlesien, Sachsen, Baden), manchmal in beträchtlichen Mengen, vorwiegend dichte Nester im Urgestein bildend, oft in Gestalt sechskantiger, basaltähnlicher Säulen, die in Spanien gelegentlich so groß sind, daß man sie für Hauseingänge verwendet. Weil Beryllium kein Massenerzeugnis werden dürfte, ist Rohstoffmangel nicht zu befürchten. Unzweifelhaft wird man auch noch neue Berylliumlager entdecken, sobald der Anreiz zum Suchen wächst.

Die von Siemens & Halske technisch durchgebildete Aufarbeitung des Berylls führt sogleich zu den für die Elektrolyse benötigten Salzen. Einer sinternden Aufschließung mit Natriumfluorsilicat bei 600° bis 700° folgt Lösen des entstandenen Beryllium-Natrium-Fluorids in kaltem Wasser. Etwas Eisen, das mit in Lösung geht, fällt man durch Einblasen von Luft aus und kann nun die Lösung z. B. mit Ätzkalk behandeln, wobei ein Niederschlag von Berylliumhydroxyd und Calciumfluorid entsteht. Das Beryllium wird mit Flußsäure aufgenommen. Die Lösung gibt beim Eindampfen das schon lange bekannte Oxyfluorid $5BeF_2, 2BeO$, das, im Elektrolyten glatt löslich, bei der Elektrolyse die Hauptrolle spielt. Etwa 65% des im Beryll enthaltenen Berylliums werden so in Elektrolytsalz übergeführt, so daß sich schließlich die Endausbeute an metallischem Beryllium auf ungefähr 60% beläuft, wenn man sie auf den Beryll bezieht.

Mit der Verbesserung der Darstellung war die Möglichkeit gegeben, die praktische Verwendbarkeit des Berylliums nach vielen Richtungen zu prüfen.

Das reine Metall selbst wird wegen seines Preises und seiner die Bearbeitung erschwerenden Sprödigkeit als allgemeinerer Werkstoff kaum in Betracht kommen, so verlockend seine Leichtigkeit ist und so abenteuerliche Nachrichten über Beryllium-Flugzeuge u. dgl. schon in der amerikanischen Presse erschienen. Für vereinzelte Zwecke, z. B. für die Verwendung in Röntgenröhren, empfiehlt es sich durch seine bereits erwähnte außerordentliche Durchlässigkeit für kurzwellige Strahlen. Auch zeichnet es sich durch ein besonders hohes Reflexionsvermögen für ultraviolettes Licht aus.

In Amerika widmete man seine Aufmerksamkeit hauptsächlich den leichten Legierungen des Berylliums mit Aluminium (auch mit Zusätzen von Lithium). Beide Metalle mischen sich in allen Verhältnissen miteinander. Legierungen mit 30% Aluminium sind walzbar; auch solche mit 10% lassen noch einige Bearbeitung zu. Nach unseren Feststellungen ähneln die berylliumärmeren Aluminiumlegierungen dem Duralumin, ohne ihm gegenüber besondere Vorteile zu bieten; natürlich sind sie teurer.

Versuche, das Beryllium mit Magnesium zu legieren, blieben ergebnislos, weil Magnesium verdampft, ehe Beryllium schmilzt.

Dagegen ergibt die Zusetzung von wenigen Hundertsteln Beryllium zu Schwermetallen technisch wichtige Wirkungen, die in überraschenden Vergütungs- und Härtungsmöglichkeiten zum Ausdruck kommen. Diesen Erscheinungen ging man bei Siemens & Halske mit allen wissenschaftlichen Hilfsmitteln unserer Zeit nach, und es liegen bereits viele auch technisch wichtige Ergebnisse vor.

Am eingehendsten sind bisher die Beryllium-Kupfer-Legierungen untersucht. Kupfer nimmt eine gewisse Menge Beryllium in fester Lösung auf. Die „Beryllium-Bronzen" entsprechen den Zinn- oder Aluminium-Bronzen an Beständigkeit, sind auch gut zu gießen und in der Kälte leicht zu bearbeiten, lassen sich aber durch eine thermische Vergütungsbehandlung härten. Bei 2 bis 3% Beryllium steigert sich die Härte auf das Fünffache der ursprünglichen (von 100 auf 400 bis 500 Brinell), die Streckgrenze auf das Siebenfache, die Bruch- und Biegefestigkeit auf das Dreifache. Eine Legierung mit 6 bis 7% Beryllium zeigt die Brinellhärte 750, wie härtester Stahl. Im Vergleich mit den anderen Bronzen weisen die Berylliumbronzen die höchste elektrische Leitfähigkeit auf; sie sind leichter verformbar; ihre größere Härte und Festigkeit erlauben, sie unter Ersparung von Gewicht für hochbeanspruchte Konstruktionsteile zu verwenden. Man darf ihnen eine bedeutende technische Zukunft prophezeien. Schon heute werden aus ihnen mechanisch und chemisch besonders widerstandsfähige Federn hergestellt, z. B. Kontaktfedern für Motorbürstenhalter; sie zeichnen sich vor den bisher dafür gebrauchten Stoffen durch kleinere Ermüdbarkeit und vielfach verlängerte Lebensdauer aus[1]). Auch für Federn von Flugzeugfahrgestellen, für die Verwendung im Schiffbau u. dgl. werden sich diese Bronzen vortrefflich eignen.

Von technischer Bedeutung sind auch ganz kleine Berylliumzusätze als Desoxydationsmittel beim Kupferguß. Hier handelt es sich darum, die niemals fehlenden Beimengungen von Oxyd und Sulfid unschädlich zu machen, die beim Gießen, wahrscheinlich infolge Bildung von Schwefeldioxyd, Gasentwicklung und dadurch Porigwerden und „Steigen" des Gusses veranlassen. Das bisher beliebteste Desoxydationsmittel, einige hundertstel Prozent Phosphor, setzt die elektrische Leitfähigkeit stark herab. Dagegen hat man in der Verwendung von 0,01 bis 0,02% Beryllium, von dem ein Teil fast zwei Teile Sauerstoff bindet, ein mustergültiges Desoxydationsmittel für den Guß von „Leitfähigkeitskupfer": Das hohe Leitvermögen bleibt bestehen; man erhält einen dichten, glatten und fehlerfreien Guß. Das Beryllium kommt dabei als Legierung von Kupfer mit 10% Beryllium zur Anwendung, wofür sich ein aluminiumhaltiges, billigeres Beryllium benutzen läßt. Das neue Desoxydationsverfahren ist auch wirtschaftlich vorteilhaft, weil die Kosten für das Beryllium durch die wegen der besseren Leitfähigkeit mögliche Verringerung des Querschnitts der Werkstücke aufgewogen werden.

Ähnliches Verhalten und ähnliche Vergütbarkeit wie Kupfer-Beryllium zeigen die Legierungen des Berylliums mit Nickel oder Kobalt sowie die Dreistoffsysteme Beryllium-Kupfer-Nickel, Beryllium-Kupfer-Zink, Beryllium-Kupfer-Aluminium.

In letzter Zeit wurden auch die Beryllium-Eisen-Legierungen untersucht. Die noch nicht abgeschlossenen Arbeiten lassen ebenfalls technische Anwendungsmöglichkeiten erwarten. Zum Beispiel weisen Legierungen von Eisen, Chrom, Nickel und Beryllium neben einer dem V2A-Stahl entsprechenden chemischen Widerstandsfähigkeit ausgezeichnete Härte und Festigkeit und hohe Elastizität auf.

Der Wissenschaft kommt es gleichfalls zugute, daß ihr jetzt metallisches Beryllium zur Verfügung steht. Die Belebung ihrer Anteilnahme am Beryllium drückt sich vorläufig besonders in einer großen Zahl analytischer Veröffentlichungen aus. Aber auch in präparativer Hinsicht bietet die Chemie des Berylliums ein dankbares, in manchen Bezirken noch jungfräuliches Arbeitsfeld. Uns selbst leistete das Metall letzthin gute Dienste bei unseren Untersuchungen über die Borwasserstoffe. Diese ließen sich bisher durch Zersetzen von Magnesiumborid mit Säure nur in Mischung mit Siliciumwasserstoffen erhalten, deren Abtrennung ein mühseliges, zeitraubendes und mit großen Verlusten verbundenes Unternehmen ist. Geht man statt vom Magnesiumborid von dem entsprechenden Berylliumborid aus, das sich aus Bortrioxyd und Beryllium leicht gewinnen läßt, so bekommt man ohne Schwierigkeit reinen, siliciumhydridfreien Borwasserstoff, eine wesentliche Erleichterung, die das ganze Gebiet der Borchemie zugänglicher macht.

Schließlich noch einige Angaben über Erzeugung und Preis des Berylliums. Im Augenblick wird die Berylliumdarstellung bei Siemens & Halske sozusagen in erweitertem Laboratoriumsmaßstab betrieben; das Gramm Beryllium muß, je nach der Reinheit, mit 1½ bis 6 Mark berechnet werden. In einigen Wochen kommt eine Anlage in Betrieb, die jährlich 1 t Beryllium herzustellen erlaubt. Der Preis wird sich dann mindestens auf 1 Mark je Gramm senken lassen. Bei steigender Erzeugung dürfte er bis in die Nähe des Silberpreises, d. h. etwa 100 Mark für das Kilogramm, zu bringen sein. Eine weitere Verbilligung wäre außer von der Ausdehnung des Berylliumverbrauches vor allem von wohlfeilerer Gewinnung der Elektrolytsalze zu erwarten. Diese bestimmt, wie schon erwähnt, den Berylliumpreis in erster Linie. Übrigens lassen sich gewisse Legierungen ohne den Umweg über das reine Beryllium herstellen.

Mein Bericht über das Beryllium konnte an dieser Stelle bloß ein flüchtiger sein. Wer genauere Angaben und ausführlichere Behandlung der hier gestreiften Fragen sucht, sei auf das stattliche „Beryllium-Heft" der „Wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern" verwiesen, das soeben erschien[2]). Er wird darin vieles finden, was ich nicht erwähnen konnte.

Natürlich ist auch das Beryllium dem Schicksal derer nicht entgangen, die heute die Aufmerksamkeit der Öffentlichkeit auf sich ziehen: dem Gefilmtwerden. In einem bei Siemens & Halske hergestellten „Beryllium-Film[3])" wird sich das ehrgeizige, tatendurstige Metall persönlich vorstellen. [A. 78.]

[1]) Solche Federn waren z. B. nach 10 Millionen Biegebeanspruchungen noch unversehrt, während die äußerste Haltbarkeitsgrenze für Phosphorbronze in diesem Falle bei 1 Million liegt.

[2]) Vgl. auch den Aufsatz von Dr. K. Illig, Ztschr. angew. Chem. 40, 1160 [1927].

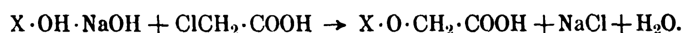
[3]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 570 [1929].

Zur Kenntnis der Celluloseglykolsäure.

Von Ichiro Sakurada, Kyoto.
Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo-Komagome.

(Eingeg. 1. März 1929.)

Bei der Einwirkung des Natriums auf Äthylalkohol wird Natriumalkoholat und daraus durch weitere Einwirkung von Monochloressigsäure Äthylglykolsäure gebildet. Auf ähnliche Weise wird durch Einwirkung der Monochloressigsäure auf Alkalicellulose, X.OH.NaOH, Celluloseglykolsäure gebildet.



$$X \cdot OH \cdot NaOH + ClCH_2 \cdot COOH \rightarrow X \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH + NaCl + H_2O.$$

Diese Verbindung wurde zuerst von Jansen[1]) hergestellt und Celluloseessigsäure genannt. Ihr Name wurde von Heuser[2]) in Celluloseglykolsäure verändert. Lilienfeld[3]) hat für die Herstellung ein ähnliches Patent wie Jansen erhalten. So ist Celluloseglykolsäure in der Patentschrift niedergelegt, aber soweit wir wissen, ist eine wissenschaftliche Untersuchung darüber noch nicht veröffentlicht worden.

Läßt man auf Alkalicellulose Monochloressigsäure bei Zimmertemperatur einwirken und löst das Reaktionsprodukt mit verdünnter Natronlauge, so wird Celluloseglykolsäure durch Zusatz von Alkohol ausgefällt. Diese Säure ist in Wasser, Alkohol bzw. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, aber in 5- bis 10%iger Natronlauge löslich, und aus dieser viscosen Lösung läßt sich ein durchsichtiger und zugfester Film bzw. Faden herstellen.

Verfasser hat die Eigenschaften dieser Säure studiert, ihre Beständigkeit, ihre Struktur als der einer Verbindung von Cellulose mit einer Carboxylgruppe festgestellt; es zeigte sich, daß die Säure bei Zimmertemperatur leicht in eine lösliche Verbindung umgewandelt wird, daß ihre Zusammensetzung und Eigenschaft der Viscose ähnlich sind, und es wurden betreffs ihrer Analyse und bezüglich ihrer Eigenschaften einige Versuche angestellt.

1. Herstellung und Reinigung der Celluloseglykolsäure.

Man taucht Cellulose in Alkalilauge ein. Die überschüssige Alkalilauge wird, falls nötig, abgepreßt. Darauf wird Monochloressigsäure, die in einer möglichst kleinen Menge Wasser gelöst ist, zugesetzt und das Gemisch einen Tag lang bei Zimmertemperatur oder unter Abkühlung in Eiswasser aufbewahrt, um die Reaktion zu beenden. Von der Monochloressigsäure muß man weniger als die dem Alkali äquivalente Menge, z. B. die Hälfte derselben oder noch etwas weniger, verwenden, da sonst das Ätznatron für die Neutralisation der Monochloressigsäure verbraucht wird und die Verätherung nicht fortschreitet. Von diesem Gesichtspunkt aus ist das Natriumsalz der Monochloressigsäure vorzuziehen, und in diesem Falle verläuft die Reaktion selbst mit 20%iger Alkalilauge glatt, und ein völlig in Wasser lösliches Produkt wird erzielt. Die Reinigung des Reaktionsproduktes wird durch Fällen mit Alkohol erreicht, und das überschüssige Alkali und Salz werden durch eine mehr- bis vielmalige Wiederholung der Fällung beseitigt. Die Dialyse kann auch angewandt werden. Das erzielte Produkt ist ein Natriumsalz der Celluloseglykolsäure, das in Wasser oder besser in Alkalilauge löslich ist. Die Glykolsäure wird aus der ziemlich stark verdünnten wässerigen Lösung dieses Salzes durch Mineralsäure freigemacht. Die hierbei abgeschiedene Glykolsäure ist zwar in Wasser unlöslich, aber da sie darin fein verteilt (suspendiert) ist, erkennt man sie schwer mit bloßem Auge.

Sie wird erst wahrnehmbar beim Konzentrieren durch Verdunsten oder durch Zusatz von Alkohol. Durch Auswaschen mit Alkoholwasser oder durch Dialyse wird sie gereinigt.

Verfasser konnte nicht mehr als 1 Mol. Glykolsäure mit 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ verbinden, auch nicht durch Wiederholung, wenngleich bei der Methylierung bzw. Äthylierung höhere Äther verhältnismäßig leicht erzielbar waren.

2. Eigenschaften der Celluloseglykolsäure.

a) Eigenschaften, die bei der Analyse berücksichtigt werden müssen. Elektrometrische Titration. Um das Verhalten der Celluloseglykolsäure gegen Säuren, Alkalien und Indikatoren kennenzulernen, wurde die elektrometrische Titration mit einer Wasserstoffelektrode unternommen. Eine Probe von celluloseglykolsaurem Natrium wird in Wasser aufgelöst, Salzsäure im Überschuß zugesetzt, um das Salz zu zersetzen, und mit Natronlauge zurücktitriert. Die Titration ist leicht ausführbar, weil die Glykolsäure, wie oben erwähnt, fein verteilt in der Lösung suspendiert, wenn auch eigentlich unlöslich ist. Die Spannungskurve ist in Abb. 1

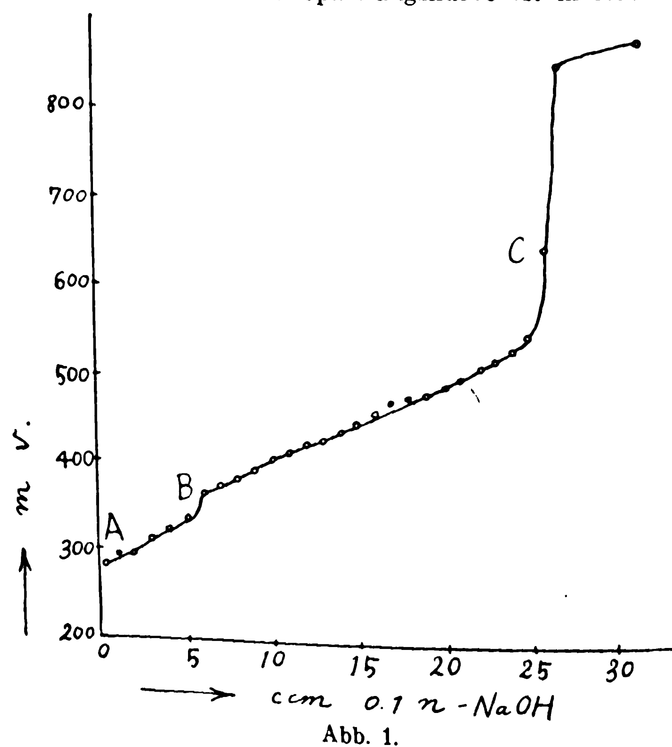


Abb. 1.

wiedergegeben. Der Knickpunkt C entspricht der gesamten zugesetzten Salzsäure, und das Phenolphthalein schlägt hier in Rot um. Bei B bemerkt man einen schwachen Knick, der durch Vergleich mit der folgenden konduktometrischen Titration als Neutralisationspunkt der überschüssigen Salzsäure bezeichnet werden soll. BC bezeichnet die Neutralisationskurve der Glykolsäure.

[1]) D. R. P. 332 208, 1921.
[2]) Lehrbuch der Cellulosechemie, 1923, 2. Aufl., S. 81.
[3]) Engl. Pat. 231 810, 1924.

Die konduktometrische Titration. Wie oben wurde glykolsaures Natrium mit überschüssiger Salzsäure zersetzt, und während der Titration mit Natronlauge wurde die Leitfähigkeit bestimmt. Ein Beispiel ist in Abb. 2 wiedergegeben. Hier erkennt man deutlich die Umwandlungen bei B und C. AB ist die

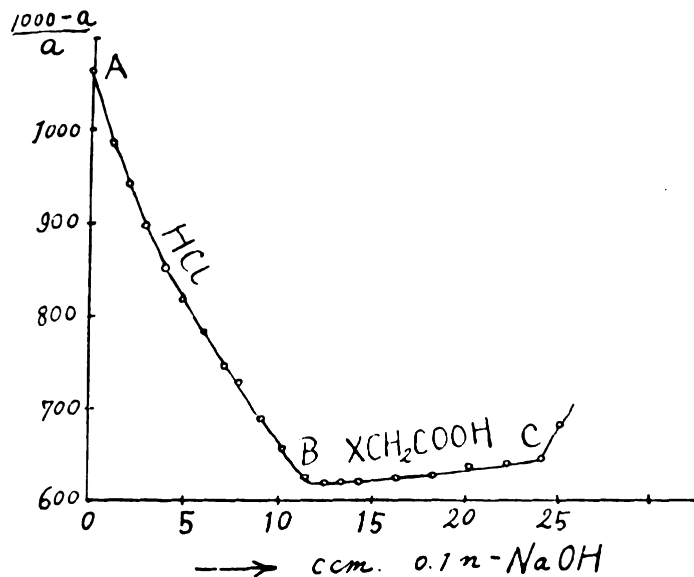


Abb. 2.

Neutralisationskurve der überschüssigen Salzsäure, und BC ist jene der Glykolsäure, während die Kurve über C der im Überschuß zugesetzten Natronlauge entspricht.

Dieses Verfahren kann bequem zur Analyse benutzt werden, weil die Knicke deutlich sind. Hiermit stimmt die **Analyse durch Ausfällen der Glykolsäure durch Alkohol** überein:

Glykolsaures Natrium wird in Wasser gelöst und mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt. Die freigewordene Säure wird mit Alkohol ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wird mit Natronlauge zurücktitriert. Das Resultat stimmt mit der Bestimmung der Leitfähigkeit gut überein.

Auflösung der Celluloseglykolsäure in Alkalilauge: Bei der Titration der überschüssigen Natronlauge in der alkalischen Lösung der Glykolsäure mit Phenolphthalein als Indikator wird, wie der Versuch zeigte, die Alkalimenge bestimmt, die zur Neutralisation der Glykolsäure verbraucht wird.

Titration der Asche. Beim Veraschen des glykolsauren Natriums bleibt das Natrium als Na_2O und Na_2CO_3 zurück. Man kann seine Menge durch Rücktitrieren der Schwefelsäureabkochung der Asche mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator bestimmen. Das Resultat stimmt auch mit dem obigen überein. Diese Methode ist zur Analyse von schwerlöslichen Proben geeignet.

b) **Einige sonstige Eigenschaften der Celluloseglykolsäure.** Wie oben erwähnt, ist Celluloseglykolsäure in Wasser unlöslich. Beim Kochen mit Säuren und Alkalien wird sie nicht verseift. Ihr Natriumsalz ist in Wasser löslich, aber es ist aus seiner Lösung durch Salmiak bzw. Natriumchlorid schwer auszusalzen. Durch Alkohol bzw. Aceton wird es ausgefällt. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

Bei Zusatz von Natriumchlorid, Zinksulfat, Silbernitrat oder Kupfersulfat zur wässerigen Lösung des glykolsauren Natriums findet eine Umsetzung statt, und die betreffenden Salze werden gebildet. Unter ihnen ist das Kupfersalz leicht zu reinigen, und die Analyse bestätigt, daß die Umsetzung eine vollkommene ist.

Es wurde ferner festgestellt, daß Celluloseglykolsäure mit basischen Farbstoffen leicht gefärbt wird.

Das Natriumsalz bildet mit Viscose eine homogene Lösung.

Experimenteller Teil.

Herstellung der Celluloseglykolsäure. 10 g lufttrockenes Baumwollpapier wird einen Tag lang in Alkalilauge getaucht, wenn nötig, abgepreßt und dann mit Monochloressigsäure, die in der gleichen Menge Wasser gelöst worden war, unter Abkühlung mit Eis behandelt. Die Reaktion ist nach einem Tag beendet. Die Konzentration der Natronlauge, die verwendete Monochloressigsäure und die Analyse der Reaktionsprodukte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Reinigung der Produkte wird durch Wiederholung der Fällung mit Alkohol oder durch Dialyse, bis sie gegen Phenolphthalein neutral werden, durchgeführt. (Weil die Dissoziation des celluloseglykolsauren Natriums klein ist, kann man annehmen, daß keine hydrolytische Spaltung stattfindet, sonst dürfte nicht zu lange dialysiert werden.) Die Analyse wurde von der bei 105° getrockneten und durch Fällen mit Alkohol gereinigten Probe durchgeführt, während die unlösliche Probe durch Titrierung der Asche untersucht wurde.

Tabelle 1.

Nr. der Probe	Konz. der Natronlauge in Vol.-%	$C_6H_{10}O_5$: NaOH : $ClCH_2COOH$	Löslichkeit des Produkts in Wasser	Gebundene Glykolsäure in Mol
1	51	1 : 12,0 : 8,5	löslich	0,67
2	51	1 : 16,5 : 8,0	löslich	0,80
3	51	1 : 16,5 : 11,0	löslich	0,63
4	22	1 : 4,5 : 5,0	unlöslich	0,05
5	22	1 : 4,5 : 2,5	unlöslich	0,07
6*)	22	1 : 5,5 : 5,5	löslich	0,67
7*)	51	1 : 15,5 : 15,5	löslich	0,94

*) Hier wurde Monochloressigsäure, vorher mit Bikarbonat neutralisiert, verwendet.

Diese Versuche wurden nicht angestellt, um die Bedingung der höchsten Bindung aufzufinden. Es sollte nur der Einfluß einiger Mengenverhältnisse festgestellt werden. Probe 7 zeigte, daß bei der Verwendung konzentrierter Natronlauge und neutralisierter Monochloressigsäure nur durch eine einmalige Behandlung ein beinahe dem Monoäther entsprechendes Produkt erzielt werden kann.

Das wie bei der Probe 3 verätherte Produkt wurde gleich mit je 50 ccm 5 vol-%iger Natronlauge und halbäquivalenter Menge Monochloressigsäure wiederholt behandelt; es konnte nur ein Äther, dessen Zusammensetzung etwas über die des Monoäthers hinausgeht, erzielt werden.

Wiederholung der Verätherung	1	2	3	5
Gebundene Glykolsäure in Mol auf $C_6H_{10}O_5$	0,54	0,90	1,08	1,08

Es hat sich als notwendig erwiesen, gemäß den Bedingungen bei Probe 7, jedesmal Nebenprodukte, Salze u. a., zu beseitigen.

Nach J. K. Chowdhury[4]) ist durch Wiederholung der Behandlung mit Alkalilauge und Monochloressigsäure ein Äther mit drei Glykolsäuregruppen herstellbar.

[4]) Biochem. Ztschr. 148, 76 [1924].

Eigenschaften und Analyse der Celluloseglykolsäure.

Elektrometrische Titrierung. Als Wasserstoffelektrode wurde die Hildebrandsche Type gewählt, Kaliumchloridlösung der Calomelelektrode war 0,1-n, und die Spannung wurde mit dem Potentiometer bestimmt. 0,5680 g glykolsaures Natrium der Probe 1 werden in 100 ccm Wasser aufgelöst und darauf 25 ccm etwa 1 n-HCl zugesetzt. Dabei wird $XCH_2 . COONa$ in $XCH_2 . COOH$ übergeführt. Diese Säure ist eigentlich wasserunlöslich, aber ganz fein verteilt in Wasser suspendiert, so daß man mit unbewaffnetem Auge nichts wahrnehmen kann. Mit 0,1 n-Natronlauge wurde rücktitriert. Zwei bis drei Minuten nach der erfolgten Titration wird der Stand des Potentiometers konstant. Das Resultat ist in Abb. 1 wiedergegeben. BC ist eine Neutralisationskurve der Verbindung $XCH_2 . COOH$. Der Knickpunkt B ist nicht sehr deutlich.

Konduktometrische Titration[5]). Etwa 0,5 g celluloseglykolsaures Natrium wurden in 100 ccm Wasser gelöst, 25 ccm 0,1 n-Salzsäurelösung zugesetzt und nach mehr als fünfstündigem Stehen mit 0,1 n-Natronlauge zurücktitriert. Allgemein erhält man ein Resultat, wie Abb. 2 zeigt. Der Punkt C wurde von einer besonderen Substanz nach Zusatz von 25 ccm 0,1 n-Salzsäurelösung mit 0,1 n-Natronlauge und Indikator genau titriert. Wenngleich eine kolloidale Lösung vorliegt, die sich nicht so für das Verfahren eignet wie eine wahre Lösung, so konnte man doch ziemlich übereinstimmende Resultate erzielen.

Die Beispiele über Probe 1 und 2 sind unten wiedergegeben.

Tabelle 2.

Nr. der Probe	Substanz in g	Verwendete Lauge für BC in ccm (bei Probe 1 0,09881 n-NaOH „ 2 0,1001 n-NaOH)		Gebundenes Na in %
1	0,5180	15,8		6,93
1	0,6063	18,8		7,09
1			Mittel:	6,99
2	0,4051	14,55		8,25
2	0,3956	14,25		8,29
			Mittel:	8,27

Fällungsmethode mit Alkohol. Etwa 0,15 g celluloseglykolsaures Natrium werden in etwa 20 ccm Wasser gelöst, 10 ccm etwa 1 n-Schwefelsäure zugesetzt und einige Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt, um das Natriumsalz zu zersetzen. Nach dem Abkühlen läßt man einige Zeit stehen und setzt etwa 50 ccm 95%igen Alkohol hinzu. Die gefällte Celluloseglykolsäure wird abfiltriert, einige Male mit 70%igem Alkohol ausgewaschen und das Filtrat mit 0,05 n-Natronlauge zurücktitriert. Die Resultate sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Nr. der Probe	Substanz in g	Verwendete Natronlauge in ccm (bei Probe 2, 6 u. 7: 0,05428 n-NaOH „ 1: 0,0512 n-NaOH)		Gebundenes Na in %
1	0,1378	8,2		7,01
1	0,1616	9,8		7,14
			Mittel:	7,08
2	0,1376	9,15		8,28
2	0,1278	8,25		8,06
2	0,1436	10,3		8,13
2	0,1410	9,1		8,06
			Mittel:	8,16
6	0,1351	7,8		7,21
6	0,1335	7,9		7,38
			Mittel:	7,30
7	0,1451	10,53		9,06
7	0,1378	10,22		9,25
			Mittel:	9,12

Als Analysenwerte für Cellulosederivate stimmen sie genügend überein. Bei Probe 1 und 2 stimmen die Resultate mit jenen der elektrometrischen Titration gut überein.

Titration der Asche. Etwa 5 g celluloseglykolsaures Natrium werden im Platintiegel verascht, mit Wasser in ein Becherglas gespült, 25 ccm 0,1 n-Schwefelsäure zugesetzt und auf dem Wasserbad einige Zeit erhitzt. Es wird dann mit 0,1 n-Natronlauge mit Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Zieht man daraus den Titer für die Asche des Filterpapiers ab, so ergibt sich der Titer für Na im celluloseglykolsauren Natrium. Hier wurde die Alkalität der Asche der verwandten Cellulose mit 0,4 ccm 0,1 n-Lauge für 0,5 g Probe angenommen.

Tabelle 4.

Nr. der Probe	Substanz in g	Verwendete Natronlauge in ccm (0,1012 n-NaOH)	Gebundenes Na in %
1	0,5740	17,8	7,04
2	0,5173	18,05	8,14
2	0,2879	9,80	8,07
		Mittel:	8,11

Man kann also auch mit dieser Methode übereinstimmende Resultate erzielen.

Lösung der Celluloseglykolsäure in Natronlauge. 0,15 g Celluloseglykolsäure werden mit 25 ccm 0,1 n-Natronlauge im verschlossenen Erlenmeyerkolben zeitweise geschüttelt und bei Zimmertemperatur 1 Tag lang aufbewahrt. Dabei wird die Glykolsäure in ihr Natriumsalz umgewandelt, aufgelöst, und Natronlauge wird verbraucht.

Die überschüssige Alkalimenge wird rücktitriert. Erhitzt man die Lösung, so wird Alkali allmählich verbraucht, so daß man ein übereinstimmendes Resultat nicht erzielen kann. Einige Bestimmungen sind hier wiedergegeben.

Tabelle 5.

Nr. der Probe	Substanz in g	Verwendete Natronlauge in ccm (0,1014 n-NaOH)	Gebundene Na in %
1	0,1666	4,95	6,50
2	0,1778	6,2	7,58
2	0,1398	4,86	7,53
		Mittel	7,56

Diese Resultate sind um etwa 0,5% niedriger als jene der unmittelbaren Bestimmung. Der Grund liegt vielleicht darin, daß bei der Trennung freier Celluloseglykolsäure durch Zersetzung des Natriumsalzes mit Mineralsäure der mit vielem Glykoserest gebundene Anteil schwer fällbar, fein verteilt und mechanisch verloren geht, so daß hier die in der Analyse verwandte Probe weniger gebunden sein könnte.

Metallsalze der Celluloseglykolsäure. Setzt man zur Lösung des celluloseglykolsauren Natriums wässerige Lösungen der Salze von Schwermetallen oder Alkalierden, so erhält man als Niederschlag das dem Metall entsprechende Salz. Aber diese Salze lassen sich im allgemeinen nicht leicht reinigen. So z. B. das Silbersalz, das durch Silbernitrat ausgefällt wird, und das nach der Befreiung von überschüssigem Silbernitrat aufquillt, so daß es schwer zu behandeln ist, wenngleich es Anfang der Fällung leicht zentrifugiert werden kann. Das Bariumsalz wird auch durch Erhitzen aufgelöst. Hier sei die Analyse des Kupfersalzes, das leicht gereinigt werden kann, angegeben: Etwa 1 g celluloseglykolsaures Natrium wird

[5]) Müller, Elektr. Prakt., 3. Aufl., S. 240.

Tabelle 6.

Kupfersalze aus Probe 1.

Substanz in g	Verwendete $Na_2S_2O_3$-Lösung in ccm (0,1000 n)	Gebundene Cu in %
0,4553	7,45	10,40
0,5002	8,30	10,54
1,0055	16,45	10,40
	Mittel	10,40
Kupfersalze aus Probe 2.		
0,6824	8,85	11,40
0,7234	9,45	11,48
	Mittel	11,44

in 1 Liter Wasser gelöst und verdünnte Kupfersulfatlösung langsam im Überschuß zugefügt. Der hellgrüne Niederschlag des celluloseglykolsauren Kupfers wird zentrifugiert oder auf der Nutsche mit Seidentuch abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Er ist dann dunkelgrün gefärbt. Das bei 105° getrocknete Salz wurde analysiert und das Kupfer in der Asche jodometrisch bestimmt.

Ein Vergleich des Kupfers und Natriums in Mol. auf $C_6H_{10}O_5$ in dem betreffenden Salz berechnet, ergibt:

Probe	Gebundenes Kupfer in Mol.	Gebundenes Alkali in Mol.
1	0,36	0,67
2	0,43	0,80

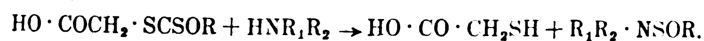
Die Molzahl des Kupfers als zweiwertiges Metall ist etwas höher als die des Natriums. Es könnte auch einwertiges Kupfer vorhanden sein, was bei der guten Äquivalenz aber unwahrscheinlich ist. [A. 37.]

Untersuchungen über die Cellulosexanthogenamide.

Von Tadashi Nakashima, Kyoto.

(Eingeg. 15. März 1929.)

Die Xanthogen-essigsäuren der Alkohole reagieren mit Ammoniak oder Aminen und ergeben Xanthogenamide:



$$HO \cdot COCH_2 \cdot SCSOR + HNR_1R_2 \rightarrow HO \cdot CO \cdot CH_2SH + R_1R_2 \cdot NSOR.$$

Verfasser hat die Bildung von Cellulose-xanthogenessigsäure durch Einwirkung der Monochlor-essigsäure auf Cellulose-xanthogensäure untersucht. Anschließend an diese Reaktion wurden verschiedene Xanthogenamide hergestellt.

Setzt man Ammoniak oder Amine zu der wässerigen Lösung des cellulose-xanthogensauren Natriums bei Zimmertemperatur, so gelatiniert die Lösung im Laufe einiger Stunden oder eines Tages, worauf die Flüssigkeit durch Synärese abgesondert wird und die Reaktion beendet ist. Unter günstiger Bedingung wird die Xanthogen-essigsäure quantitativ in Xanthogen-amid umgewandelt. So erhält man die Verbindung mit etwa einem Xanthogen-amid-radikal auf je $C_6H_{10}O_5$. Nach den Analysen des gereinigten Reaktionsproduktes erwies es sich immer, daß das Verhältnis von N zu S wie 1 zu 1 ist, und die Bildung der Thioglykolsäure $HSCH_2COOH$ als Nebenprodukt wurde bestätigt. Bei weiterer Reaktion wurden die einmal gebildeten Amide durch überschüssiges Ammoniak u. a. zersetzt, N- und S-Gehalt werden immer kleiner, und zuletzt wird Cellulose regeneriert. Da die Reaktion in wässeriger Lösung vonstatten geht, sind die in Wasser schwer löslichen Amine schwer in Reaktion zu bringen.

Der Verfasser hat hauptsächlich mit Ammoniak gearbeitet. Daneben wurden Äthylamin und Anilin als primäre, Diäthylamin und Methylanilin als sekundäre Amine verwendet. Tertiäre Amine reagieren nicht.

Cellulose-xanthogen-amide sind in Wasser und auch in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

In wässeriger Alkalilösung sind sie löslich und bilden eine transparente viscose Lösung, welche sich aber allmählich zersetzt und Cellulose regeneriert. Die Eigenschaften der Xanthogen-amide hängen etwas von jenen der Viscose ab. Sie sind gegen verdünnte Mineralsäuren beständig, und selbst bei der Aufbewahrung während eines Tages bei 105° ist keine Zersetzung erkennbar.

Nach Lilienfeld enthält die aus dieser Cellulose gesponnene Seide, entgegen der gewöhnlichen Kunstseide, Stickstoff, und ihre physikalischen Eigenschaften stehen näher zur natürlichen Seide. Seine Angaben über die Herstellung und die Eigenschaften weichen aber etwas von meinen Forschungsresultaten ab.

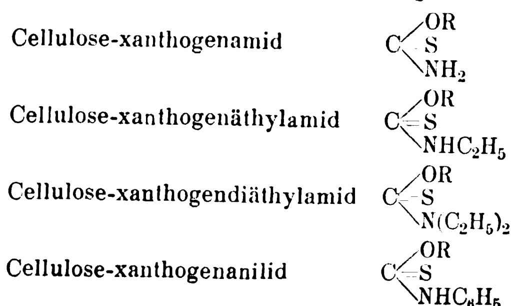
Experimenteller Teil.

Die Herstellung der Cellulose-xanthogen-essigsäure ist dieselbe, wie früher angegeben wurde. 10 g Baumwollpapier wurden in 18%ige Natronlauge getaucht, abgepreßt, 10 g Schwefelkohlenstoff zugesetzt und bei 8—9° sechs Stunden lang aufbewahrt. Dann wurde es mit Wasser auf 6%igen Cellulosegehalt verdünnt und nach 3—5tägiger Reifung mit 400 ccm 0,25 n-Essigsäure verrührt bis zu einer essigsauren Reaktion. Darauf wurden 13 g Monochlor-essigsäure, die mit äquivalenter Menge Natriumbicarbonat neutralisiert und in 50 ccm Wasser gelöst worden waren, zugesetzt und fünf Tage lang aufbewahrt. Die gebundene Schwefelsäure wurde jedesmal nach der Herstellung bestimmt und gefunden, daß sie 14—15% betrug, d. h. daß eine Bindung des Xanthogenrests zwischen 0,5 und 0,6 Mol auf $C_6H_{10}O_5$ vorliegt.

Das wie oben hergestellte cellulose-xanthogen-essigsaure Natrium (in den vorliegenden Versuchen wurde immer Natriumsalz der Säure aus 10 g Cellulose verwendet) wurde in Wasser aufgelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen und wieder in Wasser ausgelöst, und unter Rühren werden gewisse Mengen Ammoniak oder Amine zugesetzt. Nach der Reaktion wurde mit Essigsäure sauer gemacht, mit Wasser ausgewaschen, neutralisiert und getrocknet.

Die Probe wurde bei 105° fünf Stunden lang getrocknet, der Schwefel nach Carius, der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt:



Hier bedeutet R: $C_6H_9O_4$, $C_{12}H_{19}O_9$, $C_{18}H_{29}O_{14}$ u. a. Ihre N- und S-Gehalte sind folgende.

R Arten der Amide		$C_6H_9O_4$ %	$C_{12}H_{19}O_9$ %	$C_{18}H_{29}O_{14}$ %	$C_{24}H_{39}O_{19}$ %
Xanthogenamid	N	6,33	3,66	2,57	1,99
	S	14,47	8,35	5,87	4,53
Xanthogen-äthylamid	N	5,62	3,41	2,44	1,90
	S	12,85	7,79	5,58	4,35
Xanthogen-diäthylamid	N	5,05	3,19	2,33	1,84
	S	11,55	7,29	5,32	4,19
Xanthogen-anilid	N	4,79	3,05	2,25	1,79
	S	10,96	6,97	5,15	4,09

Vorversuche.

Zur Feststellung der Beziehung der Beständigkeit und der Reinigungsmethode wurde der folgende Versuch angestellt.

Je 50 g rohes xanthogen-essigsaures Natrium (wasserlöslich) wurden im Erlenmeyerkolben mit 20 ccm Wasser verdünnt und 25 ccm 9 n-Ammoniaklösung zugesetzt. Nach eintägiger Reaktion wurde das Reaktionsprodukt auf verschiedene Weise abgetrennt und jeweils sein N-Gehalt bestimmt.

1. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gründlich ausgewaschen, bis es neutral ist, zwischen Filtrierpapier abgepreßt, und gleich nach Kjeldahl sein N-Gehalt bestimmt; es wurden 16,1 ccm 0,1 n-NH_4OH ermittelt.

2. Es wurde gründlich ausgewaschen und bei 105° getrocknet. Der N-Gehalt entsprach 16,4 ccm 0,1 n-NH_4OH.

3. Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und mit Wasser ausgewaschen. Es wurde dann bei 105° getrocknet. Der N-Gehalt entsprach 16,2 ccm 0,1 n-NH_4OH.

Diese Versuche zeigen, daß das Reaktionsprodukt weder durch Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure noch durch Trocknen bei 105° zersetzt wird.

Cellulose-xanthogen-amid.

Versuch 1. Auf Xanthogen-essigsäure, die 10 g Cellulose entspricht, wurden 440 g Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,88) zugesetzt und einen Tag lang stehengelassen.

1,4688 g Sbst. verbrauchten 23,5 ccm (f = 0,9880) 0,1 n-H_2SO_4. — 0,3272 g Sbst. ergeben 0,1234 g $BaSO_4$.

Gef.: N 2,15; S 5,17.

Das Verhältnis des N : S beträgt 1 : 1,05; aus der vorhergehenden Tabelle erkennt man, daß 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ 0,3 bis 0,25 Xanthogenamidrest entsprechen.

Versuch 2. Wie Versuch 1, aber länger, d. h. vier Tage lange Einwirkung.

1,1392 g Sbst.: 15,7 ccm 0,1 n-H_2SO_4 = N 1,90. — 0,2728 g Sbst.: 0,0882 g $BaSO_4$ = S 4,46.

Gef.: N : S = 1 : 1,02.

Auf 4 Mole $C_6H_{10}O_5$ ist ein Xanthogenamidrest gebunden.

Versuch 3. Wie früher, aber bei höherer Temperatur, d. h. bei 90° zwölf Stunden lang einwirken gelassen. Hier konnte die Zersetzung des primär gebildeten Amides konstatiert werden:

1,1822 g Sbst.: 5,7 ccm 0,1 n-H_2SO_4 = N 0,64. — 0,3362 g Sbst.: 0,0374 g $BaSO_4$ = S 1,52.

Gef.: N : S = 1 : 1,017.

Versuch 4. In den früheren Versuchen wurde Ammoniak im Überschuß verwendet. Hier wurden 300 ccm 9 n-Ammoniaklösung verwendet. Nach eintägiger Einwirkung wurde Xanthogen-essigsäure beinahe mit äquivalentem Xanthogen-amid substituiert.

1,1434 g Sbst.: 31,35 ccm 0,1 n-H_2SO_4 = N 3,78. — 0,2462 g Sbst.: 0,1704 g $BaSO_4$ = S 9,48.

Gef.: N : S = 1 : 1,09.

Auf 2 Mole $C_6H_{10}O_5$ ist 1 Mol Xanthogenamidrest gebunden.

Versuch 5. Wird nur wenig, z. B. 20 ccm 9 n-Ammoniaklösung verwendet, so ist die Umsetzung nach einem Tag noch nicht vollendet, und der S-Gehalt, auf N bezogen, ist größer als berechnet. Dies bedeutet, auf die Cellulose-xanthogen-essigsäure noch teilweise unverändert vorliegt.

1,0852 g Sbst.: 25,9 ccm 0,1 n-H_2SO_4 = N 3,29. — 0,3326 g Sbst.: 0,2326 g $BaSO_4$ = S 9,59.

Gef.: N : S = 1 : 1,27.

Cellulose-äthyl-xanthogen-amid.

Versuch 6. Cellulose-xanthogen-essigsäure wurde wie früher hergestellt und darauf 15 g 33%iges Äthylamin zugesetzt. Man sieht, daß bereits nach einem Tage beinahe quantitative Umsetzung eingetreten ist.

1,1510 g Sbst.: 30,2 ccm 0,1 n-H_2SO_4 = N 3,62. — 0,3278 g Sbst.: 0,2336 g $BaSO_4$ = S 9,76.

Gef.: N : S = 1 : 1,17.

Auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ ist mehr als 0,5 Mol. Xanthogenamidrest gebunden.

Xanthogen-diäthyl-amid.

Versuch 7. 20 g Diäthyl-amin wurden zwei Tage lang einwirken gelassen. In den früheren Versuchen wurde das Reaktionsprodukt gallertig, während es hier fein pulverförmig abgeschieden wurde.

1,5166 g Sbst.: 37,3 ccm 0,1 n-H_2SO_4 = N 3,40. — 0,3234 g Sbst.: 0,1994 g $BaSO_4$ = S 8,45.

Gef.: N : S = 1 : 1,08.

Auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ ist 0,6 Mol. Xanthogenamidrest gebunden.

Xanthogen-anilid.

Versuch 8. Wegen schwerer Löslichkeit in Wasser ist hier die Reaktion träge; mit 40 g Anilin wurde z. B. nach zwei Tagen folgendes Resultat erzielt:

1,3298 g Sbst.: 25,0 ccm 0,1 n-H_2SO_4 = N 2,59. — 0,3970 g Sbst. 0,2488 g $BaSO_4$ = S 8,58.

Gef.: N : S = 1 : 1,43.

Durch überschüssiges Anilin und längere Einwirkung konnte ein besseres Resultat erzielt werden.

Xanthogen-methyl-anilid.

Versuch 9. Da Methyl-anilin viel schwerer löslich ist, kann kein gutes Resultat erzielt werden. Mit 40 g Methyl-anilin erfolgte nach dreitägiger Wirkung die Bindung von 0,58% N.

Zersetzung der Xanthogen-amide.

Die nicht getrocknete Probe (Versuch 1) wurde in 2-n-Natronlauge ausgelöst und nach zwei Tagen mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Auswaschen wurde getrocknet und analysiert. Weder N noch S konnten nachgewiesen werden.

Nebenprodukt. Rohe Xanthogen-essigsäure aus 20 g Cellulose wurde in Wasser aufgelöst, mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und ausgewaschen, bis das Filtrat neutral war. Hierauf wurden 450 g Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,88) zugesetzt und drei Tage lang einwirken gelassen. Die dabei durch Synnärese abgetrennte Lösung und die Waschlösung des Reaktionsproduktes wurden zusammengemischt und auf dem Wasserbade bis auf 50 ccm konzentriert. Nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure wurde es mit Äther ausgezogen und 1,7 g Auszug von hellgelber Farbe mit schlechtem Ge-

ruch erzielt. Er zeigte mit Ammoniak und Eisenchlorid die Farbenreaktionen der Thioglykolsäure. Beim Aufbewahren in der Luft wird es allmählich fest. Seine Ätherlösung gab nach dem Auswaschen mit Wasser und Verdunsten des Äthers eine weiße Masse vom Schmelzpunkt 101—102°. Die Analyse ergab Werte für die Dithioglykolsäure, die aus Thioglykolsäure durch Luftoxydation gebildet worden war:

0,8170 g Sbst.: 17,6 ccm 2 n-KOH (f = 0,5002). — 0,2730 g Sbst.: 0,7040 g $BaSO_4$.

SCH_2COOH. Ber.: Säurezahl 616; S 35,1.
|
SCH_2COOH. Gef.: Säurezahl 604; S 35,34.

[A. 39.]

Literatur:

Klason, Ann. Chem. u. Pharm. 187, 113 [1877].
Biilmann, Liebigs Ann. 339, 355 [1905].

„Praktische Atomgewichte".

Von Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.

(Eingeg. 4. April 1929.)

Mit diesem Namen bezeichnet bekanntlich die Deutsche Atomgewicht-Kommission die Gewichte der „Elementen-Atome" in dem Sinne, wie sie bisher als einheitliche Grundstoffe aufgefaßt wurden, bis man die Zusammensetzung der meisten unter ihnen aus verschiedenen „Isotopen" erkannte. Der Name kommt also den tatsächlich vorkommenden Mischungen aus solchen Isotopen zu, er stellt deren praktisches Vorkommen dar im Gegensatz zu den für die gewöhnliche Analyse sozusagen nur theoretisch vorhandenen einzelnen „Atomarten" derjenigen „Elemente", die aus zwei bis neun oder zehn Isotopen gemischt sind.

Da nun die Zusammensetzung dieser Mischungen aus Isotopen nicht immer die gleiche zu sein braucht — so unterscheidet sich bekanntlich das praktische Atomgewicht des aus Uranerzen dargestellten Bleies nicht unwesentlich von dem anderweitig abstammenden —, so werden schon manchen Fachgenossen Zweifel daran aufgestiegen sein, ob die unermüdlich weitergetriebenen Forschungen nach den „genauen" Atomgewichten der „praktischen Elemente" noch einen Sinn haben, soweit es sich nicht um solche handelt, die nur eine Atomart enthalten. Die Bemühungen eines Stas schienen mir jetzt theoretisch gegenstandlos geworden zu sein, da jederzeit eine andere Isotopen-Mischung gewisser Elemente aufgefunden werden könnte, die ein entsprechend abweichendes praktisches Atomgewicht besäße.

Man würde also auch nicht mehr mit Gewißheit behaupten können, daß die Atomgewichtbestimmung des einen Forschers fehlerhaft sei, weil ein zweiter und dritter ein etwas davon abweichendes Gewicht finden.

Diese Überlegung schien mir dadurch eine Stütze zu finden, daß trotz eifrigster Forschungen immer noch gewisse, wenn auch geringe Unterschiede zwischen den Atomgewichtzahlen der deutschen und der Entente-Kommission bestehen. Es herrscht seit der Auflösung der bis vor dem Kriege über die praktischen Atomgewichte entscheidenden „Internationalen Atomgewicht-Kommission" ein Zwiespalt, der nicht allein wissenschaftlich, sondern auch in anderen Beziehungen recht bedauerlich ist, wenn auch unmittelbare Nachteile für Industrie und Handel wegen der Kleinheit der Unterschiede in den beiderseitigen Atomgewichttafeln bisher kaum hervorgetreten sein werden.

Nun überrascht uns in diesem Jahre die Deutsche Kommission[1]) mit einer Vermehrung der Dezimalen bei manchen, und zwar gerade den wichtigsten Elementen. Zur Begründung wird angegeben, das Verhältnis des Silbers zum Sauerstoff könne durch die in den letzten Jahren ausgeführten Bestimmungen zu 107,880 ± 0,001 : 16,000 festgestellt betrachtet werden. Die von diesem Atomgewicht abgeleiteten Gewichte anderer Elemente dürften daher nunmehr als genauer bestimmt gelten, so daß die bisher angenommene Unsicherheit von 1 : 2500 als beseitigt zu betrachten sei und so viel Dezimalen angegeben werden dürfen, daß die letzte jedenfalls bis auf wenige Einzelheiten als richtig anzusehen sei.

Diese weitere Zuschärfung der praktischen Atomgewichte veranlaßte mich, meinen oben angeführten Bedenken in einer Einsendung an die Ztschr. angew. Chem. vor einiger Zeit Ausdruck zu geben. Inzwischen hat mich nun Herr Prof. Dr. R. J. Meyer, der Schriftführer der Deutschen Atomgewicht-Kommission in sehr freundlicher Weise darauf hingewiesen, daß nach den bisherigen, recht zahlreichen Feststellungen das Verhältnis der Isotopen in den natürlich vorkommenden Elementen immer dasselbe sei, somit offenbar einem bestimmten, bei dem Aufbau unseres Planeten vorhandenen Gleichgewichtszustande entspreche. Die praktischen Atomgewichte könnten hiernach als Festzahlen betrachtet werden. Ferner seien das aus Uranerzen dargestellte Blei (RaG) und das aus Thoriumerzen gewonnene (ThG) keine Mischelemente, sondern einzelne Isotopen und haben deshalb verschiedene, aber feststehende Atomgewichte. Auch sei die genaueste Bestimmung der Atomgewichte aus theoretischen Gründen, nämlich für die Atomphysik, unbedingt notwendig, und auch die nichtdeutschen Atomgewicht-Kommissionen gingen dazu über, die Werte in ihren Tafeln mit möglichster Genauigkeit zu verzeichnen. —

Den wissenschaftlichen Bestrebungen, die somit vollauf berechtigt erscheinen, darf und soll natürlich keine Grenze gezogen werden. Desto mehr aber tritt nun ein praktisches Bedenken hervor, das öffentlich zu erörtern, nun die höchste Zeit gekommen zu sein scheint.

Die wiederholten, wenn auch meistens geringen Änderungen der Atomgewichte haben schon eine gewisse Beunruhigung bei den Analytikern erzeugt, und diese steigert sich noch bei den Chemikern, die mit ausländischen Fachgenossen oder Kunden zu arbeiten haben. Werden nun die Zahlen durch Zufügung weiterer Dezimalen noch verschärft, so treten die Änderungen und Unterschiede namentlich für die, welche sich nicht durch mathematische Überlegungen von deren praktischer Bedeutunglosigkeit zu überzeugen vermögen, immer peinlicher hervor. Es ist daher auch schon angeregt worden, die Atomgewichttafeln nicht mehr jährlich, sondern nur alle zwei oder gar fünf Jahre soweit nötig abzuändern.

Mir scheinen nun die kleinen Änderungen oder Verschärfungen der Zahlen wohl noch erträglich zu sein,

[1]) Ztschr. angew. Chem. 42, 95 [1929].

weil sie, richtig bewertet, so gut wie gar keine Bedeutung für die angewandte Chemie besitzen. Nur Fachgenossen, die übertriebene Begriffe hegen von der wirklich erreichbaren Genauigkeit chemisch-analytischer Arbeiten, können sich darüber beunruhigen. Der Zweck dieser Mitteilung ist vielmehr, auf weit schwerere Bedenken hinzuweisen, die sich gegen die Anwendung der „praktischen Atomgewichte“ erheben lassen.

Die „praktischen Atomgewichte“ verdienen nämlich, wenn man es genau nimmt, diese Bezeichnung nicht im landläufigen Sinne. Sie sind bekanntlich, um bei ihrer Ableitung aus verschiedenen Verbindungen übereinstimmende Zahlen zu gewinnen, auf den luftleeren Raum bezogen und stellen überhaupt nicht Gewicht-, sondern Massenverhältnisse dar. Der analysierende Chemiker dagegen ist gewohnt, seine Wägungen im lufterfüllten Raume auszuführen, er rechnet also nur mit scheinbaren Gewichten, und bei den sehr verschiedenen Dichten der Elemente und ihrer Verbindungen tritt daher eine entsprechende, wenn auch in vielen Fällen nicht sehr erhebliche Abweichung von den Massenverhältnissen ein, deren Ermittelung aber auch sein eigentliches Ziel ist. Er arbeitet also mit untauglichen Mitteln, und man würde hiernach versucht sein, die in der Tafel der Atomgewichtkommission aufgeführten Zahlen lieber unpraktische Atomgewichte zu nennen. Lediglich die Zweckmäßigkeit allgemeiner Übereinstimmung beim Ausrechnen von Untersuchungsergebnissen kann uns veranlassen, an diesen Zahlen festzuhalten, weil eine allgemein anerkannte, wirklich für die praktischen Verhältnisse zutreffende Grundlage noch nicht vorhanden ist.

Diesem bedauerlichen Zustande könnte vielleicht abgeholfen werden, wenn man die Atomgewichte einer Bearbeitung unterzöge, die sie zum praktischen Gebrauch tauglicher macht. Ein Vorschlag nach dieser Richtung ist bereits 1918 von dem Utrechter Professor N. Schoorl ausgearbeitet und überzeugend begründet worden. In seiner Abhandlung[2]) wird gezeigt, daß viele Atomgewichte unter Berücksichtigung der tatsächlichen Verhältnisse bei der Ausführung von Untersuchungen (Wägungen in Luft, Grenzen der gewöhnlich erreichbaren Genauigkeit usw.) unbedenklich auf runde Zahlen abgekürzt werden können oder doch nur mit einer Dezimale benutzt werden dürfen, wenn man nicht gegen die Regeln des mathematischen Anstandes (nämlich durch Vortäuschung einer nicht vorhandenen Genauigkeit) verstoßen will.

Abgesehen von der erheblich größeren Bequemlichkeit chemischer Berechnungen würde noch für den Unterricht in den Grundzügen der Chemie der nicht zu unterschätzende Vorteil gewonnen, daß das Atomgewicht des Wasserstoffes „in der Luft“ (d. h. bei Wägung seiner Verbindungen im lufterfüllten Raume) sich von 1,008 auf 1,001 erniedrigt und somit ohne Bedenken auf 1,00 abgerundet werden könnte. Hierdurch würden also die beiden, bis vor kurzem noch in manchen Lehrbüchern nebeneinander aufgeführten Atomgewichttafeln für $H = 1$ und für $O = 16$ wieder in eine einzige zusammenfallen.

Bedenkt man, daß die Genauigkeit (nicht zu verwechseln mit der Gleichmäßigkeit bei wiederholter Ausführung einer und derselben Bestimmung!) bei chemischen Analysen einschließlich aller mitwirkenden Umstände, auch der unvermeidlichen Fehler bei der Probenahme, des Anziehens oder Abgebens von Feuchtigkeit, der erforderlichen geringen Einwaage, der verschiedenen Untersuchungsverfahren, des Einflusses von Nebenbestandteilen nur in seltenen Fällen $^1/_{1000}$ des Betrages erreichen wird, ja sogar vielfach bloß auf $^1/_{200}$ bis $^1/_{100}$ geschätzt werden darf, so muß man der von R. Saar[3]) aufgestellten Regel: „Nur drei Ziffern im Ergebnis!“ zustimmen. Somit ist auch die Abrundung der Atomgewichte hierfür auf höchstens vier Ziffern nicht zu beanstanden, insbesondere, wenn dabei nur eine oder zwei Einheiten der vierten oder gar der fünften Stelle vernachlässigt werden, wie es in den meisten Fällen eintritt.

Im folgenden sei eine Auswahl der am häufigsten gebrauchten Atomgewichte nach der erwähnten Abhandlung von Schoorl nebst deren von ihm vorgeschlagenen Abrunden aufgeführt.

Zeichen	Name	Internat. Atomgewicht 1916	Atomgewicht „in der Luft“	Abgerundetes Atomgewicht
Ag	Silber	107,88	107,88	108
Ba	Barium	137,37	137,37	137,4
Br	Brom	79,92	79,90	80
C	Kohlenstoff	12,005	12,00	12,0
Ca	Calcium	40,07	40,06	40
Cl	Chlor	35,46	35,45	35,5
Cu	Kupfer	63,57	63,57	63,6
Fe	Eisen	55,84	55,84	55,8
H	Wasserstoff	**1,008**	**1,001**	**1,00**
J	Jod	126,92	126,90	127
K	Kalium	39,10	39,08	39,1
Mn	Mangan	54,93	54,93	55
N	Stickstoff	14,01	14,00	14,0
NH_4	Ammonium	18,042	18,02	18,0
Na	Natrium	23,005	22,99	23,0
O	Sauerstoff	**16.000**	**15,995**	**16,0**
P	Phosphor	31,04	31,03	31,0
Pb	Blei	207,20	207,21	207
S	Schwefel	32,06	32,045	32,0
Zn	Zink	65,37	65,37	65,4

Wenn man sich auf den allgemeinen Gebrauch derartig abgerundeter Atomgewichte einigen könnte, so würden gleichzeitig die Unterschiede zwischen den Zahlen der deutschen und der Ententetafel verschwinden, da sie sämtlich nur von geringer Größe sind, und man käme zu einer nicht allein praktisch ausreichenden, sondern sogar aus den verschiedensten Gründen zu fordernden Vereinfachung und Vereinheitlichung.

Ich verkenne nicht, daß die Aufstellung einer allgemein anerkannten Tafel abgekürzter Atomgewichte erhebliche Schwierigkeiten verursachen kann. Keine Geringeren als die Atomgewicht-Kommissionen selbst dürfen sich an diese Aufgabe heranwagen, und es ist mir eine große Freude gewesen, von Herrn Meyer die Zusicherung zu erhalten, daß die Deutsche Atomgewicht-Kommission sich mit dieser Frage beschäftigen wird. Die hoffentlich von ihr zu erwartende Tafel wird dann mit Recht die Überschrift „Praktische Atomgewichte“ tragen dürfen, während die bisher so bezeichneten Zahlen zu „wissenschaftlichen Atomgewichten“ aufzurücken verdient haben.

Den Genauigkeithubern unter den Analytikern aber, die fünf- bis sechszifferige Ergebnisse ihrer Untersuchungen anzuführen lieben, wird damit gleichzeitig die ihnen gebührende Zurechtweisung erteilt werden. [A. 52.]

[2]) Ztschr. analyt. Chem. 72, 209.

[3]) Chem.-Ztg. 1924; Ztschr. Unters. Lebensmittel 47, 169 [1924].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Society of Chemical Industry.

London, den 11. Februar 1929.

Vorsitzender: Sir Henry Fowler.

Prof. B. P. Haigh, London: *„Die Sicherheit von weichen und sehr festen Stahllegierungen bei wechselnden und Stoßbeanspruchungen."*

Die Verwendung von Stahllegierungen nimmt immer mehr zu und erobert Gebiete, die bisher ausschließlich dem weichen Stahl vorbehalten waren. Das neue Material bietet Vorteile durch die Gewichtsverringerung infolge der kleineren Dimensionen der aus dem festeren Material hergestellten Teile. Eine Gefahr aber liegt darin, daß die kleineren Teile bei gleicher statischer Festigkeit unter der Einwirkung von Stoß- oder wechselnden Beanspruchungen leichter zu Brüchen und Rissen neigen. Konstruktionsteile an Maschinen brechen oft bei mäßiger Belastung mit sprödem Bruch. Diese Erscheinung ist als mechanische Ermüdung bekannt und bildet die hauptsächlichste Ursache der im Betrieb auftretenden Störungen. Die Berechnung der Sicherheitsfaktoren erfolgt im Betrieb heute hauptsächlich auf Grundlage der Erfahrungen mit weichem Stahl. Vortr. zeigt, daß Ermüdungsbrüche bei weichem Stahl in der Praxis bei normalen Belastungsbedingungen sehr selten auftreten. Bei den sehr zugfesten Stählen dagegen liegt das Verhältnis zwischen Ermüdungsgrenze und Festigkeit so, daß Ermüdungsbrüche häufiger auftreten. Für die Ermüdungsprüfungen bedient man sich u. a. der Wöhler-Maschine und der Haigh-Maschine. Bei vielen Metallen liegt die Ermüdungsgrenze weit unter der Elastizitätsgrenze, bei anderen wieder ist die Ermüdungsgrenze höher als die Festigkeitsgrenze. In den Jahren 1923 bis 1928 konnte Vortr. feststellen, daß die Wärmebehandlung, welche die Festigkeit in hohem Maße beeinflußt, die Ermüdungsgrenze sehr oft fast unverändert läßt. Dies führt zu der Ansicht, daß plastische Beanspruchung und Ermüdungsbruch zwei ganz verschiedene Einwirkungen auf das Metall darstellen. Elastizitätsgrenze und Festigkeit geben keinen zuverlässigen Maßstab über die Sicherheitsgrenze des zum Ermüdungsbruch führenden Zugs. Im allgemeinen sind Ermüdungsgrenze und Festigkeit unter normalen Bedingungen am höchsten in weichen niedrig gekohlten Stählen und, soweit Stähle in Frage kommen, am niedrigsten bei den Proben, die starken inneren Spannungen unterworfen sind, die auf starke oder unzweckmäßige Wärmebehandlung folgen. In Kohlenstoffstählen steigert zunehmender Kohlenstoffgehalt die Ermüdungsgrenze aber nicht so rasch, als er die Festigkeit erhöht. Variiert man den Kohlenstoffgehalt allmählich von 0 bis 0,89%, so daß die Struktur allmählich von reinem Ferrit zu reinem Perlit übergeht, dann fällt das Verhältnis von etwa 60% für Ferrit auf 40% für Perlit. Die Zunahme der Festigkeit in diesem Gebiet ist das 2½fache und oft mehr, die Zunahme der Ermüdungsfestigkeit jedoch nur etwa das 1½fache. In den weichsten Stahlproben kann die Ermüdungsgrenze gleich oder größer sein als die Festigkeit, in den härteren Proben besteht jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen diesen beiden Werten. Bei Stahllegierungen erhöht Wärmebehandlung, die die Festigkeit steigert, auch die Ermüdungsgrenze, aber in geringerem Maße. Als Folge erhält man eine große Spanne zwischen Ermüdungsgrenze und üblicher Festigkeit. Durch graphische Darstellung kann man die verschiedenen Stähle hinsichtlich Ermüdungsgrenze und Festigkeit miteinander vergleichen und das Gebiet der „Sicherheit" auf diese Weise ermitteln. Das Diagramm für weichen Stahl zeigt ein sehr geringes Gebiet der Ermüdung, im normalen Betrieb ist daher bei weichem Stahl Ermüdungsbruch eine Seltenheit. Bei den sehr festen Stahllegierungen ist das Gebiet der auftretenden Ermüdung viel größer, darum treten bei diesen Stählen häufiger die Brüche auf. Ein Vergleich der Diagramme dieser beiden Stahlarten zeigt deutlich, daß die sehr zugfesten Stähle zwar in der Tat fester und deshalb sicherer sind, wenn die Beanspruchungen die gleichen sind, und die Gefahren der Ermüdung als identisch angesehen werden. Das Sicherheitsgebiet in dem Diagramm der festen Stähle ist etwas höher und größer als das Sicherheitsgebiet der weichen Stähle, die festen Stähle können daher ohne Ermüdung dasselbe aushalten wie die weichen Stähle, aber man darf die beiden Stähle nicht mit dem gleichen Sicherheitsfaktor beanspruchen, der auf Grund der Festigkeit errechnet ist. Die Ermüdungsgrenze schwankt zwischen 30 und 60% der Festigkeit, und dieses schwankende Verhältnis kann nicht als konstant zugrunde gelegt werden. An einem Beispiel zeigt Vortr., daß bei diesem Verhältnis 2 : 1 eine gebohrte Stahlplatte 20% fester ist als eine gebohrte Platte aus sehr festem Stahl, der wieder 100% stärker hinsichtlich Zugfestigkeit und 66% besser bei der normalen Ermüdungsprüfung ist. Kleine runde Löcher in Blechen von weichem Stahl verringerten die Festigkeit bei Stoßbeanspruchung nur sehr wenig, während runde Bohrungen die Ermüdungsgrenze bei härteren Stahlplatten beträchtlich herabsetzen. Für den Vergleich der Ermüdungsgrenze verschiedener Stähle erweist sich eine besondere Probestückform als zweckmäßig, ein flacher Streifen mit einer kleinen Ausbohrung. Die mit solchen Probestücken erhaltenen Werte weichen wohl von den mit den normalen zylindrischen Probestücken erhaltenen ab, geben aber gut vergleichbare Werte zwischen weichen und legierten Stählen.

Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft.

Berlin, 20. März 1929.

Geh. Rat Prof. Dr. Fritz Haber, Berlin: *„Chemie und Landwirtschaft."*

Zunächst beugt Vortr. dem naheliegenden Mißverständnis vor, als könne eine geringe wirtschaftliche Unterstützung eine neue Stickstoffindustrie als Ausfluß wissenschaftlicher Leistung erwarten lassen und so womöglich die Nöte beseitigen, unter denen die Landwirtschaft leide. Diese Nöte können aber nur durch wirtschaftliche Maßnahmen beseitigt werden, die schließlich darauf hinauskommen, daß wir unseren deutschen Landwirten, alles in allem genommen, für die Substanz unserer Nahrung im Jahre 3 Milliarden Mark mehr bezahlen, als wenn wir die gesamte Substanz zu den heutigen Weltmarktpreisen draußen im Ausland kauften. Es scheint, daß man bei der unbeschreiblichen Bedeutung einer gedeihenden Landwirtschaft in unserem Vaterlande dem Versuch nicht wird ausweichen können, diese 3 Milliarden aus dem Zwischenhandel herauszuziehen, um sie dem landwirtschaftlichen Erzeuger zuzuführen. Aber wenn man es versucht, so muß man sich klar sein, daß diese Milliarden eine Vorbelastung sind, die auf unserer Wirtschaft und speziell unserer industriellen Wirtschaft liegt, und man muß tun, was irgend möglich ist, um diese Belastung zu erleichtern. Dazu mag es mancherlei organisatorische Möglichkeit geben, aber sicher scheint, daß eine eindringlichere Pflege der Wissenschaft eine nützliche Beihilfe ist. Zwei Generationen lang ist die Intelligenz der Nation vorzugsweise in Arbeitskreise hineingegangen, die der Industrie angehören, und jetzt ist es Zeit, sie nachdrücklicher als bisher den landwirtschaftlichen Aufgaben zuzuführen. Eine ganze Menge geschieht auf dem chemischen Gebiete von seiten der Düngerindustrie. Aber da sie Produzentin ist, so kann sie den Verdacht der Parteilichkeit nicht restlos von sich weisen, und das unparteiliche Urteil ist dringend für die wissenschaftliche Entwicklung erforderlich. Vortr. erinnert hier an die in der Statistik der Ernteergebnisse nachgewiesenen Irrtümer. Jedenfalls kommen die heutigen Kenntnisse bestenfalls an die Vorkriegskenntnisse heran; und die Freunde des Chilesalpeters haben den warnenden Finger des Propheten erhoben, um in diesem Sachverhalte den Zorn Gottes aufzuzeigen darüber, daß wir unseren Stickstoff machen und nicht mehr ihre chilenische Exportware benutzen. Ist das ein Stück Gotteswahrheit aus dem Munde der Importeure? Oder liegt es daran, daß es Folgen von fetten Jahren und Folgen von mageren Jahren gibt, wie schon in der Bibel zu lesen, und daß die klimatische Periode nach dem Kriege eine magere Zeitperiode war, die mit der vorhergehenden gerechterweise nicht verglichen werden darf? Und liegt es daran, daß wir der Säuerung des Bodens ungenügend durch Kalk entgegengewirkt haben, und daß wir zu wenig Phosphorsäure verwendet und in der Bodenbearbeitung durch Jahre hindurch vieles vernachlässigt haben?

Wir haben heute ungefähr 18 Sorten von Stickstoffdünger, und daß wir wissen, unter welchen Bedingungen und in welchen Ausmaßen wir den einen oder den anderen nehmen, das ist

eine Sache des wissenschaftlichen Urteils, die wir ebensowenig der Fabrikwissenschaft überlassen können wie die vorangehende Frage. Wenn wir das eine oder das andere falsch machen, so erhöhen wir die Vorbelastung, die wir als Nation um der Landwirtschaft willen auf uns nehmen müssen, durch Ertragsminderung und bezahlen hundertfach, was wir an der wissenschaftlichen Ausgabe sparen.

Dann streift Vortr. die großen Fragen einer halbchemischen Landwirtschaft, über die wir mehr lernen sollten. Wenn wir Kraftfutter brauchen, so hängen wir von der Sonne ab und von den klimatischen Faktoren, aber wenn nur Holzsubstanz wachsen soll, sind wir freier. Nun kann man aus der Holzsubstanz Zucker machen, am besten und ergiebigsten nach einem Willstätterschen Verfahren, das Bergius ins Große zu übersetzen bemüht ist, und wenn wir den Zucker gemacht haben, können wir niedrige Organismen verwenden, wie manche Hefemassen, um daraus Eiweiß zu machen. Ist das rationell oder schicken wir besser Stickstoff ins Ausland, wo die Sojabohne wächst, und holen im Austausch die Sojabohne herein? Solcher Fragen gibt es mehr, und sie verlangen Urteil, wissenschaftliches Urteil und Urteil industriell unbeteiligter Wissenschaftler, um des Glaubens und der Autorität willen, die unentbehrlich sind. Abschließend aber ist zu sagen, daß wir überhaupt die Wissenschaft pflegen müssen und wieder pflegen, weil sie die Sorte Milch darstellt, die wirtschaftlich noch bedeutender ist für uns als alle Kuhmilch, obgleich die Kuhmilch wirtschaftlich fast doppelt so wichtig ist in unserem Lande wie die Kohle und wichtiger als Eisen und was wir sonst an führenden Werten aussuchen. Denn wir stehen in einem ungleichen Kampf. Wir haben die Sonne nicht, von der die südlicheren Länder bei gleichem Fleiße unerhört viel reichlicherer und bei gleichem Anspruch viel leichter leben als wir, und wir haben die Schätze unter der Erde nicht, wie die Amerikaner, und nicht die Kolonien, die von unseren Landsleuten bewohnt und bearbeitet sind, wie die Engländer, und wir müssen alles aus der Schulung unseres Verstandes holen und aus der wissenschaftlichen Entwicklung, in der wir einen Vorsprung glücklicherweise erworben haben und behalten wollen.

Gesellschaft für empirische Philosophie.

Berlin, 3. Mai 1929.

Ortsgruppe Berlin.

Dr. Maxim Bing: *„Rauschgifte und Weltbild.“*

Vortr. besprach die wichtige Rolle, die der weitverbreitete Gebrauch der Rauschgifte in der Kulturgeschichte gespielt hat. Die eigentümlichen Zustände, die beim Rausch auftreten, sind auch eine der Wurzeln des Glaubens an eine vom Körper trennbare Seele bei den primitiven Menschen gewesen. Das animistische Seelenbild der Primitiven wird im Rausch in die Außenwelt hineingesehen und tritt dort als wirkliches Gebilde auf, dadurch entsteht ein scheinbarer „Wahrheitsbeweis“. Das Wesentliche des Rausches ist der Umstand, daß das logisch-abstrakte Denken des Kulturmenschen durch das archaische der Primitiven verdrängt wird. Dadurch erlebt auch der Kulturmensch im Rausch die Welt auf ganz ähnliche Weise, wie es der Primitive im normalen Zustand tut. Statt die Vorstellungen durch logische Anordnung zu verbinden, vereinigt sie der Giftberauschte zu Bilderreihen, die, vom Willen unabhängig, nur vom Affekt verbunden, vor seinen inneren Augen ablaufen. Die Erscheinungen im Rauschzustand ähneln in ihren Teilen sehr solchen, wie sie bei bestimmten Arten der Geistesstörung, z. B. bei der Schizophrenie (jugendliches Irresein), im Fieber-, Hunger-, Durstdelirium und im Traume häufig auftreten. Die Entdeckung des Meskalins durch Prof. Levin und Heffter und seine künstliche Herstellung durch Prof. Spaeth hat es möglich gemacht, den Meskalinrausch als wissenschaftliches Forschungsmittel anzuwenden. Guttmann, Jaensch und Beringer konnten durch die Anwendung dieser Methode reiches Material für die psychologische Forschung sammeln. Verbindungen von Wahrnehmungen, wie sie sonst nicht oder nur sehr schwach vorkommen, treten stark und deutlich auf. Unter anderem auch die Verbindung von musikalischen Tönen und Farben, die zu einem einheitlichen Erlebnis verschmelzen. In der Diskussion macht Dr. Fränkl aufmerksam, daß man nebst den Ähnlichkeiten der Rauschzustände und pathologischen Seelenveränderungen auch die Unterschiede beachten müsse. Es ist aber gewiß, daß die pharmakologische Richtung der experimentellen Psychologie wertvollere Ergebnisse zeitigen wird, als es die anderen Methoden dieser Wissenschaft zu tun imstande sind. Prof. Reichenbach begrüßt die neue Methode als großen Fortschritt. Sie kann der Psychologie exakte Grundlagen verschaffen und zu positiven Fragestellungen führen. Prof. Dubislav sieht in diesen Methoden die Möglichkeit, mystische Ansichten der Philosophie zu vermeiden und solche durch exakte zu ersetzen. Im Schlußwort betont Vortr., daß nur diese Methoden es ermöglichen werden, die Zusammenhänge zwischen seelischen Vorgängen und mit ihnen gleichzeitig die stofflichen Veränderungen des Hirns zu erforschen. Schon zeigen sich bestimmte Zusammenhänge zwischen chemischen Prozessen der Hirntätigkeit und den entsprechenden seelischen Veränderungen einerseits und chemischen Beziehungen zwischen Rauschgiften, Fäulnisgiften, Hormonen und neurotoxischen Zwischenprodukten des Stoffwechsels andererseits. Solche Forschungen können vielleicht zur Beeinflussung von krankhaften Zuständen führen.

Außerordentliche Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Berlin, 6. Mai 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. Wieland, München.

Sir E. Rutherford: *„Atomkerne und ihre Umwandlungen.“*

Man nimmt an, daß die Atome aus zwei elektrischen Grundeinheiten aufgebaut sind: dem negativen Elektron von geringer Masse und dem positiv geladenen Proton von der Masse nahezu 1 (unter Zugrundelegung von Sauerstoff gleich 16). Das Proton in freiem Zustand ist der Kern des Wasserstoffatoms und ist als positives Elektron anzusehen. Aus den bekannten Massen der Isotopen können wir sofort die Zahl der Protonen und Elektronen, die im Kern enthalten sind, angeben. Es ist jedoch klar, daß die Protonen und Elektronen in einem Kern nicht alle im freien Zustand vorhanden sind, sondern die Neigung zeigen, sich zu verbinden und sekundäre Einheiten zu bilden. Ein wichtiges Beispiel dieser Art ist der Heliumkern, der aus vier Protonen und zwei Elektronen besteht, und möglicherweise bildet der Heliumkern oder das α-Teilchen den wichtigsten Baustein für die Kerne der schweren Atome.

Die Atomkerne sind so außerordentlich klein, und ihre Bausteine werden durch so gewaltige Kräfte zusammengehalten, daß man sie nur sehr schwer durch die zu unserer Verfügung stehenden energetischen Kräfte ändern kann. Im Laufe des letzten Jahrzehnts ist eine Reihe neuer Angriffsmethoden entwickelt worden, die uns manche Aufschlüsse über die Größe und Struktur der Atomkerne versprechen. Eines der wichtigsten Verfahren ist das Studium der Beugung oder Streuung der α-Teilchen bei ihrem Durchgang durch die Materie. Die α-Teilchen gehen infolge ihrer großen Bewegungsenergie frei durch das Atom und werden, wenn sie in die Nähe des Kerns kommen, abgelenkt. Durch diese Methoden wurden wir instand gesetzt, das Gesetz und die Größe der gewaltigen Kräfte zu untersuchen, die in der Nähe des Kerns vorhanden sind. Für die Atome von Kupfer bis zu Uran zeigen die Ergebnisse der Ablenkung, daß für die elektrischen Kräfte zwischen dem α-Teilchen und dem geladenen Kern das gewöhnliche Gesetz von der umgekehrten Proportionalität der Quadrate der Entfernung gilt. Wenn das α-Teilchen einen Kern durchdringt, muß man erwarten, daß das einfache Kräftegesetz nicht mehr gilt und die Ablenkung anormal wird. Auf diese Weise konnte man zeigen, daß der Durchmesser des kugelig angenommenen Kerns für Kupfer höchstens $1 . 10^{-12}$ cm beträgt, für Gold höchstens $3{,}8 . 10^{-12}$ cm. Anderseits sind, wenn α-Teilchen mit leichteren Kernen zusammenstoßen, diese imstande, sich einander mehr zu nähern, und die Ablenkung wird dann ganz anormal gefunden. Diese anormale Ablenkung zeigt sich sehr deutlich beim Aluminium und Magnesium. Es scheint, daß die α-Teilchen imstande sind, die Struktur dieser Kerne zu durchdringen. In ähnlicher Weise kann man annehmen, daß ein schnelles α-Teilchen durch die Struktur der Kerne aller leichteren Elemente hindurch kann und diese zerstört. Unter günstigen Bedingungen kann der Kern unter der Einwirkung der bei diesen heftigen Zusammenstößen ent-

wickelten gewaltigen Kräfte eine Umwandlung erleiden. Dies wurde bei einer Anzahl der leichteren Elemente gefunden. So konnte Vortr. gemeinsam mit Dr. Chadwick zeigen, daß Bor, Stickstoff, Fluor, Neon, Natrium, Magnesium, Aluminium, Silicium, Phosphor, Schwefel, Chlor, Argon und Kalium durch Bombardement mit raschen α-Teilchen umgewandelt werden können. In jedem Fall wird aus dem Kern ein rasches Proton in Freiheit gesetzt. Die Zahl und die Geschwindigkeit der so in Freiheit gesetzten Protonen hängt von der Energie der α-Teilchen und von der Natur des Kerns ab. Im Fall des Aluminiums ist die Energie einiger in Freiheit gesetzter Protonen größer als die der bombardierenden α-Teilchen. Es steht fest, daß die Kerne vieler leichter Atome unter Emission von Protonen eine Umwandlung erleiden können. Dies ist eine kräftige Stütze der Ansicht, daß das Proton eines der fundamentalen Bauteile der Kernstruktur ist. Die Emission von schnellen α-Teilchen oder Heliumkernen aus radioaktiven Körpern deutet anderseits darauf hin, daß der Heliumkern eine sekundäre Einheit in der Struktur dieser Kerne darstellt.

Interessant sind die Unterschiede, die man bei der Bestimmung der Dimensionen der Kerne schwerer Atome erhält. Aus der Beobachtung der Streuung der α-Teilchen bei Gold und Uran erkennt man, daß die Streuung normal ist für Entfernungen von annähernd $3{,}8 \cdot 10^{-12}$ cm. Das deutet an, daß der Kern einen Radius besitzt, der kleiner als dieser Wert ist. Anderseits zeigt die Emissionsenergie der α-Teilchen bei der spontanen Umwandlung von Uran, daß der Kern eine Dimension besitzen muß, die größer ist als $6{,}5 \cdot 10^{-12}$ cm. Wir stehen also hier vor der Schwierigkeit, daß zwei anscheinend miteinander vergleichbare Methoden zur Bestimmung der Kerngrößen verschiedene Ergebnisse liefern. Im vergangenen Jahre wurde ein interessanter Versuch von Gamow, Gurney und Condon gemacht, um diese Schwierigkeiten durch Anwendung von Gedankengängen zu lösen, die sich auf die neue Wellenmechanik stützen. Man nimmt an, daß der Kern, der durch starke Kräfte, sei es elektrischer oder magnetischer Art, zusammengehalten wird, von einem hohen Potentialgitter umgeben ist. Dieses Gitter ist zu hoch, als daß ein α-Teilchen aus Uran oder Radium es überspringen konnte, aber selbst wenn es dies könnte, würde es aus dem Kern mit einer viel größeren Energie entweichen, als für irgendein α-Teilchen bekannt ist. Nach den modernen Anschauungen ist das α-Teilchen nicht nur als ein geladenes Teilchen anzusehen, sondern auch als Zentrum eines Wellensystems. Das α-Teilchen oder vielmehr das Wellensystem, mit welchem es identifiziert wird, kann zufällig einmal durch dieses hohe Potentialgitter durchschlüpfen, und das α-Teilchen kann so mit einer Energie, die seiner Gesamtenergie innerhalb der Potentialgrenzschicht entspricht, entweichen. Diese neue Ansicht, die von den alten klassischen Anschauungen abweicht, gibt uns eine einfache allgemeine Erklärung für das Entweichen der α-Teilchen aus radioaktiven Körpern und gibt auch eine einfache Erklärung für die bekannte Geiger-Nuttalsche Beziehung, die die Emissionsgeschwindigkeit eines α-Teilchens zur durchschnittlichen Lebensdauer des radioaktiven Elementes, welches dieses α-Teilchen emittiert, in Beziehung setzt.

Um die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen miteinander in Einklang zu bringen, muß man annehmen, daß der Radius des Urankerns außerordentlich klein ist, etwa $7 \cdot 10^{-13}$ cm. Innerhalb dieses so winzig kleinen Gebietes sind 246 Protonen und 154 Elektronen unterzubringen. Das erscheint auf den ersten Blick unglaublich, aber ist keineswegs so unmöglich.

Einige radioaktive Kerne emittieren neben den raschen α-Teilchen und energiereichen Elektronen auch noch sehr durchdringende γ-Strahlen. Die Frequenz der Schwingungen der härteren γ-Strahlen ist in den letzten Jahren von Lise Meitner und Ellis gemessen worden. Dies gab uns einen wertvollen Aufschluß über die Schwingungsweise der Kernbestandteile, und Aufschlüsse dieser Art sind von großem Wert zur Erweiterung unserer Ansichten über die Struktur der Kerne und die Vorgänge, die in diesen vor sich gehen können.

Von großem Interesse und großer Bedeutung sind die Energiebeziehungen, die für Atomkerne gelten. Aston hat gezeigt, daß die durchschnittliche Masse des Protons in einem Kern 1,000 beträgt, die Masse des freien Protons ist 1,0073. Nach Einstein besteht eine innige Beziehung zwischen Masse und Energie. Die anscheinend geringe Massendifferenz zwischen dem Proton im Kern und dem Proton im freien Zustand zeigt, daß eine große Energiemenge, wahrscheinlich in Form von Strahlung, emittiert wurde, während das freie Proton in die Struktur des Kerns eingeht. Dieser Energieverlust je Proton entspricht etwa 7 Millionen Volt, d. h. der Energie, die von einem Elektron aufgenommen wird, das in einem Vakuum innerhalb dieses Potentialgefälles frei fällt. In ähnlicher Weise kann man zeigen, daß für die Bildung des Heliumkerns von der Masse 4,0018, das vier freie Protonen und zwei Elektronen enthält, die Energieemission je Atom noch größer ist, etwa 34 Millionen Volt.

Als Ergebnis einer genauen Bestimmung der Atommassen von Isotopen verschiedener Elemente konnte Aston zeigen, daß durchschnittlich die Masse des Protons in einem Kern für leichte Atome etwas größer ist als 1, aber allmählich zu einem Minimum fällt, das etwas kleiner ist als 1 für Atomgewichte von etwa 120, und dann allmählich wieder auf 1 anwächst für das Atomgewicht 200. Nehmen wir für einen Augenblick an, daß ein Kern durch Zusammentreten von freien Protonen und Elektronen entsteht, dann ist es klar, daß bei diesem Prozeß eine große Menge Energie emittiert wird. Bei der Bildung eines Kerns von der Masse 120 wird Energie entsprechend etwa 350 Millionen Volt verloren, während für Uran von der Atommasse 238 der Energieverlust etwa 1600 Millionen Volt beträgt. Wenn wir unter Zugrundelegung dieser Ansicht es unternehmen, den Urankern Proton für Proton und Elektron für Elektron zu zerlegen, so müßten wir eine gewaltige Arbeitsmenge aufwenden, entsprechend 1600 Millionen Volt. Dies muß der Fall sein, wenn der Kern aus freien Protonen und Elektronen aufgebaut ist; die schweren Atome sind nicht, wie man allgemein annimmt, eine Energiequelle, sondern vielmehr verbrauchen sie Energie und bedeuten eine Energieabnahme.

Man wird nun natürlich fragen, wie sich diese Ansichten in Einklang bringen lassen mit der Tatsache, daß bei der Umwandlung von Uran in Blei eine große Energiemenge, mehr als 40 Millionen Volt, spontan in Freiheit gesetzt wird. Diese Schwierigkeit ist jedoch nicht so groß, wenn wir annehmen, daß die Struktur der schweren Kerne in der Hauptsache als Bausteine nicht das Proton, sondern den Heliumkern enthalten. Letzterer hat bei seiner Bildung schon einen großen Energieverlust erlitten, etwa 34 Millionen Volt. Wenn wir nun der Einfachheit halber annehmen, daß die schweren Kerne von der Masse 120 bis 200 durch allmähliches Hinzuwachsen von α-Teilchen entstehen, dann ist nach den Berechnungen von Aston die durchschnittliche Masse jedes herantretenden Teilchens in diesem Intervall etwa 4,005, während die Masse des Heliumkerns in freiem Zustand etwas kleiner, etwa 4,0018, ist, d. h. in anderen Worten, das α-Teilchen in einem Kern hat eine größere Energie als im freien Zustand. Zweifellos ist die Massenzunahme von Atom zu Atom nicht gleichmäßig und wird für die schwereren Elemente größer sein. Wenn man die von Aston angegebenen Werte für die Massen der Atome bis zu Uran extrapoliert, dann sieht man, daß die Masse, die die des freien α-Teilchens übersteigt, ausreicht, um die große Energieemission der radioaktiven Körper zu erklären. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die schwereren Kerne in der Hauptsache aus α-Teilchen bestehen, und daß viele dieser α-Teilchen im Kern eine größere Gesamtenergie besitzen als im freien Zustand.

Nach der Wellenmechanik ist es nicht leicht, α-Teilchen und freie Elektronen im selben Potentialfeld unterzubringen. Möglicherweise werden die Elektronen immer aufgebraucht zur Bildung der sekundären Einheiten im Kern und existieren kaum im freien Zustand.

Wir können uns nun folgendes Bild von dem allmählichen Aufbau der komplexen Atomkerne machen. Bei den leichteren Elementen besteht der Kern wahrscheinlich aus α-Teilchen, Protonen und Elektronen, und die Kernteile ziehen einander sehr stark an. Dies ist zum Teil auf die Rotationskräfte zurückzuführen, die in nächster Nähe der geladenen Teile des Kerns auftreten, zum Teil auf die magnetischen Kräfte. Zunächst wird unter Energieabgabe ein sehr konzentrierter und fest gebundener Kern gebildet, und für das Atomgewicht von etwa 120 erreicht die Kernmasse je Proton oder α-Teilchen ein Minimum. Nach diesem Zustand, wenn der Kern an Masse zunimmt, sind

die hinzutretenden Partikelchen immer weniger fest gebunden, möglicherweise infolge des Einflusses der wachsenden Kernladung. Man kann daher annehmen, daß der Kern im Zentrum sehr dicht gepackt ist und allmählich dem Rande zu weniger dicht wird. Das System wird von einem hohen Potentialfeld umgeben, welches in der Regel das α-Teilchen oder Proton vor dem Entweichen hindert.

Diese statische Anschauung des Atoms muß sicherlich ergänzt werden unter Berücksichtigung der Tatsache, daß alle den Kern aufbauenden Teile sich wahrscheinlich in rascher Bewegung befinden und ständig ihre gegenseitige Lage ändern können. Wenn wir jedoch imstande wären, eine Augenblicksaufnahme des Kerns zu machen bei einer Expositionsdauer von höchstens 10^{-4} Sek., dann können wir noch erwarten, im Innern eine dichte Packung von α-Teilchen vorzufinden und abnehmende Dichte zu den Rändern zu.

Wir können jetzt eine Erklärung dafür geben, warum Atome, die schwerer sind als Uran, nicht auf der Erde gefunden wurden. Mit zunehmender Masse werden die Kerne immer energiereicher, und man kann erwarten, daß sie immer instabiler und radioaktiver werden. Wahrscheinlich werden die Atome, je schwerer sie sind, um so rascher vergehen, und es ist sicherlich kein Zufall, daß Uran und Thor die einzigen überlebenden schwereren Kerne sind, die sich zur Zeit auf der Erde vorfinden.

Die Frage der Atomstruktur und der Art und Weise, wie die Atomkerne aus Protonen und Elektronen aufgebaut sind, ist noch nicht gelöst und zur Zeit im spekulativen Stadium. Die Verfahren, die angewandt wurden, um die Struktur der Kerne zu erhellen, sind zur Zeit noch an Zahl gering, und man kann keine raschen Fortschritte unserer Kenntnis dieses so schwierigen Gebietes erwarten. In den letzten zehn Jahren sind schon große Fortschritte rasch erzielt worden, die man ein Jahrzehnt vorher kaum erhofft hat.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Berliner Tagung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene.

Berlin, 13., 14. u. 15. Juni 1929.

Die Sitzungen finden im großen Vortragssaal der Funkhalle (Halle IV) am Kaiserdamm statt.

Tagesordnung:

Donnerstag, den 13. Juni 1929: Kühne, Direktor der Berliner städtischen Wasserwerke: „*Technische Fragen der Wasserbeschaffung, Wasserreinigung und Wassernutzung.*" — Prof. Dr. Bürger, Direktor der bakteriologisch-hygienischen Abteilung der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene: „*Die Aufgaben der Wasserhygiene und der praktischen Durchführung der gesundheitlichen Überwachung der Wasserversorgungsanlagen.*" — Dr. Haase, Mitglied der chemischen Abteilung der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene: „*Korrosions- und Wasserreinigungsfragen im Lichte neuer elektrischer Forschungen.*"

Freitag, den 14. Juni 1929: Langbein, Direktor der Stadtentwässerung von Berlin: „*Praktische Entwässerungs- und Abwasserreinigungsfragen der Gemeinden.*" — Prof. Dr. Stooff, Mitglied der chemischen Abteilung der Landesanstalt: „*Beschaffenheit und Beseitigung der Abwässer aus den Braunkohlenbetrieben.*" — Erdmann, Direktor der Straßenreinigung und Müllbeseitigung in Berlin: „*Gegenwartsfragen bei der Straßenreinigung und Müllbeseitigung.*" — Dipl.-Ing. Schilling, Berlin: „*Das Abdeckereiwesen vom technischen Standpunkt aus behandelt.*"

Sonnabend, den 15. Juni 1929: Prof. Dr. v. Drigalski, Stadtmedizinalrat von Berlin: „*Erfahrungen und Fragen auf dem Gebiet des Badewesens.*" — Prof. Dr. Seligmann, Hauptgesundheitsamt der Stadt Berlin: „*Rechtfertigen sich vom gesundheitlichen Standpunkt aus nach den bisherigen Erfahrungen die für die Schädlingsbekämpfung gemachten Aufwendungen?*"

III. Internationaler Kongreß der europäischen Staaten für Kultivierung und Handel medizinal-aromatischer Pflanzen und dergleichen.

Venedig - Padua, 15. bis 18. Juni 1929.

Programm:

Venedig, 15. Juni: Eröffnung des Kongresses in Venedig (im Saal des Palastes Corner der Präfektur); Erste Sitzung; Empfang der Gemeinde Venedig und des ökonomischen Rates der Provinz im Napoleon-Saal; Ausflug zum Industriehafen und zu den Glashütten in Murano.

Padua, 16. Juni: Begründung eines internationalen Bundes zur Vermehrung der Pflanzenkunde; Empfang im Rathaus. — 17. Juni: Weitere Verhandlungen und Schluß des Kongresses; Besuch der Pflanzenausstellung; Besuch der Messe; Festessen, gegeben von der Gemeinde und dem ökonomischen Rat der Provinz in Padua.

Vicenza, 18. Juni: Ausflug ins Hochplateau von Asiago, organisiert vom ökonomischen Rate der Stadt Vicenza.

Neunte Tagung der Deutschen Pharmakologischen Gesellschaft 1929.

Die Tagung findet vom 25. bis 28. September in Münster statt. Voraussichtlich wird am 25. September eine von der deutschen Gesellschaft für Lichtforschung einberufene Arbeitsgemeinschaft in Münster tagen und die Lichtwirkung bei Rachitisprophylaxe besprechen. Die Mitglieder der Deutschen Pharmakologischen Gesellschaft sind zu dieser Sitzung eingeladen. Anmeldungen von Vorträgen mit Autoreferat (1 bis 2 Druckseiten) werden bis spätestens 1. Juli an den Vorsitzenden, Prof. Dr. Heubner, Düsseldorf, Pharmakologisches Institut der Medizinischen Akademie, oder an den stellvertretenden Geschäftsführer, Priv.-Doz. Dr. Behrens, Heidelberg, Pharmakologisches Institut, erbeten.

Vorläufige Tagesordnung. Referate: Gudden, Erlangen: „*Theoretisches über die Wirkungen von Strahlen auf chemische Umsetzungen.*" — Haffner, Tübingen: „*Biologische Wirkungen der sichtbaren und ultravioletten Strahlen.*" — Holthusen, Hamburg: „*Biologische Wirkungen der Röntgen- und Corpuskularstrahlen.* — Walbum, Kopenhagen: „*Metallsalztherapie.*"

Reinsche Ferienkurse.

Jena, vom 2. bis 15. August 1929.

35. Kursus unter dem Protektorate des Rektors der Thüringischen Landesuniversität, Prof. Dr. G. W. v. Zahn. In der Sektion „Naturwissenschaften" finden u. a. folgende Veranstaltungen statt: Priv.-Doz. Dr. Brintzinger: „*Anleitung zu Experimenten für den Schulunterricht in der anorganischen Chemie.*" (12 Stunden.) — Dr. K. Maurer: „*Anleitung zu Experimenten für den Schulunterricht in der organischen Chemie.*" (12 Stunden.)

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure.

In diesem Jahre fällt die Sommerversammlung aus; dagegen tagt der Fachausschuß im Rahmen der Hauptversammlung des Vereins deutscher Papierfabrikanten vom 12. bis 14. Juni 1929 in Danzig-Zoppot. Die Tagesordnung wird noch bekanntgegeben.

RUNDSCHAU

Wegscheider-Stiftung. Zum 70. Geburtstage von Hofrat Prof. Dr. Rudolf Wegscheider am 8. Oktober 1929 soll ihm eine genügend große Geldsumme übergeben werden, mit der er eine seinen Namen tragende, der Pflege der Wissenschaft gewidmete Stiftung ins Leben rufen kann. Es hat sich ein Komitee, bestehend aus führenden Männern der Wissenschaft und Industrie des In- und Auslandes, gebildet, das für die Aufbringung der Stiftung besorgt sein will. Spenden können gesandt werden an Prof. Dr. E. Späth, Wien, Postscheckkonto Nr. 112 20. (27)

Verband österreichischer Hochschulen. Die Rektorenkonferenz der österreichischen Hochschulen hat bei ihrer diesjährigen Tagung in Wien beschlossen, analog dem im Deutschen Reiche bestehenden Verbande der deutschen Hochschulen einen Verband der österreichischen Hochschulen zu gründen, der die Aufgabe hat, durch Herstellung einer Arbeitsgemeinschaft mit dem reichsdeutschen Hochschulverbande die Beziehungen zwischen den Hochschulen beider Staaten zu fördern. Es wurde ein Komitee eingesetzt, das die Organisation vorzuberaten und mit dem reichsdeutschen Verband Fühlung zu nehmen hat. Ferner wurde beschlossen, das Unterrichtsministerium zu ersuchen, es möge Schritte unternehmen, um den Anschluß der österreichischen wissenschaftlichen Bibliotheken an den deutschen Leihverkehr in die Wege zu leiten. (28)

Das Harnack-Haus. Anläßlich des 78. Geburtstages von Exz. Adolf von Harnack wurde am 7. Mai 1929 das Harnack-Haus der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften eröffnet. Das Harnack-Haus, das inmitten der Kaiser Wilhelm-Institute in Dahlem liegt, ist als Zentrum für den Aufenthalt, die Geselligkeit und den gegenseitigen Gedankenaustausch der dort tätigen Gelehrten gedacht und soll außerdem dem Austausch wissenschaftlicher Beziehungen von deutschen und ausländischen Gelehrten dienen. (29)

Hundertjahrfeier des Pharmazeutischen Instituts in Jena. Das Pharmazeutische Institut der Universität Jena, das von Prof. Wackenroder im Jahre 1829 begründet worden ist, konnte am 4. Mai auf ein hundertjähriges Bestehen zurückblicken. Bei der aus diesem Anlaß abgehaltenen Feier gab der derzeitige Institutsleiter, Prof. Dr. Oskar Keller einen Rückblick auf die Entwicklung des Instituts. Die Namen Wackenroder, Ludwig, Reichhardt, die während eines halben Jahrhunderts das „Archiv für wissenschaftliche Pharmacie" herausgaben, Knorr und Matthes bezeichnen diesen Weg. Reg.-Rat Stier, Weimar, überbrachte die Wünsche der Thüringer Regierung. Prof. Dr. Zahn sprach als Rektor die Glückwünsche der Universität aus, Dr. Salzmann, Berlin, überbrachte die Wünsche des Deutschen Apothekervereins und der Pharmazeutischen Gesellschaft.

Der Vertreter der thüringischen Staatsregierung teilte mit, daß die Zeit der Verlängerung des pharmazeutischen Studienganges von vier auf sechs Semester wohl nicht mehr fern sei. (24)

Protocatechusäure der Zwiebeln als pflanzliches Antitoxin. An der Universität von Wisconsin gelang es J. C. Walker, K. P. Link und R. H. Angell aus farbigen Zwiebeln Protocatechusäure zu isolieren, die der Grund dafür ist, daß bestimmte parasitäre Pilze auf der betreffenden Zwiebelart nicht wachsen können. Sie wirkt also in diesem Falle als vegetabiles Antitoxin, und es scheint dies der erste Fall dieser Art zu sein. Der Befund ergab sich aus der Tatsache, daß weiße Zwiebeln von der Krankheit befallen wurden, während bestimmte farbige Zwiebelarten die Pilze abtöteten. Daraufhin wurde nach einer Substanz gesucht, die in den gefärbten Zwiebeln vorhanden war und in den weißen fehlte und die das Wachstum des Pilzes hemmen könnte. Diese wurde auch gefunden und ergab sich bei der Analyse als eine Carbonsäure der Phenolreihe, nämlich als Protocatechusäure. (Science News-letters XV, 255.) (26)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Dr.-Ing. E. h. E. Cramer, Berlin, Vorstandsmitglied des Chemischen Laboratoriums für Tonindustrie Prof. Dr. H. Seger & E. Cramer, feiert am 8. Juni seinen 70. Geburtstag.

Generaldirektor Dr. P. Müller feierte am 1. Juni sein 25jähriges Dienstjubiläum bei der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-A.-G., Köln.

Ernannt wurde: Dipl.-Ing. F. Fröber, Direktor der Firma Bopp & Reuther, G. m. b. H., Mannheim-Waldhof, von der Technischen Hochschule Stuttgart zum Ehrensenator.

Prof. Dr. R. Pummerer, Ordinarius der Chemie an der Universität Erlangen, hat einen Ruf an die Universität Gießen als Nachfolger des in den Ruhestand getretenen Geh. Rats K. Elbs erhalten.

Dr. O. Krayer, Assistent am Pharmakologischen Institut, hat sich in der Medizinischen Fakultät der Universität Berlin als Priv.-Doz. für Arzneikunde habilitiert.

Prof. Dr. med. H. Schloßberger, wissenschaftliches Mitglied an dem Institut für experimentelle Therapie, Frankfurt a. M., ist aus dem preußischen Staatsdienst und dem Institut ausgeschieden. An seiner Stelle wurde der wissenschaftliche Oberassistent Dr. R. Prigge zum wissenschaftlichen Mitglied an dem Institut für experimentelle Therapie ernannt.

Dr. S. Rösch, Assistent am Mineralogischen Institut der Universität Leipzig, ist die Lehrberechtigung für Mineralogie und Petrographie erteilt worden.

Gestorben sind: Fabrikbesitzer R. Blunck, Hamburg, von der Firma Pieper & Blunck G. m. b. H., Lüneburger Düngekalkwerke, Ton- und Asphalt-Industrie, am 20. Mai im Alter von 70 Jahren. — Dr. K. Koettnitz, wirtschaftlich-technischer Berater für Erdöl- und Kohle-Chemie, Halle a. d. S., vor kurzem. — Chemiker Dr. L. Walter, Darmstadt, Vorstand der hessischen chemischen Prüfungsstation, am 13. April.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Künstliche organische Pigmentfarben und ihre Anwendungsgebiete. Von Dr. C. A. Curtis. VII u. 230 Seiten. Verlag Julius Springer, Berlin 1929. Geh. RM. 22,—; geb. RM. 24,—.

Unter Pigmentfarben versteht man Farbstoffe, welche meist auf Unterlagen anorganischer Art, sogenannte Substrate, niedergeschlagen werden, um in der Anstrichfarben-, Künstlerfarben-, Papier-, Tapeten-, Linoleum- und Lackfabrikation Verwendung zu finden. Es handelt sich um eine große und blühende Industrie, so daß eine Übersicht über das Gebiet, welche bisher fehlte, sehr willkommen ist.

Der Verf. setzt sich in der Einleitung begrifflich mit dem Gegenstand auseinander, die in Betracht kommenden Farbstoffe sind in fünfzehn Gruppen geschieden nach dem Vorbilde von H. E. Fierz-David, dessen Schüler Curtis ist. Im ersten Abschnitt sind die Substrate und ihre Umsetzungen mit den Farbstoffen an der Hand von Rezepten besprochen. Auch die anorganischen Farbstoffe finden hier Beachtung. Der zweite Abschnitt bringt die Verwendung der Pigmentfarben mit einer großen Anzahl von Vorschriften; hier hätte der Abschnitt über Kunstharze wie auch die Besprechung der Vervielfältigungsverfahren bei dem Teil „graphische Farben" wegbleiben können. In dem Abschnitt III ist die neuere Patentliteratur seit 1910, nach Farbtönen geordnet, aufgeführt, im Abschnitt IV ist eine Besprechung der Beziehungen zwischen Farbton und Konstitution gegeben, woran sich Betrachtungen über die Echtheitsverhältnisse schließen. Eine kurze Darstellung der Analyse von Farblacken und eine Tabelle der in Betracht kommenden Farbstoffe beschließt das Buch. Im Schlußwort weist der Verfasser auf viele noch ungelöste Probleme hin.

Curtis hat eine zusammenfassende Darstellung des Gebietes gegeben, welche ihren Zweck erfüllen wird.

F. Mayer. [BB. 22.]

Handbuch der Stärkefabrikation. Von Prof. Dr. Edmund Parow. II., neubearbeitete Auflage. Verlag Paul Parey, Berlin 1928. Preis RM. 58,—.

Der Schwerpunkt der Forschungsarbeiten über polymere Kohlehydrate liegt heute zweifellos bei der Cellulose und nicht auf dem Stärkegebiet. Hierfür sind verschiedene Gründe bestimmend: Infolge ihrer überragenden Bedeutung für die Technik gibt die Cellulose immer wieder Anregung zur wissenschaftlichen Bearbeitung neuer Probleme, dann aber bildet auch die kristalline Micelle der Cellulose für den experimentellen wie spekulativen modernen Chemiker ein besonders günstiges Objekt für seine Forschungen. Aber es ist nicht zu zweifeln, daß zwischen den Elementarteilchen der Cellulose und denen der Stärke enge Verbindungen bestehen, viel enger vielleicht, als wir nach dem Stand der heutigen Forschung annehmen. Es ist doch kein Zufall, daß der Alkalicellulose die

auch technisch bedeutsame Alkalistärke entspricht, die ebenso wie Cellulose ein Xanthogenat bildet. Auch die Ester der Stärke und die Stärkemicelle selbst regen immer wieder zum Studium an, je weiter unsere Erkenntnis bei der Cellulose fortschreitet. Heute sind diese Dinge für den Techniker noch nicht greifbar, aber wer vermöchte zu sagen, ob nicht eine glückliche Forscherhand hier einst neue Möglichkeiten erstehen läßt.

Aus solcher Einstellung heraus wird man auch das Handbuch der Stärkefabrikation heute mit tieferem Interesse lesen als noch vor wenigen Jahren, als die polymeren Kohlehydrate noch nicht wie jetzt im Brennpunkt wissenschaftlicher Diskussion standen. Das Buch ist natürlich, seiner ganzen Entwicklung entsprechend, vorwiegend nach technologisch-praktischen Gesichtspunkten angelegt, aber die neueren Resultate der Stärkechemie sind weitgehend berücksichtigt, und man sieht, wie rasch heute neue Theorien ihren Weg in die Praxis finden. Einen breiten Raum nehmen die Untersuchungsmethoden ein; die folgenden Teile beschäftigen sich mit der Kartoffel, dem wichtigsten Rohstoff, und der fabrikatorischen Gewinnung der Stärke aus der Kartoffel; hervorzuheben ist auch der Abschnitt über lösliche Stärken. Abschnitte über Mais-, Reis- und Weizenstärke vervollständigen den Überblick über das Stärkegebiet. Überall spürt man den erfahrenen Führer, der das Stärkegebiet nicht nur kennt, sondern auch kritisch beherrscht. Es ist das Resultat einer Lebensarbeit und das Vermächtnis des hochgeschätzten Mannes, der vor wenigen Tagen leider gestorben ist. Möge es dem Verlag gelingen, die Zukunft dieses Standardwerkes des in rascher Entwicklung begriffenen Stärkegebietes sicherzustellen. *E. Stern.* [BB. 220.]

Teer-Adreßbuch für das Deutsche Reich nebst Auslandsanhang. Herausgegeben unter Mitwirkung von Dipl.-Ing. Dr. phil. O. Merkfeldt, Dipl.-Ing. W. Elsner, v. Gronow u. a. Verlag Curt Jahn, Berlin-Südende 1928/29.

Der wissenschaftliche erste Teil des Buches bringt auf 64 Seiten Beiträge über die verschiedenen Teere und ihre Nebenprodukte, eine Übersicht über die wichtigsten Rohstoffe und Ausgangsmaterialien für die Teerindustrie, einen Abschnitt über Cracken und Crackverfahren. Gegenüber der früheren Auflage 1927[1]) ist hier ein Abschnitt über Mineralöl und Mineralölerzeugnise eingefügt worden. Die restlichen 220 Seiten machen das eigentliche Adreßbuch aus, das einen unveränderten Nachdruck der letzten Auflage darstellt.

Der Sonderteil „Straßenbau" ist durch ausführlichere und erweiterte Aufnahme der Bauämter ergänzt worden.

Foerst. [BB. 217.]

Die Nahrungs- und Genußmittel, ihre Zusammensetzung und ihr Einfluß auf die Gesundheit, mit besonderer Berücksichtigung der Aschenbestandteile. Von R. Berg. Fünfte, vermehrte Auflage. 68 Seiten. Emil Pahl, 1929. Geb. RM. 4,—.

Das Buch von R. Berg ist bekannt bei Ärzten und Chemikern. Es fand auch starke Verbreitung in sonstigen Kreisen, die sich für Nahrungsmittellehre und für Ernährungsfragen interessieren. Wenn ein kleines Werk, dessen Inhalt durch den Titel hinreichend gekennzeichnet ist, und das nach kurzer Einleitung fast nichts als Zahlen bringt, von 1913 bis jetzt zum fünften Male erscheint, bedarf es keines weiteren Beleges über seinen Wert. Unendlich viel mühsame Arbeit steckt in den Zahlen. Viele, früher noch unsichere Analysen wurden durch neue, zuverlässige ersetzt; andere kamen ergänzend hinzu. Verf. arbeitete hier auf ureigenstem Gebiete. Man mag seine, anderen Orts veröffentlichten, biologischen Schlüsse und Ansichten werten oder nicht, das vorliegende Buch enthält jedenfalls unschätzbares Material.

Carl v. Noorden. [BB. 42.]

[1]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 980 [1927].

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Nordbayerischer Bezirksverein, Sitz Nürnberg. Sitzung am 18. März 1929 im Künstlerhaus zu Nürnberg. Etwa 20 Teilnehmer.

Vortrag Dr.-Ing. Ph. Albrecht, Nürnberg: „*Die technische Alkalichloridelektrolyse.*"

Südbayerischer Bezirksverein. Sitzung am 23. Februar 1929 in München. Prof. Arndt: „*Herstellung und Verwendung von Leichtmetall.*"

Bayern besitzt nicht weit von München im Innwerk das größte Aluminiumwerk Deutschlands, welches mit Wasserkraft jährlich etwa 10 000 t Aluminium herstellt, eine Menge, welche, zu einem Zylinder von 1 m Durchmesser geformt, quer durch München reichen würde. Die reine Tonerde wird von dem Lautawerk der Vereinigten Aluminiumwerke in der Lausitz, welches nahe einer großen Braunkohlengrube liegt, in eigener Tonerdefabrik aus ungarischem Bauxit hergestellt. Zwei andere deutsche Aluminiumwerke liegen in Bitterfeld und in Grevenbroich bei Köln. Die gesamte deutsche Erzeugung betrug 1927 etwa 27 000 t, das ist ein Achtel der Welterzeugung von 206 000 t. Verbraucht wurden in Deutschland 1927 36 000 t Aluminium.

Vortr. berührte dann die Verfahren, aus Bauxit oder Ton Legierungen von Aluminium mit Kupfer und Silicium elektrothermisch zu gewinnen und daraus durch Schmelzelektrolyse reines Aluminium herzustellen oder wenigstens die reine Tonerde aus Bauxit im elektrischen Ofen zu erzeugen. Die Verfahren, deutschen Ton anstatt des ausländischen Bauxits auf Tonerde zu verarbeiten, sind bisher aus wirtschaftlichen Gründen nicht ausgenutzt worden.

Das Magnesium, welches jetzt als Elektronmetall, z. B. mit 6% Al, 1% Zn und 0,2% Mn, viel verwendet wird, wird aus Carnallit hergestellt. Abgesehen von dem Verbrauch des Magnesiums selbst zu Blitzlicht, Leuchtraketen usw. werden schätzungsweise 2000 t jährlich als Elektronmetall für Flugzeuge, Kolben von Verbrennungsmotoren, Räder von Autobussen, bewegte Teile an Webmaschinen oder Werkzeugmaschinen wegen ihrer außerordentlichen Leichtigkeit verwendet. Weil sich diese Legierungen sehr leicht bearbeiten lassen und eine außerordentlich hohe Schnittgeschwindigkeit (bis 1500 m/sec) erlauben, so werden sie auch für allerlei andere Zwecke verarbeitet, z. B. zu Kamerateilen und Gehäusen von Taschenfeuerzeugen. Die Hauptmenge des Magnesiums wird in Bitterfeld von Griesheim-Elektron erzeugt, welches vor dem Kriege auch das Ausland mit Magnesium versorgte.

Das Calcium-Metall wurde als Zusatz zum Blei während des Krieges gewürdigt, weil es dem Blei die nötige Härte verlieh, um als Lagermetall das knapp gewordene Zinn zu ersetzen. Die Reichsbahn verwendet jetzt in großen Mengen eine Bleilegierung mit je 0,6% Ca und Na sowie 0,04% Li; dieses von der Lurgi-Gesellschaft gelieferte „Bahnmetall" hat vor dem „Regelmetall" den Vorzug, daß es erst bedeutend höher schmilzt, so daß bei einem heißgelaufenen Lager Öldämpfe rechtzeitig die Gefahr anzeigen.

Auch das Leichtmetall Beryllium hat als Zusatz zum Kupfer sich nützlich erwiesen; 2½% Be machen das Kupfer fester, elastischer und vergütbar[1]).

Natrium-Metall wird in Deutschland von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt in Rheinfelden hergestellt, und zwar nach dem vor vierzig Jahren von Castner angegebenen Verfahren aus geschmolzenem Ätznatron. Die Versuche, aus dem weit billigeren Kochsalz durch Elektrolyse das Natriummetall zu gewinnen, haben seit einiger Zeit zu technischen Erfolgen geführt. Das Natriummetall wird größtenteils in Natriumperoxyd oder in Natriumamid und schließlich in Natriumcyanid übergeführt.

Weil zur Herstellung von 1 kg Aluminium etwa 25 kWh gebraucht werden, so bedeutet die 1927 hergestellte Menge von 206 000 t Aluminium einen Verbrauch von über 5 Milliarden Kilowattstunden; das größte deutsche Wasserkraftwerk, das Innwerk, müßte zehn Jahre lang daran arbeiten, um diese Menge herzustellen. Die Hälfte der Welterzeugung an Aluminium entfällt auf die Aluminum Co. of America, welche vor einigen Jahren ein neues Werk im nordöstlichen Kanada am Saguenay-Fluß erbaut hat, wo bei vollem Ausbau gegen 1 Million Kilowatt zur Verfügung stehen, aber freilich während der Hälfte des Jahres strenger Winter herrscht.

[1]) Vgl. S. 637 ff.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR. FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ 38.—	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ 28.—	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ 36.—	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ 66.—	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ 84.—	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.**, Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 24 **15. JUNI 1929 * SEITE 653—676** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

auch technisch bedeutsame Alkalistärke entspricht, die ebenso wie Cellulose ein Xanthogenat bildet. Auch die Ester der Stärke und die Stärkemicelle selbst regen immer wieder zum Studium an, je weiter unsere Erkenntnis bei der Cellulose fortschreitet. Heute sind diese Dinge für den Techniker noch nicht greifbar, aber wer vermöchte zu sagen, ob nicht eine glückliche Forscherhand hier einst neue Möglichkeiten erstehen läßt.

Aus solcher Einstellung heraus wird man auch das Handbuch der Stärkefabrikation heute mit tieferem Interesse lesen als noch vor wenigen Jahren, als die polymeren Kohlehydrate noch nicht wie jetzt im Brennpunkt wissenschaftlicher Diskussion standen. Das Buch ist natürlich, seiner ganzen Entwicklung entsprechend, vorwiegend nach technologisch-praktischen Gesichtspunkten angelegt, aber die neueren Resultate der Stärkechemie sind weitgehend berücksichtigt, und man sieht, wie rasch heute neue Theorien ihren Weg in die Praxis finden. Einen breiten Raum nehmen die Untersuchungsmethoden ein; die folgenden Teile beschäftigen sich mit der Kartoffel, dem wichtigsten Rohstoff, und der fabrikatorischen Gewinnung der Stärke aus der Kartoffel; hervorzuheben ist auch der Abschnitt über lösliche Stärken. Abschnitte über Mais-, Reis- und Weizenstärke vervollständigen den Überblick über das Stärkegebiet. Überall spürt man den erfahrenen Führer, der das Stärkegebiet nicht nur kennt, sondern auch kritisch beherrscht. Es ist das Resultat einer Lebensarbeit und das Vermächtnis des hochgeschätzten Mannes, der vor wenigen Tagen leider gestorben ist. Möge es dem Verlag gelingen, die Zukunft dieses Standardwerkes des in rascher Entwicklung begriffenen Stärkegebietes sicherzustellen. *E. Stern.* [BB. 220.]

Teer-Adreßbuch für das Deutsche Reich nebst Auslandsanhang. Herausgegeben unter Mitwirkung von Dipl.-Ing. Dr. phil. O. Merkfeldt, Dipl.-Ing. W. Elsner, v. Gronow u. a. Verlag Curt Jahn, Berlin-Südende 1928/29.

Der wissenschaftliche erste Teil des Buches bringt auf 64 Seiten Beiträge über die verschiedenen Teere und ihre Nebenprodukte, eine Übersicht über die wichtigsten Rohstoffe und Ausgangsmaterialien für die Teerindustrie, einen Abschnitt über Cracken und Crackverfahren. Gegenüber der früheren Auflage 1927[1]) ist hier ein Abschnitt über Mineralöl und Mineralölerzeugnise eingefügt worden. Die restlichen 220 Seiten machen das eigentliche Adreßbuch aus, das einen unveränderten Nachdruck der letzten Auflage darstellt.

Der Sonderteil „Straßenbau" ist durch ausführlichere und erweiterte Aufnahme der Bauämter ergänzt worden. *Foerst.* [BB. 217.]

Die Nahrungs- und Genußmittel, ihre Zusammensetzung und ihr Einfluß auf die Gesundheit, mit besonderer Berücksichtigung der Aschenbestandteile. Von R. Berg. Fünfte, vermehrte Auflage. 68 Seiten. Emil Pahl, 1929. Geb. RM. 4,—.

Das Buch von R. Berg ist bekannt bei Ärzten und Chemikern. Es fand auch starke Verbreitung in sonstigen Kreisen, die sich für Nahrungsmittellehre und für Ernährungsfragen interessieren. Wenn ein kleines Werk, dessen Inhalt durch den Titel hinreichend gekennzeichnet ist, und das nach kurzer Einleitung fast nichts als Zahlen bringt, von 1913 bis jetzt zum fünften Male erscheint, bedarf es keines weiteren Beleges über seinen Wert. Unendlich viel mühsame Arbeit steckt in den Zahlen. Viele, früher noch unsichere Analysen wurden durch neue, zuverlässige ersetzt; andere kamen ergänzend hinzu. Verf. arbeitete hier auf ureigenstem Gebiete. Man mag seine, anderen Orts veröffentlichten, biologischen Schlüsse und Ansichten werten oder nicht, das vorliegende Buch enthält jedenfalls unschätzbares Material. *Carl v. Noorden.* [BB. 42.]

[1]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 980 [1927].

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Nordbayerischer Bezirksverein, Sitz Nürnberg. Sitzung am 18. März 1929 im Künstlerhaus zu Nürnberg. Etwa 20 Teilnehmer.

Vortrag Dr.-Ing. Ph. Albrecht, Nürnberg: *„Die technische Alkalichloridelektrolyse."*

Südbayerischer Bezirksverein. Sitzung am 23. Februar 1929 in München. Prof. Arndt: *„Herstellung und Verwendung von Leichtmetall."*

Bayern besitzt nicht weit von München im Innwerk das größte Aluminiumwerk Deutschlands, welches mit Wasserkraft jährlich etwa 10 000 t Aluminium herstellt, eine Menge, welche, zu einem Zylinder von 1 m Durchmesser geformt, quer durch München reichen würde. Die reine Tonerde wird von dem Lautawerk der Vereinigten Aluminiumwerke in der Lausitz, welches nahe einer großen Braunkohlengrube liegt, in eigener Tonerdefabrik aus ungarischem Bauxit hergestellt. Zwei andere deutsche Aluminiumwerke liegen in Bitterfeld und in Grevenbroich bei Köln. Die gesamte deutsche Erzeugung betrug 1927 etwa 27 000 t, das ist ein Achtel der Welterzeugung von 206 000 t. Verbraucht wurden in Deutschland 1927 36 000 t Aluminium.

Vortr. berührte dann die Verfahren, aus Bauxit oder Ton Legierungen von Aluminium mit Kupfer und Silicium elektrothermisch zu gewinnen und daraus durch Schmelzelektrolyse reines Aluminium herzustellen oder wenigstens die reine Tonerde aus Bauxit im elektrischen Ofen zu erzeugen. Die Verfahren, deutschen Ton anstatt des ausländischen Bauxits auf Tonerde zu verarbeiten, sind bisher aus wirtschaftlichen Gründen nicht ausgenutzt worden.

Das Magnesium, welches jetzt als Elektronmetall, z. B. mit 6% Al, 1% Zn und 0,2% Mn, viel verwendet wird, wird aus Carnallit hergestellt. Abgesehen von dem Verbrauch des Magnesiums selbst zu Blitzlicht, Leuchtraketen usw. werden schätzungsweise 2000 t jährlich als Elektronmetall für Flugzeuge, Kolben von Verbrennungsmotoren, Räder von Autobussen, bewegte Teile an Webmaschinen oder Werkzeugmaschinen wegen ihrer außerordentlichen Leichtigkeit verwendet. Weil sich diese Legierungen sehr leicht bearbeiten lassen und eine außerordentlich hohe Schnittgeschwindigkeit (bis 1500 m/sec) erlauben, so werden sie auch für allerlei andere Zwecke verarbeitet, z. B. zu Kamerateilen und Gehäusen von Taschenfeuerzeugen. Die Hauptmenge des Magnesiums wird in Bitterfeld von Griesheim-Elektron erzeugt, welches vor dem Kriege auch das Ausland mit Magnesium versorgte.

Das Calcium-Metall wurde als Zusatz zum Blei während des Krieges gewürdigt, weil es dem Blei die nötige Härte verlieh, um als Lagermetall das knapp gewordene Zinn zu ersetzen. Die Reichsbahn verwendet jetzt in großen Mengen eine Bleilegierung mit je 0,6% Ca und Na sowie 0,04% Li; dieses von der Lurgi-Gesellschaft gelieferte „Bahnmetall" hat vor dem „Regelmetall" den Vorzug, daß es erst bedeutend höher schmilzt, so daß bei einem heißgelaufenen Lager Öldämpfe rechtzeitig die Gefahr anzeigen.

Auch das Leichtmetall Beryllium hat als Zusatz zum Kupfer sich nützlich erwiesen; 2½% Be machen das Kupfer fester, elastischer und vergütbar[1]).

Natrium-Metall wird in Deutschland von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt in Rheinfelden hergestellt, und zwar nach dem vor vierzig Jahren von Castner angegebenen Verfahren aus geschmolzenem Ätznatron. Die Versuche, aus dem weit billigeren Kochsalz durch Elektrolyse das Natriummetall zu gewinnen, haben seit einiger Zeit zu technischen Erfolgen geführt. Das Natriummetall wird größtenteils in Natriumperoxyd oder in Natriumamid und schließlich in Natriumcyanid übergeführt.

Weil zur Herstellung von 1 kg Aluminium etwa 25 kWh gebraucht werden, so bedeutet die 1927 hergestellte Menge von 206 000 t Aluminium einen Verbrauch von über 5 Milliarden Kilowattstunden; das größte deutsche Wasserkraftwerk, das Innwerk, müßte zehn Jahre lang daran arbeiten, um diese Menge herzustellen. Die Hälfte der Welterzeugung an Aluminium entfällt auf die Aluminum Co. of America, welche vor einigen Jahren ein neues Werk im nordöstlichen Kanada am Saguenay-Fluß erbaut hat, wo bei vollem Ausbau gegen 1 Million Kilowatt zur Verfügung stehen, aber freilich während der Hälfte des Jahres strenger Winter herrscht.

[1]) Vgl. S. 637 ff.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 24 — 15. JUNI 1929 * SEITE 653—676 — 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 653—676 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13 | 15. Juni 1929, Nr. 24

Fortschritte in der Photographie in den letzten 10 Jahren.

Von Prof. Dr. J. EGGERT, Leipzig und Dr. H. MEDIGER, Dessau.

(Eingeg. 2. April 1929.)

Inhalt: Herstellung von Silbersalzemulsionen. — Optische Sensibilisierung. — Prüfungs- und Analysenmethoden. — Sensitometrie und Messungen an photographischen Schichten. — Prüfung von Blitzlichtmaterialien. — Lichtempfindliche Schichten ohne Silbersalze. — Trocknen photographischer Schichten. — Photographische Schichtträger.

Seit Beendigung des Krieges hat die Photographie und insbesondere die Kinematographie einen ganz außerordentlichen Aufschwung erfahren. Neben ungelösten älteren Problemen sind zahlreiche neue Aufgaben aufgetaucht und bearbeitet worden. Wenn im folgenden, der Aufforderung der Schriftleitung entsprechend, versucht werden soll, die Fortschritte der letzten 10 Jahre in der Photographie und der Kinematographie darzustellen, so kann es sich daher bei der Fülle des Stoffes nur um eine gedrängte Übersicht über diejenigen Neuerungen auf diesen Gebieten handeln, welche dem Beobachter als typisch erscheinen, bzw. welche technische Bedeutung gewonnen haben, da eine Erwähnung aller interessierenden Arbeiten und Patente und insbesondere der rein akademischen wissenschaftlichen Veröffentlichungen weit über den Rahmen des einer Zeitschrift für den Fortschrittsbericht zur Verfügung stehenden Raumes hinausgehen würde.

Herstellung von Silbersalzemulsionen. Eines der ältesten Probleme der Emulsionstechnik ist die Frage nach den das Reifungsvermögen bedingenden Bestandteilen der Gelatine. Die Emulsion der photographischen Platten und Filme stellt bekanntlich eine erstarrte Gelatineschicht dar, welche Silberhalogenide, insbesondere Silberbromid, enthält. Die Silberhalogenide werden in der geschmolzenen Gelatine durch doppelte Umsetzung von $AgNO_3$ und KBr erzeugt. Die Fällung im kolloiden Medium führt zunächst zu sehr kleinen Silberhalogenidkörnern von verhältnismäßig geringer Lichtempfindlichkeit. Durch eine Nachbehandlung, die sogenannte Reifung, mit Ammoniak oder durch Digestion bei erhöhter Temperatur wird eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit herbeigeführt. Der Erfolg dieser Reifung hängt jedoch weitgehend vom Charakter der jeweils verwendeten Gelatine ab, es gibt gut reifende, schlecht reifende und überhaupt nicht reifende Gelatinen und solche, welche zu gut reifen, indem die mit ihnen hergestellten Emulsionen schleiern, d. h. unabhängig von der Belichtung eine allgemeine mehr oder weniger starke Reduktion des Halogensilbers aufweisen. Irgendein einfaches Kriterium für den Reifungscharakter der Gelatinen gab es nicht, nur wenn man einen Emulsionsansatz herstellte, konnte man ihn erkennen. Zwar hatte jahrzehntelange Erfahrung zu gewissen Verfahren geführt, um möglichst gut reifende Gelatinen zu erzeugen bzw. schlecht reifende durch Abmischung mit besseren Qualitäten zu verbessern, aber alles blieb reine Empirie, und große Mengen von Gelatine mußten in den photographischen Fabriken als ungeeignet verworfen werden. Über das Wesen der das Reifungsvermögen bedingenden Bestandteile der Gelatine herrschten sehr widersprechende Ansichten.

Unabhängig voneinander wurde nun in den Laboratorien der Kodak-Gesellschaft und der I. G. Farbenindustrie A.-G. das Wesen der Reifungssubstanzen erkannt[1]) und zur Ausarbeitung von Verfahren zur regelbaren Beeinflussung des Reifungsvermögens beliebiger Gelatinen verwertet. Sheppard faßte in einer Veröffentlichung[2]) die Ergebnisse der Arbeiten des Kodak-Laboratoriums zusammen, welches aus Eiweißstoffen isolierte Senföle als Reifungssubstanzen erkannte und verwendete. Der Weg zu diesen Erkenntnissen ist aus den nachstehenden Patenten zu ersehen.

Punnett digerierte[3]) tierische Gewebe, insbesondere tierische Gelatine, mehrere Tage mit Wasser bei mäßiger Temperatur, zog die Flüssigkeit dann ab, dampfte sie ein und erhielt so eine Paste oder ein trockenes Pulver, welches Extrakte der Eiweißkörper enthielt und der photographischen Emulsion — in einem beliebigen Stadium der Herstellung in kleinen Mengen zugesetzt — eine höhere Allgemeinempfindlichkeit verleiht. Das Verfahren soll sich besonders für Ammoniakemulsionen eignen. Die auf diese Weise bereitete Reifungssubstanz löst sich kolloid in Wasser, reagiert neutral und soll weder von Alkalien noch von Säuren zersetzt werden. Angaben über die chemische Natur der wirksamen Stoffe werden noch nicht gemacht.

Sheppard extrahierte tierische[4]) und pflanzliche Rohstoffe[5]), insbesondere Samenkörner, z. B. Senfsamen, in fein zerkleinerter Form mit Ligroin. Die erhaltene Lösung wird eingedampft und mit Äthanol aufgenommen. Der Extrakt gleicht in seiner Wirkung der vorhergenannten Reifungssubstanz und ist durch einen Gehalt an Sterolen gekennzeichnet.

In weiteren Patenten[6]) schlägt Sheppard zur Erhöhung der Allgemeinempfindlichkeit den Zusatz wohldefinierter Verbindungen vor, welche ein zweiwertiges S-, Se- oder Te-Atom in doppelter Bindung an einem Metalloid, welches noch mit mindestens einer weiteren Atomgruppe verbunden ist, enthalten. Genannt werden u. a. Thiosinamin, Allylisotellurocyanat, Thiosemicarbazid, Na-Thiosulfat. Die Wirksamkeit dieser Körper wird damit erklärt, daß sie langsam S, Se und Te abspalten, welche auf den Bromsilberkörnern einzelne ultramikroskopische Keime von Ag_2S, Ag_2Se, Ag_2Te bilden. An diesen Keimen bilden sich bei Belichtung die Entwicklungszentren. Sheppard schlägt ferner vor, Gelatine gänzlich von allen reifenden Bestandteilen zu befreien und ihr durch Zusatz von Körpern der genannten Art willkürlich ein bestimmtes Reifungsvermögen zu erteilen.

---

[1]) Nach mündlicher Mitteilung kamen zur gleichen Zeit in Deutschland auch Luther und Mankenberg zu ähnlichen Erkenntnissen, ohne sie jedoch zu veröffentlichen.

[2]) Photographic Journ. 65, 8, 380 [1925].

[3]) Amer. Pat. 1 600 736.

[4]) Amer. Pat. 1 574 943.

[5]) Amer. Pat. 1 574 944.

[6]) Amer. Pat. 1 574 944, 1 602 591, 1 602 592.

Schließlich bringt Sheppard die Reifungssubstanz, z. B. Allylsenföl, auch in latenter Form in die Emulsion und macht sie erst später frei[7]). Allylsenföl wird aus Senfsamen in Form des Glucosids isoliert, der Emulsion zugesetzt und später durch Enzyme gespalten und so aktiviert. Hieraus ergibt sich gleichzeitig, daß die obengenannten Reifungssubstanzen mit S, Se oder Te in doppelter Bindung auch aus pflanzlichen und tierischen Rohstoffen erhalten werden können.

An die Veröffentlichung von Sheppard schloß sich eine Diskussion, an welcher sich Knoche[8]), H. H. Schmidt[9]), Henry[10]) und Kögel und Steigmann[11]) beteiligten. Sheppard erwiderte darauf[12]). Lumière und Seyewetz teilten mit[13]), daß sie bereits im Jahre 1906 durch Extraktion von Gelatine mit kaltem Wasser und Eindampfen eine Reifungssubstanz dargestellt haben, welche unempfindliche Gelatine in ihrem Reifungsvermögen verbesserte. Im Jahre 1910 haben sie als empfindlichkeitssteigernde Körper unter anderem Thiocarbamid und Guanidinsulfocyanat verwendet. Da die Entdeckungen gewerblich verwertet wurden, unterblieb ihre Veröffentlichung.

Aus dem Jahre 1925 stammen auch die ersten Patente der I. G. Farbenindustrie A.-G., welche die Isolierung von reifenden Substanzen und deren Verwendung zur Empfindlichkeitssteigerung zum Gegenstand haben. Nach Dieterle, Matthies und Reitstötter[14]) werden pflanzliche oder tierische Proteine durch alkalische oder fermentative Hydrolyse unter teilweiser Oxydation abgebaut. Die Hydrolysate können nach Neutralisation unmittelbar der Emulsion zur Steigerung der Allgemeinempfindlichkeit zugesetzt oder zunächst angereichert werden. Zum gleichen Zweck werden von Mauerhoff[15]) die Produkte der sauren Hydrolyse von pflanzlichen und tierischen Eiweisstoffen vorgeschlagen. Auch durch Elektrodialyse lassen sich nach Dieterle, Matthies und Reitstötter[16]) aus Proteinen reifende Stoffe isolieren. Sowohl die Abscheidungen an der Anode wie an der Kathode wirken empfindlichkeitssteigernd. Weiterhin wird[17]) die Verbesserung photographischer Gelatinen durch Zusatz von Produkten der beschriebenen alkalischen, fermentativen oder sauren Hydrolyse und der Elektrodialyse unter Schutz gestellt.

Später wurden von Matthies, Wulff und Dieterle[18]) wasserlösliche Salze mit mindestens drei S-, Se- oder Te-Atomen im Anion, welche schwerlösliche, sich allmählich unter Bildung von Ag_2S, Ag_2Se bzw. Ag_2Te zersetzende Ag-Verbindungen bilden, und von Matthies und Wendt[19]) organische Körper mit einem oder mehreren S-Atomen in einfacher Bindung und der gleichen Fähigkeit zur Bildung von Silbersalzen als reifende Körper erkannt. Auch hier wird die Bildung von Schwefelsilberkeimen am Bromsilberkorn als Ursache der Empfindlichkeitssteigerung bezeichnet[20]). Nach einem weiteren Verfahren von Wendt[21]) wird die photographische Gelatine durch Behandlung mit Schwefel oder schwefelhaltigen, an sich nicht zur Reifung von Emulsionen geeigneten Körpern, insbesondere Natriumsulfid und Schwefelkohlenstoff, in ihren Reifungseigenschaften verbessert.

Während bei den besprochenen Verfahren eine Empfindlichkeitssteigerung durch Erzeugung von Schwefelsilberkeimen in der Emulsion erreicht wird — erwähnt sei noch die von Sheppard und Wightman ausgeführte Einführung von Ag_2S-Keimen im Badeverfahren[22]) —, wurde andererseits verschiedentlich eine Steigerung der Empfindlichkeit auch mit Hilfe von anderen Keimen versucht. Schwarz und Stock setzten der Emulsion Metall- oder Metalloxydsole zu[23]), Kropff verwendete zum gleichen Zweck $AuCl_3$[24]), Jenisch kolloide Edelmetalle in statu nascendi[25]). Caroll und Hubbard erzielten durch Zusatz von kolloidem Gold und Silber eine gewisse Empfindlichkeitssteigerung, wobei sich dieser Effekt jedoch in der Nachreifung in sein Gegenteil verkehrte[26]).

Schließlich liegt auch der Gedanke nahe, in der Emulsionsschicht durch eine schwache diffuse Vorbelichtung eine Anzahl von Keimen zu erzeugen und damit die Empfindlichkeit zu steigern. Der praktische Wert dieses an sich seit Jahrzehnten bekannten Verfahrens ist gering, wenn sich natürlich auch unter geeigneten Versuchsbedingungen gelegentlich ein gewisser Effekt feststellen läßt. Trotzdem beschäftigt das Problem immer wieder einmal die Fachwelt. In letzter Zeit schlugen Conrad und Schuhmacher eine Vorbelichtung mit Licht von 480 bis 530 mμ vor[27]).

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Empfindlichkeitseigenschaften einer Emulsion sind auch die Adsorptionsverhältnisse an der Oberfläche der Bromsilberkörner. Fajans und Frankenburger untersuchten die Besetzungsdichte bei der Absorption von Silberionen, also am sogenannten Silberkörper, und stellten eine Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit nach größeren Wellenlängen fest, wenn Silber- oder Hydroxylionen adsorbiert sind[28]).

Auch die Wasserstoffionenkonzentration während der Prüfung beeinflußt die Empfindlichkeit. Rawling fand, daß die Empfindlichkeit bei niedrigerer Wasserstoffionenkonzentration höher ist. Durch Zusatz von Säure bei einer bei bestimmtem p_H-Wert gereiften Emulsion sinkt die Empfindlichkeit fast augenblicklich. Der Vorgang ist umkehrbar. Der eintretende Empfindlichkeitsrückgang ist abhängig von der jeweils verwendeten Gelatinesorte[29]).

Die Vorgänge bei der Reifung sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.

Schmidt betrachtete die Reifung vom Standpunkt der Ionendeformationslehre und kommt zu der Auffassung, daß der Gittertypus der Körner in der Vorreifung festgelegt wird, während die Nachreifung sich in der Abspaltung von am Gitter adsorbierten Bromionen auswirkt[30]) Steigmann nimmt bei der Nachreifung fermentative Vorgänge an[31]). Lüppo-Cramer untersucht u. a. die Wirkung verschiedener Bromsalze, die Rolle des Jodsilbers und des Bromsalzüberschusses[32]). Vor und nach der Keimzerstörung durch Chromat erhält er parallele Kurven und schließt daraus, daß die Gradation einer Emulsion bereits vor der Reifung bestimmt ist[33]). Eine ähnliche Beobachtung teilte Clark[34]) von Einkornschichten mit. Die Wirkung des Jodsilbers in der Emulsion untersuchten

---

[7]) Amer. Pat. 1 591 499.

[8]) Kinotechn. 1925, 512 und Photogr. Industrie 1926, 433 u. 1016.

[9]) Photogr. Industrie 1925, 1192 u. 1415.

[10]) Rev. Française Photographie 1925, 292.

[11]) Photogr. Industrie 1925, 1387; 1926, 433.

[12]) Ebenda 1925, 1414; Kinotechn. 1926, 9; Photogr. Industrie 1926, 280.

[13]) Rev. Française Photographie 1925, 291.

[14]) D. R. P. 464 450.

[15]) D. R. P. 468 171.

[16]) D. R. P. 437 900.

[17]) D. R. P. 448 775 und 468 604.

[18]) D. R. P. 463 879.

[19]) D. R. P. 458 286.

[20]) Diese Körper eignen sich nicht nur für Ammoniak-, sondern auch für Siedeemulsionen.

[21]) D. R. P. 467 179.

[22]) Photographic Journ. 1927, 219.

[23]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1922/24, 26.

[24]) Photogr. Industrie 1925, 1145.

[25]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1926/27, 248.

[26]) Bur. Stand. Journ. Res. 1928, 565.

[27]) D. R. P. 417 372, Ormuzdlampe.

[28]) Ztschr. physikal. Chem. 105, 255, 273 [1923].

[29]) Photographic Journ. 1926, 495; 1927, 42; 1929, 83.

[30]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1924/25, 201.

[31]) Photogr. Industrie 1927, 550.

[32]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1924/25, 84, 111, 122, 227, 286; 1926/27, 291.

[33]) Camera (Luzern) 1927/28, 39.

[34]) Photographic Journ. 1924, 91.

ferner Schleußner und Beck, welche einen Gehalt von 1—5% AgJ in Bromsilberemulsionen am günstigsten fanden[35]). Baldsiefen, Renwick und Sease setzten emulgiertes AgJ zu frisch hergestellter AgBr-Emulsion zu, wobei letztere die AgJ-Körner unter Bildung gemischter Jodbromsilberkörner peptisierte[36]). Jahr untersuchte die Wirkung des Jodsilbergehaltes auf die Sensibilisierung[37]), Sheppard die Wirkung löslicher Jodide und Cyanide[38]). Huse und Meulendyke erörtern die spektrale Empfindlichkeit von Jodbromsilberemulsionen[39]), Thorne Baker und Balmain die Beziehung zwischen Farbenempfindlichkeit und Gradation[40]).

Sheppard, Wightman und Trivelli klärten in zahlreichen Arbeiten die Struktur der photographischen Emulsion und die Beziehungen zwischen Korngröße, Schleier und Empfindlichkeit und zwischen Korngrößenverteilung und Gradation[41]).

Wichtig ist bei der Emulsionsherstellung auch die Bekämpfung der Schleierneigung mancher Gelatinesorten. Reitstötter macht zu diesem Zweck Zusätze von Thiazolverbindungen[42]), während Wulff und Wendt Imidazole verwenden[43]). Sheppard nimmt an, daß diese Körper mit dem Halogensilber Komplexverbindungen, zunächst an den Grenzflächen Silbersulfid-Halogensilber, bilden und so die Entwicklung hemmen[44]), Steigmann vermutet, daß die schleierwidrigen Stoffe infolge ihrer Eigenschaft als Wasserstoffakzeptoren wirksam sind[45]).

Optische Sensibilisierung. Auf dem Gebiete der Herstellung der optischen Sensibilisatoren nahm Deutschland dank der Arbeit Königs und der Höchster Farbwerke bis zum Kriegsausbruch eine überragende Stellung in der Welt ein. Als der Krieg die Handelsbeziehungen unterbrach, sahen sich die Industrien der feindlichen Länder plötzlich auf dem Gebiet der Farbstoffe und damit auch auf dem der Sensibilisierungsfarbstoffe ganz auf sich selbst angewiesen. Unter diesem Druck wurde, besonders in England und Nordamerika, sehr lebhaft gearbeitet, mit dem Erfolg, daß beide Länder eine Zeitlang auf diesem Gebiet den Vorsprung Deutschlands weitgehend eingeholt hatten. Es sei in diesem Zusammenhang u. a. auf die Arbeiten[46]) von Adams, Bloch, Braunholtz, Briggs, Dundon, Hamer, Holler, Mills, Pope, Schoen, Smith hingewiesen.

Als Grünsensibilisator brachten die Höchster Farbwerke das Pinaflavol auf den Markt[47]). Sie beschreiben die Herstellung von Grünsensibilisatoren durch Kondensation von Salzen der Pyridinammoniumbasen in Gegenwart von Katalysatoren mit Dialkylaminobenzaldehyd[48]). Im Kryptocyanin und Neocyanin wurden Sensibilisatoren für Rot und Infrarot gefunden[49]). Für dieses Spektralgebiet brachten die Höchster Farbwerke ferner das Rubrocyanin und das Allocyanin auf den Markt.

[35]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **1921/22**, 105. [36]) Photographic Journ. **1926**, 163.
[37]) Photogr. Industrie **1926**, 731.
[38]) Photographic Journ. 1922, 88.
[39]) Ebenda **1926**, 306. [40]) Ebenda **1926**, 299.
[41]) Journ. physical Chem. 1921, 181, 561; Photographic Journ. **1921**, 400; Journ. opt. Soc. America **1921**, 171; Journ. Franklin Inst. **1922**, 845, 779, 802; Journ. physical Chem. **1923**, 1, 141, 466; Trans. Faraday Soc. **1923**, 270; Journ. physical Chem. **1924**, 529; Journ. Franklin Inst. **1924**, 507, 629; Photographic Journ. **1925**, 134. [42]) D. R. P. 301 291. [43]) D. R. P. 445 753.
[44]) Photographic Journ. 1929, 37.
[45]) Photogr. Industrie 1927, 970.
[46]) Journ. chem. Soc. London **121**, 2004, 2724; **123**, 246, 2288, 2804; **127**, 211; **117**, 1550; **129**, 2796; **125**, 1348; **130**, 206, 1472; Journ. opt. Soc. America **1926**, 397; Photographic Journ. **1928**, 21; Journ. Amer. chem. Soc. 1920, 2661.
[47]) Photogr. Korrespondenz **1921**, 29. [48]) D. R. P. 395 666.
[49]) Journ. opt. Soc. America **1926**, 397.

Eder stellt eine vergleichende Tabelle der spektralen Farbenempfindlichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber und der Wirkung der wichtigsten Farbensensibilisatoren auf[50]).

Ilford Ltd. verbessert die Haltbarkeit und Farbenempfindlichkeit von mit Isocyanin sensibilisierten Bromsilberemulsionen durch Zusatz von Farbstoffen der Auramin- oder Imidodiphenylmethanklasse bzw. verwendet diese Körper allein zur Sensibilisierung[51]). Namias unterdrückt durch Borsäure die Schleierneigung bei der Sensibilisierung mit Pinacyanol und Pinachrom[52]). Von Hübl untersuchte die verschiedene Wirkung des Alkohol-, Ammoniak- und Boraxzusatzes bei der Farbstoffsensibilisierung[53]).

Capstaff und Bullock sensibilisieren Bromsilbergelatine für Infrarot durch Baden in 5proz. Na-Bisulfit-Lösung, Wässern, Baden in verdünnter Kaliumcarbonatlösung und Wässern[54]). Steigmann fand dies bei der Nachprüfung nicht bestätigt und erreichte höchstens eine Steigerung der Allgemeinempfindlichkeit[55]). Lüppo-Cramer glaubt, daß der Eintritt des Effektes weitgehend von der Vorgeschichte der verwendeten Platten abhängt[56]). Eine originelle Methode zur Infrarotsensibilisierung schlägt Terenin vor[57]). Er sensibilisiert eine hochempfindliche Platte mit grünen oder schwarzen Farbstoffen, z. B. Malachitgrün oder Nigrosin, und gibt dann eine kurze Vorbelichtung. Bei nachfolgender Belichtung im Infrarot werden die vorbelichteten Flächen entschleiert, es entsteht ein infrarotes Positiv. Renwick erreicht durch Baden in sehr verdünnter Jodkaliumlösung eine Sensibilisierung für Grün, Gelb und Rot[58]). Zur Sensibilisierung für Ultraviolett überziehen Duclaux und Jeantet Trockenplatten mit einer Schicht von Äskulin in Öl und Benzin[59]).

Gimpel und Monpillard wollen die Empfindlichkeit von Autochromplatten erhöhen durch Baden mit einem Gemisch von Pinaverdol-, Pinachrom-, Pinacyanol-Lösungen mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung[60]).

Eine Steigerung der Allgemeinempfindlichkeit durch Farbstoffe, insbesondere Pinaflavol, beobachtete Lüppo-Cramer bei Chlorsilber-, kornlosen und mittelkörnigen Diapositivemulsionen[61]).

Ein erhöhtes Interesse fand die Grün- und Rotsensibilisation infolge der stetig zunehmenden Verwendung von panchromatischem bzw. für bestimmte Spektralbereiche sensibilisiertem Film. Während der panchromatische Film dem Bedürfnis nach möglichst getreuer Farbwiedergabe entgegenkommt, ermöglicht der für bestimmte Strahlengebiete sensibilisierte Film die Erzielung besonderer Effekte.

Angaben über Farbenempfindlichkeit und sonstige Eigenschaften des panchromatischen Kinefilms von Kodak, Agfa und Perutz machen Emmermann und Brandt[62]) sowie Jacobsohn[63]).

Das neue panchromatische Filmmaterial hat übrigens eine Umwälzung in der Beleuchtungstechnik der Aufnahmeateliers, nämlich den Übergang vom Bogenlicht zu Glühlampen, herbeigeführt. Wir verweisen auf die Veröffentlichungen von Bloch[64]), Reeb[65]) und Emmermann[65a]). Das neue Atelier der Terra ist in dieser Art eingerichtet[66]).

[50]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1926/27, 139. [51]) D. R. P. 328 557 u. 321 558.
[52]) Photogr. Korrespondenz **1920**, 113.
[53]) Photogr. Chron. **1920**, 41.
[54]) Brit. Journ. Photography **1920**, 719.
[55]) Photogr. Industrie **1923**, 457. [56]) Ebenda **1924**, 357.
[57]) Ztschr. Physik **23**, 294.
[58]) Brit. Journ. Photography **1921**, 34.
[59]) Ebenda 1921, 417. [60]) Photogr. Industrie **1924**, 362.
[61]) Photograph **1921**, Heft 43 u. 61; Photogr. Industrie 1922, 238.
[62]) Photogr. Chron. **1926**, 490; Filmtechn. **1928**, 205, 405.
[63]) Photogr. Industrie 1928, 1153.
[64]) Kinotechn. **1928**, 317, 343; Photogr. Korrespondenz 1928, 219.
[65]) Kinotechn. **1928**, 346; Photogr. Korrespondenz 1928, 252, 285. [65a]) Filmtechn. 1928, 180. [66]) Filmtechn. 1928, 203.

Um bei Tageslicht Bilder mit dem Charakter von Nachtaufnahmen herzustellen, verwendet man Emulsionen, welche für das infrarote Strahlengebiet sensibilisiert sind. Kodak bringt einen Film dieser Art als K-Film, Agfa als R-Film, Dupont als Infra-D-Film auf den Markt[67]).

Für kinematographische Nachtaufnahmen ist man zur Verwendung von hypersensibilisiertem Film übergegangen.

Zeiß-Ikon bringt einen solchen Film als Nox-Film, Agfa als Superpan-Film in den Handel[68]).

An dieser Stelle soll noch ein eigenartiger Filmtyp, der Dup-Film, erwähnt werden, der von Eastman Kodak und Agfa in den Handel gebracht wird. Dieser Film besitzt eine feinkörnige, sensibilisierte und gelb angefärbte Emulsion und dient unter Violettfilter zur Herstellung von Duplikatnegativen ohne Verschlechterung der Gradation. Eigenschaften und Wirkungsweise des Films werden von Busch[69]) und Dehio[70]) besprochen. Ein Film ähnlicher Art wird auch von der Technicolor Motion Picture Corporation beschrieben[71]).

Prüfungs- und Analysenmethoden. Für die durch das anwesende Kolloid sehr erschwerte Analyse photographischer Emulsionsschichten wurden verschiedene Vorschläge gemacht. Zur Bestimmung des Silbers fixiert K. Kieser die Emulsionsschicht aus und titriert die Thiosulfatlösung mit Na_2S-Lösung[72]). Um den Endpunkt der Titration festzustellen, wird auf Papier neben einem Tropfen alkalischer Bleisalzlösung getüpfelt, bis eine Fällung von PbS auftritt. Eggert wäscht die Emulsion mit warmem Wasser ab, versetzt mit KCN im Überschuß und titriert mit $AgNO_3$ in Anwesenheit von ammoniakalischer KJ-Lösung als Indikator bis zur Ausfällung von AgJ[73]). E. Müller arbeitete mit Hartmann und Tropitzsch eine Methode zur elektrometrischen Titration der Silbersalze in Filmen und Trockenemulsionen aus[74]). Die Silberhalogenide werden mit einer KCN-Lösung herausgelöst und elektrometrisch mit $AgNO_3$ titriert. Falls es nötig ist, die Gelatine mit in Lösung zu bringen, wird ihr Einfluß auf die Titration durch größere Verdünnung oder Zusatz von Na_2CO_3 unschädlich gemacht. E. Lehmann bestimmt das Silber in photographischen Papieren, indem er dieselben bei Tageslicht belichtet, 15 Minuten entwickelt, trocknet, das entwickelte Silber mit konz. Salpetersäure löst und nach Volhard titriert[75]). Auf dickere Plattenschichten ist das Verfahren wegen ungenügender Reduktion durch den Entwickler nicht anwendbar.

Luther teilte eine Methode zur qualitativen Ermittlung der photographischen Brauchbarkeit von Gelatinen mit[76]). Er beobachtet die Geschwindigkeit der Bildung von PbS bei der Reaktion der Gelatine mit alkalischer Bleioxydlösung. Die Methode beruht auf der Auffassung, daß die Reifung durch Bildung von Schwefelsilberkeimen bedingt wird. Wentzel gibt eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden zur Prüfung der physikalischen Eigenschaften der Gelatine[77]).

Sensitometrie und Messungen an photographischen Schichten. Während bisher die Zeitsensitometrie vorherrschte, machte sich in neuerer Zeit ein starkes Interesse für die Intensitätssensitometrie, also für verlaufende Schwärzungsskalen, bemerkbar. Stolze, Goldberg, Luther und Weigert schlugen bereits vor Jahren[78]) die Belichtung der zu sensitometrierenden Schicht unter einem Graukeil vor. Es sei hier auf Goldbergs Werk, Aufbau des photographischen Bildes, Verlag Knapp, Halle, hingewiesen, welches eine zusammenfassende Darstellung sensitometrischer Probleme gibt.

Ein neues Graukeilphotometer, welches auch die Farbenempfindlichkeit zu prüfen gestattet, stellten Eder und Hecht her[79]). Der Keil ist hier durch Striche in verschiedene Stufen eingeteilt. Mit Hilfe von Korrektionsfaktoren läßt sich die damit ermittelte relative in wahre Farbenempfindlichkeit umrechnen[80]).

Die Intensitätssensitometrie steht und fällt mit der Qualität der zur Verfügung stehenden Graukeile, deren exakte Herstellung Schwierigkeiten bietet[81]). Lehmann findet bei Nachprüfung verschiedener Keile, daß ihr Farbton und die mangelnde Konstanz der Opazitätszunahme zu Fehlmessungen Anlaß geben können[82]).

Zur Photometrierung photographischer Schwärzungen wird vor allem der Densograph von Goldberg[83]) benutzt. Hier werden die Schwärzungen mit den Dichten eines verschiebbaren Rauchglaskeils verglichen, dessen Stellung bei jeder Beobachtung auf einer Papierfläche registriert wird. Während bei diesem Apparat die Vergleichung der Schwärzungen noch subjektiv und vom jeweiligen Beobachter abhängig ist, konstruierten Moll, Dobson, Becker Photometer, welche die Schwärzungen automatisch mit Hilfe von photoelektrischen Zellen oder Thermoelementen messen[84]).

Ein Densitometer zur Messung großer photographischer Dichten konstruierte Jones nach dem Prinzip der Sektorenschwächung[85]).

Stenger und v. Kujawa vergleichen die Messungen mit dem Polarisationsphotometer von Martens und mit dem Densographen von Goldberg[86]). Bull und Cartwright führen Differenzen zwischen Messungen gleicher Dichten mit verschiedenen Apparaten darauf zurück, daß ein Teil des durchgelassenen Lichtes zerstreut wird, und beobachten in einzelnen Fällen einen Verlust von mehr als 10%[87]). Arens zeigte, daß zwei mit dem Polarisationsphotometer aufgenommene Kurven, die von zwei Schwärzungsskalen aufgenommen sind, deren Substanzen verschiedenartige Wellenkomplexe durchlassen, also z. B. Silberschicht und ausgebleichte Silberschicht, keinen gültigen Schluß auf die Kopiereigenschaften der beiden Schwärzungsskalen zulassen, da das Auge auf die Schwärzungen anders reagiert als die lichtempfindliche Schicht[88]). Lehmann schlug vor, bei den Kurven von Positivemulsionen die Schwärzung nicht als Funktion des Logarithmus der Belichtung, sondern als Funktion der Lichtmenge selbst aufzutragen, um so den Bereich der schwachen Belichtungen besser darzustellen[89]).

Die Sensitometrie photographischer Entwicklungspapiere und Auskopierpapiere beschreibt Formstecher[90]).

Während bisher die mit Sensitometer und Densograph ermittelten Schwärzungswerte in Form einer Kurve dargestellt wurden, schlugen Arens und Eggert erstmalig eine räumliche Darstellung der Schwärzung vor[91]). Die Schwärzung wird sowohl als

[67]) Photogr. Industrie **1927**, 1247.

[68]) Ebenda **1927**, 296; **1928**, 374; Phot. Chron. 1928, 475.

[69]) Kinotechn. **1928**, 233.

[70]) Ebenda **1928**, 237.

[71]) Franz. Pat. 610 851.

[72]) Photogr. Industrie **1920**, 20.

[73]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1922/24, 209.

[74]) Photogr. Industrie **1924**, 305, 332.

[75]) Ebenda **1919**, 285.

[76]) Ebenda **1927**, 494.

[77]) Photogr. Korrespondenz **1927**, 231, 268, 291.

[78]) Phot. Wochenbl. 1885, 17; Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1910/11, 323.

[79]) Photogr. Korrespondenz **1919**, 244; vgl. auch Eder, Ein neues Graukeilsensitometer für Photographie, Verlag Knapp, Halle 1912.

[80]) Photogr. Industrie **1927**, 915.

[81]) Über ihre Herstellung vgl. Goldberg, Aufbau d. phot. Bildes, 2. Aufl., S. 94.

[82]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1921/22, 214.

[83]) Kinotechn. **1923**, 529.

[84]) Proceed. physical Soc., London, Juni 1921; Proceed. Roy. Soc., London, **1923**, 104; Journ. scient. Instruments, August 1924.

[85]) Journ. opt. Soc. America **1923**, 231.

[86]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochemie 1924/25, 80.

[87]) Photographic Journ. **1925**, 177.

[88]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1920/21, 28.

[89]) Photogr. Industrie **1926**, 807.

[90]) Photogr. Korrespondenz **1919**, 203 und **1920**, 191.

[91]) Ztschr. physikal. Chem. **131**, 297 [1928].

Funktion der Lichtintensität wie auch gleichzeitig als Funktion der Belichtungszeit (in Abhängigkeit von log I und log t) dargestellt. Die so erhaltene unebene Schwärzungsfläche vermittelt ein anschaulicheres Bild der sensitometrischen Beziehungen einer Emulsion als eine Kurve. Statt der Schwärzungsfläche selbst genügt auch die Angabe der Projektionen auf die Koordinaten. Auf die Grundebene mit den Koordinatenachsen log t und log i werden die Kurven gleicher Schwärzungen, auf die Aufrißebene mit den Achsen log t und s (abhängige Variable) die Kurven gleicher Intensitäten und auf die Seitenrißebene mit den Achsen log i und s die Kurven gleicher Zeiten projiziert.

Ferner seien noch einige andere Meßmethoden an photographischen Schichten erwähnt. Sheppard untersuchte das Deckungsvermögen photographischer Silberniederschläge[92]) und beschrieb eine mikrokolorimetrische Methode zur Bestimmung der Silbermengen. Er kommt auf Grund seiner Versuche zu der Annahme, daß der Grad der Veränderlichkeit des Deckungsvermögens der Dichte des Bildes zu den charakteristischen Eigenschaften einer Emulsion gehört. Jones und Deisch beschreiben ein Verfahren zur Messung der Körnigkeit photographischer Silberniederschläge[93]). Als Maß dient die Entfernung, in der dem Beobachter die Schicht homogen erscheint. Zur Messung der Lichtstreuung photographischer Schichten arbeiten Eggert und Archenhold zwei Verfahren aus[94]). Bei dem einen wird die Konturenverwischung eines hinter der Schicht befindlichen Strichrasters, bei dem anderen die Abnahme des Helligkeitsverhältnisses zweier Lichtquellen bei Einschaltung der zu messenden Schicht bestimmt. Es wird eine Größe als Maß für die Streuung definiert. Die für verschiedene Emulsionen ermittelten Maßzahlen decken sich mit der subjektiven Beurteilung der Streuung der betreffenden Schichten. Roß gibt eine mathematische Untersuchung der Abbildungsschärfe und des Auflösungsvermögens im Verhältnis zur Korngröße der Emulsion[95]). Sandvik kritisiert die Verfahren zur Messung des Auflösungsvermögens[96]). Jones beschreibt eine graphische Methode zur Untersuchung der Tonwertwiedergabe von Emulsionen[97]).

Kieser beschreibt eine Apparatur zum Messen des Glanzes photographischer Papiere[98]). Als Maß für den Glanz dient die Polarisation des auf die zu messende Fläche geworfenen Lichts.

Prüfung von Blitzlichtmaterialien. Die photographische Intensität von Kodak-Blitzlicht und von Magnesium in Pulver- und Bandform untersuchte Huse[99]). Beck und Eggert[100]) konstruierten eine Apparatur zur zeitlichen photometrischen Verfolgung des Verbrennungsvorganges von Blitzlichtmaterial und ermittelten die Gesamtenergie des emittierten Lichtes und die totale und praktische, d. h. photographisch ausgenutzte Brenndauer.

Lichtempfindliche Schichten ohne Silbersalze. Von jeher sind zahlreiche Versuche unternommen worden, die Silbersalze in der Photographie durch billigere Stoffe zu ersetzen. Allerdings haben diese Bemühungen bisher nur in den Randgebieten der Photographie, z. B. für manche Zwecke der Reproduktionstechnik und in der Lichtpauserei Erfolge gezeitigt, während sich sonst die Silbersalze behauptet haben.

Athanasiu untersuchte erneut Emulsionen mit Quecksilbersalzen, die an sich bereits lange vorher durch Lüppo-Cramer bekannt geworden waren[101]). Die Emulsionen haben wesentlich geringere Empfindlichkeit als Bromsilberemulsionen, die Quecksilberbromidplatte soll sehr feinkörnig, die Quecksilberjodidplatte für Grünaufnahmen ohne Filter geeignet sein[102]). Sheppard und Hudson schlagen vor, Emulsionen mit lichtempfindlichen Hg-Salzen unter Zusatz von Reifungssubstanzen mit der C = S-Gruppe herzustellen[103]) Martinez verwendete als lichtempfindliche Substanz mit oder ohne Bindemittel Quecksilbercyanid[104]), welches bei der Belichtung schwarzes metallisches Quecksilber ergibt. Als Sensibilisator für $Hg(CN)_2$ dienen Ferrisalze organischer Säuren, Silbernitrat, Alkalichloride oder dgl.

Um den Preis der Positivkopien von kinematographischen Filmen herabzusetzen, versuchte die Westland-Film G. m. b. H., das Bromsilber der lichtempfindlichen Schicht durch ein Gemisch von Kaliumbichromat, Kaliumferricyanid und Kaliumbromid zu ersetzen und die belichtete Schicht anzufärben[105]). Dieser Positivfilm hat sich nicht einbürgern können. Mente prüfte das Verfahren nach und fand, daß die Lichtempfindlichkeit gegenüber den bekannten Bichromatschichten nicht verbessert ist[106]). Knoche besprach die Möglichkeiten des Bichromatfilms für Positivkopien und erwähnte einen neuen Farbstoff der Höchster Farbwerke zum Anfärben des belichteten Films, der ein gutes Schwarz ergeben soll[107]). Nach einer Notiz, die durch alle Tageszeitungen ging, soll auch in letzter Zeit das Problem des silberlosen Films wieder einmal gelöst worden sein[108]). Zweifellos handelt es sich hier wieder um einen mit Bichromaten sensibilisierten Film, der abgesehen von sonstigen Nachteilen wegen der langen Belichtungszeiten mit dem üblichen Positivfilm nicht konkurrieren kann.

Kögel stellte[109]) ein Lichtpausmaterial her, indem er Papier, Film oder dgl. mit Diazoanhydriden sensibilisiert und nach erfolgter Belichtung mit Phenolen oder Aminen entwickelt. Durch die Belichtung bilden sich nicht kupplungsfähige Verbindungen, und es entsteht so nach positiven Vorlagen ein positives Azofarbstoffbild. Die Diazoanhydride haben gegenüber früher zum gleichen Zweck vorgeschlagenen Diazoverbindungen den Vorteil besserer Haltbarkeit. Die Firma Kalle & Co. beschreibt weiterhin[110]) die Herstellung von Positiven nach Negativen, indem man den Diazoanhydriden Alkali und gegebenenfalls Beizen zusetzt und nach dem Belichten mit Wasser oder Alkalien fixiert. Die gleiche Firma schlägt ferner[111]) statt der Entwicklung mit Phenolen oder Aminen eine allgemeine kurze Nachbelichtung und Stehenlassen im Dunkeln, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Einwirkung von gasförmigem Alkali[112]) vor. Später bringt Kögel[113]) die Diazo- und die Azofarbstoffkomponente gemeinsam auf die Unterlage und kann daher trocken mit gasförmigem Alkali entwickeln. Kalle & Co. entwickelt das gasförmige Alkali aus einem Gemisch von Ammoniaksalz und Kalk[114]). Neuenhaus macht die Lichtpausen wasserecht, indem er der lichtempfindlichen Schicht oder dem Entwicklungsbad Schwermetallsalze zusetzt[115]). Das Ozalidpapier und der Ozaphanfilm von Kalle & Co. werden nach diesem Verfahren hergestellt.

[92]) Photographic Journ. **1926**, 470.
[93]) Journ. Franklin Inst. **1920**, 657.
[94]) Ztschr. physikal. Chem. **110**, 497.
[95]) Astrophysical Journ. **1920**, 201.
[96]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **1926/27**, 336.
[97]) Journ. Franklin Inst. **1920**, 39.
[98]) Photogr. Korrespondenz **1919**, 273.
[99]) Journ. Franklin Inst. **1923**, 391.
[100]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **1926/27**, 367.
[101]) Eders Jahrbuch f. Photogr. **1903**, 30.
[102]) Compt. rend. Acad. Sciences **176**, 1389.
[103]) Amer. Pat. 1 602 589.
[104]) Engl. Pat. 232 307.
[105]) D. R. P. 427 082.
[106]) Photogr. Industrie **1926**, 1035.
[107]) Kinotechn. **1926**, 412.
[108]) Dtsch. Allg. Ztg. v. 16. 9. 1928, Beilage Kraft u. Stoff.
[109]) D. R. P. 376 385.
[110]) D. R. P. 379 998.
[111]) D. R. P. 381 551.
[112]) D. R. P. 383 510.
[113]) D. R. P. 386 433.
[114]) D. R. P. 419 987.
[115]) D. R. P. 386 434.

Schwickert und Burg setzen zur Beschleunigung der Entwicklung mit Ammoniakdämpfen der Sensibilisierungslösung hygroskopische Substanzen zu[116]).

Die Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen führte Kögel[117]) auf ihre Fähigkeit zur stereoisomeren Umlagerung im Licht zurück. Eggert und Schröter konnten dagegen quantitativ die Entwicklung von Stickstoff bei der Belichtung verfolgen[117a]).

Neue Körper schlägt Kögel ferner für photographische Zwecke in den lichtempfindlichen Ketonen vor[118]). Genannt werden die Ketone der Anthracenreihe in Form ihrer sulfosauren Salze. Die Körper werden in Bindemitteln auf Schichtträger gebracht und ergeben bei der Belichtung Bilder, welche in Gegenwart von Silbersalzen, welche entweder von vornherein in der Schicht anwesend oder ihr erst nach der Belichtung einverleibt sein können, in üblicher Weise entwickelt werden. Nach einem Zusatzpatent[119]) werden an Stelle der Ketone andere lichtempfindliche organische Stoffe, welche farblos sind oder sich leicht aus dem Bindemittel entfernen lassen, verwendet. Erwähnt wird Flavindulin.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik verwendet als lichtempfindliche Stoffe die durch Fällen saurer Teerfarbstoffe mit aromatischen p-Diaminoverbindungen erhaltenen Körper[120]). Nach dem Belichten wird mit Bariumhydrat fixiert; es entstehen blaurote Bilder, die durch Chlorlauge einen Rötelton erhalten. Die gleiche Firma schlug ein braun auf weiß kopierendes Lichtpauspapier mit $Fe(CO)_5$[121]) vor. Das Bild wird mit Benzol, Wasser, Alkohol oder Benzin fixiert.

Beebe, Murray und The Wadsworth Watch Case Co. stellten lichtempfindliche Schichten aus Harzen, Kunstharzen, Asphalt, Tungöl, Leinöl, Kautschuk, Guttapercha u. dgl. her, welche an sich eine sehr geringe Lichtempfindlichkeit besitzen, die aber durch Zusatz von Stoffen, welche im Licht Jod oder ein anderes Halogen in Freiheit setzen, sehr gesteigert werden soll. Als solche Zusätze seien genannt Jodoform, Bleitetraäthyljodid usw.[122]).

Welche Konstitution den für das Ausbleichverfahren brauchbar erscheinenden Farbstoffen zukommen muß, ist trotz eingehender Versuche bislang nicht ganz geklärt. G. Kögel nimmt an[123]), daß sie in ihrem Zentralkomplex eine >CH-Bindung, bzw. >C- mit einer außenstehenden mehrwertigen Salzgruppe oder äquivaluten Körper, wie Sauerstoff, besitzen müssen. Die CH-Gruppe kann durch Stickstoff oder Sauerstoff vertreten werden. Ein zweifacher Ersatz der >CH-Gruppe durch Stickstoff vermindert die Sensibilisierungsfähigkeit praktisch auf Null. Aus Untersuchungen über den Sensibilisator schließt er[124]), daß die photochemische Wirkung der Sensibilisatoren auf die Ausbleichfarbstoffe auf einer Reduktion beruht, daß die Ausbleichfarbstoffe eine lichtempfindliche Reduktionsgruppe besitzen müssen, und daß der Wasserstoff an der lichtempfindlichen >NH-Gruppe besonders wirksam ist. Diese Theorie erscheint anfechtbar. Mudrovčič kommt zu anderen Annahmen; er erblickt in der Gruppe =Ar=N— das Kennzeichen der Ausbleichfarbstoffe, in der Gruppe $\genfrac{}{}{0pt}{}{-O}{-O}\!>CH_2$ das Charakteristikum der Sensibilisatoren[125]).

Steigmann stellte eine neue Hypothese auf, nach welcher Beziehungen zwischen der Sensibilisierung der Ausbleichfarbstoffe und der optischen Sensibilisierung und Desensibilisierung der Silbersalzemulsionen bestehen sollen[126]).

Trocknen photographischer Schichten. Papesch und Zippermayr schlagen vor, die photographische Emulsionsschicht bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Gelatine zu trocknen und dabei durch hinreichendes Evakuieren die Temperatur in der Schicht so niedrig zu halten, daß ein Abschmelzen nicht stattfindet[127]). Durch Nacherhitzung der trockenen Schichten soll eine höhere mechanische Widerstandsfähigkeit der Emulsionsschicht erreicht werden. Ähnliche Vorschläge sind allerdings auch schon früher gemacht worden.

Neue Trockenmaschinen für photographische Papiere kamen unter dem Namen „Satrox", „Hochglanzhexe" und „Agfa-Spiegelglanzpresse" auf den Markt[128]). Sie trocknen die photographischen Abzüge unter gleichzeitiger Erzeugung von Hochglanz. Die neuen Hochglanztrockenapparate veranlaßten die Erzeuger photographischer Papiere, den Emulsionsschichten eine höhere Oberflächenhärtung zu verleihen, da die bisherigen Papiere zum Ankleben an der den Glanz erzeugenden Spiegelglasplatte der Apparate neigten. Schering überzieht die Emulsion zu diesem Zweck mit einer in der Hitze nicht klebenden, leicht diffusiblen Schicht[129]).

Photographische Schichtträger. Der riesige Aufschwung der Kinematographie brachte für die Herstellung des Schichtträgers verschiedene neue Aufgaben. Während in der Photographie lange Jahre nur die Glasplatte als Schichtträger verwendet wurde, welche später zu einem großen Teil durch den Nitrocellulosefilm verdrängt wurde, verlangte die Kinematographie nach einem neuen Material, welches hohe mechanische Festigkeit mit geringer Brennbarkeit vereinigte. Die starke Zugbeanspruchung des Kinofilms bei der ruckweisen Fortschaltung im Aufnahme- und Vorführungsapparat führte zunächst dazu, das mechanisch beste aber sehr brennbare Material, nämlich Nitrocellulose, zu wählen, welche sich bisher weitgehend behauptet hat. Ihre Brennbarkeit suchte man durch Zusätze, z. B. Eisenchlorid und Gelatine[130]) herabzusetzen. Um eine geringere Brennbarkeit zu erreichen, versuchte man bald, Träger aus Celluloseacetat herzustellen. Dieses Material ist jedoch an sich der starken mechanischen Beanspruchung im Vorführungsapparat weniger gewachsen. Man ging daher dazu über, entweder die Brennbarkeit des Nitrofilms durch Nachbehandlung herabzusetzen, oder Schichtträger mit den gewünschten Eigenschaften aus mehreren untereinander verschiedenen Schichten aufzubauen. Es sollen nur einige Vorschläge genannt werden. Grimpe und Voigt[131]) versehen den Film nach der photographischen Fertigstellung mit einem Überzug aus Wasserglas, Glycerin und einem Bindemittel, Arent tränkt[132]) Nitrofilm mit Lösungen von Antimonsalzen, Horan setzt[133]) Ammonphosphat zu. Haste[134]) beschreibt einen Schichtträger aus Celluloseacetat, der auf beiden Seiten mit Nitrocelluloseschichten überzogen ist, welche Triphenylphosphat enthalten. Pitman[135]) baut einen Schichtträger aus einer Nitrocelluloseschicht mit hohem Stickstoffgehalt und einer Celluloseacetatschicht auf. Stinchfield[136]) verwendet einen Nitrofilm zusammen mit einer oder mehreren Schichten von polymerisiertem Vinylchlorid, wobei der Nitrofilm gegebenenfalls auf der Rückseite zu Cellulose regeneriert

[116]) Dtsch. Anm. Sch. 81 511, VI, 57b.
[117]) Photogr. Korrespondenz 1919, 368.
[117a]) Ztschr. Elektrochem. 1928, 602.
[118]) D. R. P. 467 089.
[119]) D. R. P. 468 155.
[120]) D. R. P. 337 173.
[121]) D. R. P. 416 995.
[122]) D. R. P. 359 619, 443 825, 444 165; Amer. Pat. 1 574 357, 1 574 359, 1 575 143.
[123]) Photogr. Korrespondenz 1918, 224, 258; 1922, 39.
[124]) Ebenda 1926, 119.
[125]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. Bd. 26, S. 171.
[126]) Photogr. Korrespondenz 1926, 9.
[127]) Photogr. Industrie 1927, 193.
[128]) Ebenda 1927, 169 u. 242; Der Photograph 1929, 86.
[129]) D. R. P. 461 175.
[130]) Amer. Pat. 1 364 342.
[131]) D. R. P. 357 484.
[132]) Amer. Pat. 1 451 313.
[133]) Amer. Pat. 1 594 201.
[134]) Amer. Pat. 1 532 818.
[135]) Amer. Pat. 1 570 078.
[136]) Amer. Pat. 1 627 935.

ist. Caroll[137]) überzieht ihn auf beiden Seiten, Donohue[138]) auf einer Seite mit Schichten von Äthylcellulose.

Schließlich sind auch Vorschläge gemacht worden, den Schichtträger aus anderen Stoffen als Nitro- oder Acetylcellulose herzustellen. Die Société de Stéarinerie et Savonnerie de Lyon will[161]) Celluloseester und -mischester der höheren Fettsäuren, Pollak[162]) Polymerisate von Harnstoff und Formaldehyd, van Dyk[163]) Polymerisate des Vinylchlorids, Johnson[164]) Kondensationsprodukte von cyclischen Ketonen und aromatischen oder hydroaromatischen Alkoholen zur Filmherstellung verwenden. Die praktische Brauchbarkeit dieser Erzeugnisse soll sich noch zeigen.

Werthen schlug vor, für den Schichtträger Metall, z. B. Aluminium, zu benutzen[139]), welches er mit einer Alkalisilicatlösung[140]) oder mit einem Lack[141]) vorpräparierte. Dieser neue Film, der nur episkopisch projiziert werden kann, hat sich nicht eingeführt.

Um Unregelmäßigkeiten in den Abmessungen des Films und insbesondere der Perforation auszuschließen, wurde der Film genormt[142]), allerdings ist die Normung noch nicht restlos verwirklicht[143]).

Lummerzheim beschreibt einen einfachen Maßstab zur genauen Messung des Perforationsschrittes[144]).

Ein weiteres Problem, welches die Kinematographie mit sich brachte, war die Verhinderung der elektrischen Aufladung des Schichtträgers. Unter gewissen atmosphärischen Bedingungen, Trockenheit, starker Kälte, entstehen auf dem Film infolge der Reibung beim schnellen Fortschalten im Aufnahmeapparat statische elektrische Ladungen, welche nicht abfließen, sondern sich unter Funkenbildung ausgleichen. Die hierbei auf dem Film entstehenden latenten Bilder, welche sich bei der Entwicklung in Form von verästelten Gebilden zeigen, haben Crabtree und Ives[145]) beschrieben. Hier wurde durch Zusatz von hygroskopischen Substanzen zum Schichtträger, durch Anbringung geeigneter Rückschichten und durch Aufbau des Trägers aus mehreren verschiedenen Schichten Abhilfe geschaffen. Einige Patente seien genannt. Coberley[146]) trug auf die Rückseite des Schichtträgers eine Lösung von LiCl in Äthanol auf, Seel[147]) setzte dem Nitrofilm Na-Hypophosphat und Glycerin oder Glucose und Glycerin zu. Sulzer verleibte[148]) dem Nitrofilm wasserlösliche Celluloseäther ein, gab ihm[149]) eine Rückschicht aus Celluloseäther oder baute ihn[150]) aus zwei Nitrocelluloseschichten auf, von denen die eine hygroskopische Substanzen enthält. Pathé[151]) versah den Film mit einer Rückschicht aus Nitroacetylcellulose, I. G. Farbenindustrie[152]) mit einer solchen aus Cellulosemischestern oder -ätherestern, z. B. Celluloseacetatphosphat und Celluloseäthylatstearat.

Auch für verschiedene andere Zwecke werden Rückschichten auf dem Schichtträger vorgeschlagen. Rückschichten zur Verhinderung des lästigen Rollens des Films und zur Verhinderung der Lichthofbildung sind bekannt. Perutz schlug zur Verhinderung des Rollens eine Harzrückschicht vor[153]), während F. Bayer & Co. zum gleichen Zweck die Filmrückseite mit einer Flüssigkeit behandelte, welche gewisse Zusätze aus dem Film herauslöst[154]). Um an Röntgenaufnahmen bei Betrachtung im durchfallenden Licht die Einzelheiten besser erkennen zu können, ordnete Sulzer[155]) auf der Rückseite von Zahnfilmen eine Kolloidschicht mit einem weißen Pigment an. I. G. Farbenindustrie A.-G. erzielte durch geeignete Zusätze eine gekörnte Rückschicht[156]), welche die direkte Anbringung von Retuschen gestattet. Diese Rückschicht kommt überall dort in Frage, wo Retuschen notwendig sind, also besonders für Porträtfilme und die in der Reproduktionstechnik verwendeten phototechnischen Filme[157]). Hickmann trägt[158]) an die Rückseite von Rollfilmen eine Lösung von Farbstoffen in organischen Lösungsmitteln, gegebenenfalls unter Zusatz eines Kolloides an, um so Tageslichtladungsspulen ohne Verwendung des üblichen schwarzroten Schutzpapiers herzustellen. Um ein besseres Gleiten des Kinefilms im Aufnahmeapparat zu erreichen, trägt Grosvenor[159]) auf der Rückseite ein Gemisch von Graphit und einem Lösungsmittel auf. Hagedorn und Gladhorn[160]) verwenden zum gleichen Zweck einen Überzug von Na-Stearat oder einem kolloidal verteilten Pigment.

Beim Durchlaufen durch den Projektionsapparat wird der Film stark beansprucht, so daß nach einer längeren Benutzung die Perforation eingerissen und die Bildfläche verschrammt ist.

Mit verschiedenen Mitteln ist eine Verstärkung des Randes zu erreichen versucht worden. Dilks[165]) ordnet über beiden Perforationsreihen dünne Metallbänder an, welche mit Zungen in den Perforationslöchern befestigt werden; Driger[166]) bringt beim Gießen des Schichtträgers Textilfasern in die Randflächen; Conill[167]) spritzt eine Metall- oder Harzschicht auf; Meeker[168]) klebt je einen Seidenfaden an die Kanten des Films; Lee de Forest[169]) gießt einen Film mit verstärktem Rand. Praktisch sind wohl alle diese Verfahren nicht eingeführt worden.

Um die unvermeidlichen Verschrammungen des Films weniger sichtbar werden zu lassen, stellt die Deutsche Celluloidfabrik Eilenburg[170]) einen mattierten Schichtträger durch Gießen auf mattierter Unterlage, Glanzfilm A.-G.[171]) durch Behandeln mit mattierten Prägewalzen her. Nach Goerz Photochemische Werke[172]) wird der Film mit einer Mattierung durch Aufstäuben von Lackstäubchen versehen. Rehländer[173]) schlägt neuerdings zum gleichen Zweck einen in der Masse getrübten Schichtträger vor, der zugleich möglichst hohe Lichtdurchlässigkeit besitzen soll.

Stock (Recono-G. m. b. H.) regeneriert das verschrammte Bildband durch ein- bzw. beiderseitiges Behandeln mit einem Gemisch von Weichmachungs- und Lösungsmitteln[174]), mit Lösungsmitteln unter Zusatz sehr geringer Mengen von Kolloiden[175]) oder indem er die Bildschicht mit Eisessig anquillt und dann ein Kolloid eindringen läßt[176]).

Für die Photographie aus der Luft verwendet Sheppard Filme mit dunkelblau gefärbtem Schichtträger[177]). Das entwickelte Negativ wird ausgebleicht und erscheint in der Aufsicht als Positiv, kann aber trotzdem wie ein Negativ kopiert werden. [A. 54.]

(Fortsetzung folgt.)

[137]) Amer. Pat. 1 441 142. [138]) Amer. Pat. 1 518 396.
[139]) D. R. P. 284 630. [140]) D. R. P. 301 018.
[141]) D. R. P. 358 092. [142]) Photogr. Industrie 1922, 24 u. 946.
[143]) Kinotechn. 1928, 127. [144]) Ebenda 1928, 352.
[145]) Brit. Journ. Photography 72, 698, 727 [1925].
[146]) Amer. Pat. 1 455 428.
[147]) Amer. Pat. 1 434 453 u. 1 434 454.
[148]) Amer. Pat. 1 418 405. [149]) Amer. Pat. 1 432 367.
[150]) Amer. Pat. 1 441 185. [151]) Franz. Pat. 611 136.
[152]) Engl. Pat. 270 347.
[153]) D. R. P. 400 677. [154]) D. R. P. 384 839.
[155]) Amer. Pat. 1 479 939. [156]) D. R. P. 406 614.
[157]) D. R. P. 411 252. [158]) Amer. Pat. 1 638 577.
[159]) Amer. Pat. 1 226 655. [160]) D. R. P. 422 971.
[161]) Franz. Pat. 566 124 und 589 237.
[162]) D. R. P. 446 998. [163]) Franz. Pat. 621 604.
[164]) Engl. Pat. 276 518.
[165]) Amer. Pat. 1 515 343. [166]) Franz. Pat. 573 454.
[167]) Franz. Pat. 584 453. [168]) Amer. Pat. 1 636 525.
[169]) Amer. Pat. 1 659 909. [170]) D. R. P. 411 337.
[171]) D. R. P. 428 057.
[172]) D. R. P. 390 390, 395 665. [173]) D. R. P. 469 415.
[174]) D. R. P. 421 863. [175]) D. R. P. 424 190 u. 461 430.
[176]) D. R. P. 441 949. [177]) Amer. Pat. 1 676 580.

Neuere Forschungsergebnisse über das System $MgSO_4$–Na_2SO_4–H_2O.

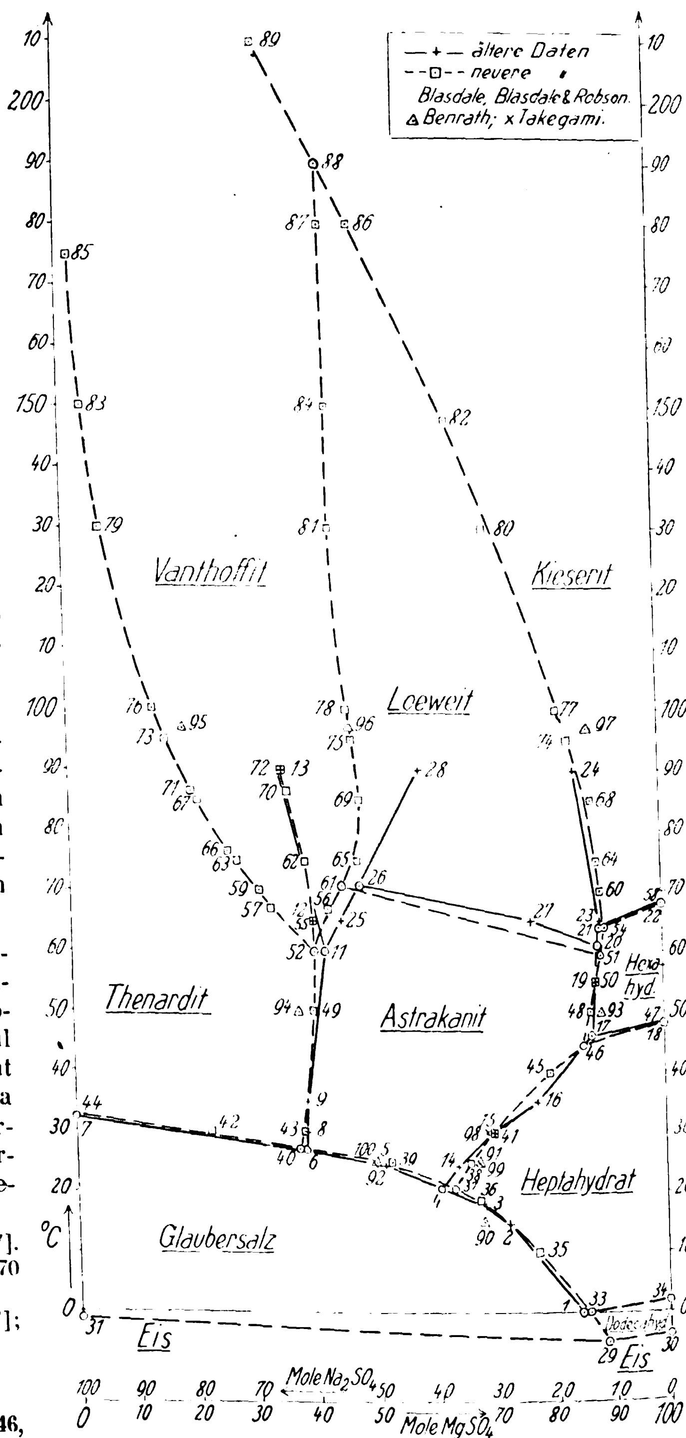
Von Dr. W. FROEHLICH, Berlin.

(Eingeg. 4. April 1929.)

Die grundlegenden Arbeiten van 't Hoffs über die Entstehung der ozeanischen Salzablagerungen haben bekanntlich für die Technik, vorzugsweise für die Kaliindustrie, besondere Geltung erlangt, da die Kenntnis von der Existenz gewisser Salze oder Doppelsalze unter besonderen Bedingungen gestattet, hieraus die Grundlage für fabrikatorische Darstellungsverfahren zu gewinnen. Die Untersuchungen van 't Hoffs erstreckten sich hauptsächlich auf Lösungen, welche an Kochsalz gesättigt waren und die Sulfate und Chloride von Natrium, Kalium und Magnesium enthielten. Dieses komplizierte System von Salzen des Meereswassers baut sich gewissermaßen auf einer Reihe von einfacheren Systemen auf, welche ebenfalls technisches Interesse haben. Unter diesen ist das System $MgSO_4$ — Na_2SO_4 — H_2O verschiedentlich untersucht worden; aus älterer Zeit stammen die Untersuchungen von van 't Hoff und seinen Mitarbeitern[1]) und von Roozeboom[2]), deren Ergebnisse D'Ans[3]) zusammengefaßt und gemeinsam mit eigenen Bestimmungen veröffentlicht hat. In neuerer Zeit haben sich Mayeda[4]), Archibald und Gale[5]), Takegami[6]), Benrath[7]) und ferner Blasdale und Robson[8]) mit dem Studium dieses Systems beschäftigt. Die Arbeiten der beiden zuletzt genannten Autoren verdienen besondere Beachtung, einerseits, weil ihre Ergebnisse teilweise erhebliche Abweichungen von den früheren Daten zeigen, andererseits, weil diese Untersuchungen sich auch auf Temperaturen oberhalb 100° erstreckten und somit neue interessante Aufschlüsse über die Existenzgebiete der Salze gegeben haben.

Bei diesen Arbeiten wurden die Gleichgewichtsbestimmungen unterhalb des Siedepunktes in der gewöhnlichen Weise ausgeführt. Die unter der Gleichgewichtslösung befindlichen festen Phasen wurden durch Analyse und auf optischem Wege identifiziert. Zuweilen wurden die Lösungen mit den bei bestimmten Temperaturen zu erwartenden Bodenkörpern geimpft, um schneller zum Gleichgewicht zu kommen.

Bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes verwendeten Blasdale und Robson (l. c.) zur Löslichkeitsbestimmung eine Bombe aus Stahl mit aufschraubbarem Kopf, in welchen ein Filter und ein Ausflußventil eingebaut war. Die Bombe wurde in ein Ölbad getaucht und in eine Rührvorrichtung eingehängt, welche etwa 60 Umdrehungen pro Minute machte. Nach Verstreichen der zur Erreichung des Gleichgewichtes erforderlichen Zeit wurde die Bombe aus dem Ölbad genommen, umgekehrt und geöffnet, worauf die filtrierte Lösung herausgepreßt wurde. Die Lösung wurde in einem Kondensator entspannt und gekühlt, eine Probe davon analysiert. Die vor dem Filter verbliebene feste Phase wurde in der gewöhnlichen Weise untersucht.



Die in dem System auftretenden festen Phasen sind folgende: Dodecahydrat, Heptahydrat (Bittersalz) Hexahydrat und Monohydrat (Kieserit) von Magnesiumsulfat; Natriumsulfat Decahydrat (Glaubersalz) und wasserfrei (Thenardit); und die Doppelsalze Astrakanit,

[1]) van 't Hoff, Rec. trav. chim. Pays-Bas 6, 36 [1887]. van 't Hoff u. Deventer, Ztschr. physikal. Chem. 1, 170 bis 173, 175—185.

[2]) Roozeboom, Rec. trav. chim. Pays-Bas 6, 333 [1887]; Ztschr. physikal. Chem. 2, 513 [1888].

[3]) D'Ans, Kali 9, 177 [1915].

[4]) Mayeda, Journ. chem. Soc. Japan 23, 573 [1920].

[5]) Archibald u. Gale, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1760 [1924].

[6]) Takegami, Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A, 5, 191—199 [1922].

[7]) Benrath, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 170, Heft 4, S. 257 [1928].

[8]) Blasdale u. Robson, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 35—46 [1928].

$MgSO_4 . Na_2SO_4 . 4H_2O$, Loeweit $MgSO_4 . Na_2SO_4 . 5/2 H_2O$ und Vanthoffit $MgSO_4 . 3 Na_2SO_4$.

Zur graphischen Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse haben Blasdale und Robson die gleiche Form wie D'Ans gewählt. Sie drückten die Zusammensetzung der Gleichgewichtslösungen aus in Molen der Salzkomponenten pro 1000 Mole H_2O und zeichneten die Polythermen in einem rechtwinkligen Koordinatensystem, auf dessen Abszisse, die Temperaturen und auf dessen Ordinate die Mole Salz aufgetragen wurden, und zwar bei der letzteren derart, daß vom Nullpunkte aus senkrecht nach oben die Mole $MgSO_4$ und senkrecht nach unten die Mole Na_2SO_4 abgemessen wurden. Die erhaltene Figur stellt also eine Projektion des räumlichen Diagrammes auf die vertikale $MgSO_4$-Ebene und die horizontale Na_2SO_4-Ebene dar.

Eine übersichtlichere Darstellung ergibt sich, wenn man die Molwerte der beiden Komponenten so umrechnet, daß ihre Summe gleich 100 ist. Sie sei deshalb hier gewählt. In einem rechtwinkligen Koordinatensystem sind auf der vertikalen Achse die Temperaturen aufgetragen und die erhaltenen Molwerte für $MgSO_4$ und Na_2SO_4 auf der horizontalen Achse, welche in 100 Einheiten eingeteilt ist, und zwar sind die Mole $MgSO_4$ von links nach rechts, die Mole Na_2SO_4 von rechts nach links abgemessen (s. Abb.). Die ausgezogenen Linien oder Kurven verbinden die Werte der früheren Autoren, die unterbrochen gezeichneten Linien entsprechen den Ergebnissen neueren Datums.

Dodecahydrat tritt mit Eis zusammen bei —3,9° als feste Phase auf (Punkt 30). Der Umwandlungspunkt von Dodecahydrat zum Heptahydrat liegt bei +1,8° (Punkt 34). Beide Punkte wurden von Cottrell, Meyerhoffer und Smith[9]) bestimmt. Heptahydrat wird in Hexahydrat nach van der Heide[10]) bei 48° umgewandelt, nach einer neueren Angabe von Carpenter und Jette[11]) bei 48,4° (Punkt 18/47). Der Umwandlungspunkt von Glaubersalz-Dodecahydrat-Eis liegt nach Blasdale und Robson bei —5° (Punkt 29). Eine genaue Bestimmung liegt dafür nicht vor.

Glaubersalz und Eis befinden sich nach de Coppet[12]) bei —1,2° (Punkt 31) als feste Phasen in der Lösung. Bei 32,383° wandelt sich Glaubersalz in Thenardit um (Punkt 7). Dieser Punkt ist von Richards und Wells[13]) bestimmt worden.

Im Innern des Diagramms liegen die Dreisalzpunkte. Blasdale und Robson nehmen an, daß der Dreisalzpunkt oder invariante Punkt (33) Glaubersalz-Dodecahydrat-Heptahydrat bei etwa 0° liegt. Der invariante Punkt (4) Glaubersalz-Astrakanit-Heptahydrat ist von van 't Hoff thermometrisch bei 20,6° bestimmt worden, der invariante Punkt (6) Glaubersalz-Thenardit-Astrakanit ebenso von D'Ans bei 27°. Der invariante Punkt (46) liegt nach Blasdale wahrscheinlich um 4° niedriger als der Umwandlungspunkt (18/47) von Heptahydrat zu Hexahydrat, und zwar bei 44,4°, ebenso der invariante Punkt (21/54) Hexahydrat-Kieserit-Loeweit um 4° niedriger als der Umwandlungspunkt (22/58) von Hexahydrat zu Kieserit. Der invariante Punkt (51) Astrakanit-Loeweit-Hexahydrat ist von Blasdale und Robson dilatometrisch neu bestimmt und bei etwa 59,5° gefunden worden. Der invariante Punkt (52) Astrakanit-Vanthoffit-Thenardit wurde von Blasdale und Robson durch Interpolation bei 60° bestimmt. Ihre Versuche, diesen Punkt durch dilatometrische oder tensimetrische Methoden zu bestimmen, schlugen fehl, da das Gleichgewicht sich zu langsam einstellte. Der invariante Punkt (26) Astrakanit-Loeweit-Vanthoffit wurde von van 't Hoff und O'Farelly[14]) dilatometrisch bei 71° gefunden. Der Umwandlungspunkt von Loeweit in Vanthoffit und Kieserit liegt nach Jänecke[15]) zwischen 120 und 130°. Er will bei der Umwandlung eine starke Ausdehnung beobachtet haben. Bei einer Nachprüfung dieser Angaben konnten Blasdale und Robson keine Bestätigung erhalten, vielmehr konnten sie bei den Löslichkeitsbestimmungen in allen Mischungen bis 180° hinauf die Anwesenheit von Loeweit deutlich feststellen. Bei 210° war kein Loeweit mehr vorhanden. Der genaue Umwandlungspunkt wurde von ihnen nicht bestimmt, er liegt nach ihrer Vermutung bei etwa 190° (Punkt 88).

Die neueren Arbeiten haben durch eine große Anzahl von Bestimmungen Werte ergeben, welche die Feldergrenzen mit größerer Genauigkeit festlegen. Entsprechend der Verschiebung der Feldergrenzen haben auch einige Umwandlungspunkte teils mehr, teils weniger ihre Lage verändert. Punkt 1 hat sich nach Punkt 33 verschoben; Punkt 4 nach 37, 6 nach 40, 11 nach 52, 17 nach 46, 20 nach 51, 21 nach 54, 26 nach 61.

Die stärksten Abweichungen der neueren Daten befinden sich am Vanthoffitfelde. Die in der Mitte dieses Feldes liegende Kurve (von Punkt 52 bis Punkt 13/72) stellt metastabile Gleichgewichtsverhältnisse dar. Diese sowie die Abweichungen der neuen Umgrenzungslinien des Feldes von den alten haben ihre Ursache vermutlich darin, daß das stabile Doppelsalz nur mit außerordentlicher Langsamkeit mit seinen Lösungen ins Gleichgewicht kommt.

Aus neuerer Zeit liegen noch Untersuchungen von Takegami und Benrath (l. c.) über dieses System vor; während zwei von den drei Werten von Takegami (Punkt 98 und 100) recht gut zu den Ergebnissen von Blasdale und Robson passen, zeigen jedoch fast sämtliche Werte von Benrath (Punkt 90 bis 97) erhebliche Abweichungen. Die Ursache dafür ist ohne weiteres nicht erklärlich, scheint jedoch in experimentellen Unsicherheiten zu liegen.

Es erscheint wünschenswert, oberhalb 200° weitere Bestimmungen auszuführen, um das Existenzgebiet des Vanthoffits weiter zu verfolgen, da es nicht unmöglich erscheint, daß der Vanthoffit bei einer höheren Temperatur verschwindet und dann Thenardit und Kieserit koexistierende Phasen werden.

[9]) Cottrell, van 't Hoff, Meyerhoffer u. Smith, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin **1901**, 1035.

[10]) Van der Heide, Ztschr. physikal. Chem. **12**, 418 [1893].

[11]) Carpenter u. Jette, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 578 [1923].

[12]) De Coppet, Ztschr. physikal. Chem. **22**, 239 [1897].

[13]) Richards u. Wells, ebenda **43**, 471 [1903].

[14]) Van 't Hoff u. O'Farelly, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin **1902**, 370.

[15]) Jänecke, Entstehung der deutschen Kalisalzlager. Verlag Vieweg, Braunschweig 1923.

Löslichkeitszahlen $\frac{Mg, Na_2}{SO_4}$.

Nr.	Temperatur	Bodenkörper	Autor	Gew.-%			Mole $MgSO_4$ + Na_2SO_4 = 100		
				$MgSO_4$	Na_2SO_4	H_2O	$MgSO_4$	Na_2SO_4	H_2O
1.	0	7 + 10	1	19,90	4,34	75,76	84,4	16,6	2148
2.	15	7 + 10	1	21,06	9,10	69,84	73,2	26,8	1623
	15,5	7 + 10	1	20,94	10,15	68,94	70,8	29,2	1558
3.	17,9	7 + 10	1	20,66	11,36	67,98	68,2	31,8	1499
4.	20,6	7 + 10 + A.	1	—	—	—	—	—	—
5.	24,5	A. + 10	1	16,13	17,94	65,93	51,4	48,6	1406
6.	27	A. + 10 + Th.	1	—	—	—	—	—	—
7.	32,383	10 + Th.	2	—	—	—	—	—	—
8.	30	A. + Th.	1	12,50	23,22	64,28	38,8	61,2	1335
9.	35	A. + Th.	1	12,10	22,25	65,65	39,0	61,0	1416
10.	55	A. + Th.	1	14,32	22,48	63,20	43,0	57,0	1266
11.	60	A. + Th. + V	1	—	—	—	—	—	—
12.	65	Th. + V.	1	13,39	23,02	63,59	40,8	59,2	1293
13.	90	Th. + V.	1	11,40	24,16	64,44	35,77	64,23	1351
14.	24,5	7 + A.	1	20,78	13,86	65,36	63,8	36,2	1342
15.	30	7 + A.	1	23,10	11,80	65,10	69,8	30,2	1314
16.	35	7 + A.	1	25,69	8,91	65,42	77,2	22,8	1314
17.	46	7 + 6 + A.	1	—	—	—	—	—	—
18.	48	7 + 6	3	—	—	—	—	—	—
19.	55	6 + A.	1	31,67	5,24	63,09	87,8	12,2	1168
20.	61	6 + A. + L.	1	—	—	—	—	—	—
21.	64	6 + 1 + L.	1	—	—	—	—	—	—
22.	68	6 + 1	1	—	—	—	—	—	—
23.	65	1 + L.	1	34,21	5,22	60,57	88,6	11,4	1048
24.	90	1 + L.	1	31,44	6,63	61,93	84,8	15,2	1116
25.	65	A. + V.	1	14,60	20,93	64,47	45,2	54,8	1332
26.	71	A. + V. + L.	1	—	—	—	—	—	—
27.	65	A. + L.	1	26,61	9,39	64,00	77,0	23,0	1238
28.	90	L. + V.	1	19,58	16,28	64,14	58,6	41,4	1283
29.	—5	12 + 10 + Eis	4	—	—	—	—	—	—
30.	—3,9	12 + Eis	5	—	—	—	—	—	—
31.	—1,2	10 + Eis	6	—	—	—	—	—	—
32.	0	7 + 10	4	19,59	3,90	76,51	85,55	14,45	2233
33.	0	7 + 10 + 12	4	—	—	—	—	—	—
34.	1,8	7 + 12	5	—	—	—	—	—	—
35.	10	7 + 10	7	20,92	7,45	71,63	76,82	23,18	1758
36.	18,7	7 + 10	7	20,55	11,83	67,62	67,21	32,79	1478
37.	20,6	7 + 10 + A.	4	—	—	—	—	—	—
38.	25	7 + A.	8	21,15	12,98	65,87	65,79	34,21	1370
39	25	10 + A.	8	16,66	17,77	65,57	52,52	47,48	1382
40.	27	10 + Th. + A.	1	—	—	—	—	—	—
41.	30	7 + A.	9	23,00	11,86	65,14	69,60	30,40	1314
42.	30	10 + Th.	7	6,82	27,61	65,57	22,57	77,43	1450
43.	30	Th. + A.	9	12,31	23,28	64,43	38,44	61,56	1345
44.	32,5	10 + Th.	10	—	—	—	—	—	—
45.	40	7 + A.	7	28,00	8,51	63,49	79,52	20,48	1205
46.	44,4	7 + 6 + A.	4	—	—	—	—	—	—
47.	48,4	7 + 6	11	—	—	—	—	—	—
48.	50	6 + A.	7	31,27	5,67	63,06	86,67	13,33	1168
49.	50	Th. + A.	7	13,30	23,09	63,61	40,45	59,55	1293
50.	55	6 + A.	1	31,67	5,24	63,09	87,71	12,29	1168
51.	59,5	6 + A. + L.	4	—	—	—	—	—	—
52.	60	Th. + A. + V.	4	—	—	—	—	—	—
53.	60	6 + A.	7	32,85	4,45	62,70	89,70	10,30	1145
54.	64	1 + 6 + L.	1	—	—	—	—	—	—
55.	65	A. + Th.	1	13,36	23,03	63,61	40,64	59,36	1293
56.	67	A. + V.	4	14,12	21,98	63,90	43,12	56,88	1304
57.	67	V. + Th.	4	10,42	24,43	65,15	33,49	66,51	1396
58.	68	1 + 6	12, 13	—	—	—	—	—	—
59.	70	V. + Th.	4	9,82	24,74	65,44	31,89	68,11	1421
60.	70	1 + L.	4	31,90	4,81	63,29	88,67	11,33	1176
61.	71	A. + L. + V.	14	—	—	—	—	—	—
62.	75	A. + Th.	4	12,80	23,18	64,02	39,47	60,53	1319
63.	75	V. + Th.	4	8,47	25,40	66,13	28,22	71,78	1474
64.	75	1 + L.	4	31,36	4,91	63,73	88,29	11,71	1199
65.	75	L. + V.	4	15,28	19,40	65,32	48,18	51,82	1376
66.	76,5	V. + Th.	4	7,97	25,63	66,40	26,84	73,16	1495
67.	85	V. + Th.	4	6,26	26,40	67,34	21,87	78,13	1572
68.	85	1 + L.	4	30,46	5,15	64,39	87,46	12,54	1236
69.	85	L. + V.	4	15,18	18,81	66,01	48,78	51,22	1417
70.	86,5	A. + Th.	4	11,64	23,72	64,64	36,66	63,34	1361
71.	86,5	V. + Th.	4	5,94	26,59	67,47	20,86	79,14	1584
72.	90	A. + Th.	1	11,40	24,16	64,44	35,77	64,23	1351
73.	95	V. + Th.	4	4,57	27,27	68,16	16,50	83,50	1646
74.	95	1 + L.	4	28,39	6,51	65,10	83,73	16,27	1283
75.	95	L. + V.	4	14,50	18,70	66,80	47,77	52,23	1471
76.	100	V. + Th.	4	3,97	27,53	68,50	14,55	85,45	1676
77.	100	1 + L.	4	27,37	7,14	65,49	81,90	18,10	1309
78.	100	L. + V.	4	14,10	18,74	67,16	47,04	52,96	1497
79.	130	V. + Th.	4	1,60	28,96	69,44	6,11	93,89	1776
80.	130	1 + L.	4	22,19	10,96	66,85	70,49	29,51	1419
81.	130	L. + V.	4	12,95	18,88	68,17	44,73	55,27	1573
82.	148	1 + L.	4	19,11	12,40	68,49	64,53	35,47	1546
83.	150	V. + Th.	4	0,98	29,19	69,83	3,81	96,19	1815
84.	150	V. + L.	4	12,12	17,80	70,08	44,56	55,44	1721
85.	175	V. + Th.	4	0,49	29,28	70,23	1,94	98,06	1854
86.	180	1 + L.	4	11,37	13,84	74,79	49,22	50,78	2164
87.	180	L. + V.	4	11,30	16,70	72,00	44,40	55,60	1890
88.	190	1 + L. + V.	4	—	—	—	—	—	—
89.	210	1 + V.	4	6,64	15,23	78,13	33,96	66,04	2670
90.	15	10 + 7	15	21,04	11,72	67,24	67,93	32,07	1452
91.	25	7 + A	15	21,53	12,47	66,00	67,08	32,92	1374
92.	25	10 + A.	15	15,90	18,47	65,63	50,39	49,61	1390
93.	50	6 + A.	15	31,32	4,74	63,94	88,65	11,35	1210
94.	50	Th. + A.	15	11,98	23,25	64,77	37,99	62,21	1358
95.	97	Th. + V.	15	5,88	26,90	67,22	19,81	80,19	1563
96.	97	V. + L.	15	14,53	19,15	66,32	47,50	52,50	1441
97.	97	1 + L.	15	32,20	5,55	62,25	87,25	12,75	1128
98.	30	7 + 8	16	23,00	12,49	64,51	68,44	31,56	1286
99.	25	7 + A.	17	21,60	12,45	65,95	67,18	32,82	1371
100.	25	A. + 10	17	15,63	18,63	65,74	49,74	50,26	1398

Autoren.

1. D'Ans, Kali **9**, 177 [1915].
2. Richards u. Wells, Ztschr. physikal. Chem. **43**, 471 [1903].
3. Van der Heide, ebenda **12**, 418 [1893].
4. Blasdale u. Robson, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 35—46 [1928].
5. Cottrell, s. 13.
6. De Coppet, Ztschr. physikal. Chem. **22**, 239 [1897].
7. Archibald u. Gale, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1760 [1924].
8. Blasdale, Ind. Engin. Chem. **12**, 164 [1920].
9. Roozeboom, Rec. trav. chim. Pays-Bas **6**, 333 [1887]; Ztschr. physikal. Chem. **2**, 513 [1888].
10. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, I, 675.
11. Carpenter u. Jette, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 578 [1923].
12. Van 't Hoff, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin **1904**, 1418.
13. Van 't Hoff, Meyerhoffer u. Smith, ebenda **1901**, 1035.
14. Van 't Hoff u. O'Farelly, ebenda **1902**, 370.
15. Benrath, Ztschr. anorgan. allg. Chem. (4) **170**, 257 [1928].
16. Takegami, Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ., Serie A, **5**, 191—199 [1922].
17. Takegami, ebenda **4**, 317—342 [1921].

Bezeichnungen: Bodenkörper.

- 1. $MgSO_4 \cdot H_2O$ Kieserit.
- 6. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ Hexahydrat.
- 7. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Bittersalz.
- 12. $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ Dodecahydrat.
- 10. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ Decahydrat.
- A. Astrakanit.
- L. Loeweit.
- Th. Thenardit.
- V. Vanthoffit.

[A. 58.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Untersuchung von Mooren für balneologische Zwecke.

Von K. Stockfisch und W. Benade.
Preußische Geologische Landesanstalt, Berlin.

(Eingeg. 9. April 1929.)

1. Allgemeines. — 2. Probenahme und Vorbereitung. — 3. Allgemeine Zusammensetzung. — 4. Anorganische Bestandteile. — 5. Organische Bestandteile. — 6. Physikalische Untersuchungen. — 7. Einige Probleme. — 8. Zusammenfassung.

1. Allgemeines und Gegenstand der Arbeit.

Der Mangel einer einheitlichen Arbeitsweise zur Untersuchung von Mooren für balneologische Zwecke gab der Zentralstelle für Balneologie die Veranlassung, eine Moorforschungskommission ins Leben zu rufen[1]), die sich aus Mitgliedern der verschiedenen für die umfassende Untersuchung in Frage kommenden Disziplinen zusammensetzt. Zur genauen Kenntnis eines Moores sind Untersuchungen in geologischer, botanischer, biologischer und chemisch-physikalischer Richtung notwendig. Damit ist in großen Zügen das Arbeitsprogramm gegeben. Über den gegenwärtigen Stand der medizinischen Untersuchungen über die Heilwirkung der Moore berichtet H. Schade[2]), dessen Ausführungen von ganz besonderem Interesse sind, weil die Zusammenhänge mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Moore eingehend erörtert werden: Von den physikalischen Konstanten ist neben dem spezifischen Gewicht und der inneren Reibung das thermische Verhalten (Wärmekapazität, Strahlung, Leitung + Konvektion) von Bedeutung. Von den chemischen Eigenschaften sind Reaktion, antibakterielle und adstringierende Wirkung (Aluminiumsalze, lösliche Eisenverbindungen und freie Humussäuren) zu nennen. Auf kolloidchemischem Gebiet ist die thermo-isolatorische Kolloidwirkung und Adsorptionswirkung zu studieren. Über letztere liegen für den speziellen Zweck Untersuchungen von Schade und Kähler[3]) vor, die (vorläufig an einem Moor) die Adsorption von stark und schwach dissoziierten Stoffen prüften.

Im Einvernehmen mit der Moorforschungskommission wurde von uns eine Reihe von Mooren chemisch und teils physikalisch untersucht. Über die Arbeitsweise, Ergebnisse und einige noch offenstehende Fragen soll hier berichtet werden.

Vorschläge und Anregungen für die chemischen Untersuchungen wurden von A. Böhm[4]) gegeben, der auch die Arbeiten einleitete, die nach seinem Ableben von uns weitergeführt worden sind.

2. Probenahme und Vorbereitung der Proben.

Bei den zur Untersuchung kommenden Proben unterscheiden wir drei Gruppen: 1. Das Moor auf seiner natürlichen Lagerstätte, 2. die für Badezwecke bestimmte Moormasse, die zur Verwitterung aufgestapelt und meist durch Siebe und Moormühle gegangen ist, 3. der Moorbrei, der mit Wasser oder durch Solezusätze auf die Konsistenz gebracht ist, wie er zu Bädern direkt verwandt wird.

Die Probenahme zu 1 und 2 hat an möglichst vielen Stellen zu erfolgen; die Einzelproben werden gut durchgemischt und naturfeucht in gut schließende Gläser eingefüllt, so daß möglichst kein Luftraum bleibt. Die Proben zu 1 werden dann im Laboratorium auf gröbere Bestandteile durchgesehen und zur möglichsten Durchmischung durch einen sogenannten Fleischwolf getrieben. Da zu den einzelnen Untersuchungen meist relativ geringe Mengen zur Verwendung kommen, ist möglichste Gleichmäßigkeit der Probe Bedingung, und um diese zu erreichen, fanden wir bisher keinen anderen Weg. Bei einer Siebung, wie sie in der Bodenkunde üblich ist, die bei sehr faserigen Mooren (wenig zersetzten Hochmooren) kaum möglich ist, besteht die Schwierigkeit, daß das Verhältnis von organischer zu anorganischer Substanz derart verändert wird, daß der gesiebte Anteil mit dem ursprünglichen Moor gar keine Ähnlichkeit mehr hat, was die Zusammensetzung anbetrifft.

Die chemische Untersuchung erstreckt sich auf:

3. Die Feststellung der allgemeinen Zusammensetzung,

und zwar auf Wassergehalt, Sand, Reinasche und organische Substanz.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes gab die von Tacke[5]) gegebene Vorschrift des Trocknens bei 105° und Erkaltenlassen der Substanz im Exsikkator in luftdicht verschließbaren Wägegläsern, die vor der Wägung zum Druckausgleich einen Augenblick geöffnet werden, ausreichend gute Übereinstimmung[6]).

Was die Sand- und Aschebestimmungen betrifft, so sei ebenfalls auf die von Tacke[5]) gegebene Anweisung verwiesen. Wichtig für Moore zu balneologischen Zwecken ist, daß die Anteile an Sand nicht zu hoch sind, und daß der Sand nicht grobkörnig ist, Normen sind hierfür noch nicht aufgestellt, doch dürfte ein Sandgehalt von 25% und mehr, berechnet auf Trockensubstanz, als ungünstig anzusprechen sein.

Der Gehalt an organischer Substanz wird aus der Differenz berechnet: Substanz — Wassergehalt — Glührückstand. Aus der Tabelle, die dieser Arbeit beigegeben ist, ist zu ersehen, daß, außer in zwei Fällen, die Menge der organischen Substanz 87,7 bis 97,7% beträgt. (Berechnet auf Trockensubstanz.) Die Proben Nr. 3 und 4 fallen mit 64,9 und 57,9% aus dem Rahmen heraus, auch in ihrem physikalischen Verhalten sind sie mit den anderen nicht zu vergleichen. Es handelt sich aber um Moore von erfahrungsgemäß ausgezeichneter therapeutischer Wirkung. Deshalb möchten wir den mineralreichen Niedermooren eine Zwischenstellung geben zwischen Heilschlammen und Hochmooren. Ohne weiteres leuchtet ein, daß wir die Moore nicht nach einem Schema vergleichen können, sondern daß die Auswertung der Ergebnisse individuell zu erfolgen hat.

4. Wichtigste anorganische Bestandteile.

Wasserlösliche Stoffe: In Abänderung der Vorschläge von A. Böhm wurde nach folgender Vorschrift gearbeitet:

Eine 5 Gramm Trockensubstanz entsprechende Menge des naturfeuchten Moores wird in einem Erlenmeyer-Kolben

[1]) Veröffentl. d. Zentralstelle f. Balneologie 1926, Heft 4.
[2]) Ebenda 1926, Heft 3 und Heft 4, S. 30.
[3]) Ebenda 1926, H. 3, S. 21.
[4]) Ebenda 1926, H. 4, S. 17.
[5]) König, Unters. landw. u. gewerblich wichtiger Stoffe, Parey 1923, S. 158.
[6]) Siehe auch Arntz, Landw. Vers.-Station 1904, 59, S. 411.

mit destilliertem Wasser 1 : 50 verdünnt. Man kocht am Rückflußkühler eine Stunde, kühlt und ergänzt durch Wägung eventuelle Verluste und filtriert durch ein größeres Faltenfilter. Vom Filtrat, das durch gelöste Humusstoffe mehr oder minder braun gefärbt ist, werden 100 ccm = 2 g Substanz in einer gewogenen Platinschale eingedampft. Man erhitzt dann sehr vorsichtig auf ganz kleine Flamme, um die organischen Stoffe zu zerstören. Der Boden der Schale darf hierbei höchstens ganz schwache Rotglut zeigen (Chloride). Der Rückstand wird gewogen. Bei den von uns untersuchten Proben betrug der Gehalt an wasserlöslichen Stoffen nur in zwei Fällen (es handelt sich um die bereits erwähnten Moore Nr. 3 und 4) über 1% der Trockensubstanz. Werden größere Mengen — über 2% — wasserlöslicher Salze ermittelt, wird es angebracht sein, eine Analyse des Wasserauszuges (20 g + 1000 H_2O) auszuführen. Dieser Fall wird hauptsächlich dann eintreten, wenn es sich um badefertige Proben mit Solezusätzen oder Niederungsmoore mit hohem Mineralgehalt handelt. Das Verhältnis 1 : 50 H_2O ist vereinbart worden. Bei der hohen Adsorptionskraft der Moorsubstanz ist anzunehmen, daß der absolute Gehalt an wasserlöslichen Salzen größer ist. Die Moorbäder sind aber stets konzentrierter als 1 : 50, nach unseren Untersuchungen schwanken sie von 1 : 20 bis 1 : 6 H_2O. Demnach wird unter praktischen Verhältnissen der Moorsubstanz weniger Lösungsmittel gegenüberstehen. Es ist also anzunehmen, daß die analytisch gefundene Salzmenge größer ist als die im Moorbad zur Wirkung kommende.

Von anorganischen Stoffen wurden weiter ermittelt: Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO in der Asche; ferner der oft nicht unerhebliche Gehalt an SO_3 im HCl-Auszug, und S nach der Eschka-Methode[7]). Abgesehen von dem Gehalt an Sulfaten oder freier Schwefelsäure dürften die anorganischen Bestandteile den Mediziner nur wenig interessieren. Von größerer Bedeutung ist der Gehalt der Moormasse an löslichen Salzen.

5. Untersuchung der organischen Substanz.

Da die pflanzlichen Bestandteile des Moores bei den chemischen Umwandlungen des Vertorfungsprozesses zum größten Teil in den kolloidalen Zustand übergehen, der dem Moor die für therapeutische Zwecke so wichtigen physikalischen Eigenschaften verleiht, ist die genauere Kenntnis der Zusammensetzung nicht ohne Bedeutung. Zur Charakterisierung der organischen Substanz wurden von uns folgende Bestandteile ermittelt:

Erstens die Harz- und Bitumenanteile durch Extraktion der getrockneten und gepulverten Substanz mit Benzolalkohol nach der Methode von Gräfe[8]).

Zweitens wurden die Gesamthuminsäuren nach dem Verfahren von Sven Oden[9]) bestimmt. Im Prinzip besteht dieses darin, daß die lufttrockene, feingepulverte, mit Benzolalkohol extrahierte Substanz auf dem Wasserbade acht Stunden mit doppelt normalem Ammoniak und alsdann im Autoklaven unter Druck bei 110° fünf Stunden lang erhitzt wird. Dann wird zentrifugiert und der Rückstand bestimmt. Die Gewichtsdifferenz entspricht der Menge gelöster Huminstoffe. Nach unseren bisherigen Erfahrungen genügt eine einmalige Erhitzung von fünf Stunden im Autoklaven. Bei nochmaliger Extraktion mit Ammoniak waren die Lösungen nur ganz schwach gefärbt; es wurden also nur noch Mengen gelöst, die, im Verhältnis zur Genauigkeit der Methode an sich, nicht ins Gewicht fallen.

Drittens wurde die Bestimmung der hydrolysierbaren Anteile, also insbesondere der Cellulose, vorgenommen. Diese Werte wurden nach der von uns modifizierten Methode von Keppeler[10]) erhalten, die zur Bestimmung des Vertorfungsgrades dient. Aus unseren heutigen Anschauungen ergibt sich, daß mit fortschreitender Vertorfung, also mit zunehmender Umwandlung des Lignins in Humussubstanzen, der Gehalt an Cellulose durch Vergärung und anderweitige Zersetzungen durch Mikroorganismen abnimmt[11]). Das Verfahren von Keppeler beruht auf der Hydrolyse der Kohlenhydrate (hauptsächlich Cellulose) mit Schwefelsäure. Man verwendet 1 g getrocknete Moorsubstanz und 10 ccm Schwefelsäure von 72%, verrührt sorgfältig und läßt 24 Stunden unter öfterem Umrühren in einem Wägegläschen stehen. Dann wird die Moormasse mit 400 ccm Wasser in einen Erlenmeyer übergespült und sechs Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird durch Goochtiegel filtriert, nachgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. a = Rückstand nach Hydrolyse; dann wird geglüht und wieder gewogen; b = Asche.

a — b = aschefreier Rückstand, durch Hydrolyse frei von Kohlenhydraten. Daneben wird 1 g Moortrockensubstanz mit 400 ccm 2%iger Schwefelsäure eben zum Sieden erhitzt, durch Goochtiegel filtriert, getrocknet und gewogen. a_1 = Rückstand der nicht hydrolysierten Substanz. Nach dem Glühen erhalten wir die Asche = b_1. $a_1 - b_1$ = aschefreier Rückstand der nicht hydrolysierten Substanz nach Entfernung der in 2% H_2SO_4 löslichen Salze. Der Vertorfungsgrad wird nun nach der Formel berechnet:

$$X = \frac{(a-b) \times 100}{a_1 - b_1} - 11.$$

Von dem gefundenen Wert wird die Zahl 11 abgezogen, da nach Kepplers Untersuchungen selbst frisches Sphagum einen Rückstand von 11% der organischen Substanz zurückläßt.

Die Bestimmung von $a_1 - b_1$, die nach Keppler einfach durch Glühen der Moortrockensubstanz erhalten wird, haben wir in der angegebenen Weise vorgenommen, weil in den Mooren wechselnde Mengen von gelösten Salzen vorkommen und weil die Filtrate stets durch Humus gelb bis bräunlich gefärbt waren, die nicht als hydrolysierte Stoffe anzusprechen sind. Dadurch werden die Vertorfungszahlen zu niedrig, weil die gelösten Stoffe mit in Abzug gebracht werden.

Je höher die Zahl des Vertorfungsgrades ist, desto weitergehend ist also die Moorsubstanz zersetzt. Nach unseren Ergebnissen (s. Tabelle) kann gesagt werden, daß sich das Verfahren gut bewährt hat. Es ist mit den Beobachtungen von Keilhack, der die von uns untersuchten Moore geologisch bearbeitete, weitgehendste Übereinstimmung festzustellen.

Der Reaktionszustand. Bekannt ist die saure Natur der Moore. Neben Sulfaten und sauren Sulfaten kann besonders bei Niederungsmooren durch Oxydation der im Moor oft reichlich vorhandenen Sulfide (z. B. Markasit) auch freie Schwefelsäure auftreten. Ferner sind saure Humuskolloide vorhanden. Es liegt dann bei den Mooren die in der Bodenkunde als „aktive Acidität" bezeichnete Form vor.

Die Bestimmung der Wasserstoff-Ionenkonzentration wurde in wässeriger Aufschlämmung nach der potentiometrischen Methode mit dem von Trénel[12]) zusammengestellten Apparat vorgenommen. Die in der Tabelle angegebenen Werte liegen zwischen p_H 3,0 und 6,2, in einem Falle wird der Wert 0,1 erreicht. Hier

[7]) Genaue Arbeitsvorschrift: Mitt. aus den Laborat. d. Pr. Geolog. Landesanst. Heft 7, S. 1.

[8]) Braunkohle 1907, S. 13.

[9]) Brennstoff-Chem. 1926, S. 165.

[10]) Journ. Landwirtsch. 1920.

[11]) Fischer u. Schrader, Entstehung und chemische Struktur der Kohle. Verlag Girardet.

[12]) Internat. Mitt. f. Bodenkunde XIV, S. 30.

handelt es sich um das bereits erwähnte, sehr mineralreiche Moor mit 9,43% SO_3 neben 7,75% Schwefel in Sulfidform und erhebliche Mengen wasserlöslicher Stoffe. Der p_H-Zahl entsprechend ist freie Schwefelsäure vorhanden.

6. Physikalische Untersuchungen.

A. Spezifisches Gewicht.

Auf das relativ hohe spezifische Gewicht der Moorbäder weist H. Schade[13]) bereits hin. Wenn dieser Eigenschaft auch nicht größere Bedeutung in der Moorbadwirkung zuzuschreiben ist, hielten wir es doch für angebracht, die Bestimmung mit aufzunehmen, zumal die bis bisherigen Angaben bei „dünnen" und „dicken" Moorbädern doch sehr problematisch sind.

s (Nr. 6 und 8) die Menge der organischen Substanz verschieden.

Bekannt ist die Tatsache, daß trockene Gele ein größeres spezifisches Volumen haben als gequollene. Mithin ist das spezifische Gewicht trockener Moorsubstanz niedriger anzunehmen, als es nach der beschriebenen Methode ermittelt wird. Da aber in der Praxis nur feuchtes Moor zur Verwendung gelangt, ist die Bestimmung des spezifischen Gewichtes trockener Moorproben (z. B. nach dem Verfahren von Tacke[14])) von untergeordneter Bedeutung.

B. Wasserkapazität.

Die Beobachtung, daß relativ sehr trocken erscheinende Moorproben einen sehr hohen Wassergehalt ergaben, ließ es wünschenswert erscheinen, das Wasserhaltungsvermögen festzulegen.

	1 Bützow	2 Rotes Moor [Rhön]	3 Franzensbad Kurparkmoor I	4 Franzensbad II	5 Franzensbad Franzensbader Reservat aus der Soos	6 Wilhelmshaven oben: jüngeres Moor	7 Wilhelmshaven unten: älteres Moor	8 Hinterzarten [Schwarzwald]	9 Kissingen [Kurhaus]
Art des Moores	Flachmoor	Hochmoor	Flachmoor	Flachmoor	Flachmoor übergehend in Hochmoor	Hochmoor	Hochmoor	Zwischenmoor	
In 1000 g sind enthalten:									
Naturfeuchtes Moor: Wasser	892,7	882,2	840,3	735,0	857,8	864,6	901,4	888,6	894,0
Naturfeuchtes Moor: Sand	2,0	1,1	29,3	28,6	1,7	0,8	1,0	1,7	2,5
Naturfeuchtes Moor: Feinasche	11,2	1,3	26,8	82,9	5,0	2,0	1,3	6,0	2,5
Naturfeuchtes Moor: Org Substanz	94,1	115,4	103,6	153,5	135,5	132,6	96,3	103,7	101,0
Trockensubstanz: Sand	19,0	9,0	183,0	108,0	12,0	6,0	10,0	15,0	24,0
Trockensubstanz: Feinasche	104,0	110,0	168,0	313,0	35,0	15,0	13,0	54,0	24,0
Trockensubstanz: Org. Substanz	877,0	980,0	649,0	579,0	953,0	979,0	973,0	931,0	952,0
Trockensubstanz: Eisenoxyd	17,8	2,9	65,3	167,8	15,3	1,2	1,6	4,7**)	3,5
Trockensubstanz: Calciumoxyd	53,4	2,3	17,2	45,1	10,9	4,0	3,8	23,5	5,2
Trockensubstanz: Magnesiumoxyd	4,9	1,9	4,5	4,6	1,1	4,2	4,1	4,8	1,9
Trockensubstanz: Schwefelsäureanhydrid	3,7	0,6	16,9	94,3	7,0	1,0	0,3	2,1	0,6
Trockensubstanz: Schwefel (Sulfidform)	9,6	0,96	54,4	77,5	12,5	2,0	2,5	8,5	0,5
Trockensubstanz: Bitumen	25,0	64,0	51,6	32,6	92,6	69,0	93,0	45,0	51,0
Trockensubstanz: Gesamthumus	341,2	483,0	613,3	499,0	666,6	395,5	550,3	502,0	525,0
Trockensubstanz: Cellulose u. hydrol. Stoffe	120,0	171,0	94,0	84,4	169,6	354,0	201,0	111,0	448,0
Wasserlösliche Salze	0,23 %	0,33 %	1,68 %	8,84 %	0,52 %	0,15 %	0,26 %	0,94 %	0,32 %
Reaktionsgrad: p_H	6,5	3,2	3,0	0,1	3,0	3,5	4,2	6,2	3,2
Vertorfungsgrad	72,0	49,8	68,7	69,9	69,5	46,5	65,8	63,2	31,4
Spezifisches Gewicht	1,76	1,36	—	2,26*)	1,64	1,57	1,64	1,57	1,61
Wasserkapazität	958 %	1153 %	—	411 %	918 %	946 %	—	950 %	1517 %
Verteilungszahl	17,9	16,7	—	10,3	16,1	15,7	—	15,9	25,4
Spez. Wärme bei 5 % Trockensubstanz	0,74	0,75	—	—	0,80	0,85	0,72	0,85	0,64
Relative Wärmefortpflanzungsgeschwindigkeit bei 5% Trockensubst.	—	9,3	—	—	5,8	6,3	—	4,3	—

*) Unter Berücksichtigung der wasserlöslichen Salze 2,34.

**) + 5,1 Al_2O_3

Zur Bestimmung wird eine 5 g Trockensubstanz entsprechende Menge des feuchten Moores abgewogen und mit destilliertem Wasser angerührt. Man spült in einen 250-ccm-Meßkolben über (dessen Gewicht mit Wasser gefüllt bei 18° bekannt ist), so daß der Kolben etwa zwei Drittel gefüllt ist, und evakuiert unter einer großen Glasglocke 45 Minuten, um die im Moor enthaltene Luft weitest gehend zu entfernen. Da durch die erhöhte Verdunstung des Wassers deutliche Abkühlung eintritt, ist die Temperatur zu beachten und wieder auf 18° einzustellen. Nach dem Auffüllen wird gewogen: a = Gewicht des Kolbens mit Wasser, b = Gewicht des Kolbens + Wasser + Moor, c = angewandte Menge Moortrockensubstanz; es ist dann $s = \frac{c}{b-a}$.

Wenn das spezifische Gewicht der Trockensubstanz bekannt ist, sind durch einfache Umrechnung die spezifischen Gewichte beliebiger Verdünnungen mit Wasser zu berechnen.

Nach unseren Untersuchungen schwanken die spezifischen Gewichte zwischen 1,36 bis 1,76. Beim Vergleich von Nr. 2 mit Nr. 6 und 7 der Tabelle ist festzustellen, daß das spezifische Gewicht trotz annähernd gleichen Gehaltes an organischer Substanz deutlich differiert: 1,37 und 1,57 bzw. 1,64, andererseits ist bei gleichem

[13]) loc. cit.

Im wesentlichen ist die Methode ähnlich der von Tacke[15]) angegebenen zur Bestimmung des Wasseraufsaugungsvermögens von Einstreumitteln. Eine 10 g Trockensubstanz entsprechende Menge des feuchten Moores wird mit Wasser angerührt und in tarierte Glaszylinder übergespült. Wir benutzen hierfür Zylinder für Gaslampen, die im Durchmesser normiert sind, (D = 46 mm). Diese sind unten mit Drahtnetz, in das Filtrierpapier eingelegt ist, verschlossen. Das umgebogene sehr feinmaschige Drahtnetz wird durch einen Kautschukschlauch festgehalten. Die mit Moor und Wasser etwa zur Hälfte gefüllten Zylinder werden auf durchlochte Uhrgläser gesetzt und oben lose verschlossen. Man läßt 48 Stunden abtropfen und wägt. a = angewandte Menge Moortrockensubstanz, b = Gewicht des mit Wasser gesättigten Moores; Wasserkapazität $= \frac{(b-a) \times 100}{a}$.

Die Moorsubstanz ist bei dieser Arbeitsweise nicht vollkommen von Luft befreit. Wir entfernten die Luft nicht, um den Verhältnissen bei der Bereitung von Moorbreien und Bädern näher zu kommen. Durch Evakuieren (die Zylinder tauchen hierbei unter geräumigen Glasglocken in Wasser), bevor man abtropfen läßt, wird die Wasserkapazität etwas ver-

[14]) Ztschr. angew. Chem. 1893, S. 39.

[15]) König, loc. cit., S. 213.

größert; für die Berechnung der „Verteilungszahl", auf die wir zu sprechen kommen, wird es angebracht sein, vorher etwa drei Viertelstunden zu evakuieren.

Nach den in der Tabelle angegebenen Werten ist zu erkennen, daß die Eigenschaft, Wasser festzuhalten, den Mooren in ganz verschiedenem Maße eigentümlich ist.

Was nun die Konsistenz der wassergesättigten Moormasse anbetrifft, so ist diese für die verschiedenen Moore sehr ähnlich, und zwar derart, daß sie für Packungen gerade geeignet sein dürfte. Sollen nun thermische oder andere Untersuchungen über die Eignung eines Moores zu Packungen vorgenommen werden, so schlagen wir als einheitliche Grundlage die Wasserkapazität vor. Damit ist die willkürliche Mischung, wie dies bisher geschah, ausgeschaltet, und wir haben eine rekonstruierbare Größe, die die Eigenart der Substanz berücksichtigt. Wir haben auch Versuche über die Bereitung von Moorbreien für Badezwecke ausgeführt und haben durch Vergleich mit badefertigen Mooren festgestellt, daß bei einer Verdünnung der wassergesättigten Masse mit einer 25% der Wasserkapazität betragenden Wassermenge die richtige Konsistenz erreicht wird, die wir für Prüfung des thermischen Verhaltens vorschlagen.

Wie verschieden der Gehalt an Moortrockensubstanz einer badefertigen Probe bei ähnlicher Konsistenz ist, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Probe Nr.	1	2	4	5	6	9
% Trockensubstanz der badfertigen Probe	7,75	6,39	16,3	8,02	7,8	5,01

Von den Proben 4 und 9 lagen Zahlen der Badeverwaltung vor, für Nr. 4 = 16%, für Nr. 9 = 5%. Diese Übereinstimmung ist gerade deshalb interessant, weil es sich um ganz extreme Proben handelt, die durch die Wasserkapazität + 25% H_2O auf die gleiche Konsistenz gebracht sind.

Durch folgende Überlegungen soll ein weiteres Kennzeichen für Moore gegeben werden: Durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfahren wir, welches Volumen die Moormasse einnimmt, beispielsweise bei Nr. 9 der Tabelle mit s = 1,61 nehmen 10 g einen Raum von 6,21 ccm ein. Damit wissen wir aber noch nichts über die Größe der Oberfläche. Nun ist aber die Wasserkapazität eine — wenn auch durchaus nicht einfache und ausschließliche — Funktion der Oberfläche der betreffenden Substanz, die bei Mooren durch ihre Quellfähigkeit in sehr starkem Maße vergrößert werden kann. Im wassergesättigten Zustande ist ein für die Versuchsbedingungen endgültiger Gleichgewichtszustand erreicht. Dieser beträgt bei Probe 9 : 151,7 ccm Wasser + 6,21 ccm Moor = 157,9 ccm. Das ist das Volumen bei voller Wasserkapazität. Das Moor ist in diesem Volumen im Wasser gleichmäßig verteilt, also in einem Raum, der 25,4mal größer ist, als dem Volumen der Moormasse entspricht. Die „Verteilungszahl" bei den Mooren ist sehr verschieden. Sie schwankt zwischen 10 und 25. Mit zunehmender Verteilungszahl ist auch zunehmendes Quellungsvermögen anzunehmen. Natürlich können auch aus der Größe der Wasserkapazität diese Schlüsse gezogen werden, doch sind wir der Ansicht, daß durch die Verteilungszahl, die auch das Volumen der Moormasse berücksichtigt, die Verhältnisse konkreter angegeben werden.

C. Das thermische Verhalten.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, ist das thermische Verhalten zweifellos die wichtigste Eigenschaft in balneologischer Hinsicht. Hierauf weist außer Schade auch Kionka[16]) hin, der auch eine Methode zur Bestimmung angibt, auf die wir noch zu sprechen kommen. Ein Moor wird dann als besonders geeignet zu bezeichnen sein, wenn es neben hoher Wärmekapazität (= Masse × spezifische Wärme) geringe Wärmeleitungsfähigkeit und Wärmekonvektion besitzt. Unsere Versuche, diese Größen festzulegen, sind natürlich noch nicht als abgeschlossen und endgültig zu betrachten.

C. 1. Die Wärmekapazität (spezifische Wärme).

Die Bestimmung der spezifischen Wärme nahmen wir folgendermaßen vor: Als Calorimeter wurde ein Weinholdbecher von 750 ccm Fassungsvermögen verwandt, der in ein größeres Glasgefäß gestellt wurde. Zur Bestimmung wurden je 600 g Moorbrei mit 5% Trockensubstanz verwandt, der aus feuchtem Moor mehrere Stunden vor der Messung hergestellt wurde. Es ist dies wichtig; denn verschiedentlich konnten wir unmittelbar nach dem Ansetzen einen beträchtlichen Temperaturanstieg verfolgen, der auf die Quellungswärme zurückzuführen ist. Dieser Temperaturfaktor ist für die Bestimmung der spezifischen Wärme störend. Eingehendere Untersuchungen über die Quellungswärme haben wir uns zur Aufgabe gestellt. Sie sind in balneologischer Hinsicht deshalb von Interesse, weil bei einem frisch bereiteten Bad dieser Faktor der Wärmeabgabe längere Zeit entgegenwirken wird.

Das Weinholdgefäß ist durch einen Falzdeckel verschlossen, in dessen Mitte ein Beckmann-Thermometer und seitlich ein kreisförmiger Rührer eingeführt ist, der mit emailliertem Konstantandraht umwickelt ist. Wegen des nur sehr geringen Wärmeleitvermögens führten Versuche mit feststehender Heizspirale zu ungleichmäßigen Ergebnissen, denn es gelang hierbei nicht, selbst bei längerem Rühren, gleichmäßige Wärmeverteilung innerhalb der Masse herbeizuführen.

Es wurde ein Strom von 8 Volt und 3 Amp. 120 Sekunden eingeschaltet. Um den Bezugswert zu erhalten, wurde derselbe Strom gleiche Zeit bei Verwendung von destilliertem Wasser durchgeleitet. Der Wasserwert der Apparatur ist nach den bekannten Methoden zu ermitteln und in Rechnung zu setzen.

Versuche mit einer Calorifere erwiesen sich als weniger genau, jedenfalls aus dem Grunde, weil hierbei die Wärmeabgabe nur an die nächste Umgebung des Heizkörpers erfolgt und dann durch den Rührer keine gleichmäßige Wärmeverteilung herbeigeführt werden konnte. Auch ist bei der Entfernung der Calorifere nicht zu vermeiden, daß besonders stark erwärmte Moorreste haften bleiben, so daß also die zugeführte Wärme ungenau definiert ist.

Die in der Tabelle angegebenen Ergebnisse liegen zwischen 0,64 und 0,85; wir finden also auch hier nicht unbeträchtliche Unterschiede. Beziehungen zum Vertorfungsgrad oder den anderen ermittelten Daten lassen sich nicht erkennen. Ein Schluß kann aber gezogen werden, daß nämlich die Wärmekapazität beim Moorbrei nicht eine additive Zahl ist aus 95 Wasser = 0,95 Cal. + 5 Moor = X Cal.; denn dann müßten sämtliche Werte zwischen 0,95 und 1,0 liegen. Die Suspension des Moores in Wasser zeigt hinsichtlich ihrer spezifischen Wärme den Charakter von Lösungen.

Da bei diesem Verhalten eine Umrechnung auf verschiedene Konzentrationen nicht möglich ist, werden weitere Bestimmungen der spezifischen Wärme nicht mehr mit 5%igen Lösungen vorgenommen werden, sondern mit Mooren von der Konsistenz des Bades, wie sie sich aus der Wasserkapazität + 25% Wasser ergibt.

C. 2. Wärmeleitung und Wärmekonvektion.

Wie schon erwähnt, gibt Kionka[17]) eine Vorschrift zur Beobachtung der Abkühlung eines Moorbreies

[16]) Zentralstelle für Balneologie 1926, H. 4, S. 30. [17]) Loc. cit.

im Vergleich zur Abkühlung des Wassers. Die Methode besteht darin, daß gleiche Raummengen Moorbrei und Wasser in zwei gleich großen Bechergläsern auf 80° oder 60° erwärmt werden. In jedes Becherglas tauchen zwei Thermometer, 1 cm vom Rande und in die Mitte des Gefäßes. Gegen seitliche Wärmestrahlungsverluste werden die Gläser durch schwarzen Stoff oder Papier geschützt. Dann wird durch regelmäßige Ablesungen der Temperaturabfall bei Abkühlung an der Luft beobachtet. Außen- und Innenablesungen werden in ein Koordinatensystem mit der Zeit als Abszisse und Temperatur als Ordinate eingetragen. Beim Wasser besteht zwischen Rand- und Innentemperatur ein kaum merklicher Unterschied, nach unseren Beobachtungen kein meßbarer (es wurden sorgfältig kontrollierte Thermometer verwandt). Dagegen können beim Moorbrei infolge der geringen Wärmeleitung und Wärmekonvektion Differenzen von 8—10° und mehr auftreten. Die Fläche zwischen der Außen- und Innentemperaturkurve wird gestrichelt dargestellt; dadurch erhält man ein anschauliches Bild über den Abkühlungsverlauf und über die Wärmeleitungs- + Konvektionsverhältnisse des betreffenden Moores.

In den Ausführungen von Kionka ist noch ein Ausdruck zu klären, der bei der üblichen Terminologie in der Thermophysik verwirrend sein kann: Es wird hier die mehr oder minder langsame Abkühlung im Inneren des Moorbreies gegenüber der in jedem Falle schneller fallenden Temperatur des Wassers (mit dem Innenthermometer gemessen) als ein Maß für die „Wärmekapazität“ bezeichnet. Hiermit dürfte das „Wärmehaltungsvermögen“ gemeint sein, und das ist der reziproke Wert der Wärmeleitung + Wärmekonvektion + Wärmestrahlung.

Ein direkter Vergleich ist unter den angegebenen Versuchsbedingungen natürlich nicht möglich, das geht schon aus den der Arbeit beigegebenen Kurvenbildern hervor, bei denen die Kurven der Wasserwerte jedesmal einen anderen Verlauf haben, somit haben in den drei Fällen verschiedene Abkühlungsbedingungen vorgelegen. Damit ist die Methode als Orientierungsmittel von Fall zu Fall gekennzeichnet.

Die in unserer Tabelle angegebenen Werte für „relative Wärmefortpflanzungsgeschwindigkeit“ wurden auf folgende Weise erhalten:

2 kg Moorbrei mit 5% Trockensubstanz werden in ein Kupfergefäß gebracht, das einen adiabatischen Schutzmantel erhält. Dies geschieht am einfachsten, indem es isoliert in ein größeres Gefäß mit Wasser gestellt wird. Genau in die Mitte des Gefäßes taucht eine mit Quecksilber gefüllte, spiralig gewundene Glascapillare ein ($W = 7{,}75$ Ohm), die mit einem Strom von 20 Volt und 3 Ampere beheizt wurde. In 1 cm Entfernung vom Gefäßrande wurde ein Beckmannthermometer eingesetzt, zur Kontrolle diametral ein zweites. Die Abstände vom Rande der Spirale betrugen genau 6 cm. Damit möglichster Temperaturausgleich eintritt, läßt man den versuchsfertigen Apparat über Nacht stehen. Zu Beginn des Versuches wurde die Temperatur alle 30 Sekunden abgelesen, bis der Gang des Thermometers festgestellt war. Dann wurde der Strom geschlossen, und es wurde weiterhin abgelesen, bis eine plötzliche Änderung des Thermometerganges eintrat. Die gleichen Messungen wurden mit destilliertem Wasser vorgenommen, und die Zeit bis zur ersten Temperaturerhöhung wurde für die Berechnungen zugrunde gelegt.

Die relative Wärmefortpflanzungsgeschwindigkeit besagt nach diesen Versuchen, nach wieviel mal längerer Zeit die erste Temperaturzunahme zu beobachten war als bei Wasser. Die hiermit gegebenen Zahlen sind unter besonderen Bedingungen erhalten und auch entsprechend zu werten Sie schließen Wärmeleitfähigkeit und -konvektion ein, bei ständig zunehmender Temperatur des Heizkörpers, denn es wurde mit Strom beheizt, bis die Temperaturerhöhung eintrat. Infolgedessen sind diese Werte keine absoluten, sondern nur relative. In der Tabelle sind einige Untersuchungsergebnisse angegeben, sie zeigen, daß im Verhältnis zu Wasser bei 4,25- bis 9,3facher Wärmezufuhr erst nach 4,25- bis 9,3facher Zeit eine Temperaturzunahme eintrat.

Neben diesen Versuchen sind wir zu einer anderen Methode übergegangen, über die eingehender berichtet werden wird, wenn mehr Untersuchungsmaterial vorliegt. Die Methode beruht kurz auf folgendem: Im Mittelpunkt eines kugelförmigen Gefäßes ($D = 12$ cm) befindet sich die Quecksilberkugel eines Thermometers. Das Gefäß wird mit Moorbrei gefüllt, der auf 18° eingestellt ist. Nach einer halben Stunde wird die Kugel in schmelzendes Eis eingetaucht und unter genauer Zeitnahme wird alle 15 Sekunden eine Thermometerablesung vorgenommen. Der Beginn der Temperaturerniedrigung ist leicht zu erkennen, wenn man ein Thermometer von entsprechender Empfindlichkeit benutzt. Weiterhin wird dann ermittelt, nach welcher Zeit Erniedrigung um 1, 2, 3° eingetreten ist. Wichtig ist, daß die Apparatur gegen Erschütterungen geschützt ist, die eine Beschleunigung der Abkühlung herbeiführen. Wie gesagt, wird über Einzelheiten, auch über Versuche bei höheren Temperaturen, später berichtet.

Nach unseren bisherigen Untersuchungen erhielten wir Werte, die um 30- und mehrfache Beträge höher liegen als bei Wasser. Nach dieser „Kugelmethode“ werden Wärmeleitfähigkeit + Konvektion ermittelt, also die beiden Faktoren, die wesentlich sind. Ob es nun zweckmäßig ist, die Wärmeleitfähigkeit allein zu bestimmen, möchten wir dahingestellt sein lassen, zumal in der Praxis diese Größe niemals allein in Erscheinung treten wird. Die Bestimmung, die sich recht kompliziert gestalten würde, könnte nach der von Christiansen, Winkelmann u. a. angegebenen Methode erfolgen, die zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bei feuchten und trockenen Böden von Karsten[18]) etwas abgeändert worden ist.

7. Weitere Probleme.

Auf kolloidchemischem Gebiet sind durch die bereits erwähnten Untersuchungen von Schade und Kähler Anregungen gegeben, nämlich zur Schaffung einer konventionellen Methode, zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens der Moore in Anpassung an den vorliegenden Zweck; das Kriterium liegt hier in der Zusammensetzung der Salzlösung, die für die Versuche zu verwenden ist.

Weiterhin haben wir darauf hingewiesen, daß die Quellungswärme genauer zu ermitteln ist. Bekannt ist ja, daß beim Quellen trockener Gele ganz beträchtliche Wärmemengen frei werden; dieser Fall kommt hier nicht in Frage, sondern nur die bei der Quellung naturfeuchter Moore bei Verdünnung auf Badkonsistenz freiwerdenden Wärmebeträge, und diese sind nach unseren Beobachtungen sehr gut meßbar. Als positive Wärmetönung wird die Quellungswärme mit steigender Temperatur allerdings abnehmen. Auch hierüber sind Versuche notwendig. Von untergeordneter Bedeutung für therapeutische Fragen dürften die anderen mit der Quellung zusammenhängenden Erscheinungen wie Quellungsdruck u. a. sein. Wir erwähnen diese Fragen deshalb, weil sie mit den Ergebnissen dieser Arbeit im Zusammenhang stehen. Sobald ausreichendes Untersuchungsmaterial vorliegt, werden wir über diese Probleme weiter berichten.

[18]) Intern. Mitt. f. Bodenk. 1911/12, Bd. 1, S. 524.

8. Zusammenfassung.

1. Es wird eine Übersicht über die chemische Untersuchungsmethodik von Mooren gegeben unter besonderer Berücksichtigung der Fragen, die für den Balneologen von Interesse sind.

2. Von physikalischen Eigenschaften wird das spezifische Gewicht ermittelt, ferner die Wasserkapazität. Aus dieser ergibt sich eine einheitliche Grundlage für die Prüfung des thermischen Verhaltens.

a) Bei voller Wasserkapazität erweist sich die Konsistenz als geeignet für Packungen.

b) Bei Wasserkapazität + 25% H_2O wird Badkonsistenz erreicht.

3. Von thermischen Konstanten wird die spezifische Wärme (Wärmekapazität) calorimetrisch ermittelt. Die Untersuchungen sind mit Moorbrei von geeigneter Konsistenz vorzunehmen (2a und 2b), da Umrechnungen nicht möglich sind.

4. Zur Bestimmung der Wärmeleitung + Wärmekonvektion ist die Methode von Kionka nur als Orientierungsmittel geeignet.

5. Durch die von den Verfassern angegebene Kugelmethode besteht die Möglichkeit, vergleichbare Werte für Wärmeleitung + Wärmekonvektion zu erhalten.

6. Weiterhin dürfte es von Interesse sein, eine für balneologische Zwecke geeignete, konventionelle Methode zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens zu schaffen. Von uns werden Untersuchungen über Quellungswärme fortgesetzt. [A. 62.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Bonner Chemische Gesellschaft.

Im Wintersemester 1928/29 fanden sieben Sitzungen statt, auf denen acht Vorträge gehalten wurden. Zu den Sitzungen wurden die Mitglieder der Ortsgruppe Bonn des Vereins deutscher Chemiker eingeladen.

19. November 1928.

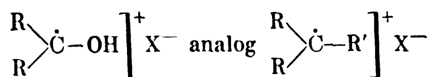
W. Dilthey: *„Über Kieselsäuren.“* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 24 [1929].)

10. Dezember 1928.

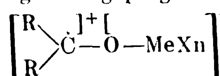
R. Wizinger: *„Neue Ergebnisse der Auxochromtheorie: I. Über Nebenvalenzbindung und Farbe.“*

Zahlreiche organische Molekülverbindungen sind durch tiefe Farbe ausgezeichnet. Da in den Molekülverbindungen die Komponenten durch sog. Nebenvalenzbindungen verknüpft sind, machen manche Autoren die Nebenvalenzbindung für das Auftreten von Farbe verantwortlich. Im Gegensatz zu diesen Ansichten sind nach neueren Anschauungen über Konstitution und Farbe[1]) Chromophore koordinativ ungesättigte Atome, deren Wirksamkeit durch Übergang in den ionoiden Zustand erheblich gesteigert wird. Mehr oder weniger tiefe Farbe kann auch auftreten durch Entwicklung des intramolekular ionoiden Zustandes. Dies ist der Fall bei Verbindungen mit mindestens zwei koordinativ ungesättigten Atomen, von denen ein Teil durch die Wirkung von Auxochromen positiviert, der andere Teil durch die Wirkung von Antiauxochromen negativiert wird. In extremen Fällen kann der elektrische Gegensatz bis zum ausgesprochenen Dipolzustand gesteigert werden.

Wie bereits früher[2]) gezeigt wurde, sind die Halochromieerscheinungen der Ketone, Azokörper, Kohlenwasserstoffe usw. so zu deuten, daß entweder ausgesprochene Farbsalze:

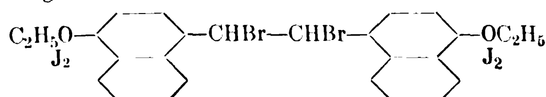


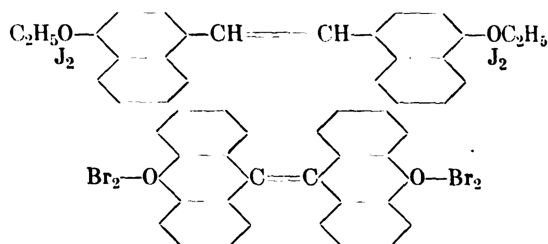
oder mehr oder weniger ausgeprägte Dipole



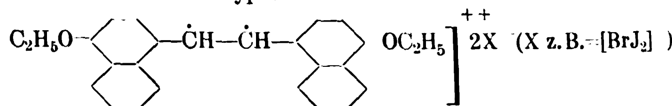
vorliegen. Die Nebenvalenzbindung hat mit dem Auftreten von Farbe direkt nichts zu tun, sondern nur indirekt, indem durch die Komplexbildung der elektrische Gegensatz entwickelt wird.

Hantzsch und Dennstorff[3]) haben tieffarbige Brom- und Jodadditionsverbindungen des Diäthoxy-dinaphtho-stilbens und des Dixanthylens beschrieben. Da auch das farblose Dibromid des Diäthoxy-dinaphtho-stilbens tieffarbige Perhaloide liefert, lag es außerordentlich nahe, diese Stoffe als Molekülverbindungen aufzufassen im Sinne der Formeln:

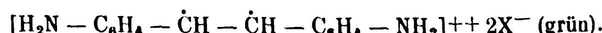




Die nähere Untersuchung — gemeinsam mit O. Lücker und W. Brunnert — zeigte, daß diese Verbindungen Carboniumsalze sind des Typs:

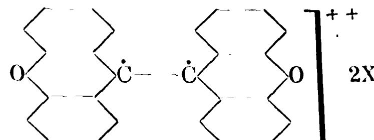


Die tiefe Farbe ist nicht auf das Vorhandensein von Nebenvalenzen, sondern auf das Vorhandensein koordinativ ungesättigter ionoider C-Atome zurückzuführen. Das Diäthoxy-dinaphtho-stilbendibromid zeigt völlige Analogie mit dem Triphenylchlormethan (in fl. SO_2 Farbe und Ionisation, mit H_2SO_4 Entwicklung von HBr, Bildung farbiger Komplexsalze, doppelte Umsetzungen). Es wurden eine ganze Reihe Stilbene auf ihre Fähigkeit zur Farbsalzbildung untersucht. Schwach positivierte Stilbene geben farblose, nicht ionoide Additionsprodukte, stark positivierte Stilbene geben hauptsächlich ionoide tieffarbige Additionsprodukte, z. B.:



$[H_2N - C_6H_4 - \dot{C}H - \dot{C}H - C_6H_4 - NH_2]^{++}\,2X^-$ (grün).

Mäßig stark positivierte Stilbenderivate, z. B. Diäthoxydinaphtho-stilben geben sowohl farblose nicht ionoide wie farbige ionoide Additionsverbindungen. Stark positivierte Stilbene — auch Derivate des Tetraphenyläthylens, des asymetrischen Diphenyläthylens u. a. — besitzen die Fähigkeit, unter Farbsalzbildung wie ein unedles Metall aus Silbersalzen das Silber metallisch abzuscheiden[4]). Cupri- und Mercurisalze werden zu Cupro- und Mercurosalzen reduziert. Man kann direkt eine Spannungsreihe der Äthylene aufstellen. Auch die Halogenadditionsprodukte des Dixanthylens sind echte Farbsalze des Typs:



also Tetraphenyläthanfarbstoffe. Bei farblosem Anion — z. B. ClO_4 — sind sie schön ziegelrot. Bei mäßigem Erwärmen tritt meist Zersetzung ein. Die von A. Werner als Dixanthyliumsalze beschriebenen Stoffe waren meist Zersetzungsprodukte.

Auch bei den Chinhydronen und Molekülverbindungen der Nitrokörper sind nicht Nebenvalenzbindungen die Träger der Farbe. Beständigkeit und Farbstärke dieser Verbindungen ist um so größer, je mehr die nitroide bzw. chinoide Komponente

[1]) W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. (2) **109**, 273 [1925]. — R. Wizinger, Ztschr. angew. Chem. **39**, 564 [1926].

[2]) R. Wizinger, Ztschr. angew. Chem. **40**, 939 [1927].

[3]) Liebigs Ann. **349**, 1 ff. [1906].

[4]) Die gleiche Beobachtung machte bereits E. Weitz an Derivaten des Triphenylamins, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 545 [1927].

durch Antiauxochrome negativiert, und die benzoide Komponente durch Auxochrome positiviert wird, d. h. je mehr der elektrische Gegensatz zwischen den Komponenten gesteigert wird. Als Chromophore sind anzusehen die koordinativ ungesättigten mehr oder weniger positivierten bzw. negativierten Atome beider Komponenten, meist wohl die C-Atome der Ringe. Die folgerichtige Weiterentwicklung dieses Gedankens führt zu der Forderung: Es muß möglich sein, den elektrischen Gegensatz zwischen den Komponenten so weit zu steigern, daß richtige Ionisierung eintritt. Es muß alle Übergänge zwischen Molekülverbindungen und Farbsalzen geben[5]). Diese Voraussage ließ sich experimentell bestätigen. Es gelang, mehrere einwandfrei salzartige Molekülverbindungen darzustellen, z. B.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}>\dot{C}-\dot{C}<\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}\right]^{++}\left[\dot{O}-C_6Cl_4-\dot{O}\right]^{--}$$ tiefviolett

$$A\left[\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}>\dot{C}-\dot{C}<\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}\right]^{++}\left[O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-\dot{N}-\dot{N}-C_6H_2(NO_2)_2-NO_2\right]^{--}$$ tiefblauviolett

$$[H_2N-C_6H_4-C_6H_4-\dot{N}H_2]_2^{+}\quad[(O_2N)_3C_6H_2-\dot{N}-\dot{N}-C_6H_2(NO_2)_3]^{--}$$ tiefblau.

Die Salznatur ergibt sich aus folgenden Tatsachen: 1. Die Lösungen zeigen starke Leitfähigkeit; 2. Die Verbindungen entstehen nicht nur direkt aus den Komponenten, sondern auch durch doppelte Umsetzung, z. B. aus:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}>\dot{C}-\dot{C}<\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}\right]^{++}2Cl^-$$

$$+\left[O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-\dot{N}-\dot{N}-C_6H_2(NO_2)_2-NO_2\right]^{--}2K^+$$

3. Mit Säuren tritt nicht Aufspaltung in die Komponenten, sondern z. B. bei Verbindung A in Tetraphenyläthanfarbstoff und Hexanitro-hydrazobenzol ein. 4. Die Verbindungen besitzen die Farbe der zugehörigen Ionen. — Die Versuche werden fortgesetzt.

R. Wizinger: *„Neue Ergebnisse der Auxochromtheorie: II. Über amphotere Auxochrome."*

Neben positivierenden Auxochromen ($-CH_3-OH-NH_2$ usw.) und negativierenden Auxochromen ($-NO-NO_2-N{=}N->C{=}O$ usw.) gibt es noch amphotere Auxochrome (Aryle, $>C=C<$)[6]). Sie wirken farbvertiefend sowohl in positiven wie in negativen Ionen mit koordinativ ungesättigtem Zentralatom; sie setzen die Fähigkeit, unpolar zu addieren, herab, begünstigen aber die ionoide Anlagerung sowohl positiver wie negativer Reste. Die Phenylgruppe wirkt also nicht nur negativierend, sondern ebenso gut positivierend. Die Herabsetzung der Fähigkeit, unpolar zu addieren, zeigt sich z. B. in der Existenz des Triphenylmethyls und anderer Radikale, ferner in der Tatsache, daß Tetraphenyläthylen Brom oder Jod nicht mehr addieren kann usw. Die Begünstigung des ionoiden Zustandes äußert sich z. B. darin, daß im Gegensatz zu $(CH_3)_2SO_4$ und CH_3ONa Triphenyl-methylnatrium und Triphenyl-methylsulfat ausgesprochenen Salzcharakter haben:

$[(C_6H_5)_3\dot{C}]^+X^-$ und $[(C_6H_5)_3\dot{C}]^-Na^+$ (beide intensiv gelb).

In diesen Verbindungen betätigt der Kohlenstoff seine gewöhnliche Wertigkeitszahl 4. Amphotere Auxochrome begünstigen aber die ionoide Addition derart, daß diese auch dann noch eintritt, wenn unpolare Addition kaum mehr möglich ist. So entstehen aus Triphenylbor und Triphenylamin tieffarbige Salze, wie:

$[(C_6H_5)_3\dot{B}]^-Na^+$ (Krause), $[(C_6H_5)_3\dot{N}]^+X^-$ (Wieland, Dilthey, Weitz).

Hier hat die heteropolare Addition zu einem Überschreiten der normalen Wertigkeitszahl geführt; sie ist dieselbe wie bei den analogen Derivaten des Triphenylmethyls, also vier. Demnach erscheint es denkbar, daß schließlich jedes Element durch Belastung mit amphoteren Auxochromen befähigt werden kann, ionoid zu addieren, unter Übergang in eine anormale Wertigkeitsstufe. Durch gleichzeitige Einführung von positivierenden oder negativierenden Auxochromen müßten sich willkürlich relativ beständige Kationen oder Anionen darstellen lassen.

In großer Zahl sind tieffarbige Kationen des vierwertigen Stickstoffs seit langem dargestellt, nämlich fast alle bisher als merichinoide Chinoimmoniumsalze bezeichneten Farbsalze. Wie zuerst Dilthey[7]) ausführlich dargelegt hat, sind dies Verbindungen, aufzufassen im Sinne der Formel:

$$[H_2N-C_6H_4-C_6H_4-\dot{N}H_2]^+X^-\ \text{usw.}$$

Ihnen schließen sich an die zweisäurigen Phenazinsalze, die Additionsprodukte von Halogen an Di- und Triphenylamine und viele andere mehr. Auch die Elemente der Sauerstoffgruppe können Farbsalze mit abnormer Wertigkeitsstufe des Zentralatoms bilden. So erhielt Vortr. gemeinsam mit Frl. A. Grüne Sauerstoffsalze (Oxoniumsalze) der Zusammensetzung

[Strukturformel: Oxoniumsalz mit O und Ȯ im Ringsystem]$^+$ X^-

Vielleicht sind manche Farbreaktionen von Alkoholen, Phenolen und Äthern (z. B. die Farbe der Jodstärke, die Leitfähigkeit einer ätherischen Bromlösung u. a.) zurückzuführen auf die Bildung von Salzen der Konstitution

$$\left[\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}>\dot{O}\right]^+X^-$$

Vom Schwefel, Selen und Tellur wurden hierhergehörige Verbindungen schon von anderen Autoren beobachtet, aber anders gedeutet. Das Gebiet wurde näher untersucht und um einige neue Vertreter bereichert. Bis jetzt sind folgende Reihen festgestellt:

I. [Ringsystem mit Ṡ und O]$^+$ X^- II. [Ringsystem mit Ṡ und S]$^+$ X^-

III. [Ringsystem mit Ṡe und O]$^+$ X^- IV. [Ringsystem mit Ṫe und O]$^+$ X^-

Sie entsprechen völlig den Oxazinen und Thiazinen:

[Ringsystem mit Ṅ und O]$^+$ X^- [Ringsystem mit Ṅ und S]$^+$ X^-

O, S, Se, Te ist hier die gleiche Wertigkeitsstufe zuzusprechen wie dem Stickstoff in den Indaminen und Azinfarbstoffen, also

---

[5]) Vgl. R. Wizinger, Ztschr. angew. Chem. 1926, 564. — R. Hausen, Diss. Bonn 1928.

[6]) R. Wizinger, Habilitationsschrift Bonn 1927. — Auguste Grüne, Diss. Bonn 1928.

[7]) W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. (2) 109, 273 [1925]. — R. Wizinger, Ztschr. angew. Chem. 39, 564 [1926].

drei. Es eröffnet sich der Ausblick auf ganz neue Farbstoffklassen. Möglicherweise liegen auch in manchen Schwefelfarbstoffen Thianthrenderivate vor. Verbindungen des Typs I, III, IV wurden neuerdings von H. D. K. Drew dargestellt, aber ganz anders aufgefaßt. Die Klasse II beschrieb vor mehreren Jahren Frieß ausführlich in einigen schönen Arbeiten. Den damaligen Anschauungen entsprechend wurden sie aber meri-chinoid aufgefaßt, also als Molekülverbindungen einer Komponente mit vierwertigem Schwefel mit einer Komponente mit zweiwertigem Schwefel.

Die Untersuchung soll noch auf andere Elemente ausgedehnt werden.

17. Dezember 1928.

E. Hertel: *„Über die Kristallstruktur einer organischen Molekülverbindung."*

21. Januar 1929.

O. Schmitz-Dumont: *„Katalytische Polymerisation."*

Die katalytische Wirkung anorganischer Verbindungen auf Polymerisationsvorgänge wurde bisher hauptsächlich an polymerisationsfähigen Äthylenlückensystemen studiert (vgl. die Arbeiten von Staudinger). Staudinger kam zu dem Ergebnis, daß für die eintretende Polymerisation eine, wenn auch nur lockere, Addition des Katalysators an die organische Verbindung Voraussetzung ist. Da die untersuchten Katalysatoren keine spezifische Affinität zu den verwendeten Äthylenkohlenwasserstoffen besitzen, ist es nicht möglich, eine primäre Additionsverbindung zu fassen. Deshalb sollte die katalytische Polymerisation an solchen polymerisationsfähigen Verbindungen studiert werden, die Atome enthalten, welche zu den Katalysatoren ausgesprochene Affinität besitzen. Die betreffenden Atome mußten natürlich unmittelbar an dem Polymerisationsvorgang beteiligt sein; andernfalls war eine Polymerisation nicht zu erwarten. Unter diesem Gesichtspunkt wurde die Polymerisation des Indols mittels Halogenwasserstoffsäuren und Zinnhalogeniden studiert. Indol besitzt ein Iminostickstoffatom, dessen ausgesprochene Affinität zu diesen anorganischen Verbindungen bekannt ist. Außerdem beteiligen sich bei dem Zusammenschluß dreier Indolmoleküle zu dem bereits bekannten Triindol die Stickstoffatome zweier Indolmoleküle unmittelbar an dem Polymerisationsprozeß.

Bei der Anwendung von wäßrigen Halogenwasserstoffen als Katalysatoren läßt sich eine primäre Additionsverbindung nicht fassen. Der Polymerisationsverlauf ist von der Wasserstoffionenkonzentration und von der Temperatur abhängig. Hohe Wasserstoffionenkonzentrationen und niedrige Temperaturen begünstigen die Bildung von Diindol, während bei Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration und Temperaturerhöhung in steigendem Maße Triindol entsteht. Die Polymerisationsprodukte werden stets als Hydrohalogenide erhalten. Aus dem Hydrochlorid und dem Hydrobromid des Diindols konnte das bisher noch unbekannte Dimere des Indols gewonnen werden.

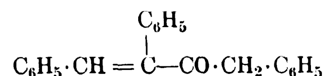
Zinn(IV)chlorid ist nach Staudinger ein äußerst intensiv wirkender Katalysator der Polymerisation. Die polymerisierende Wirkung auf Indol ist jedoch bei Anwendung der gewöhnlichen indifferenten Medien als Lösungsmittel sehr gering, denn das Zinn(IV)chlorid addiert sich an den Indolstickstoff unter Bildung einer unlöslichen Molekülverbindung. Wird diese in einem dissoziierenden Medium, wie Nitrobenzol, gelöst, so erfolgt sofort Polymerisation. Zinn(IV)bromid, das eine viel geringere Additionsfähigkeit besitzt als das Chlorid, vermag mit Indol keine stabile Molekülverbindung einzugehen und wirkt unabhängig von dem angewandten Lösungsmittel polymerisierend. Aus dem gleichen Grunde vermögen auch die Halogenwasserstoffsäuren, wie bereits erläutert, zu polymerisieren, denn sie bilden mit dem sehr schwach basischen Indol keine stabilen Salze.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß nur bei einer lockeren Addition des Katalysators an die polymerisationsfähige Verbindung eine Polymerisation erfolgt. Ist die Nebenvalenzbindung zu stark, so unterbleibt sie. Durch Anwendung eines dissoziierenden Mediums, wodurch die Nebenvalenzbindung gelockert wird, kann der Katalysator jedoch aktiviert werden.

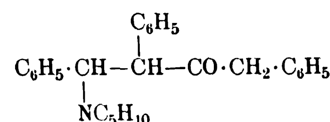
29. Januar 1929.

W. Dilthey: *„Über die Einwirkung von Aldehyden auf Dibenzylketon."* (Ein Beitrag zur Frage der Wirkung der Katalysatoren.)

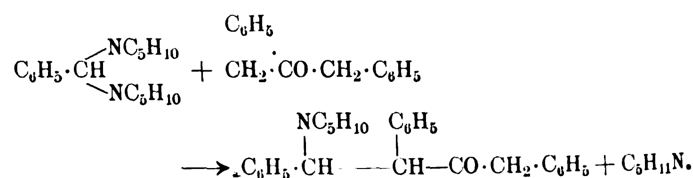
Wie schon Goldschmiedt und Knöpfr[1]), ferner Hertzka[2]) gezeigt haben, reagiert Dibenzylketon mit Benzaldehyd und anderen aromatischen Aldehyden unter dem Einfluß von Halogenwasserstoff so, daß nur eine Methylengruppe verändert wird und eine Monoarylidenverbindung, z. B.



entsteht. Läßt man nun die Kondensation unter dem Einfluß von Piperidin vor sich gehen, so erhält man ein Piperidinadditionsprodukt, dessen Formel



dadurch bewiesen wurde, daß es gelingt, unter analogen Bedingungen aus Benzal-dipiperidid dasselbe Produkt zu erhalten, entsprechend folgendem Schema:



Das frei gewordene Piperidin wurde als Pikrat bestimmt. Das Piperidin-addukt geht beim Umlösen aus Eisessig in obiges Chalkon über unter Abspaltung von Piperidin.

Derartige Kondensationen werden meistens als „katalytische" aufgefaßt. In vorliegendem Falle kann Piperidin jedoch nicht mehr als „Katalysator" betrachtet werden. Da nun prinzipiell kein Unterschied besteht, wenn man die Kondensation anstatt mit Piperidin mit einem anderen Alkali oder auch mit Säuren vornimmt, so ist es sehr naheliegend, auch deren Wirkung nicht mehr als katalytisch anzusehen. Das große Gebiet der Aldolkondensationen wäre demnach nichts anderes als eine Reaktionsfolge zwischen mehreren Stoffen.

4. Februar 1929.

R. Brauns: *„Über künstliche Edelsteine."*

25. Februar 1929.

E. Hertel: *„Über Lagermetalle."*

Verein österreichischer Chemiker, Wien.

Vollversammlung am 29. April 1929.

Vorsitzender: Hofrat Prof. Dr. R. Wegscheider.

Privatdozent Dr.-Ing. R. Carl: *„Einiges über die elektrolytische Kupfergewinnung mit unlöslichen Anoden."*

Die elektrolytische Kupferraffination ist besonders in Amerika sehr ausgebildet; dieses liefert heute über 80% des Weltbedarfs an Elektrolytkupfer! In Amerika gibt es Anlagen, die im Tage 1000 t Kupfer verarbeiten. 98%iges Kupfer wird als Anode in einen Kupfersulfat-Elektrolyt eingehängt.

Ein anderes, vielfach geübtes Verfahren fällt aus Kupfersalzlösungen auf elektrolytischem Wege metallisches Kupfer aus. Hierbei ist die stetige Änderung der Zusammensetzung bzw. Konzentration des Elektrolyten notwendig: sie ist eine gewollte. Voraussetzung ist, daß bei diesem Prozeß Anoden verwendet werden, die keine Kationen in die Lösung senden; denn wenn beispielsweise Kupferionen aufträten, hätten wir es ja mit der vorhin besprochenen Raffination zu tun. Außerdem dürfen sie von dem anodisch gebildeten Sauerstoff nicht angegriffen werden, und schließlich ist zu verhindern, daß elektrische Gleichrichtewirkung ausgeübt werde. All diese Voraussetzungen werden von den unlöslichen

[1]) Chem. Monatsh. 20, 7341 [1899]; 22, 668 [1901].

[2]) Ebenda 26, 227 [1905].

Anoden erfüllt. Natürlich ist der Begriff „unlösliche Anode" nur relativ zu nehmen; z. B. sind Anoden aus Metallen der Eisengruppe in Alkalien unlöslich, in Säuren aber löslich. Streng genommen, sind alle unlöslichen Elektroden etwas löslich. In der Technik verwendet man beim Arbeiten mit sauren Elektrolyten Elektroden aus Blei, Bleisuperoxyd, Braunstein, Eisenoxyduloxyd, Metall-Siliciumlegierungen oder Kohlenstoff; früher gebrauchte man auch solche aus Platin oder Gold. Vortr. bespricht nunmehr die erwähnten Elektroden, ihre Herstellung, ihre verschiedenen Formen und Anwendung in der Kupferelektrolyse eingehend und läßt auch Bruchstücke solcher Elektroden von Hand zu Hand gehen. Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Bleianode eigentlich als Bleisuperoxydanode wirksam ist, daß die eigentliche Bleisuperoxydanode sehr zerbrechlich ist und daher nicht verwendet wird, daß Magnetitelektroden ebenfalls brüchig sind, daß die vielfach vorgeschlagenen hochsiliciumhaltigen Metallanoden einerseits Gleichrichtewirkung ausüben, anderseits ebenfalls zerbrechlich sind, daß man aber seit kurzem in Amerika u. a. in der großen Anlage zu Chuquicamata eine Legierung aus 60% Kupfer, 25% Silicium, 8% Eisen und 7% Verunreinigungen verwendet und mit dieser beste Erfolge erzielen soll; schließlich: daß die Kohlenstoffanoden eine besondere Stellung einnehmen, da sie in sauerstoffhaltigen Säuren und ihren Salzlösungen sowie in Alkalien nicht benützt werden können, weil sie vom Sauerstoff angegriffen und zerstört werden und weil das entstehende Kohlendioxyd den Prozeß oft sehr schädigt.

Die Verwendung chloridhaltiger Elektrolyte hat man aufgegeben, so daß gegenwärtig nur mit sulfathaltigen gearbeitet wird. Vortr. zeigt an einem Rechenbeispiel, welche wirtschaftlichen und technischen Momente für die Rentabilität einer zu errichtenden Anlage zur Kupferelektrolyse ausschlaggebend sind. Eine bedeutende Rolle spielt hierbei der Preis der elektrischen Energie. Störend für die Ausführung der Elektrolyse ist die Gegenwart von Eisen, da es zwischen den Anoden hin und her wandert — abwechselnd in Fe(II)-ion und Fe(III)-ion verwandelt, so daß die Stromarbeit hauptsächlich für die Oxydation und Reduktion des Eisens verwendet würde —, und von Chloriden, die man aber durch Zusatz von Zementkupfer nach der Gleichung $CuCl_2 + Cu \rightarrow 2CuCl$ ausfällen kann. Die Elektrolyse wird überdies durch Arsen, Antimon, Wismut und Zink oftmals beeinträchtigt. Vortr. bespricht die in diesen Fällen anzuwendenden Vorsichtsmaßnahmen und seine eigenen Erfahrungen beim Aufarbeiten der schwefelsauren Beizlaugen.

Eine Entkupferungsanlage besteht aus drei Teilen: dem mechanischen (Zirkulationspumpen, Hebevorrichtungen usw.), dem elektrischen (Dynamomaschine, Schaltanlage usw.) und den Bädern selbst. Nach Schilderung dieser Teile leitet Vortr. Formeln zur Bestimmung der aus gegebenen Verhältnissen zu errechnenden Anzahl aufzustellender Bäder, der minimalsten Strömungsgeschwindigkeit für den Elektrolyten u. a. m. ab. An der Diskussion beteiligen sich Hofrat Prof. Dr. Wegscheider und Ing. S. Lang; ersterer wünscht Aufklärungen über die Verwendungsmöglichkeit sulfidischer Erze, letzterer über das Zementkupfer. —

Nach der Versammlung trafen sich die Versammlungsteilnehmer im Restaurant Weingartl.

Vollversammlung am 16. März 1929.

1. Prof. Dr. S. Ivanow vom Mendelejeff-Institut der Universität Moskau: *„Ölbildungsprozeß in den Pflanzen."*

Prof. Ivanow, der sich auf der Rückreise von München, wo er an der IV. Farbentagung teilnahm, kurze Zeit in Wien aufhielt — hier hatte er einige Semester lang Chemie studiert —, gab einen kurzen Überblick über seine Arbeiten; der Inhalt seines Vortrages deckt sich im wesentlichen mit seinem Referat auf der Farbentagung, weshalb auf den Bericht in unserer Zeitschrift vom 16. März d. J., Seite 292, verwiesen sei. —

2. Dr.-Ing. et Mag. pharm. Walter Vogl: *„Schmieröle und ihre Untersuchung (mit besonderer Berücksichtigung der österreichischen Normen)."*

Es ist unmöglich, einen absoluten Wertmaßstab für Schmieröle anzugeben; man kann nur angeben, ob ein Öl für einen bestimmten Zweck geeigneter ist als ein anderes. Zum Beispiel wird sich jenes Öl als das beste Lagerschmieröl erweisen, welches die geringste Reibungsarbeit erfordert, d. h. also die geringste Viscosität hat, doch ist eine Einschränkung zu machen: ein Minimum der Reibung tritt bei den dünnsten Schmierschichten auf, auch dann, wenn Lagerschale und Welle sich einander möglichst nähern; dann besteht aber die Gefahr, daß sich Unebenheiten der Flächen schon gegenseitig abscheren und wir in das Gebiet der Verschleißreibung kommen. Hier dürften auch noch verschiedene molekulare Eigenschaften der Schmiermittel eine Rolle spielen, doch haben die Versuche, etwa den Randwinkel oder die Benetzungswärme zu messen und aus den so gefundenen Werten Schlüsse zu ziehen, wenig Klarheit gebracht. Auch all die vielen bekanntgewordenen Konstruktionen von „Ölprüfmaschinen" zeigen schließlich nichts anderes an als — wenn auch verschleiert — Viscositätskurven. Vortr. bespricht hierauf eingehend die Eigenschaften der Öle und die Bestimmung derselben, insoweit sie für Schmierzwecke wichtig sind: 1. Die Viscosität-Temperaturkurve (sie soll flach verlaufen); 2. Zähigkeits-Druckkurve (schwer zu bestimmen); 3. Zähigkeit im Beharrungszustand des Lagers; 4. Adhäsion (kann bis heute nicht einwandfrei geprüft werden); 5. Angriff auf das Material; 6. Beständigkeit gegen Luft und Wasser bei Berührung mit dem Material; 7. Verteerungszahl, der man bisher besonders großen Wert beimaß; man vergaß aber dabei ganz auf den katalytischen Einfluß der Metalle und Metallsalze; in neuen Apparaten wird richtiger die Verseifungszahl der gealterten Öle bestimmt; 8. Flammpunkt (hier ist zu betonen, daß fast jeder Apparat anders gebaut ist und darum auch andere Zahlen liefert); 9. Brennpunkt; 10. Zündpunkt (er hängt in der Regel mit dem Flammpunkte gar nicht zusammen, besonders dann nicht, wenn — wie beim Dieselmotor — höhere Drucke vorherrschen). Es ergab sich die Notwendigkeit, in die erwähnten und andere Begriffe Ordnung zu bringen. Diese Aufgabe stellte sich die Gesellschaft für Wärmewirtschaft, die 1923 neue Richtlinien ausarbeitete, besonders in Deutschland, V. St. A., England und Italien; auch in Österreich werden jetzt solche Normen festgelegt. Vortr. berichtet sehr eingehend über den gegenwärtigen Stand dieser Arbeiten. Sie beziehen sich auf Untersuchungsmethoden, Probennahme, Verpackung, Einteilung der verschiedenen Ölsorten und ihre Verwendungszwecke. An Hand von Originalapparaten und in Lichtbildern zeigt Vortr. jene Apparate, die vom Normenausschuß empfohlen werden, und schließt mit der Hoffnung, daß die Arbeiten des Normenausschusses wenigstens den einen Erfolg haben mögen: daß die Untersuchungsmethoden für Schmieröle endlich einheitliche werden. —

In der Diskussion wurden noch die wesentlichen Unterschiede der bekanntesten Viscosimeter besprochen. — An die Versammlung schloß sich eine gesellige Zusammenkunft im Restaurant „Weingartl".

Eröffnung des neuen Institutes für angewandte medizinische Chemie in Wien.

Antrittsvorlesung des Prof. Dr. Otto Fürth (Nachfolger von Prof. Fromm) über *„Wege und Ziele physiologisch-chemischer Forschung"* am 16. Januar 1929.

Vortr. erwähnte die Bedeutung und Entwicklung der Lehre vom allgemeinen Stoffwechsel, mit welcher der Name des Wiener Gelehrten Arnold Durig innig verknüpft ist; dann besprach er den gegenwärtigen Stand der modernen Eiweißchemie, betonend, daß die Erforschung der Eiweißkonstitution erst im Beginn ihrer Entwicklung sei. Eingehender legte Vortr. das Schicksal der Proteine im Verdauungstrakte und im intermediären Stoffwechsel, der Fette und Kohlehydrate im Organismus sowie die Lehre von den vitalen Verbrennungen dar. Prof. Fürth hob hervor, daß neben den rein chemischen Forschungen — z. B. von Emil Fischer (Purine), Kossel (Bausteine der Nukleinsäuren), Hans Fischer (Blutfarbstoffderivate), Wieland (Gallensäuren), Windau (Cholesterin) — auch die physiologische Forschung der chemischen Organfunktionen ihren Rang behaupten konnte; man braucht nur an die Chemie der Muskel und des Nervensystems, der Hormone und der Vitamine zu denken. Zum Schluß besprach Prof. Fürth die Bedeutung der vergleichend-physiologischen Methoden für die Biochemie sowie der physikalischen Chemie der Gewebe und Organsäfte, der Fermentlehre und der Kolloidchemie.

Komitee zur Veranstaltung von Gastvorträgen ausländischer Gelehrter der exakten Wissenschaften, Wien.

Vorsitzender: Prof. Dr. Abel.

Geh. Rat Prof. Dr. Max Planck: *„Das Weltbild der neuen Physik."* Vortrag am 12. März 1929.

Der große Saal des Physikalischen Instituts der Wiener Universität war so sehr überfüllt, daß der Vortrag mittels eines Mikrophons und einer rasch errichteten Lautsprecheranlage in einen zweiten Hörsaal, der ebenfalls von Hörern überfüllt war, übertragen werden mußte.

Es ist eigentlich eine verwegene Aufgabe, im gegenwärtigen Augenblick, da alles noch in Fluß ist, ein Bild des Standes der physikalischen Wissenschaft zu entwerfen. Da sich der Aufbau dieser Wissenschaft durch Messung vollzieht, bezieht sich jedes physikalische Gesetz auf unsere Sinnenwelt, deren Vorhandensein nicht durch Logik zu widerlegen ist. Die Physik wird nicht nur vom Verstand, sondern auch von der Vernunft beherrscht. Ersterer beziehungsweise unsere Sinne lassen uns die Existenz eines Gegenstandes erkennen; wenn er aber sinnlich nicht wahrnehmbar ist, gestattet uns die Vernunft, sein Vorhandensein wahrzunehmen. Vernünftige Überlegungen führen uns zur Annahme, daß hinter der Sinnenwelt die reale Welt steckt; überdies gibt es aber auch noch die Welt der physikalischen Wissenschaft, die allerdings — als Produkt des menschlichen Geistes — wandelbar ist. Ihre Aufgabe ist es, die Sinnenwelt möglichst einfach zu beschreiben und die reale Welt, deren unmittelbare Erkenntnis ja unmöglich ist, möglichst richtig zu erkennen. Es ergeben sich aus dem Gesagten drei verschiedene Anschauungen vom Weltbild: die metaphysische entspricht mehr der realen Welt, eine positivistische, die mehr der Sinnenwelt entspricht, und endlich eine axiomatische, die auf Logik basiert. Da sich diese drei Anschauungen gegenseitig ergänzten, haben sie alle die Wissenschaft gefördert. Die metaphysische Anschauung herrschte in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhundert; heute steht die positivistische Anschauung im Vordergrund. Trotzdem Wandlungen des Weltbildes zu beobachten sind, kann festgestellt werden, daß es sich um ein stetes Vorwärtsschreiten (eben durch diese Wandlungen) handelte. Während jeder Fortschritt von der Sinnenwelt herkommt, entfernt sich das Weltbild immer mehr von der Sinnenwelt; es benutzt in ständig zunehmender Weise die mathematischen Formeln. Dieses Sich-Entfernen von der Sinnenwelt entspricht einem Näherrücken an die reale Welt, die verstandesgemäß nicht zu erfassen ist. Die größte Wandlung, die jemals eine Wissenschaft durchgemacht hat, wurde in den letzten zwanzig Jahren durch zwei grundlegende neue Ideen hervorgerufen: durch die Relativitätstheorie Einsteins und durch das Quantenprinzip von Planck. Erstere wurde die Krönung der klassischen Physik. Wie eine Bombe platzte dann plötzlich die Quantentheorie in das endlich gewonnene harmonische Weltbild. Sie brachte uns neue Konstanten (z. B. die Wirkungskonstante), welche — aus der realen Welt gesendet — die Grenzen der Physik sprengten. Aber es findet sich doch wieder ein Übergang von der Quantenphysik zur klassischen Physik: man braucht nur die Wirkungskonstante möglichst klein anzunehmen! Zusammenfassend kann gesagt werden, daß noch zu keinem Zeitpunkte Theorie und Erfahrungen so gut übereinstimmten wie heute, und wenn auch noch so viele Fragen zu beantworten sind, fest steht, daß manch eine frühere Anschauung durch neue Erfahrungstatsachen gefallen ist und die Theorie vom klassischen Standpunkte abgedrängt worden ist. Der Fortschritt liegt für die Zukunft in der Wechselwirkung zwischen theoretischer und experimenteller Forschung.

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft.

Berlin, 3. Mai 1929.

Vorsitzender: Geheimrat Professor Dr. Thoms.

Prof. Dr. Ludwig Kofler, Innsbruck: *„Über den Nachweis von Saponinen in Arzneimitteln und Nahrungsmitteln."*

Der Nachweis der Saponine in Arznei- und Nahrungsmitteln hat aus verschiedenen Gründen Interesse. Trotz der verschiedenen bestehenden Verfahren zum Nachweis des Saponins ist der Nahrungsmittelchemiker immer in Verlegenheit, wenn er Saponin in kleinen Mengen nachweisen soll. Vortr. hat deshalb eine neue Methode ausgearbeitet, für die er die Hämolyse benutzt. Für den neuen Nachweis verwendet Vortr. die Capillaranalyse und verbindet damit die hämolytische Wirkung bei Verwendung von Blutgelatine. Die zu untersuchende Flüssigkeit, z. B. Limonade, wird in ein kleines Schälchen gebracht und man läßt die Flüssigkeit in Filtrierpapier aufsteigen. Um nun nachzuweisen, daß die vom Filtrierpapierstreifen aufgesaugte Flüssigkeit auch saponinhaltig ist, wird das Filtrierpapier in Blutgelatine gebracht. Man erwärmt auf 37°, bringt den Filtrierpapierstreifen auf eine Glasplatte, darauf etwas Blutgelatine, und deckt eine zweite Glasplatte darüber. War die Flüssigkeit saponinhaltig, dann bildet sich ein hämolytischer Hof, die Gelatine wird an diesen Stellen durchsichtig. Die Empfindlichkeit dieses Verfahrens ist viel größer als bei der Brunner-Rühleschen Reaktion. So ist Digitonin noch in Verdünnungen von etwa 1 : 500 000 nachweisbar, Saponin Merck ist Verdünnung 1 : 100 000, Saponin Kahlbaum 1 : 70 000. Wenn man unterscheiden will, welche Art Saponine vorliegt, dann muß man verschieden gepufferte Mischungen verwenden.

Zur praktischen Verwendung dieses Nachweises verweist Vortr. auf die Untersuchungen von Brause-Limonaden. So hat er Limonaden des Handels in sehr großen Verdünnungen untersucht, in österreichischen Fabrikaten kein Saponin gefunden. Bei den deutschen Limonaden, besonders in den in Tabletten in den Handel kommenden Brause-Limonaden, konnte Saponin leicht nachgewiesen werden, ebenso in orientalischen Zuckerwaren; für Arzneimittel ist der Nachweis von Saponin auch von Bedeutung, so wird bei Digitalis-Spezialitäten immer angegeben, daß sie frei wären von störenden Ballaststoffen, d. h. Saponin. Diese Angabe ist jetzt leicht nachzukontrollieren, und es hat sich gezeigt, daß trotz dieser Angabe in vielen Präparaten noch Saponine enthalten waren.

RUNDSCHAU

Gerbereilehrgang. An der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg i. Sa. ist für die Zeit vom 11. bis 30. November d. J. wiederum die Abhaltung eines dreiwöchigen Gerberlehrganges in Aussicht genommen. Nähere Auskunft erteilt auf Wunsch die Versuchsanstalt, die auch den Lehrplan übermittelt. (23)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Dr. phil. M. Wiedemann, langjähriger ehemaliger Schriftleiter der „Chemischen Industrie", Berlin, feierte am 14. Juni seinen 70. Geburtstag.

Dr. L. Gedel, Leiter der Gasabteilung der Niederrheinischen Licht- und Kraftwerke A.-G., Rheydt, feierte am 1. Juni sein 25jähriges Dienstjubiläum bei der Deutschen Continental-Gas-Gesellschaft.

Gestorben ist: W. Zierach, früher langjähriger Assistent am Zement- und mörteltechnischen Laboratorium Lichterfelde, am 4. Mai im Alter von 90 Jahren in Oranienburg.

Ausland. Gestorben: Dr. L. Deutsch, technischer Direktor der „Hungaria" Kunstdünger-, Schwefelsäure- und chemische Industrie A.-G., Budapest, am 19. November 1928.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Abderhalden, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. I. Chemische Methoden, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 3, Allgemeine chemische Methoden, Lfg. 287. RM. 10,—.

Abt. I. Chemische Methoden, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 4, Allgemeine chemische Methoden, Lfg. 294. RM. 8,—.

Abt. IV. Angewandte, chemische und physikalische Methoden, Teil 13, Heft 1, Quantitative Stoffwechseluntersuchungen, Lfg. 288. RM. 4,—.

Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1929.

Aufhäuser, Prof. Dr., Thermochemische Versuchs-Anstalt. Brennstoffuntersuchungen 1927/28. Selbstverlag Hamburg.

Berdel, Prof. Dr. E., Einfaches chemisches Praktikum. Teil V und VI. Anleitung zu keramischen Versuchen für Schule und Praxis. Verlag des Sprechsaals Müller & Schmidt, Coburg 1929. RM. 6,—.

Biechele-Brieger, Anleitung zur Prüfung der Arzneimittel des Deutschen Arzneibuches. 6. Ausgabe, 16. Auflage. Verlag J. Springer 1929. RM. 19,50.

Bollenbach, Dr. H., Keramische Rechentafeln zum Gebrauch in den Laboratorien der Ton-, Glas- und Emailindustrie. 2. Aufl. Verlag W. Knapp, Halle 1929. RM. 6,90, RM. 8,40.

Brigl, Prof. P., Lehrbuch der anorganischen Chemie für Landwirte und Biologen. Verlag E. Ulmer, Stuttgart 1929. Geb. RM. 11,—.

Chemisch Jaarboekje der Nederlandsche Chemische Vereeniging. Deel III A Tijdschriftenlijst. Zeventiende Druk. D. B. Centen's Uitgevers-Mij O. Z. Voorburgwal 115, Amsterdam 1927.

Chemnitius, F., Die Chemie in Jena von Rolfinck bis Knorr 1629 bis 1921. Verlag der Grommannschen Buchhandlung, Jena 1929. RM. 6,—, RM. 7,80.

Cordier, Prof. Dr. V., Die chemische Zeichensprache einst und jetzt. Leykam-Verlag, Graz. RM. 15,—.

Darrow, Dr. K. K., Elementare Einführung in die Wellenmechanik. Aus dem Englischen übersetzt und ergänzt durch Dr. E. Rabinowitsch, mit einem Vorwort von Prof. Dr. E. Schrödinger. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1929. RM. 5,—.

Ducloux, E. H., Revista de la facultad de ciencias quimicas (quimica y farmacia). Universidad nacional de la Plata. Tomo V, 2 Parte. T. Palumbo, Buenos Aires 1929.

Eitel, Prof. Dr. W., Physikalische Chemie der Silicate. Verlag L. Voß, Leipzig 1929. RM. 60,—, RM. 63,—.

Escherich, Prof. Dr. med. et phil. K., Die Flugzeugbestäubung gegen Forstschädlinge. Flugschriften der Deutschen Gesellschaft für angewandte Entomologie. Nr. 12. Verlag P. Parey, Berlin 1929. RM. 3,50.

Falciola, Prof. P., Trattato de chimica analitca qualitativa. Inst. edit. Scientifica Milano 1929. L. 75.

Fischer, Prof. Dr. F., Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. Arbeiten aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr. 8. Band, umfassend die Jahre 1924 bis 1927. Verlag Gebr. Bornträger, Berlin 1929. Geh. RM. 70,—, geb. RM. 74,—.

Georgievics, Prof. Dr. G., **Haller**, Prof. Dr. R., und **Lichtenstein**, Dr. L., Handbuch des Zeugdrucks, 3. Lfg. Verlag Akademische Verlagsges. m. b. H., Leipzig 1929. Geh. RM. 32,—.

Geßner, H., Über das Abbinden des Zementes. Eidgenössische Materialprüfungsanstalt der E. T. H., Zürich. Bericht Nr. 41. Sonderabdruck aus Kolloid-Zeitschrift Band XLVI, Heft 3 (1928), Band XLVII, Heft 1 und 2 (1929). Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1929. Geh. RM. 4,—.

Grafe, Prof. Dr. V., Gewerblich verwendete Tier- und Pflanzenstoffe. Synthetische Produkte. 2. Halbband des V. Bandes von Grafes Handbuch der organischen Warenkunde. Verlag C. E. Poeschel, Stuttgart 1929. Brosch. RM. 23,50; geb. RM. 26,50.

Großfeld, Dr. J., Joseph König, Sein Leben und seine Arbeit. Zur Erinnerung an seinen 85. Geburtstag am 15. November 1928. Verlag P. Parey, Berlin 1928. Brosch. RM. 14,—.

Guertler, Prof. Dr. W., Der metallische Werkstoff, Gewinnung, Behandlung, Veredlung. Band 1. Vom Erz zum metallischen Werkstoff. Von W. Guertler und W. Leitgebel. Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. RM. 30,—, RM. 32,—.

Haas, Prof. Dr. A., Atomtheorie. Zweite, völlig umgearbeitete und wesentlich vermehrte Auflage. Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin 1929. RM. 10,— geb. RM. 11,50.

Haböck, H., Die Technik des Erfindens. — Die Berechnung des Werts einer Erfindung. Verlag K. Zeleny & Co., München. RM. 3,—.

Heermann, Prof. Dr. P., Färberei- und textilchemische Untersuchungen. 5. Aufl. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geb. RM. 25,50.

Hesse, Dr. A., Enzymatische Technologie der Gärungsindustrien. Verlag F. Thieme, Leipzig 1929. RM. 33,—, RM. 36,—.

Heuser, Prof. Dr. E., und **Opfermann**, Dr. E., Technik und Praxis der Papierfabrikation, vollständiges Lehr- und Handbuch der gesamten Zellstoff-Fabrikation. Band I. Roh-, Halb- und Glanzstoffe der Papierfabrikation. 1. Teil. Die Geschichte des Papieres, die Roh- und Halbstoffe der Papierfabrikation mit Ausnahme des Holzzellstoffes. Von F. von Hössle, Dr. Korn, F. Mosel, Dr. E. Opfermann und Direktor L. E. Walter. Verlag O. Elsner, Berlin 1929. RM. 26,—.

Hiller, Dr. techn. H., Die Benzinlagerung. Die Lagerung von Spiritus. Feuerschutz bei Unfällen. Zweite, vollständig neubearbeitete Auflage. Verlag F. Deuticke, Leipzig-Wien 1929. RM. 5,—.

Hurd, Ch. D., The pyrolysis of carbon compounds. The Chemical Catalog Company Inc., New York 1929. $ 12.50.

Ipatiew, Prof. Dr. W. N., Aluminiumoxyd als Katalysator in der organischen Chemie. Unter Mitwirkung von N. Orlow und A. Petrow. Nach der ersten russischen Auflage übersetzt und bearbeitet von Dipl.-Ing. C. Freitag. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. RM. 6,60.

Jander, G., und **Zakowski**, J., Membranfilter, Cella- und Ultrafeinfilter. Band 9. Kolloidforschung in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von R. Zsigmondy. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1929. RM. 11,50, geb. RM. 13,—.

Jesser, Ing. Hofrat L., Beziehungen der Veränderungen der Mörtel durch Austrocknung und Wiederwässerung zu den gleichartigen Reaktionen der kristallisierten Zeolithe. Zementverlag, Charlottenburg 1929. RM. 0,90.

Kirchberger, Prof. Dr. P., Die Entwicklung der Atomtheorie. Mit 31 Abb. im Text und 10 Bildnistafeln. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Verlag C. F. Müller, Karlsruhe (Bad.) 1929. RM. 5,50, RM. 6,50.

Klein, H., Ausfuhrbeförderung, Beiträge zur Frage der Hilfsmittel für den Außenhandel. Deutscher Industrie- und Handelstag. Verlag C. Heymann, Berlin 1929. RM. 2,—.

Klein, Dr. J., Chemie, organischer Teil. Sammlung Göschen 6. verb. Aufl. Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin 1929. RM. 1,50.

Klimmer, Prof. Dr. M., Tierärztliche Milchkontrolle. Eine Anleitung zu ihrer praktischen Durchführung. Verlag R. Schoetz, Berlin 1929. Kart. 7,80.

Körber, F., Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung. Lfg. 1/19 Bd. X. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1928.

Kossel, Prof. Dr. A., Protamine und Histone. Einzeldarstellung aus dem Gesamtgebiet der Biochemie. Band II. Verlag F. Deuticke, Wien 1929. RM. 6,—, S. 9,—.

Krug, Dr. R., **Rothe**, Dipl.-Ing. F., **Wenzel**, Oberreg.-Rat W., Das Tiefdruckverfahren. Schriften aus dem Gesamtgebiet der Gewerbe-Hygiene. Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Gewerbehygiene, Frankfurt a. M. Neue Folge Heft 23. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geh. RM. 3,60.

Kuhn, Dr. W., Physikalisch-chemische Übungen. Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich. Direktor Prof. Dr. V. Henri. Verlag A.-G. Gebr. Leemann & Co., Zürich-Leipzig. RM. 4,—.

Lenard, Prof. Ph., Große Naturforscher. Eine Geschichte der Naturforschung in Lebensbeschreibungen. Verlag J. F. Lehmann, München 1929. Geh. RM. 10,—, geb. RM. 12,—.

Lewy, Dr. L., Anorganische Chemie Heft 3, Repetitorien für technische Assistentinnen. Verlag C. F. Pilger & Co., Berlin 1928. Geb. RM. 3,—.

Liesche, Prof. Dr. O., Chemische Nomogramme. Herausgegeben auf Veranlassung der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V. 1. Sammlung. Preis im Umschlag mit Erläuterungen. RM. 2,—. Verlag Chemie, Berlin 1929.

Löwenhardt, Prof. Dr. E., Chemisches Unterrichtswerk. Lehrbuch der Chemie für höhere Mädchenbildungsanstalten. Teil 1, 7. Aufl., Teil II, mit Anhang: Geologie, bearbeitet von E. Thieme. Verlag B. G. Teubner, Leipzig-Berlin 1928. RM. 2,60, RM. 5,60.

Lüdy, Dr., Alchemistische und chemische Zeichen. Verlag der Süddeutschen Apotheker-Zeitung, Stuttgart. RM. 15,—.

Lundegardh, Prof. H., Die quantitative Spektralanalyse der Elemente und ihre Anwendung auf biologische, agrikulturchemische und mineralogische Aufgaben. Verlag G. Fischer, Jena 1929. Brosch. RM. 18,—, geb. RM. 20,—.

Magnus, Prof. A., Lehrbuch der Thermodynamik für Studierende der Chemie und verwandter Wissenschaften. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. RM. 16,—, geb. RM. 18,—.

Mannheimer, Dr. E., in Verbindung mit T. **Kühlein**. Der Stickstoff. Band 25 der mathematisch-naturwissenschaftlich-technischen Bücherei. Herausgegeben von Dr. W. Wasserloos, Dr. G. Wolff. Verlag O. Salle, Berlin 1929. RM. 3,—.

Mecke, Prof. Dr. R., Bandenspektra und ihre Bedeutung für die Chemie. Bd. 20, Heft 3, Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. Herausgegeben von Prof. Dr. A. Eucken, Breslau. Verlag Gebr. Bornträger, Berlin 1929. Geh. RM. 7,60.

Michaelis, L., Oxydations-Reduktions-Potentiale. Zweiter Teil der „Wasserstoffionenkonzentration." Monographien aus dem Gesamtgebiet der Physiologie der Pflanzen und der Tiere, 17. Band. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geh. RM. 12,80, geb. RM. 14,40.

Mitteilungen aus dem Forschungs-Institut der Vereinigte Stahlwerke A.-G. Herausgegeben von Dr.-Ing. E. H. Schulz, Band 1, Lfg. 3. Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Legierungen auf der Grundlage Kobalt-Chrom-Wolfram (Stellite) von Dipl.-Ing. K. Löbbecke. Band 1, Lfg. 4, Einfluß des Alterns und Blaubruchs auf die Dauerschlagprobe, von Dipl.-Ing. A. Kühle. Stahldruck Dortmund 1929.

Mosisch, E., Volkswirt R. D. V., Einsparungsvorschläge zum Reichshaushaltsplan 1929. Eine etatsmäßige Denkschrift. Band I. Herausgegeben vom Hansa-Bund für Gewerbe, Handel und Industrie, Berlin 1929.

Müller-Pouillets. Lehrbuch der Physik. 11. Aufl. 1. Band 1. Teil: Mechanik punktförmiger Massen und starrer Körper. 2. Teil: Elastizität und Mechanik der Flüssigkeiten und Gase. Herausgegeben von E. Waetzmann. Verlag F. Vieweg & Sohn A.-G., Braunschweig 1929. Geh. RM. 75,—, geb. RM. 82,—.

Ostwald, Prof. Dr. Wo., Sonderausgabe aus Kolloidchemische Beihefte, Band XXVIII, Heft 7—10. Elektrostatik in der Biochemie. Vorträge des Kursus in Basel vom 8. bis 12. Oktober 1928. Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1929. Geh. RM. 10,—.

Patterson, A. M., A German-Englisch Dictionary für Chemists. John Wiley & Sons, Inc., New York, London: Chapman & Hall, Ltd. £ 12/6 net.

Pfeiffer, Dr. H., Elektrizität und Eiweiße, insbesondere des Zellplasmas. Wissenschaftl. Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe. Herausgegeben von Dr. R. E. Liesegang, Frankfurt a. M. Band XXI. Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1929. RM. 10,—; RM. 11,50.

Pohl, W. R., Einführung in die Elektrizitätslehre. 2. Auflage. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geb. RM. 13,80.

Preußische Staatsbibliothek, Handbibliothek des großen Lesesaals. Abt. 7. Mathematik und Naturwissenschaften. Staatsbibliothek, Berlin 1929.

Rapports et Discussions sur des Questions d'Actualité. Institut international de chimie solvay. Troisième conseil de chimie tenu à Bruxelles du 12 au 18 avril 1928. Gauthier-Villars et Cie., Editeurs, Paris 1928. 70 frs.

Reifenberg, Dr. A., Die Entstehung der Mediterran-Roterde (Terra-Rossa). Sonderausgabe aus Kolloidchemische Beihefte. Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1929. Geh. RM. 5,—.

Richter, O., Natrium, ein notwendiges Nährelement für eine marine mikro-aerophile Leuchtbakterie. Aus den Denkschriften der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, 101. Band. Hölder-Pichler-Tempsky A.-G., Wien und Leipzig 1928. Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien. Druck der österreichischen Staatsdruckerei. RM. 5,20.

Rojahn, Prof. Dr. C. A., Jahresbericht über die Fortschritte in der Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 37. Jahrgang, Bericht über 1927. Vandenhoek & Ruprecht, Göttingen 1929. Geh. RM. 8,—.

Schäfer, A., Einrichtung und Betrieb eines Gaswerkes. Verlag R. Oldenbourg, München-Berlin 1929. Geb. RM. 44,—.

Scheiber, J., u. **Sändig**, K., Die künstlichen Harze. Chemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von J. Schmidt, XIV. Band. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1929. RM. 26,—; RM. 28,—.

Schottky, Prof. Dr. W., Thermodynamik. Verlag J. Springer, 1929. RM. 56,—; geb. RM. 58,80.

Schulz, Dr. H., Vorlesungen über Wirkung und Anwendung der deutschen Arzneipflanzen. 2. Auflage. Verlag G. Thieme, Leipzig 1929. RM. 14,—; RM. 16,—.

Singer, Dr. L., Anorganische und organische Entfärbungsmittel. Technische Fortschrittsberichte. Fortschritte der chemischen Technologie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig. Band XX. Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1929. RM. 20,—; RM. 21,50.

Sorauer, P., Handbuch der Pflanzenkrankheiten. Zweiter Band. Die pflanzlichen Parasiten. I. Teil. Fünfte, neubearbeitete Auflage. Herausgegeben von Dr. O. Appel. Mit 195 Abb. Verlag P. Parey, Berlin 1928. Geb. RM. 54,—.

Sprecher von Bernegg, Dr. A., Tropische und subtropische Weltwirtschaftspflanzen, ihre Geschichte, Kultur und volkswirtschaftliche Bedeutung. I. Teil, Stärke- und Zuckerpflanzen. Verlag F. Enke, Stuttgart 1929. RM. 32,—, geb. RM. 35,—.

Stadlinger, Dr. H., Das Kunstseiden-Taschenbuch. Ein praktisches Nachschlagebuch für Herstellung, Verarbeitung, Kaufleute, Volkswirtschaftler und Wissenschaftler. Finanz-Verlag, Berlin 1929. Geb. RM. 7,50.

Svenson, E., Molekularstatistische Thermodynamik vom klassischen Standpunkt aus. Abhandlungen der Herder-Gesellschaft und des Herder-Instituts zu Riga. Dritter Band, Nr. 1. Verlag der Buchhandlung G. Löffler, Riga 1928. Lats 4,65; geb. 5,80.

Teeple, J. E., The industrial development of searles lake brines with equilibrium data. Verlag The Chemical Catalog Company Inc., New York 1929. $ 3.—.

The Chemical Society, London 1929. Annual Reports an the progress of Chemistry for 1928.

Trillich, H., Wasserglas-Anstrich- und Malverfahren. Mit drei Bildnissen. Verlag B. Heller, München 1929. RM. 4,—.

Urbach, Dr.-Ing. H., Geschichtliches und Technisches vom Sgraffitoputz. Kalkverlag G. m. b. H., Berlin 1928. Geb. RM. 15,—.

Voigt, J., Das kolloide Silber. Kolloidforschung in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von R. Zsigmondy. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. RM. 10,—, geb. RM. 12,—.

Wien, W., u. **Harms**, F., unter Mitarbeit von **Lenz**, H., Handbuch der Experimentalphysik. Band 13, Teil 1. Die Ionenleitung in Gasen von Prof. Dr. E. Schweidler. Die elektrischen Eigenschaften der Flamme von Dr. A. Becker. RM. 28,—; RM. 29,60. Band 8, 1. Teil. Energie- und Wärmeinhalt, bearbeitet von Prof. Dr. A. Eucken. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1929. RM. 63,—; RM. 65,—.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. VII. Band, zweites Heft. Herausgegeben von der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Forschungsarbeiten des Siemens-Konzerns. Verlag J. Springer, Berlin 1929. RM. 30,—.

Woisin, H. E., Die Vorgänge bei der Darstellung von Schwefelsäure in mechanischen Mischapparaten und elektrostatischem Feld. Verlag R. Noske, Borna-Leipzig 1928. RM. 6,—.

Die anisotropen Flüssigkeiten; Tatsachen und Theorien. Von C. W. Oseen, Professor an der Universität Upsala. Mit 5 Abbildungen (aus „Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie", Band 20, Heft 2). Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin 1929. Geh. RM. 6,80.

Zweck der Darstellung dieser interessanten Untersuchungen ist, nicht eine Übersicht des ganzen Gebietes der spontan anisotropen Flüssigkeiten, sondern einen Bericht über diejenigen Tatsachen zu geben, für welche eine theoretische Deutung oder wenigstens ein Versuch dazu vorliegt. Eine besondere Rolle spielen hier die neueren Arbeiten der französischen Forscher Friedel, Grandjean und Mauguin; ersterer sieht unter Ablehnung der Lehmannschen Begriffsbildungen

in den neuen Erscheinungen einen Beweis dafür, daß es außer den festen, flüssigen und gasförmigen Zuständen bei gewissen Substanzen noch zwei neue Zustände gibt, welche als mesomorph bezeichnet werden; Friedel unterscheidet hierbei einen smektisch-mesomorphen und einen nematisch-mesomorphen Zustand. Leider werden diese neuen Worte erst sehr spät und an ziemlich weitgetrennten Stellen erklärt; smektisch ist aus dem griechischen Wort σμηγμα = Seife, nematisch von νῆμα = Faden abgeleitet. Verf. behandelt an Hand der grundlegenden Tatsachen zunächst die Theorie von Born und dann seine eigene. Im zweiten Kapitel wird der smektische Zustand (fließende Kristalle), im dritten Kapitel der nematische Zustand (im eigentlichen Sinne), also die flüssigen Kristalle, auf Grund der beiden Theorien besprochen. Das vierte Kapitel bringt endlich die Tatsachen und Theorien des nematischen Zustandes vom Cholesterintypus.

Die kleine Monographie ist klar und verständlich geschrieben und bringt dem diesem Gebiet Fernerstehenden eine Fülle neuer Tatsachen und fesselnder Überlegungen; besonders dankbar werden aber die Spezialforscher dem Verf. sein für die übersichtliche Darstellung des ganzen Gebietes. Die Ausstattung läßt nichts zu wünschen übrig. *Wedekind.* [BB. 69.]

Die Praxis des Organischen Chemikers. Von L. Gattermann. 21. Auflage, bearbeitet von Heinrich Wieland. Mit 53 Abbildungen im Text. Oktav, XII u. 397 Seiten. Verlag Walter De Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1928. Geb. RM. 15,—.

Die kurze Zeit, die seit dem Erscheinen der letzten Auflage verstrichen ist, beweist, daß der „Gattermann" in der ihm von H. Wieland gegebenen modernen Form eine sehr weite Verbreitung gefunden hat.

Das Buch bringt zunächst „Einige allgemeine Arbeitsregeln" (Teil A), dann „Organisch-analytische Methoden" (Teil B) und danach den „Organisch-Präparativen Teil" (C).

Dieser Teil C (der Hauptteil) gibt die einzelnen Vorschriften in einer Anordnung, die von einfacheren Methoden zu schwierigeren fortschreitet, außerdem aber auch so, daß die zu Gruppen zusammengefaßten Präparate eine systematische Übersicht wichtigster Teile der organischen Chemie vom Einfachsten zum Komplizierten geben. Damit ist die Möglichkeit geschaffen, sich an Hand des Buches nicht nur in die „Methoden" einzuarbeiten, sondern auch die organische Chemie an den Präparaten „zu erfassen und erleben". Dem gleichen Ziel dienen die ausführlichen theoretischen Erörterungen, die sich an die einzelnen Präparate oder Präparategruppen anschließen.

Mit diesen wenigen Worten sei der Charakter der Buches, den es seit der Bearbeitung durch H. Wieland (19. Auflage, 1925) trägt, für die geschildert, die es bisher noch nicht kennen.

Die neueste, einundzwanzigste, Auflage unterscheidet sich von der vorhergehenden in folgenden Punkten. Es sind einige wenige Vorschriften gestrichen, verschiedene neue hinzugekommen (neu z. B. Isoamyläther, Linolensäure, p-Toluolsulfonsäure u. a., dann im Abschnitt „Naturstoffe" Arginin und Coffein). Weiter sind verschiedene quantitative Bestimmungsmethoden aufgenommen (Acetylbestimmung nach Freudenberg, Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff, Jodzahl). Die theoretischen Kapitel, besonders im Abschnitt „Naturstoffe", sind entsprechend den Forschungen der letzten Jahre ergänzt und erweitert. Ein neues Kapitel: „Kurze Anleitung zur Benutzung der organisch-chemischen Literatur", ist hinzugekommen. Die Vorschläge für „Literaturpräparate" sind vermehrt.

Dank dieser Weiterentwicklung wird der „Gattermann-Wieland" nicht nur den Kreis seiner Freunde erhalten, sondern ihn noch vermehren können. Er wird einen erheblichen Teil dazu beitragen, daß in der jungen Generation von Chemikern das Verständnis für die Methoden und die Ziele der organischen Chemie und die Freude an ihren großen Erfolgen nicht nur im Ausland, sondern auch in Deutschland erhalten bleibt.

B. Helferich. [BB. 363.]

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von Prof. Dr. A. F. Hollemann. 19. Auflage. 77 Abb. und eine Spektratafel, 493 Seiten. Verlag Walter de Gruyter u. Co., Berlin und Leipzig 1927.

Ein Buch, das in einem Zeitraum von knapp 30 Jahren — die erste Auflage von Hollemann erschien im Jahre 1900 — 19 Auflagen erlebt, bedarf keiner weiteren Empfehlung. Diese weite Verbreitung zeigt die allgemeine Wertschätzung, die demselben entgegengebracht wird und die sicher auch auf die neue Auflage übertragen wird. An der alten bewährten Einteilung des Buches ist nichts geändert, dasselbe ist durch Berücksichtigung der neuen Literatur ergänzt.

H. Staudinger. [BB. 259.]

Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen und ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung. Von Eduard Sucharda und Boguslaw Bobranski. Verlag Vieweg, 1929. Geh. RM. 2,75.

Die seit etwa fünfzehn Jahren bewährten Preglschen Mikromethoden sind für viele wissenschaftlich arbeitenden Organiker zweifellos das vollkommenste und wertvollste analytische Hilfsmittel. In den meisten Instituten sind sie nunmehr eingeführt worden. Viele Institute haben in ihrem Mikrolaboratorium einen Spezialisten, um stets schnelle und sichere Resultate zu bekommen, eine Einrichtung, die sich besonders gut bewährt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß diese Methoden in der Hand des Geübten meist vollkommen zuverlässige Resultate zu liefern pflegen. Die Tatsache besteht aber — das gilt besonders für die C-H-Bestimmung —, daß einzelne Methoden in der Hand des Ungeübten oder gar für den Unterrichts- oder Fabrikbetrieb erhebliche Schwierigkeiten bieten können. Dazu kommt, daß man einem Ungeschickten keine Mikrowaage in die Hand geben möchte. Dies ist wohl die Veranlassung zur Ausarbeitung der verschiedenen sogenannten Halbmikromethoden gewesen. So angenehm und einfach das Arbeiten mit einer modernen Mikrowaage auch ist, so kommt ihre Verwendung für den allgemeinen Unterricht usw. wohl kaum in Frage. Für diese Fälle kommt den Halbmikromethoden wegen ihrer immerhin noch erheblichen Ersparnis an Substanz, Zeit und Materialien Bedeutung zu, besonders da auch ihre Durchführung kein so großes Maß von Sorgfalt und analytischem Feingefühl erfordert wie eine Mikromethode. Man hat daher auch in verschiedenen Unterrichtslaboratorien gute Erfahrungen damit gemacht.

In vorliegendem Heftchen beschreiben die Verfasser die von ihnen ausgearbeitete Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes sowie die des Stickstoffs nach der Halbmikromethode. Auch ist ihre ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung aufgenommen. Ihre Methodik der Elementaranalyse stützt sich zum Teil auf die bewährten Preglschen Gedankengänge und die neueren Erfahrungen anderer Autoren. Neu ist unter anderem die Verwendung eines automatischen Regulators für die Verbrennung kleiner Substanzmengen, welcher nach Ansicht der Verfasser besondere Sicherheit und Einfachheit bieten soll. Die Stickstoffbestimmung unterscheidet sich entsprechend der größeren Substanzmenge nur in den Dimensionen der Apparatur von der nach Dumas-Pregl.

Die Beurteilung einer Methode ist natürlich erst möglich, wenn diese längere Zeit von verschiedener Seite ausgeübt worden ist, so daß auch über den Wert der beschriebenen der Praktiker das letzte Wort hat. *Rieche.* [BB. 28.]

Von den Kohlen und den Mineralölen, ein Jahrbuch für Chemie und Technik der Brennstoffe und Mineralöle. Herausgegeben von der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des Vereins deutscher Chemiker, 1. Band, 1928. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin. RM. 15,—; geb. RM. 17,—.

Der Beschluß der Fachgruppe für Brennstoffchemie, die Vorträge auf der Hauptversammlung geschlossen zu veröffentlichen, ist hier zum ersten Male durchgeführt. Nicht jeder Fachgenosse ist in der Lage, sämtlichen Vorträgen einer Tagung beizuwohnen, viele sind überhaupt daran verhindert; diejenigen aber, die bei allen Vorträgen anwesend waren, finden in dem Buch all die Daten und Abbildungen, alle Bemerkungen der Diskussion, die von Foerst sehr sorgfältig bearbeitet wurden, wieder und erinnern sich bei der Lektüre gerne der beim Vortrag selbst erhaltenen Eindrücke.

Unter dem Titel des Werkes ist eine Reihe von Vorträgen und Forschungsergebnissen zusammengefaßt, die der chemischen Entwicklung auf dem Gebiete der Energieprobleme gelten. Kohlen und Mineralöle, deren technische Verwendung sich

früher auf ziemlich getrennten Gebieten vollzog, bilden jetzt gemeinsam einen Teil des großen Problems der Energiewirtschaft. Unter diesem Gesichtspunkte bilden die hier zusammengestellten 17 Vorträge ein einheitliches Ganzes und geben einen Querschnitt der Forschungsarbeit, die heute auf den Teilgebieten von deutschen Chemikern geleistet wird.

Da die Fachgruppe die regelmäßige Herausgabe der auf den Gruppensitzungen gehaltenen Vorträge plant, wird die Reihe dieser Berichte sich im Laufe der Jahre zu einem trefflichen Führer durch die Spitzenleistungen auf diesem Gebiet gestalten. Und damit sich dieser Führer den Bedürfnissen der vielbeschäftigten Fachgenossen noch besser anpasse, wäre ein Sachregister oder Stichwortregister für kommende Ausgaben wohl in Erwägung zu ziehen.

Den Herren A. Spilker und Fr. Frank gebührt für Anregung und Durchführung dieser wertvollen Zusammenfassung aufrichtiger Dank aller Fachgenossen.

Naphtali. [BB. 59.]

Chemisches Fachwörterbuch, Deutsch — Englisch — Französisch, für Wissenschaft, Technik, Industrie und Handel. Herausgegeben von A. W. Mayer. 1. Band: Deutsch — Englisch — Französisch. Verlag O. Spamer, Leipzig 1929. Geh. RM. 70,—; geb. RM. 75,—.

Der Verfasser will, wie er im Vorwort sagt, die Lücke ausfüllen, die auf dem Gebiete chemisch orientierter Fachwörterbücher bisher bestand. Diese Feststellung wird durchaus zu Recht gemacht. Seit langem herrscht ein empfindlicher Mangel an chemisch-technologischen Wörterbüchern. Es gab bis heute kein auch nur annähernd brauchbares Werk.

Die Schwierigkeiten liegen nicht allein auf rein lexikographischem Gebiet, sie steigern sich dadurch, daß die chemische Nomenklatur an sich schwierig und noch gänzlich uneinheitlich ist. Dazu entscheidet über die Brauchbarkeit eines Wörterbuches nicht nur die Quantität des Aufgenommenen, sondern gleichermaßen das System der Registrierung. Dieses System muß so ausgearbeitet sein, daß das Werk von dem Deutschsprechenden und dem Ausländer benutzt werden kann und von jedem wiederum nach zwei Gesichtspunkten, dem der Übersetzung aus der Fremdsprache, dem der Übertragung in die Fremdsprache.

Inwieweit das Lexikon von Mayer diesen Anforderungen entspricht, kann nach Vorliegen des 1. Bandes: Deutsch — Englisch — Französisch noch nicht entschieden werden. Die Anordnung ist eine streng alphabetische. Der auf den 825 Seiten untergebrachte Wortschatz ist sehr groß, die Ausstattung des Buches vorzüglich. Der Referent glaubt zwar auf einigen Gebieten, insbesondere dem der physikalischen Chemie, einige Lücken feststellen zu können, aber, wie schon erwähnt, läßt sich ein endgültiges Urteil auch darüber nicht fällen, bevor die anderen Bände vorliegen.

Das eine kann aber heute schon gesagt werden, daß Mayers Werk das beste der bisher erschienenen chemischen Fachwörterbücher ist.

Foerst. [BB. 83.]

Pitman's Technical Dictionary of engineering and industrial Science in seven languages. Herausgegeben von Ernest Slater. Volume I. Umfassend die Buchstaben A—Dec. Sir Isaac Pitman Usons, Ltd., London 1928.

Dieses vorwiegend technische Wörterbuch ist angeordnet auf der alphabetischen Basis der englischen Sprache und gibt die entsprechenden Ausdrücke und Wortbildungen in Französisch, Spanisch, Italienisch, Portugiesisch, Russisch und Deutsch wieder. Behandelt werden hauptsächlich die gebräuchlichen Fachausdrücke auf dem Gebiete der Flugzeugtechnik, landwirtschaftlichen Maschinenkunde, Automobiltechnik, Metallurgie, Maschinenkunde, Schiffbau, Dampfmaschinen, Turbinen, Textilmaschinen und vieler anderer ingenieurwissenschaftlichen Zweige. Auch die technische Chemie ist in den Rahmen des Wörterbuches mit einbezogen; wie weit dies sich jedoch auswirkt, kann nach dem ersten Teile nicht beurteilt werden. Es ist deshalb nicht zweckmäßig, Wörterbücher in Teilen herauszugeben, da die einzelnen Teile wertlos für den Benutzer sind. Nur in der Gesamtheit kann man sich von der Güte des Werkes ein Urteil bilden. Die übersichtliche Anordnung und Auswahl des Wortschatzes nach rein praktischen Gesichtspunkten sowie die gute Ausstattung des Werks sind hervorzuheben.

M. Pflücke. [BB. 48.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Sachsen und Anhalt. Am 9. März 1929 sprach Ökonomierat Lierke, Berlin, im Bezirksverein Sachsen-Anhalt über: *„Chemie und Botanik im Dienste des Weinbaus."*

Die Reben haben ein starkes Bedürfnis nach Kali. Große Blattflächen besitzen entsprechend leistungsfähiges Blattgrün, welches Stärke erzeugt und diese nach Umwandlung in Zucker in den Beeren ansammelt. In dem Maße, wie der Zuckergehalt in der reifenden Traube zunimmt, geht der Säuregehalt zurück. Fehlt in der Düngung der Kali, so leidet dabei die Blattbildung, wodurch sich die Reife verzögert, der Zuckergehalt vermindert wird und die Säure zunimmt.

Vortr. berichtete über einen Düngungsversuch auf Schieferboden im König-Johann-Berg, welcher in den Jahren 1906 bis 1908 auf drei Teilstücken zu je 25 Ar ausgeführt wurde. Der ganze Weinberg hatte im ersten Jahr reichlich Stallmist und dazu auf Teilstück 2 eine Volldüngung erhalten, während auf Teilstück 3 die Kalidüngung unterblieb. Der Traubenertrag vom Hektar in den einzelnen Jahren hatte folgendes Ergebnis:

Düngung neben Stallmist	1906	1907	1908	Zusammen
Ungedüngt	12	24	116	152 dz
Volldüngung	90	104	161	355 dz
Düngung ohne Kali . .	52	92	129	273 dz

Die Volldüngung brachte einen Mehrertrag von insgesamt 203 dz oder im Jahresdurchschnitt 68 dz je ha. Legt man für 100 kg Trauben einen Preis von nur 40,— M. zugrunde, so ergibt dies einen Mehrwert gegenüber „ungedüngt" von 2720,— M.

Mit der gesteigerten Traubenmenge hatte die Volldüngung mit Kali auch den Zuckergehalt erhöht und die Säure gemildert, wie dies aus den Mostuntersuchungen hervorgeht.

Mostgewicht nach Öchsle.

	1906	1907	1908	Jahresmittel
Ungedüngt	69°	66°	78°	71°
Volldüngung . . .	88°	89°	81°	86°
Düngung ohne Kali .	76°	76°	78°	77°

Im Zusammenhang mit dem Zuckergehalt steht auch die Zu- und Abnahme der Säure in den einzelnen Mosten, welche folgendes Ergebnis aufweisen:

Gesamtsäure im Most in Tausendteilen.

	1906	1907	1908	Mittel
Ungedüngt	11,1	9,4	11,2	10,6
Volldüngung	9,5	12,0	10,2	10,6
Düngung ohne Kali .	9,5	13,2	10,5	11,0

Mit Ausnahme des 1907er Mostes hatten die übrigen Proben der ungedüngten Moste einen höheren Säuregehalt als die Moste vom Volldüngungsteilstück. Das Mittel der drei Jahrgänge ist bei beiden Düngungen gleich, dagegen ist der durchschnittliche Säuregehalt bei fehlender Kalidüngung am höchsten.

Die Volldüngung, in der neben Stickstoff und Phosphorsäure Kali gegeben wurde, hat nicht nur eine große Traubenernte gebracht, sondern auch einen hochwertigen Most geliefert, der auch einen guten Qualitätswein erwarten läßt.

Anschließend an den Vortrag überzeugte Herr Ökonomierat Lierke durch Kostproben von Weinen aus Düngungsversuchen die Anwesenden von dem Einfluß der Kalidüngung.

Bezirksverein Braunschweig. Sitzung am 4. Februar 1929, 20½ Uhr, im Hörsaal 41 der Technischen Hochschule. Anwesend: 46 Personen; Nachsitzung Hagenschenke mit 14 Personen.

Prof. Dr. G. Gaßner, Braunschweig: *„Wesen, Wirkung und Bewertung chemischer Pflanzenschutzmittel."* [1])

An der lebhaften Diskussion beteiligten sich die Herren: Roth, Gaßner, Fries, Ohlmer, Dießelhorst, Kangro, Lammering.

[1]) Erscheint demnächst als Aufsatz in dieser Zeitschrift.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 25 22. JUNI 1929 * SEITE 677—692 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 677—692 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 9 | 22. Juni 1929, Nr. 25

Über Buchdruckwalzen.

Von Prof. Dr. E. H. Riesenfeld und Dr. H. Willstaedt, Berlin.

(Eingeg. 23. April 1929.)

Die Buchdruckwalzen dienen dazu, die aus den Farbkästen entnommene Farbe zu zerreiben und an die Form abzugeben. Obwohl dem Buchdrucker bekannt ist, daß der Ausfall des Druckes in hohem Grade von der Beschaffenheit der Buchdruckwalze abhängt, so sind bisher keine Methoden bekanntgeworden, die chemische Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften der Walzenmassen zu bestimmen. Die in den Walzenmassen-Fabriken geleistete Forschung wird sorgfältig geheim gehalten, und die Patentliteratur dieses Gebietes gibt nur sehr wenige Anhaltspunkte[1]).

Druckwalzenmasse wird aus Gelatine, Glycerin und Zucker hergestellt, daneben enthält die fertige Masse wechselnde Mengen Wasser, die beim Einquellen der Gelatine bei der Fabrikation aufgenommen werden, und gegebenenfalls noch kleinere Beimengungen, die den Zweck haben sollen, die mechanischen Eigenschaften der Walzenmasse oder ihre Haltbarkeit zu verbessern.

Ohne weiteres einleuchtend sind die Gründe, weshalb zur Herstellung von Druckwalzenmasse Glycerin zur Gelatine hinzugegeben wird. Der Tropfpunkt einer Gelatine-Gallerte ist bei gleichem Gelatinegehalt höher, wenn die Gallerte mit Glycerin, als wenn sie mit Wasser hergestellt ist, das gleiche gilt für die Reißfestigkeit. Glycerinzusatz verzögert außerdem das Faulen der Gelatine.

Weniger klar ist die Rolle, die der Zucker spielt, besonders deshalb, weil uns auch Muster ausländischer Walzenmassen begegneten, die völlig zuckerfrei waren. Eine Andeutung schien uns eine Arbeit von Akabori[2]) zu geben. In Wiederholung von Versuchen von Lintner[3]) und Kurono[4]) beobachtete er bei der Einwirkung von Zucker auf Aminosäuren das Entstehen einer braunen Substanz und das Auftreten eines an geröstetes Malz erinnernden Geruches, als dessen Ursache er die Bildung von Aldehyden feststellen konnte. Beim Schmelzen von Gelatine mit Glycerin und Zucker zur Herstellung von Walzenmassen tritt derselbe Geruch auf. Vielleicht reagieren die freien Aminogruppen der Gelatine mit Zucker unter Bildung von Aldehyden, die dann eine schwach gerbende Wirkung entfalten und so festigkeitserhöhend wirken.

Durch die richtige Wahl der Zusammensetzung ist aber eine Gewähr für das Erhalten einer guten Walzenmasse noch nicht gegeben. Die Art des Einquellens, die Temperatur und Dauer des Schmelzprozesses und die Zahl der Umgüsse beeinflussen ihre Eigenschaften ganz erheblich. Unter den Anforderungen, die an eine gute Walzenmasse zu stellen sind, sind zu nennen: Reiß- und Gallertfestigkeit sollen möglichst groß sein. Je nach der Verwendungsart als Walze für Rotationsmaschinen oder Schnellpressen sind die Anforderungen etwas verschieden. Ferner wird eine gute Zügigkeit verlangt. Letzterer Begriff ist physikalisch wohl am besten als Adhäsionsvermögen zu bezeichnen. Ist die Zügigkeit zu gering, so wird die Druckfarbe von der Walze nicht richtig angenommen, ist sie zu groß, so wird der Druck verschmiert. Sehr wichtig ist auch der Schmelzpunkt der Walzenmasse, weil besonders bei der Rotationswalzenmasse bei zu niederem Schmelzpunkt die Gefahr des Weichwerdens der Masse in der Maschine besteht.

Nach unseren Erfahrungen aus Laboratoriumsversuchen und Betrieb ist keineswegs die fabrikneue Walzenmasse die beste, sondern das Gütemaximum wird erst nach mehrmaligem Umguß erreicht. Nachher tritt ein ganz allmählicher Rückgang in der Brauchbarkeit ein, bis die Masse zuletzt völlig durchgehärtet und nicht mehr schmelzbar (und daher auch nicht mehr umgießbar) ist. Bei den einzelnen Prüfungen wird auf diese Änderungen der Masse noch hingewiesen.

Die Qualitätsprüfung der Walzenmasse erstreckt sich naturgemäß auf die Untersuchung ihrer physikalischen und ihrer chemischen Eigenschaften. Da wir uns hier auf absolutem Neuland befinden und jede einzelne Methode erst entwickelt werden mußte, wir andererseits versuchen mußten, zunächst mit möglichst einfachen Apparaten auszukommen, so sind wir uns der Unvollkommenheiten, die den hier besprochenen Methoden noch anhaften, wohl bewußt.

Physikalische Prüfungsmethoden.

Messung der Reißfestigkeit: Als besonders wichtig zur Beurteilung einer Walzenmasse ist ihre Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchung zu betrachten[5]). Ein Maß dafür gibt die Bestimmung der Reißfestigkeit. Diese hängt bei einer gegebenen Walzenmasse von der Temperatur und der Vorbehandlung der Walzenmasse ab. Mit ansteigender Temperatur sinkt die Reißfestigkeit, und zwar um so schneller, je mehr man sich dem Erweichungspunkt nähert. Bei Zimmertemperatur müßte man daher, um konstante Werte zu erhalten, die Temperatur sehr genau konstant halten. Aus diesem Grunde wurden die Messungen bei möglichst tiefer Temperatur angestellt, also unmittelbar nachdem die Walzen aus dem Eisschrank kamen. Die Messung war dann schon beendet, bevor eine Erwärmung um mehrere Grade eingetreten war. Ferner steigt die Reißfestigkeit an, je länger die Walzenmasse nach dem Gießen ablagert. Dieser Anstieg ist in den ersten Stunden am größten und nimmt nachher dauernd ab, ohne daß in absehbarer Zeit ein annähernd konstanter Wert erreicht wird. Die Walzenmassen wurden daher stets die gleiche Zeit, nämlich 24 Stunden, im Eisschrank ablagern gelassen.

Zum Guß diente die umseitig abgebildete, aus Messing gearbeitete Gießform. Sie besteht aus einem Zylinder A, der innen doppelkegelförmig[6]) ausgedreht ist. Außerdem ist er

---

[1]) Einige, heute schon als veraltet anzusehende Rezepte finden sich in Bogue, Chemistry and Technology of Gelatine and Glue, S. 547.

[2]) Proceed. Imp. Acad., Tokyo, 3, 672 [1927]; Chem. Ztrbl. 1928, I, 1757.

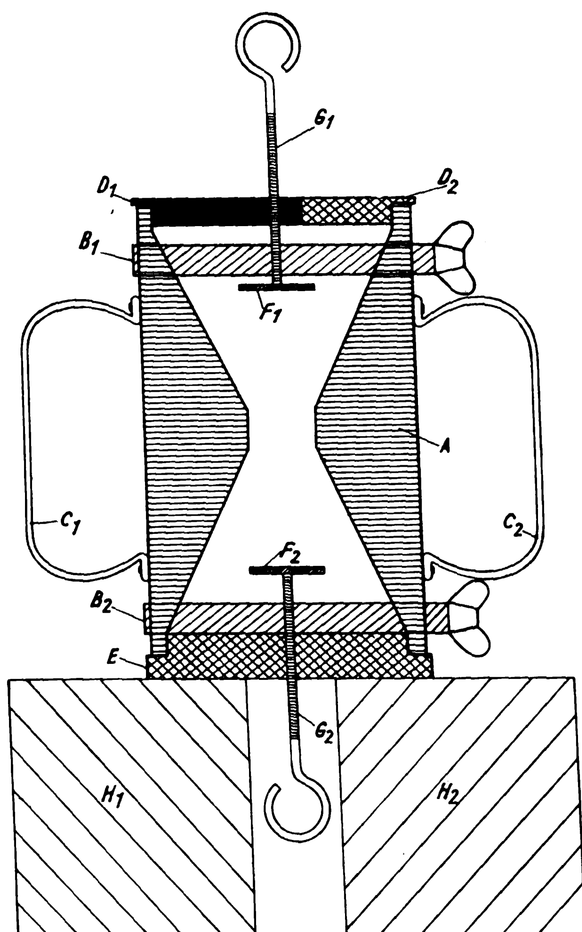
[3]) Chem. Ztrbl. 1913, I, 969.

[4]) Journ. Agr. Chem. Soc. Japan 1, 1016 [1925].

[5]) D. Pottkämper, Die Buchdruckwalze, Leipzig 1928.

[6]) Die Anregung zu dieser Form verdanken wir Herrn Dr. phil. et ing. Julius Bekk.

senkrecht in zwei Halbzylinder durchgeschnitten. Die beiden Hälften werden während des Gusses durch die Schellen B_1 und B_2 zusammengehalten. Um die beiden Hälften auseinanderziehen zu können, sind die Henkel C_1 und C_2 angebracht. Im Innern des Zylinders befinden sich die beiden Gewindestangen G_1 und G_2, die durch die beiden Messingscheiben F_1 und F_2 auf-



geschraubt sind. Die eine der beiden Gewindestangen wird oben durch den Deckel D_1 und D_2 gehalten, die andere ist durch den Fuß E geführt. Beide Stangen sind an den freien Enden hakenförmig umgebogen. Der eine Haken dient zum Aufhängen der Walzenmasse, der andere zum Anbringen der Gewichte. Der Deckel besteht aus zwei Teilen. Der eine (D_1) dient zum Halten der oberen Stange, der andere (D_2) wird zum Eingießen der Masse gelüftet. Der Apparat muß nach dem Einsetzen der unteren Gewindestange auf zwei Klötze (H_1 und H_2) gestellt werden, so daß genügend freier Raum für den herausstehenden Haken bleibt.

Vor der Verwendung wird die Form gut eingefettet. Die zu prüfende Walzenmasse wird im Paraffinbad bei 110° bis 130° (in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben, um Veränderungen des Wassergehaltes auszuschließen) geschmolzen, wobei ein Überhitzen und ein zu langes Erhitzen in gleicher Weise zu vermeiden sind, und in die schräg gestellte Form eingegossen. Dies ist erforderlich, um Luftblasenbildung unter den Messingscheiben zu verhindern. Die gegossene Walze läßt man im Gießapparat erst bei Zimmertemperatur erkalten und dann im Eisschrank 24 Stunden ablagern. Um sie bei möglichst tiefer, immer gleichbleibender Temperatur zu reißen, wird sie erst unmittelbar vor dem Reißversuch aus dem Eisschrank herausgenommen. Die Schellen werden gelöst, die beiden Halbzylinder von der erstarrten Walzenmasse abgezogen. Man schraubt nun die Gewindestangen heraus, um Deckel und Fuß abzunehmen, und dreht die Stangen dann von beiden Seiten wieder in die Messingscheiben ein. Nun hängt man die Walze an einem der beiden Haken auf und belastet sie durch Anhängen von Gewichten an dem anderen Haken. Man beginnt mit 3 kg und schreitet kilogrammweise fort. Zwischen jeder neuen Belastung wird die Walze einmal entspannt. Jedes Gewicht läßt man fünf Sekunden wirken (mit der Stoppuhr ablesen). Nach fünf Sekunden folgt eine neue Belastung, so daß z. B. eine Messung mit acht Belastungen zwei Minuten dauert.

Mit dieser Methode wurden während etwa eines Vierteljahres die Walzenmassen des Betriebes kontrolliert. Die Reißfestigkeit betrug bei Schnellpressenwalzenmasse mit großer Regelmäßigkeit etwa 7 kg, bei Rotationswalzenmasse etwa 9 kg. Die frisch von den Firmen bezogene Walzenmasse zeigte bedeutend höhere Reißfestigkeiten: Schnellpressenmasse etwa 13 kg, Rotationsmasse meist etwa 16 kg.

Bestimmung der Quellbarkeit (Wasseraufnahme-Vermögen). Eine der wichtigsten Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Güte von Leimsorten ist die Bestimmung der Quellbarkeit. Sie wird zur Leimprüfung oft in der primitiven Form angewendet, daß eine Tafel Leim in Wasser gelegt und die in einer gewissen Zeit erfolgte Gewichtszunahme gemessen wird. Da auch die Walzenmasse ein hydrophiles, kolloidales System ist und ihre Eigenschaft vom Wassergehalt stark abhängt, andererseits aber der Wassergehalt der Walzenmasse dauernden Veränderungen unterworfen ist, indem die Masse bei Trockenheit Wasser an die Luft abgibt und bei Feuchtigkeit Wasser aufnimmt, so suchten wir die bekannte Leimprüfungsmethode auf die Walzenmasse zu übertragen. Dabei bemühten wir uns, die Versuchsbedingungen, vor allem die Größe der Oberfläche, möglichst konstant zu halten.

Wir verfuhren folgendermaßen: Es wurden Walzen von 2 cm Durchmesser gegossen und diese in Zylinder von 2 cm Höhe zerschnitten. Diese Zylinder wurden in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gelegt und so mehrere Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Die Gewichtszunahme, ausgedrückt in Prozenten des ursprünglichen Gewichtes, wurde als Quellbarkeit bezeichnet. Nachdem die Methode soweit entwickelt war, wurde sie an verschiedenen Walzenmassen ausprobiert. Sie gab gut übereinstimmende Werte. Aber Walzenmassen verschiedener Zusammensetzung, frische und alte Walzenmassen gaben nahezu die gleiche Quellbarkeit. Daher können wir dieser Bestimmungsmethode keinen großen Wert für die Beurteilung der Güte der Walzenmasse beimessen.

Messung des Wasserabgabe-Vermögens: Eine der unangenehmsten Störungen, die die Druckwalzen im Betriebe zeigen, ist das sogenannte Reißen. Es ist auf übermäßige Wasserabgabe zurückzuführen, die entweder durch allzu große Trockenheit der Luft oder auch durch die besonderen Eigenschaften der Druckfarbe bewirkt wird. Hat nämlich die Druckfarbe ein zu starkes Aufnahmevermögen für Wasser, so kann sie austrocknend auf die Walzenmasse wirken. Es bestände an sich auch die Möglichkeit, daß das Reißen der Walzenmasse darauf beruht, daß chemische Bestandteile der Farbe von der Walzenmasse aufgenommen werden und durch diese chemische Veränderung die Walzenmasse in ihren mechanischen Eigenschaften geschädigt wird. Doch hat sich etwas Derartiges nicht mit Sicherheit nachweisen lassen.

Um nun die Neigung zur Wasserabnahme an einer Walzenmasse von vornherein feststellen zu können, wurde eine Methode zur quantitativen Bestimmung dieser Größe ausgearbeitet. Nach vielfachen Vorversuchen erschien es als das geeignetste, die Wassermenge zu messen, die von einem Stück Walzenmasse mit genau bestimmter Oberfläche abgegeben wird, wenn man bei konstanter Temperatur einen trockenen Luftstrom stets gleicher Strömungsgeschwindigkeit darüberleitet.

Zu dieser Bestimmung dient die folgende Apparatur: Das innere Rohr eines horizontal liegenden Liebigschen Kühlers

ist auf der einen Seite mit zwei hintereinandergeschalteten, mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Gaswaschflaschen verbunden. Ein Wattebausch verhindert das Mitreißen von Säuretröpfchen aus den Waschflaschen in das Kühlrohr. Dann folgt eine leere Waschflasche und ein Strömungsmesser[7]). Auf der anderen Seite ist das Kühlrohr mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Die Waschflaschen stehen in einem Behälter, durch den das Wasser hindurchgeleitet wird, das vorher den Mantel des Kühlers durchströmt hatte. Dadurch wird die sonst bei der Wasserbindung eintretende Erhitzung der Säure vermieden. Von der zu prüfenden Walzenmasse wird eine Walze von 0,8 cm Durchmesser gegossen. Dies geschieht in der Weise, daß man die geschmolzene Masse in einem vorher eingefetteten Glasrohr von 0,8 cm innerem Durchmesser in die Höhe saugt. Nach dem Erkalten wird die Masse mittels eines Glasstabes herausgestoßen. Von dem so erhaltenen Zylinder schneidet man vier etwa 2 cm lange Stücke. Diese werden einzeln gewogen und dann in das innere Rohr des Kühlers eingeführt. Dadurch, daß die Walzenmassenstückchen sich im Kühlerrohr befinden, ist die gleichmäßige Temperatur während des Versuches gewährleistet. Man saugt nun mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe einen Luftstrom durch die Apparatur und reguliert ihn auf 10 l pro Minute ein. Nach fünf Stunden wird der Luftstrom abgestellt, die Walzenmassenstückchen werden abermals gewogen und die Gewichtsabnahme wird in Prozenten des ursprünglichen Wertes angegeben. Aus den vier erhaltenen Werten nimmt man das Mittel.

Nach dieser Methode wurden gut übereinstimmende Zahlen erhalten. Dieselbe Walzenmasse zeigte an verschiedenen Tagen eine Wasserabnahme von im Mittel 8,39—8,38—8,07%. Walzenmassen verschiedener Zusammensetzung unterschieden sich deutlich in bezug auf ihr Wasserabgabevermögen, wie die folgenden Zahlen beweisen:

Walzenmasse	Wasserabgabevermögen
Versuchsmasse 62	6,89%
Betriebsmasse	5,59%
Tropenwalzenmasse	2,08%
Normale Rotationsmasse	6,37%

Bestimmung der Gallertfestigkeit: Zur Beurteilung der Qualität einer Walzenmasse erwies sich ferner die Gallertfestigkeit als sehr geeignet. Wir bestimmten sie mit dem Glutinometer von Greiner, das nach den Vorschlägen von Gerngroß abgeändert war[8]).

Von der zu bestimmenden Walzenmasse wird eine 30%ige Lösung in Wasser hergestellt, wobei man es vermeidet, die Mischung auf mehr als 50 bis 80° zu erhitzen. Die Schmelze gießt man in die zur Messung der Gallertfestigkeit bestimmten Gefäße und läßt dieselben, mit einem Rundfilter zugedeckt, auf einem vollkommen horizontalen Laboratoriumstisch bei Zimmertemperatur stehen, bis die Gallerte erstarrt ist, was nach zwei bis vier Stunden der Fall zu sein pflegt. Dann stellt man die zugedeckten Gefäße über Nacht in den Eisschrank. Jedes einzelne der Gefäße wird erst unmittelbar vor der Bestimmung aus dem Eisschrank herausgenommen, so daß die Bestimmungen bei der Temperatur von etwa 5° ausgeführt werden. Eine Temperaturänderung von ± 3° hat in diesem Temperaturgebiete auf das Ergebnis der Bestimmung keinen Einfluß. Es ist vorteilhaft, die Gallertfestigkeit bei einer Belastung mit 50, 100 und 200 g zu bestimmen. Bei Schnellbestimmungen genügt eine solche mit 100 g. Der 100-g-Wert eignet sich auch im allgemeinen am besten zum Vergleich des Verhaltens verschiedener Walzenmassen.

Im folgenden sind die in dieser Weise gemessenen Gallertfestigkeiten einiger Walzenmassen zusammengestellt. Die Zahlenwerte bedeuten Greinergrade:

Betriebswalzenmasse	60— 80
Schnellpressenmasse, frisch von der Fabrik	80—100
Rotationsmasse, frisch von der Fabrik	110—130

[7]) E. H. Riesenfeld, Chem.-Ztg. 51, 678 [1927].
[8]) Zu beziehen durch C. Greiner, Neuß a. Rh.

Die Gallertfestigkeit wurde bei einer Walzenmasse wiederholt bestimmt, nachdem die Masse jeweils zwischen den Bestimmungen 5 Stunden auf 110° erhitzt worden war:

Vor dem Erhitzen	110°
Nach dem 1. Erhitzen	78°
Nach dem 2. Erhitzen	56°

Die Zahlen zeigen deutlich die durch den Abbau der Gelatine hervorgerufene Verminderung der Gallertfestigkeit.

Bestimmung der Zusammendrückbarkeit: Die Walzenmasse wird in der Presse stark auf Druckelastizität beansprucht. Es lag uns daran, diese zu messen. Eine gute Walzenmasse soll eine gewisse Nachgiebigkeit zeigen, doch darf eine bleibende Deformation so gut wie nicht vorhanden sein. Wir versuchten deshalb zu messen, mit welcher Geschwindigkeit die Deformation eines durch Belastung mit einem Gewicht gestauchten Walzenmassenzylinders zurückgeht. Die hierfür ausgearbeitete Methode ist nur eine vorläufige, da wir an den Bau eines Präzisionsapparates für diese Messungen erst auf Grund unserer ersten Versuchsergebnisse gehen wollten.

Zur Herstellung der Prüfstücke wurde eine kleine Form benutzt. Sie bestand aus einer Eisenplatte von 6×8 cm Größe und 2 cm Höhe, die eine durchgehende kreisförmige Bohrung von 4 cm Durchmesser aufwies. Die obere und untere Fläche der Platte war glatt geschliffen. Dazu waren passende Deckplatten vorhanden. Die Platte mit der Bohrung wurde auf die eine Deckplatte gesetzt und die Bohrung mit geschmolzener Walzenmasse gefüllt. Dann wurde die zweite Deckplatte aufgesetzt und mit einem Gewicht fest aufgedrückt. Nach dem Erkalten zog man die Deckplatten ab. Überflüssige Fetzen von Walzenmasse am oberen und unteren Rande des Zylinders wurden mit der Schere entfernt. Die auf diese Weise hergestellten Zylinder sollten in den Ausmaßen gleich sein. Leider wurde dieses Ziel nicht ganz erreicht. Die Höhe der Zylinder schwankte zwischen 17,0 und 18,5 mm. Drei der so hergestellten Walzenmassenzylinder wurden zunächst 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt und dienten dann zu der im folgenden beschriebenen Messung. Diese wurde nach Möglichkeit bei Eisschranktemperatur durchgeführt. Die Pressung und das Aufbewahren zwischen den Messungen erfolgte also im Eisschrank, und die Platten wurden nur die kurze Zeit, die zur Ausführung der einzelnen Messungen erforderlich war, aus demselben entfernt. Nachdem ihre Höhe mit der Schublehre (6 Messungen) bestimmt ist, werden die Walzenmassenzylinder auf eine Messingplatte in Form eines gleichseitigen Dreieckes von 20 cm Seitenlänge an den Ecken so aufgesetzt, daß zwei Seiten des Dreieckes Tangenten der kreisförmigen Querschnitte sind. Eine dreieckige Messingplatte gleicher Größe wird aufgesetzt und während dreier Stunden mit 20 kg belastet. Danach wird die Höhe der Walzenmassenzylinder wieder wie vorher bestimmt. Die Messungen werden nach 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 und 120 Minuten wiederholt und der Verlauf des Rückganges der Stauchung als Kurve gezeichnet. Als charakteristischen Punkt kann man den ansehen, bei dem die Stauchung auf die Hälfte zurückgegangen ist, also die „Halbwertszeit" des Stauchungsrückganges.

Diese Methode hat jedoch bei ihrer experimentellen Durchführung noch folgende Fehlerquellen gezeigt: Es läßt sich bei der Belastung nicht erreichen, daß der Mittelpunkt des Kreisdurchschnittes des 20-kg-Gewichtes genau über dem Schwerpunkt des Dreieckes zu liegen kommt. Deshalb ist immer einer der Walzenmassenzylinder merklich stärker gestaucht als die beiden anderen. Ferner war je nach der Natur der Walzenmasse die durch die obige Einrichtung hervorgebrachte Stauchung verschieden groß. Endlich ist zwar bei harten Walzenmassen, wie z. B. bei der Tropenmasse, leicht festzustellen, wann der bewegliche Arm der Schublehre die Oberfläche der Walzenmasse gerade be-

rührt. Bei weicheren Massen, wie sie in der Mehrzahl zur Untersuchung vorliegen, ist diese Feststellung aber durch die Nachgiebigkeit der Masse sehr erschwert.

Daher soll für die weiteren Messungen zur Hervorbringung der Stauchung eine Presse benutzt werden, die gestattet, die Zylinder um einen an der Presse leicht ablesbaren Betrag zusammenzudrücken. Mittels dieser Presse sollen die Zylinder um 10% in ihrer Höhe vermindert werden, also bei Zylinder von 17,5 mm Höhe um 1,75 mm. Zur genauen Bestimmung der Höhe vor und nach der Stauchung soll an Stelle der Schublehre ein Zeißscher Dickenmesser Verwendung finden.

Bestimmung des Fließ- und Tropfpunktes: Zur Charakterisierung der Umgußfähigkeit von Walzenmassen eignet sich die Bestimmung des Fließ- und Tropfpunktes und die Berechnung der Differenz zwischen diesen beiden Punkten, die wir als Erweichungsgebiet bezeichnen. Die Schmelzpunktsbestimmung nach Kraemer-Sarnow ließ sich nicht durchführen. Das Quecksilber sank, in Walzenmasse eingebettet, zu Boden. Es wurde daher der Fließ- und Tropfpunkt in dem von Ubbelohde angegebenen Apparate bestimmt[9]), der für diesen Zweck nur in der im folgenden beschriebenen Weise umgeändert wurde.

Das Reagensglas, in dem die Bestimmung ausgeführt wird, hat eine Länge von 28 cm. In demselben befindet sich ein Drahtgestell, das die Stellung des die Walzenmasse enthaltenden Gefäßes etwa 10 cm über dem Boden des Reagensglases genau fixiert. Das Reagensglas steht in einem 1,5 Liter fassenden Jenenser Becherglase, das mit 1,2 Liter Paraffinöl gefüllt ist und mit einem passend zugeschnittenen Karton völlig abgedeckt wird. Die in dem Bestimmungsgefäß eingeschlossene Probe wird vor der Messung ½ Stunde im Eisschrank aufbewahrt. Ausgehend von etwa 30°, wird die Temperatur in je ¼ Minute um 1° gesteigert. Als Fließpunkt wird der Temperaturpunkt bezeichnet, bei welchem der sich bildende Tropfen als Ausbiegung an dem die Walzenmasse enthaltenden Gefäße gerade sichtbar wird. Als Tropfpunkt bezeichnet man den Temperaturpunkt, bei dem der abfallende Tropfen den Reagensglasboden berührt.

Massen mit einem Tropfpunkt unter 45° bewähren sich nicht, da sie besonders im Sommer oder nach längerem Lauf der Maschine zu weich werden. Im allgemeinen sollen Walzenmassen einen Tropfpunkt von 48° bis 58° haben. Im Laufe der Benutzung geht der Tropfpunkt in die Höhe. Walzenmassen, deren Tropfpunkt über 80° liegt, sind nicht mehr umschmelzbar.

Messung der Zügigkeit: Ausschlaggebend für die Güte der Walzenmasse ist ihre Zügigkeit. Das Nachlassen der Zügigkeit ist meistens der Grund, weshalb eine Walzenmasse aus dem Betrieb herausgezogen und umgeschmolzen werden muß. Es war daher von besonderer Bedeutung, eine Methode herauszufinden, um die Zügigkeit quantitativ zu messen. Bei den hierzu angestellten Versuchen zeigte es sich sehr bald, daß die Werte in hohem Maße vom Wassergehalte abhängen, und zwar von dem der äußersten Oberfläche, da ja die Zügigkeit eine Oberflächeneigenschaft ist. Es erwies sich deshalb als notwendig, diese Messungen in einem Raum von konstanter Feuchtigkeit vorzunehmen, und hierzu wurde ein relativer Feuchtigkeitsgehalt von 60% gewählt.

[9]) Siehe Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Auflage, S. 42, Berlin 1924. Die Glasdüse wurde nach dem Vorschlage von Naumann (Chem. Fabrik 2, 136 [1929]) durch eine Messingdüse ersetzt.

Gemessen wird das Gewicht, das erforderlich ist, um eine polierte Kupferplatte von 4 cm Durchmesser, die in genau festgelegter Weise auf die Walzenmasse gepreßt wird, von dieser abzureißen. Die Kupferplatte wird an Stelle einer Waagschale an einer Handwaage befestigt und austariert. Die andere Waagschale dient zur Aufnahme der zum Abreißen erforderlichen Gewichte.

Die Bestimmung erfolgte folgendermaßen: Die Walzenmasse wird mittels einer Backform auf einer Kupferplatte in Tafeln gegossen. Dieselben sind 10 cm lang, 6,5 cm breit, 2 cm hoch und wiegen etwa 200 g. Diese Tafeln werden vor der Bestimmung zwei Tage im Eisschrank ablagern gelassen. Zur Bestimmung wird die Tafel unter einen Eisenrahmen gelegt, der so eingestellt wird, daß die frei herabhängende Kupferplatte auf der gewünschten Stelle der Walzenmassenplatte aufsitzt. Jede einzelne Stelle der Walzenmasse darf nur für eine einzige Zügigkeitsbestimmung benutzt werden, da die Oberfläche ermüdet, d. h. bei der zweiten und jeder weiteren Bestimmung auf der gleichen Stelle immer kleinere Abreißgewichte erhalten werden. Die Größe der Walzenmassenplatte ist so gewählt, daß auf einer Platte zwei Bestimmungen ausgeführt werden können.

Die Kupferplatte wird auf die glatte Oberfläche der Probetafel aufgelegt, mit 500 g belastet und so 3 Minuten stehen gelassen. Dann wird die andere Waagschale mit einem bestimmten Übergewicht versehen und beobachtet, ob die Kupferplatte von der Walzenmasse abreißt. Ist das Abreißen nicht binnen 10 Sekunden erfolgt, so wird das Gewicht um 10 g vermehrt und in der gleichen Weise verfahren. Das zum Abreißen der Metallplatte von der Walzenmasse erforderliche Gewicht wird als „Abreißgewicht" bezeichnet. Da dieses Gewicht sich mit der Zahl der Vorbelastungen ändert, so wird nach der Vorbestimmung die endgültige Bestimmung in der Weise ausgeführt, daß man die Belastung 100 g unterhalb desjenigen Abreißgewichtes beginnt, das man durch die Vorbelastung festgestellt hat. Die Bestimmung gilt als ordnungsgemäß, wenn daß Reißen 50 bis 150 g oberhalb des Gewichtes, mit dem man die Bestimmung begonnen hat, erfolgt. Da die nach dieser Methode erhaltenen Werte streuen, so ist es erforderlich, sechs Einzelbestimmungen auszuführen und aus diesen den Mittelwert zu nehmen.

Chemische Analyse.

Die chemische Analyse muß sich zunächst auf die vier Hauptbestandteile erstrecken, aus denen sich die Walzenmasse zusammensetzt, nämlich: Gelatine, Glycerin, Zucker und Wasser.

Gelatine: Gelatine ist kein einheitliches chemisches Individuum, sondern ein technisches Produkt schwankender Zusammensetzung. Sie besteht aus Abbauprodukten des Kollagens, des Haupteiweißkörpers der tierischen Lederhaut und der Knochen. Der wertvollste Bestandteil ist ein nur wenig abgebauter Eiweißkörper, das Glutin. Allmählich (beim öfteren Schmelzen oder sonstwie längerer Erhitzung, auch durch hydrolysierenden Einfluß von Säuren und Alkalien) tritt weiterer Abbau ein, der über Glutosen und Peptone zu Aminosäuren führt. Je nach der Art ihrer Herstellung enthält die Gelatine schon wechselnde Mengen dieser Spaltungsprodukte. Daneben enthält sie Wasser und eine große Anzahl kleiner Mengen organischer und anorganischer Substanzen als Verunreinigung. Die Natur und Menge der organischen Beimengungen ist sehr schwer zu bestimmen, darüber ist deshalb auch wenig bekannt. Die anorganischen Beimengungen dagegen sind leicht bestimmbar, denn sie bleiben bei der Veraschung zurück. Der Aschegehalt der Gelatine beträgt 0,5—2%.

Die Aufgabe, den Gelatinegehalt einer Substanz zu bestimmen, ist, da eine Bestimmung der einzelnen Produkte für eine technische Analyse ausgeschlossen ist,

nur so zu lösen, daß man eine chemische Substanz bestimmt, die allen Gelatinesorten gemeinsam ist, und durch die sie sich von den anderen Bestandteilen der Walzenmasse unterscheidet. Dies ist der Stickstoff. Aus dem Stickstoffgehalt kann man aber nur auf den Gehalt an einer Durchschnittsgelatine schließen, für deren Zusammensetzung man Werte aus der praktischen Erfahrung einsetzen muß. Nach den Angaben der Literatur[10]) schwankt der Stickstoffgehalt der trockenen Gelatine zwischen 17,5 und 18,1%. Es scheint, daß sich diese Angaben auf sehr reine Gelatinesorten beziehen. Bei unseren eigenen Bestimmungen an verschiedenen zur Walzenmassenherstellung verwandten Sorten fanden wir, bezogen auf trockene Gelatine, im Mittel 16,2% Stickstoff.

Die Stickstoffbestimmung erfolgte nach Kjeldahl in folgender Weise: 3 g Substanz werden abgewogen, mit 2 g Kaliumsulfat und 2 ccm gesättigter Kupfersulfatlösung versetzt. Hierzu gibt man 20 ccm Schwefelsäure, die man sich durch Auflösen von 7 g rauchender Schwefelsäure mit 20% Anhydrid in 20 g konz. Schwefelsäure vorher hergestellt hat. Diese Mischung wird in einem Kjeldahlkolben bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt. Dann gibt man etwa 150 ccm Wasser und 100 ccm 30%ige Natronlauge hinzu und destilliert das entstandene Ammoniak über. Man fängt es in einer Vorlage auf, in der sich 25 ccm Schwefelsäure befinden und titriert die nicht verbrauchte Schwefelsäure mit Natronlauge zurück.

Auf Grund des Stickstoffgehaltes der Gelatine von 16,2% konnten wir für den Gelatinegehalt einer Walzenmasse folgende Formel aufstellen:

$$\text{Gelatine}\ \% = \frac{a \cdot 0{,}01404 \cdot 10000}{16{,}2 \cdot E},$$

worin a die Zahl der durch Ammoniak neutralisierten ccm n-Schwefelsäure und E die Einwaage in Gramm bedeuten. Die Formel läßt sich (praktisch genügend genau) auch in folgender vereinfachter Form anwenden:

$$\text{Gelatine}\ \% = \frac{8{,}6a}{E}.$$

Glycerin: Es wurden verschiedene Versuche zur direkten Bestimmung des Glycerins unternommen, jedoch ohne Erfolg. Die Bestimmung nach Shukoff und Schestakoff[11]) gab immer zu hohe Werte. Es wurde dabei zuerst so verfahren, daß die Walzenmasse mehrere Stunden mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde, um die Gelatine zu hydrolysieren. Dann wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, abgesaugt, nachgewaschen, das Filtrat auf ein möglichst kleines Volumen eingedampft und mit wasserfreiem Natriumsulfat verrieben. Das Gemisch wurde in der Soxhlethülse mit Aceton extrahiert. Das Aceton wurde dann abgedampft und der Rückstand gewogen. Später fällten wir erst die Gelatine durch Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung der Walzenmasse aus. Das Filtrat wurde weitgehend eingedampft und wie oben weiterbehandelt. Die Ursache der falschen Resultate liegt darin, daß das Aceton außer dem Glycerin auch Fremdsubstanzen extrahiert.

Die Methode von Zeisel und Fanto in der Ausführung von Willstätter und Madinaweitia[12]) gab öfters zufriedenstellende Resultate. Bei manchen Bestimmungen aber, bei denen die Reaktionsbedingungen nicht wissentlich geändert waren, wurden Werte von 300% und darüber gefunden. Eine Mitreaktion des Zuckers, woran man etwa denken könnte, im Sinne einer Reduktion zu nβ-Hexyljodid, das mit übergeht und die Resultate beeinflussen könnte, kann nicht zur Erklärung herangezogen werden, da nβ-Hexyljodid erst bei 162° siedet, während die Temperatur bei der Glycerinbestimmung 140° nicht überschreitet. Ein trotzdem mit Zucker angestellter Versuch ergab keine Spur einer Silberjodidausscheidung. Die Ursache für das Versagen der Zeisel-Fanto-Methode ist bisher nicht gefunden worden.

Zucker: Der in der Walzenmasse verarbeitete Zucker ist kein Reinzucker. Er wird wohl größtenteils mit Stärkesirup gearbeitet. Um uns für unsere Analysen von den Zufälligkeiten der verwendeten Sorten unabhängig zu machen, berechnen wir den Zuckergehalt stets als Invertzucker. Die Zuckerbestimmung[13]) erfolgt am besten nach Bertrand[14]), mit den durch den besonderen Charakter der Walzenmasse nötigen Abänderungen.

6,5 g Walzenmasse werden abgewogen (nicht Analysenwaage), zerkleinert und in 70 ccm Wasser gelöst, dann wird durch 3 Minuten langes Erhitzen mit 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. = 1,19) invertiert. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung werden in einen 250-ccm-Erlenmeyerkolben mit Sodalösung neutralisiert. Dazu fügt man je 20 ccm Bertrand-Lösung I und II hinzu und erhitzt 3 Minuten zum Sieden. Nach schnellem Abkühlen wird das Kupferoxydul mittels Asbeströhrchen abfiltriert und gut ausgewaschen. Nun wird das Asbeströhrchen auf eine leere Saugflasche gesetzt und das Kupferoxydul durch warme Ferrisulfatlösung (30 bis 40 ccm) aufgelöst; nach gutem Nachwaschen titriert man das gebildete Ferrosulfat mit 0,1 n-Permanganat. 1 ccm 0,1 n-Permanganat = 0,00636 g Kupfer. Aus der Kupfermenge berechnet sich die Zuckermenge nach den Tabellen von Bertrand[15]).

Wasser: Während der Gehalt an Gelatine, Zucker und Glycerin keinen starken Schwankungen unterworfen ist, so ändert sich der Wassergehalt der Walzenmasse beim Liegen derselben an der Luft ständig. Sehr wasserreiche Walzenmassen geben von ihrer Oberfläche leicht Wasser ab, wasserarme nehmen solches, besonders aus feuchter Luft, gierig auf. Zum Vergleich der Zusammensetzung verschiedener Walzenmassensorten ist es daher vorteilhaft, den Gehalt auf trockene Walzenmasse zu beziehen. Um dies aber zu können, muß man den Wassergehalt der Masse in dem Zeitpunkt, in dem diese für die Einzelbestimmung abgewogen wird, kennen. Zu dieser Bestimmung dient der Apparat von Normann[16]).

15 g Masse werden abgewogen und in den Kolben des Apparates zusammen mit 75 ccm wassergesättigtem Xylol eingeführt. Man erhitzt kräftig auf dem Sandbad und destilliert 6 Stunden. Nach dem Absitzen der Wasserschicht wird abgelesen.

Reststickstoff: Als rein chemische Methode zur Qualitätsprüfung wurde die Reststickstoffbestimmung[17]) ausprobiert. Wie schon erwähnt, besteht die allmähliche Qualitätsverschlechterung der Gelatine in einem Abbau, der über Glutosen und Peptone zu Aminosäuren führt. Mit der Abnahme der Qualität geht eine Zunahme der Aminosäuren parallel. Die wenig und nicht abgebauten Anteile der Gelatine sind durch Phosphormolybdänsäure fällbar, die Aminosäuren nicht. Bestimmt man nun im Filtrat der Phosphormolybdän-

[10]) S. z. B. Jul. Schmidt, Lehrbuch der organischen Chemie, Stuttgart 1923.

[11]) Ztschr. angew. Chem. 18, 1, 294 [1905].

[12]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 2825 [1912], u. Holde, Kohlenwasserstofföle u. Fette, 6. Aufl., S. 657, Berlin 1924.

[13]) Vorschrift von Herrn Dr. Gebhardt ausgearbeitet, von Frl. Dr. Hamburger modifiziert.

[14]) Bull. Soc. chim. France 35, 1285 [1906].

[15]) l. c.

[16]) Chem.-Ztg. 50, 49 [1926].

[17]) v. Fellenberg, Ztschr. Unters. Lebensmittel 54, 481 [1927]. Ivar Bang, Mikromethoden zur Blutuntersuchung, München und Wiesbaden 1927.

säurefällung den Stickstoff nach Kjeldahl, so erhält man den „Reststickstoff" d. h. den Teil des Stickstoffes, der in den freien Aminosäuren vorhanden ist. Das Verhältnis Reststickstoff zu Gesamtstickstoff soll bei guten Gelatinen möglichst klein sein. Bei der Prüfung von Gelatine konnten wir die Resultate von Fellenbergs[18]) bestätigen, eine Anwendung auf Walzenmasse war aber nicht möglich, da die Gegenwart von Glycerin den quantitativen Verlauf der Fällung mit Phosphormolybdänsäure stark beeinträchtigt. Durch die Notwendigkeit, unsere Arbeit abzuschließen, sind wir verhindert, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, obwohl wir solche für sehr lohnend halten.

Es seien hier noch einige Beispiele von Walzenmassenanalysen angeführt. Zunächst eine zum Zwecke der Analysenerprobung angesetzte und zweimal umgegossene Walzenmasse:

Verwendet:	Gefunden:
35,0% Gelatine	35,5% Gelatine
4,0% Zucker	4,0% Zucker
35,0% Wasser	35,0% Wasser
26,0% Glycerin	25,5% Glycerin aus Differenz

oder auf Trockensubstanz berechnet

Verwendet:	Gefunden:
53,8% Gelatine	54,6% Gelatine
6,2% Zucker	6,2% Zucker
40,0% Glycerin	39,2% Glycerin

Bei frisch von der Fabrik bezogenen Walzenmassen wurden, bezogen auf Trockensubstanz, gefunden:

Schnellpressenmasse	Rotationsmasse	Tropenmasse
49,9% Gelatine	54,5% Gelatine	67,0% Gelatine
15,2% Zucker	12,0% Zucker	9,0% Zucker
34,9% Glycerin	33,5% Glycerin	24,0% Glycerin

Zusammenfassend läßt sich über die Prüfungsmethoden von Walzenmassen, soweit sie bisher ausgearbeitet sind, folgendes aussagen:

Für die Beurteilung der Güte der Walzenmasse von großem Werte haben sich erwiesen:

die Bestimmung der Reißfestigkeit,
„ „ „ Zügigkeit,
„ „ „ Gallertfestigkeit und
„ „ des Tropfpunktes.

Diese Methoden sind so weit ausgearbeitet, daß sie genügend übereinstimmende Ergebnisse liefern, so daß man aus ihnen einen Rückschluß auf die Güte der untersuchten Walzenmasse ziehen kann. Das gleiche gilt von der Bestimmung des Wasser-, Zucker- und Gelatinegehaltes. Hingegen gelang es bisher noch nicht, eine befriedigende Methode zur Bestimmung des Glyceringehaltes von Walzenmassen auszuarbeiten. Da aber die Walzenmassen im wesentlichen nur aus den vier Bestandteilen Gelatine, Glycerin, Zucker und Wasser bestehen, so kann man, bei Kenntnis der drei anderen, den Glyceringehalt aus der Differenz errechnen. Außerdem liegen Versuche vor zur Bestimmung der Druckelastizität und der Quellbarkeit von Walzenmassen. Diese Methoden sind aber noch nicht so weit ausgearbeitet, daß man über ihren Wert zur Beurteilung der Güte von Walzenmassen schon etwas aussagen könnte. [A. 69.]

[18]) l. c.

Über Zuckerspaltung durch Alkali.

Von Prof. Dr. F. Fischler.

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München.

(Eingeg. 12. Mai 1929.)

Vor kurzem wurde hier[1]) dargelegt, daß die Zuckerspaltung durch Alkali eine befriedigende Erklärung nur durch die Annahme einer Aufspaltung der Glykosemolekel in C_3-Ketten findet, die ihrerseits Träger der bisher dem ungespaltenen Zuckermolekül zugeschriebenen Reduktionswirkung sind. In weiterer Bestätigung dieser Ansichten läßt sich jederzeit leicht zeigen, daß die Traubenzuckermolekel schon in der Kälte durch Alkali sehr verschiedener Konzentration mehr oder weniger rasch in C_3-Ketten zerfällt.

Versetzt man eine 1—5%ige wäßrige Traubenzuckerlösung mit dem gleichen Quantum einer etwa 50%igen KOH-Lauge, schüttelt durch und kühlt unter dem Wasserstrahl kurze Zeit ab, überschichtet dann die Lösung mit einem ungefähr gleich großen Quantum von $n/_{10}$-Jodjodkalilösung und läßt das Ganze bei Zimmertemperatur stehen, so tritt nach wenigen Minuten an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ein schwach gelber, trüber Ring auf, der wächst und stärker wird und sich bis auf etwa 1 cm Höhe ausdehnen kann, während die tiefen Schichten des Lauge-Zuckergemisches und die höheren der Jodjodkalilösung ganz klar bleiben. Der gebildete Ring rührt von einer Ausscheidung feinster Jodoformkristalle her, die sich bei der Alkalieinwirkung aus dem sich aus Zucker abspaltenden Methylglyoxal bei Gegenwart von Hypojodit bilden können.

Daß tatsächlich Jodoform gebildet wird, läßt sich einmal aus dem charakteristischen Geruch nach dem Durchschütteln der Flüssigkeit feststellen, weiterhin an dem mikroskopischen Nachweis der typischen sechsstrahligen Jodoformkristallrosetten. Eine Abkühlung muß man deshalb vornehmen, weil sich Hypojodit dabei nicht so rasch zu Jodat oxydiert. Schwieriger ist es dasselbe Phänomen mit etwa 10%iger Kalilauge, die beim Experiment ja noch auf die Hälfte verdünnt wird, zu erhalten. Man muß dabei stark in Eis kühlen und beim Aufschichten der Jodjodkalilösung für eine gewisse Vermischung der obersten Flüssigkeitsschichten sorgen, aber doch so, daß noch eine Schichtung bestehen bleibt.

Bei Anwendung von 50%iger Kalilauge ist eine Schichtung nicht unbedingt nötig, wohl aber starke Kühlung, wenn man eine Totaltrübung der Flüssigkeit durch Jodoformausscheidung erhalten will. Vermischt man die Traubenzucker-KOH-Lösung mit dem gleichen Volumen etwa $n/_{10}$-Jodjodkalilösung, schüttelt gut durch und kühlt dann stark, nimmt nach einiger Zeit das Reagensglas aus der Eismischung und läßt bei Zimmertemperatur stehen, so trübt sich der ganze Reagensglasinhalt in etwa 5 Minuten durch Jodoformausscheidung.

Man ist aber nicht an den oben genannten Prozentgehalt der Glykoselösung gebunden. Auch sehr verdünnte Lösungen bis herab zu 1‰ geben bei Anstellung der Probe als Schichtprobe noch einen wahrnehmbaren Jodoformring.

Untersucht man nun verschiedene Zuckerarten mittels dieser Probe, so gelingt sie mit Glykose schätzungsweise am besten, mit Mannose ebenfalls gut, mit Galactose wesentlich weniger leicht, mit Lactose und Maltose wieder recht gut. Sehr schwach fällt sie aber bei Fructose aus und wird hier nur in konzentrierten Fructose-Lauge-Lösungen positiv. Bei Arabinose und Xylose ist mir die Probe nur ganz ausnahmsweise und dann nur sehr schwach positiv gelungen.

[1]) F. Fischler, K. Täufel u. S. W. Souci: Reduktionswirkung der Zuckerarten und Zuckerzerfall. Diese Zeitschrift 41, 950 [1928].

Überlegt man aber, daß die 5-C-Zucker durch Alkali in Methylglyoxal und Glykolaldehyd gespalten werden[2]), so erscheint das Ausbleiben der Jodoformreaktion hierbei nicht ganz unverständlich. Denn Glykolaldehyd wird sehr leicht von Hypojodit unter Verbrauch von 2 J zu Glykolsäure oxydiert, wobei sich die Jodlösung entfärbt, wenn sie nicht in großem Überschuß zugegen ist. Bei der Anstellung der Schichtprobe bei Xylose- und Arabinose-Lösungen fällt auf, daß die überstehende, leicht gelblich gefärbte Hypojoditschicht sich in kurzer Zeit völlig entfärbt, ein Verhalten, das in analoger Weise sich bei Glykose, Mannose, Galactose, Lactose und Maltose entweder nicht oder doch nicht in so kurzer Zeit zeigt. Die Jodoform-Ringbildung einer Traubenzuckerlösung bleibt aber aus und die überstehende Hypojoditschicht entfärbt sich auffällig rasch, wenn man ihr einen Zusatz von Glykolaldehyd gibt, ein ganz analoges Verhalten, wie man es bei Arabinose- und Xyloselösungen beobachten kann.

Eine ausreichende Erklärung für die Schwierigkeit der Bildung von Jodoform aus Fructose konnte bislang noch nicht gefunden werden, weitere Versuche hierüber sind im Gange.

Sehr unerwartet und zunächst scheinbar im Widerspruch mit früheren Beobachtungen stehend war das Verhalten des Rohrzuckers. Bei der Alkalidestillation ergibt er ja kein Methylglyoxal[3]). Ich erwartete daher, daß die Jodoformreaktion bei Anwendung der obigen Schichtprobe bei Rohrzucker-Lauge-Lösungen ausbleiben werde. Dem ist aber nicht so. Wenn auch zweifellos der Eintritt der Ringprobe verzögert ist, so tritt sie doch allmählich und zunehmend immer stärker auf, so daß schließlich kaum eine Differenz zwischen der Probe von Traubenzucker und Rohrzucker besteht. Geringe Mengen von Invertzucker, die fast stets im Rohrzucker enthalten sind[4]), reichen zur Erklärung der endlich doch starken Jodoformreaktion nicht aus. Aber einmal ist es bekannt, daß auch Rohrzucker von Alkali unter Bildung reduzierender Zucker gespalten wird, weiter haben mich auch andere Beobachtungen auf eine Erklärung gebracht.

Von der ersten Möglichkeit kann man sich dadurch leicht überzeugen, daß man eine Rohrzuckerlösung etwa 10—15 Minuten in etwa 5%iger Kalilauge im siedenden Wasserbad erhitzt und nachher mit gleichen Teile 10%iger Sulfit-Ost-Lösung versetzt, die dann rasch deutlich reduziert wird. Eine sehr viel stärkere Reduktion von Fehlingscher oder Ostscher Lösung läßt sich aber mittels Rohrzucker erzielen, wenn man eine Mischung des Rohrzuckers mit diesen Reagenzien etwa 5 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt und nun mit etwa einem Drittel ihres Volumens mit 3%iger H_2O_2-Lösung versetzt und weiter erhitzt. Nach dem Entstehen eines dunkelbraungrünen dickeren Niederschlages löst sich dieser allmählich wieder auf, und es kommt die frühere blaue Kupferfarbe wieder zum Vorschein. Wenig später tritt aber eine zunehmend recht starke Abscheidung von Cuprooxyd auf. Auf die schwierigen theoretischen Deutungen des ganzen Vorganges soll erst in späterer Zeit eingegangen werden, doch behalte ich mir die Weiteruntersuchung des Phänomens, worüber ich in der vorliegenden Literatur keine Angaben fand, vor.

Nun ist die Wirkung von Hypojodit ja ebenfalls schließlich eine Sauerstoffwirkung. Wird eine Lösung von Rohrzucker mit Kalilauge und etwa $n/_{10}$-Jodjodkalilösung versetzt, stark gekühlt und dann bei Zimmertemperatur stehengelassen, bis Jodoformtrübung auftritt, der Überschuß von Jod mit Natriumthiosulfat eben wegen genommen, filtriert und dann mit Fehlingscher Lösung versetzt, so zeigt eine so behandelte Rohrzuckerlösung eine deutlich stärkere Reduktion wie zuvor.

Nach diesem Ausfall der Experimente ist es nicht mehr verwunderlich, daß auch die Rohrzuckerlösung eine Jodoformringbildung zeigt, da ja mit der Zeit Hexosen entstehen und dann alle Voraussetzungen für eine weitere Aufbrechung der Hexosemolekeln unter Methylglyoxalbildung gegeben sind. Dem entspricht die zeitlich langsamer eintretende, dann aber stark zunehmende Jodoformbildung, wenn für Anwesenheit von Hypojodit gesorgt ist.

Aus den bisher angeführten einfachen Experimenten geht hervor, daß auch in der Kälte eine Aufspaltung der Zuckerarten durch freies OH-Ion in C_3-Ketten erfolgt. Man könnte der Meinung sein, daß es gelänge, allmählich sämtlichen Zucker in Jodoform umzuwandeln. Dem stellen sich aber sehr große Schwierigkeiten durch die Labilität der entstehenden Spaltprodukte, namentlich des Methylglyoxals, entgegen. Nachdem die Empfindlichkeit dieses Stoffes gegen Alkali erkannt war[5]), mußten von diesem gewonnenen Gesichtspunkte aus weitere Versuche entscheiden.

Die Alkalidestillationsversuche mit Traubenzucker und verschiedenen Mono- und Disacchariden hatten ergeben[6]), daß ein Zusatz von Sulfit die Ausbeute an Methylglyoxal im Destillat wesentlich erhöht, woraus eine Schutzwirkung dieses Salzes auf das entstehende Abbauprodukt der Zucker abzuleiten war. Es lag nahe, diese Schutzwirkung auch noch in der Ostschen Lösung zur Geltung zu bringen. Es gelingt leicht, der fertigen Ostschen Lösung noch einen Zusatz bis zu 10% Natriumsulfit zu geben, wobei sich die Lösung mehrere Wochen unverändert hält. Versetzt man nun eine 6%ige Sulfit-Ost-Lösung in der Kälte mit dem gleichen Volumen einer 1—2%igen Methylglyoxallösung, so tritt überraschenderweise schon in der Kälte eine fast momentane totale Reduktion des Kupferkomplexes auf, selbstverständlich noch leichter in der Hitze. Bei einer 10%igen Sulfit-Ost-Lösung ist die Reduktion verzögert und geht oft durch ein farbloses Stadium der Lösung zur Ausscheidung des Kupferoxyduls über. In Sulfit-Ost-Lösung verhält sich also Methylglyoxal wie sich Dioxyaceton in Fehling verhält.

Sehr interessant gestaltet sich das Verhalten des Dioxyacetons in Sulfit-Ost-Lösung. Im Gegensatz zu Methylglyoxal reduziert es darin in der Kälte nur sehr langsam. Namentlich in 10%igen Sulfit-Ost ist lange Zeit ein fast farbloses Stadium zu beobachten. Ich vermute sogar, daß eine Reduktion hierbei nur in dem Maße vor sich geht, als Methylglyoxal aus Dioxyaceton unter Alkaliwirkung abgespaltet wird. Löst man in einer etwa 30%igen Na_2SO_3-Lösung Dioxyaceton zu etwa 0,5% auf und vermischt diese Lösung mit dem gleichen Volum einer 6%igen Sulfit-Ost-Lösung, so tritt schon in der Kälte nach kurzer Zeit eine Entfärbung des Kupferkomplexes bis zur Wasserklarheit ein. Dasselbe Experiment mit Glykose angestellt, ergibt aber auch bei stundenlangem Stehen der Lösungen keine Farbänderung des Kupfersalzes. Erhitzt man aber diese Traubenzucker-Sulfit-Ost-Lösung im Wasserbad auf etwa 80°, so wird ebenfalls in kurzer Zeit eine Entfärbung des Kupfersalzes bis zur Wasserklarheit erreicht. Ja man kann bei dieser Temperatur die Lösung bis zu Stunden erhitzen, ohne daß eine Reduktion des Kupfers zu Cuprooxyd eintritt. Im siedenden Wasserbad läßt sich dagegen nach etwa 10 Minuten eine leichte Reduktion zu Cuprooxyd feststellen. Dasselbe Experiment statt mit Ost- mit Fehlingscher Lösung ausgeführt, ergibt aber schon bei 60° eine beginnende Reduktion des Kupferkomplexes zu Cuprooxyd, die sehr rasch stark wird.

Auch Methylglyoxal ergibt mit Sulfit-Ost-Lösung in 30%iger Sulfitlösung schon in der Kälte eine Entfärbung des Kupfersalzes zur Wasserklarheit, die ebenfalls lange Zeit anhält. Bei der Erhitzung tritt ebenfalls keine Reduktion zu Kupferoxydul ein, dagegen allmählich eine klare Gelbfärbung durch Bildung von Caramel. Im siedenden Wasserbad wird dagegen die Cuprooxydstufe etwa in der Zeit erreicht, wie bei Dioxyaceton.

Es ist also die bemerkenswerte Tatsache zu verzeichnen, daß die Spaltprodukte des Traubenzuckers, Methylglyoxal und Dioxyaceton, schon in der Kälte eine Entfärbung des Kupfersalzes veranlassen, Traubenzucker aber nicht. Darin liegt ein weiterer Hinweis

[2]) F. Fischler u. R. Boettner: Über Alkaliabspaltung von Pentosen. Hoppe-Seylers Ztschr. **177**, 264 [1928].

[3]) F. Fischler: Über Zuckerabspaltung unter der Wirkung stark verdünnten Alkalis. Hoppe-Seylers Ztschr. **157**, 1 [1926].

[4]) N. Schoorl: Chem. Weekbl. **22**, 132 [1925] u. Chem. Ztrbl. **1925**, II, **96**.

[5]) l. c.

[6]) l. c.

der Aufbrechung des Hexosemoleküls unter Alkaliwirkung in Triosen, denn in dem Maße ihrer Entstehung aus Traubenzucker nur in der Hitze in alkalischem Medium tritt die Entfärbung des Kupfers ein. Das Phänomen gelingt allein in stark mit Sulfit versetzten Ostschen Lösungen, von denen früher nachgewiesen wurde, daß sie Methylglyoxal bedeutend weniger anzugreifen imstande sind, als Lösungen mit höherem OH-Ion-Gehalt, wie es z. B. die Fehlingsche Lösung ist.

Zu erwähnen ist ferner, daß Sulfit-Ost-Lösungen die reduzierende Wirkung des Traubenzuckers und anderer Aldosen zeitlich zurückdrängen, die von Fructose aber nicht. So gelingt es z. B., 5 mg Fructose neben 500 mg Dextrose in 5 ccm Wasser gelöst, die mit 10 ccm 10%iger Sulfit-Ost-Lösung versetzt sind, durch ihre weit frühere Reduktion nachzuweisen als in einer ebenso behandelten, 500 mg reine Dextrose enthaltenden Lösung. Beläßt man das Fructose-Dextrose-Gemisch bei 50° im Wasserbad, so ist die erste Reduktion schon nach etwa 25 Minuten bemerkbar, bei reinen Dextroselösungen aber erst nach etwa 50—55 Minuten. Es gelingt hierdurch, Fructose neben Dextrose in sehr geringer Konzentration nachzuweisen. Bemerken möchte ich aber, daß die Anwesenheit von Ammonsalzen hierbei störend wirkt, weil offenbar eine Komplexbildung mit dem Kupfersalz eintritt. Das ist der Grund, warum im Harn eine Mischung von Fructose und Dextrose sich nicht so sicher unterscheiden läßt als bei reinen Lösungen.

Zum Schlusse möchte ich noch auf eine Bemerkung von H. Kiliani[7]) eingehen, der meint, daß ich die Auffassung von Leibowitz[8]), welche dieser über die „normale" Struktur der Zucker geäußert hat, „wesentlich" verallgemeinere.

Dies ist nicht der Fall, denn jedem Leser wird klar sein, daß, wenn ich Leibowitz zitiere, ich auch gerade das genauer ausdrücken wollte, was dieser Autor für den betreffenden Fall meint, nämlich, daß die Zucker in verschiedenen „Lactol"-Formen auftreten können. Einige Zeilen vorher schreibe ich[9]) auch noch besonders, daß meine Bemerkung keinerlei Kritik über die Struktur der Zucker im allgemeinen bedeutet, sondern daß ich der Meinung bin, daß die verschiedenen aufgestellten Strukturformeln der Zucker unter den von den Autoren geprüften Bedingungen „aller Wahrscheinlichkeit nach sämtlich ihre Gültigkeit haben". Dazu gehört zu allererst die von H. Kiliani erstmals nachgewiesene Aldehydstruktur des Traubenzuckers. Basiert doch die ganze von mir entwickelte Auffassung[10]) der Zuckeraufspaltung unter OH-Ion-Wirkung in Triosen auf der Tollensschen Annahme der Oxocycloform der Glykose, also einer Struktur, welcher die Aldehydformel zugrunde liegt. Die Lösung dieser Struktur unter der Einwirkung von Alkali ist nach meiner Meinung die Voraussetzung der Zerfallsmöglichkeit der Hexosen, Pentosen usw. in niedrigere Spaltprodukte überhaupt. Ich darf aus diesen Hinweisen wohl ableiten, daß ich die Aldehydstruktur der Glykose niemals in Frage gezogen habe.

Etwas ganz anderes bedeutet die Auffassung, ob aus dieser nachgewiesenen Aldo- oder Keto-Struktur die Reaktionsmöglichkeiten der Zucker restlos zu erklären sind. Die Bedenken gegen diese bis in die neueste Zeit geltende Auffassung habe ich mit meinen Mitarbeitern in dieser Zeitschrift[11]) niedergelegt, und auch dieser Artikel zeigt, daß die Bedenken weiterhin gerechtfertigt sind. Daß die Zerbrechlichkeit der Zucker-C-Ketten beim Angriff in Alkalien wohl in der Weise erfolgt, wie sie von mir zu entwickeln versucht wurde, hält auch Kiliani für wahrscheinlich. Auch die biologische Reaktion des Traubenzuckers scheint mir eine wesentlich sicherere Erklärung durch die Annahme zu finden, daß die Hauptreaktionsform des Traubenzuckers im Körper ebenfalls an die Triosen geknüpft ist.

Zusammenfassung.

In einfachen Reagensglasversuchen läßt sich zeigen, daß Hexosen und andere Zucker schon in der Kälte durch Alkali in Triosen (Methylglyoxal) zerfallen, was aus der Bildung von Jodoform aus diesen Zuckern hervorgeht (Schichtprobe). Weiter beweist das Reduktionsverhalten der Triosen Dioxyaceton und Methylglyoxal in Sulfit-Ost-Lösungen (Fischler) und das in Analogie hierzu stehende Verhalten des Traubenzuckers weiterhin den Zerfall dieses Stoffes in C_3-Spaltprodukte. Die Reduktionswirkung von Zuckern in alkalischen Lösungen ist entgegen bisheriger Annahme den Spaltprodukten der Zucker zuzuschreiben. Die Aldo- und Keto-Struktur der Zucker wird durch die entwickelten Ansichten nicht in Frage gestellt. [A. 81.]

[7]) H. Kiliani, Über die „normalen" Strukturen der Aldosen und Ketosen, Ztschr. angew. Chem. 42, 16 [1929].
[8]) Ebenda 39, 1147 [1926].
[9]) F. Fischler, Münch. med. Wchschr. 75, 1541 [1928].
[10]) F. Fischler, Hoppe-Seylers Ztschr. 157, 27 [1926]; 165, 54 [1927].
[11]) l. c.

Fortschritte in der Photographie in den letzten 10 Jahren.

Von Prof. Dr. J. Eggert, Leipzig und Dr. H. Mediger, Dessau.

(Eingeg. 2. April 1929.) (Fortsetzung aus Heft 24, S. 659.)

Inhalt: Entwicklung. — Dunkelkammerfilter. — Desensibilisierung. — Tageslichtentwickler. — Photographische und kinematographische Aufnahmeapparate. — Stereophotographie und -kinematographie. — Mikrophotographie und -kinematographie. — Medizinische Kinematographie. — Röntgenphotographie. — Tonfilmverfahren.

Entwicklung. Den Mechanismus und die Theorie der Entwicklung betreffen u. a. Arbeiten von Lüppo-Cramer[178]), Sheppard nebst Mitarbeitern[179]) und Bullock[180]).

Volmer erklärt den Mechanismus der Entwicklung aus der katalytischen Beschleunigung des chemischen Vorganges der Reduktion des Halogensilbers durch den Entwickler durch an den belichteten Stellen anwesende geringe Mengen metallischen Silbers[181]).

Davidson untersuchte die Einwirkung der verschiedenen Entwickler auf das Silberkorn, unter mannigfaltiger Abänderung von Temperatur, Konzentration und Entwicklungsdauer[182]).

Svedberg zeigte, daß in einer bestimmten Emulsion nicht alle Körner gleicher Größe durch eine bestimmte Belichtung entwickelbar werden[183]); er kommt

[178]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1924/25, 368; 1926/27, 1.
[179]) Trans. Amer. electrochem. Soc. 1921, 429; Photogr. Korrespondenz 1922, 76; Photographic Journ. 1920, 12; Journ. Franklin Inst. 1923, 779; Trans. Faraday Soc. 1923, 190.
[180]) Scienc. Ind. Photogr. 6 M., 33 [1926] und 7 M., 5, 9 [1927].
[181]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1920/21, 189.
[182]) Photographic Journ. 1925, 19.
[183]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1920/21, 36.

weiter zu der Annahme[184]), daß das Bromsilberkorn von einer großen Anzahl winziger Kanäle durchsetzt ist, durch welche der Entwickler rasch zu den Entwicklungskeimen vordringt.

Hardy und Jones[185]) und Roß[186]) untersuchen die Abhängigkeit der Körnigkeit photographischer Silberbilder von Belichtung und Entwicklung.

Renwick und Sease lassen eine geschmolzene Emulsion ganz langsam bis zum Erstarren abkühlen und zerlegen sie dann waagerecht in dünne Schichten. Es gelingt so, die einzelnen Größengruppen von Bromsilberkörnern zu trennen[187]).

Die Verhältnisse bei der Entwicklung von Röntgenschichten bespricht Wilsey[188]).

In einer Untersuchung über die Theorie der organischen Entwickler erklärt Homolka[189]) das Verschwinden des Entwicklungsvermögens bei Eintritt einer Carboxylgruppe in Parastellung zur Hydroxylgruppe des Pyrogallols durch eine anhydridartige Bindung zwischen den beiden Gruppen. Wird durch Veresterung des Carboxyls die Entstehung dieser Bindung verhindert, so bleibt die Entwicklereigenschaft erhalten.

Nietz erörterte die Beziehungen zwischen der Entwicklung und dem Reduktionspotential des Entwicklers[190]).

Qualitative Analysengänge für die Untersuchungen von Entwicklersubstanzen und -lösungen geben Clarke[191]) und Lux[192]).

Fuchs zeigt, daß die Erscheinung des Luftschleiers auf die Oxydation der mit der lichtempfindlichen Schicht in Berührung stehenden Entwicklerlösung durch den Luftsauerstoff zurückzuführen ist[193]). Der Schleier soll durch Chemiluminescenz des Entwicklers entstehen und kann durch ein Desensibilisierungsvorbad verhindert werden. Dundon und Crabtree führen den Sulfidschleier bei Kinefilmentwickler auf bakterielle Reduktion des Sulfits zu Sulfid zurück[194]). Die gleichen Verfasser geben einen Überblick über die verschiedenen Arten der Schleierbildung im Entwickler[195]).

Dunkelkammerfilter. Arens und Eggert stellen Dunkelkammerfilter her, indem sie den Unterschied zwischen der Empfindlichkeit des photographischen Materials und der Helligkeitsempfindung des menschlichen Auges dazu benutzen, um bei gleicher photographischer Sicherheit eine für das Auge heller wirkende Beleuchtung zu erzielen[196]). Die neuen Filter schneiden im Gegensatz zu den bisher üblichen das äußerste Rot oberhalb von 700 mμ ab und reichen bis 620 oder 580 mμ.

Desensibilisierung. Eine bedeutungsvolle Entdeckung gelang auf dem Gebiete der photographischen Entwicklung. Ausgehend von der Erkenntnis, daß die Oxydationsprodukte der Entwickler die Lichtempfindlichkeit der Emulsionen herabsetzten, versuchte Lüppo-Cramer eine ähnliche desensibilisierende Wirkung mit Farbstoffen zu erreichen. Als geeignet erwiesen sich zuerst die Safraninfarbstoffe, besonders Phenosafranin, auf die er durch König aufmerksam gemacht wurde. Man badet die Platten 1 bis 2 Minuten im Dunkeln in einer verdünnten Farbstofflösung und kann dann orthochromatisches Material bei gelbem, panchromatisches bei hellrotem Licht entwickeln. Der Desensibilisator kann auch der Entwicklerlösung zugesetzt werden. Die ersten Veröffentlichungen über das Verfahren erschienen in der Schweizer Zeitschrift „Die Photographie 1920, Heft 10 und 11[197]).

Lüppo-Cramer führt die Desensibilisierung auf eine Oxydationswirkung der Farbstoffe zurück[198]), während Kögel und Steigmann[198a]) annehmen, daß der Desensibilisator den für die photochemische Reduktion des Bromsilbers erforderlichen Wasserstoff abfängt, ehe die Reduktion des Bromsilbers einsetzen kann. H. H. Schmidt greift letztere Auffassung an[199]).

Stenger und Stammreich untersuchten[200]) die Abhängigkeit der desensibilisierenden Wirkung von Konstitution, Konzentration, Wellenlänge und Menge des wirksamen Lichtes. Stärkste Wirkung zeigen Farbstoffe mit chinoider chromophorer Gruppe, Aminogruppen haben dagegen keine Bedeutung, Kernsubstituenten verringern die Wirkung. Stammreich und Thüring zeigten[201]), daß die größte Desensibilisierungswirkung im Blau und Ultraviolett eintritt. Hübl fand[202]), daß die Desensibilisatoren auf die Farbenempfindlichkeit der Platten verschieden einwirken. Arens und Eggert ermittelten in der oben beschriebenen Weise[203]) die Schwärzungsflächen einer normalen und einer desensibilisierten Platte[204]). Beide Schwärzungsflächen unterscheiden sich voneinander weitgehend sowohl in ihrer Lage wie in ihrer Form. Es zeigt sich, daß ein einfacher zahlenmäßiger Ausdruck für die Größe der Desensibilisierung nicht besteht. Sheppard nimmt an, daß die desensibilisierenden Farbstoffe mit Halogensilber Komplexverbindungen, zunächst an den Grenzflächen Silbersulfid-Halogensilber bzw. Silber-Halogensilber, bilden und so die Entwicklung hemmen[205]).

König und Schuloff gelang es[206]), in einer Körperklasse sowohl Sensibilisatoren wie Desensibilisatoren herzustellen, welche neben einer gemeinsamen wirksamen Atomgruppierung verschiedene Substituenten besitzen. Die ersten Desensibilisatoren waren basische Farbstoffe, später beschrieb Lüppo-Cramer auch einige saure Desensibilisatoren, z. B. Rosindulin[207]). Einen sehr brauchbaren Körper beschrieb er ferner im Pinakryptolgrün[208]), welches gegenüber den Safraninfarbstoffen den Vorteil hat, daß es die Emulsion weniger stark färbt.

Es wurden verschiedene Verfahren zur Herstellung von Desensibilisatoren patentiert. König[209]) kondensierte eine Methylpyridin- oder Methylchinolinbase mit einem Aldehyd von negativem Charakter. Die Produkte besaßen noch keine befriedigende Löslichkeit. Homolka[210]) ließ 2-Aminophenanthrenchinon auf o-Amino-

[184]) Photographic Journ. 1922, 186.
[185]) Trans. Soc. Mot. Pict. Eng. 14, 107 [1922].
[186]) Photogr. Korrespondenz **1926**, 13.
[187]) Photographic Journ. **1924**, 360.
[188]) Radiology **1925**, 237.
[189]) Photogr. Korrespondenz **1919**, 387.
[190]) Ebenda **1921**, 11.
[191]) Brit. Journ. Photography **1918**, 499.
[192]) Photogr. Korrespondenz **1921**, 216.
[193]) Photogr. Industrie **1924**, 27 und 56.
[194]) Trans. Soc. Mot. Pict. Eng. **19**, 28 [1924].
[195]) Brit. Journ. Photography **1924**, 701 u. 719.
[196]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **1926/27**, 229.
[197]) Photogr. Korrespondenz **1920**, 311; Photogr. Industrie **1920**, 837. Eine zusammenfassende Darstellung gibt Lüppo-Cramers Buch „Negativentwicklung bei hellem Licht (Safraninverfahren)". Ed. Liesegangs Verlag, Leipzig 1921. Vgl. auch Ztschr. angew. Chem. **40**, 1225 [1927].
[198]) Photogr. Industrie **1922**, 287 u. 774; **1923**, 236.
[198a]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **1926/27**, 18 u. 171.
[199]) Ebenda **1926/27**, 223.
[200]) Ebenda **23**, 11 [1924].
[201]) Ebenda **23**, 363 [1925].
[202]) Ebenda **24**, 133 [1926].
[203]) Vgl. Abschnitt „Sensitometrie".
[204]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **26**, 111.
[205]) Photographic Journ. **1929**, 37.
[206]) Photogr. Korrespondenz **1922**, 43.
[207]) Photogr. Industrie **1921**, 313.
[208]) Ebenda **1922**, 377.
[209]) D. R. P. 396 402.
[210]) D. R. P. 436 161.

diphenylamine einwirken und erhielt gut lösliche grünliche Farbstoffe. Die Höchster Farbwerke und Schuloff[211]) kondensierten Alkylsulfate eines p-Alkyloxychinaldins mit m-Nitrobenzaldehyd und erhielten Körper, welche eine Nitrogruppe im Benzolkern, eine Oxalkylgruppe in p-Stellung im Chinolinkomplex und als salzbildende Gruppe einen Alkylschwefelsäurerest besitzen. Diese Produkte sind gut löslich und nur schwach gelblich gefärbt.

Mauge[212]) und Reid[213]) verwendeten zur Desensibilisierung Basisch Scharlach N. Moreau[214]) teilte mit, daß dieser Farbstoff ein Gemisch von Phenosafranin und Chrysoidin ist, also aus zwei von Lüppo-Cramer bereits beschriebenen Körpern besteht.

Aurantia empfehlen Lumière und Seyewetz[215]) zur Desensibilisierung. Die desensibilisierende Wirkung von Merkurisalzen, insbesondere $HgCl_2$, wird von Steigmann[216]) besprochen, Meyer[217]) schlägt vor, einen desensibilisierenden Entwickler mit Zusätzen von Cyaniden der Schwermetalle, insbesondere des Quecksilbers herzustellen.

Lüppo-Cramer[218]) zeigte, daß Jodsilber von den Farbstoffen, welche Chlor- und Bromsilber sensibilisieren, desensibilisiert wird[219]).

Als Desensibilisierungseffekt erkannte Wulff[220]) die Einwirkung von Druck auf die Emulsion von Platten und Filmen, während Scherung die Schwärzung bei der Entwicklung beschleunigt. Dementsprechend erhält man im entwickelten Bild entweder helle oder dunkle Streifen. Liesegang untersuchte dieselben Erscheinungen an photographischen Papieren[221]).

Gegenüber den tiefer in die lichtempfindliche Schicht eindringenden Röntgenstrahlen wird die Empfindlichkeit bei der Desensibilisierung weniger stark herabgesetzt als gegenüber den in erster Linie an der Schichtoberfläche wirkenden Lichtstrahlen. Auf diese Tatsache gründete Lüppo-Cramer ein Verfahren[222]), um Röntgenemulsionen von vornherein bei gelbem Licht verarbeitbar zu machen, ohne die Röntgenempfindlichkeit nennenswert zu verringern. Beim Arbeiten mit Verstärkungsfolien, wo es also auch auf gute Lichtempfindlichkeit ankommt, ist das Verfahren nicht brauchbar.

Hildebrandt[223]) setzt konzentrierte Entwickler mit konzentrierten Desensibilisatorlösungen unter Zusatz eines Kolloids, z. B. Wasserglas, zur Verhinderung des Ausflockens des Desensibilisators an. Nach Lüppo-Cramer[224]) soll der Kolloidzusatz entbehrlich sein. Goerz Photochemische Werke[225]), Schreiber[226]), Wiebking[227]) beschreiben verschiedene Möglichkeiten, um den Desensibilisator bereits vor der Aufnahme mit dem photographischen Material zu vereinigen, so daß beim Einlegen in den gewöhnlichen Entwickler ohne weiteres die Desensibilisierung einsetzt.

Tageslichtentwickler. Den gleichen Zweck der Entwicklung bei hellem Licht haben die Tageslichtentwickler. Diese wirken infolge ihrer Färbung als Lichtfilter und verhindern den Zutritt wirksamer Lichtstrahlen zur Emulsionsschicht. Binder[228]) schlug dafür komplexe Eisen-Phenolverbindungen, z. B. tribrenzcatechinferrisaures Kalium, mit Alkali vor. In der gleichen Weise soll nach Mitteilung von Eder und Kuchinka[229]) das von Garnotal[230]) als Entwicklerzusatz empfohlene Juterot der Soc. An. des Matières Colorantes de St. Denis wirken.

Photographische und kinematographische Aufnahmeapparate. Auf dem Markt der photographischen Aufnahmeapparate sind in den letzten Jahren mehrere kleine Kameras für Einzelaufnahmen auf Kinofilm aufgetaucht. Die Apparate ermöglichen bei kleinster Raumbeanspruchung die Herstellung von bis zu 250 Aufnahmen auf einem Filmstreifen. Die kleinen Bildchen werden auf Postkartenformat vergrößert.

Genannt seien die Leika-Kamera der Optischen Werke Ernst Leitz, Wetzlar[231]), die Amourette-Kamera der Österr. Telephon A.-G., Wien[232]), und die Memo-Kamera der Agfa-Ansco Corporation, Binghamton[233]).

Die Ernemann-Werke brachten die Er-Nox-Kamera[234]) mit einem Objektiv 1:2 auf den Markt, welche unter Verwendung hochempfindlicher Emulsionen Theateraufnahmen und Innenaufnahmen ohne Blitzlicht oder Scheinwerfer bei kurzen Belichtungszeiten ermöglicht. Der Apparat wird sowohl für das Format $4^1/_2 \times 6$ wie 6×9 cm geliefert.

Weiß teilte mit[235]), daß die Optische Anstalt C. P. Goerz A.-G. bereits 1909 eine Kamera mit Optik 1:2 gebaut, aber nicht auf den Markt gebracht hat.

Von Amerika ausgehend, gewannen in der Amateurphotographie weichzeichnende Objektive bzw. Vorsatzlinsen von neuem Beliebtheit. Es handelt sich hier um optisch nicht völlig korrigierte Objektive mit geringerer Zeichnungsschärfe, welche durch Unterdrückung der Einzelheiten bei geschickter Anwendung dem Gesamtbild ein künstlerisches Aussehen geben können.

Eine eingehende Besprechung dieses Objektivtyps gibt Kühn[236]). Erwähnt seien die Goerz-Mollarlinse[237]) und die Kodak Diffusing Discs[238]).

Die Ernemann-Werke brachten einen neuen Typ des Hochfrequenzaufnahmekinos „Zeitlupe" auf den Markt, welcher bis zu 500 Aufnahmen in der Sekunde ermöglicht[239]). Ebenso konstruierte Thun ein neues Modell seines Zeitdehners[240]).

Abraham und Bull konstruierten, in ähnlicher Weise wie vor ihnen Cranz und Glotzel[242]), eine Aufnahmeapparatur für 15 000 Bilder in der Sekunde[241]). Der Verschluß bleibt dabei dauernd geöffnet, als Lichtquelle dienen elektrische Funken, die mit beliebiger Frequenz erzeugt werden können, während ein Zylinder mit dem darauf befestigten Film mit 3000 Umdrehungen in der Minute rotiert. Es gelang mit der Apparatur, Geschosse im Flug aufzunehmen.

Stereophotographie und -kinematographie. In einer Arbeit über die Farbenstereoskopie entwickelt H. Lehmann eine Theorie der Komplementärfilter und beschreibt einen von ihm konstruierten Stereovorsatz für Projektionsapparate[243]).

Auch auf die Kinematographie hat man die stereoskopischen Verfahren zu übertragen versucht. Bei Be-

211) Amer. Pat. 1 653 314.
212) Bull. Soc. Franç. Photographie **1925**, 127.
213) Brit. Journ. Photography 1925, 10.
214) Sc. et Ind. Phot. **1925, 71.**
215) Bull. Soc. Franç. Photographie 1921, 8, 216.
216) Photogr. Industrie 1922, 449, 861. 217) D. R. P. 455 089.
218) Photogr. Industrie 1921, 611. 219) Ebenda **1921**, 417.
220) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **1924/25**, 145. 221) Photogr. Industrie 1924, 832.
222) D. R. P. 348 661. 223) D. R. P. 419 179.
224) Photogr. Rundschau **1926**, 275.
225) Gebr.-M. 820 565. 226) D. R. P. 350 658.
227) D. R. P. 354 432. 228) D. R. P. 430 986, 433 259.
229) Jahrbuch f. Phot. 1921—27, S. 658.
230) Brit. Journ. Photography **1926**, 731.
231) Photogr. Chron. 1928, 1, 40.
232) Photogr. Industrie 1926, 166. 233) Amer. Pat. 1 676 037.
234) Photogr. Industrie **1927**, 726.
235) Photogr. Industrie 1925, 374.
236) Atelier 1924, 83, 93, 101; **1925**, 4, 14, 27, 38.
237) Photogr. Industrie 1923, 78. 238) Filmtechnik **1928**, 482.
239) Zum Prinzip des Apparates vgl. Photogr. Industrie 1916, 360, 376.
240) V. D. I. 1926, 1353; Photogr. Industrie **1927**, 665.
241) Brit. Journ. Photography 1920, 542; Photogr. Industrie 1920, 782. 242) Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. **1912**, 525.
243) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1917/18, 49.

sprechung des Linsenrasterfilms werden zwei stereoskopische Verfahren erwähnt werden. Lassally vereinigt ein Vierfarbenverfahren mit dem bekannten Anaglyphenverfahren[244]). Er arbeitet mit einem Doppelapparat. Der Betrachter sieht bei der Vorführung durch jedes Glas der Anaglyphenbrille zwei der Teilfarben.

Im allgemeinen dürfte für die Kinematographie eine stereoskopische Aufnahmetechnik durchaus entbehrlich sein, da der plastische Eindruck bereits durch die moderne Art der Ausleuchtung der Aufnahmeobjekte erreicht wird.

Mikrophotographie und -kinematographie. Technische Einzelheiten der Mikrophotographie beschrieben u. a. Hansen[245]), Hauser[246]), Scheffer[247]), Gickelhorn und Keller[248]), Köhler[249]) und Georgi[250]). Die Ica A.-G. konstruierte einen Mikroskopaufsatz „Mikrophot", der die Herstellung von Momentaufnahmen und kinematographischen Aufnahmen gestattet[251]). An sonstigen neuen Apparaten seien nur der Uma-Apparat der Leitz-Werke[252]) und das Phoku-Okular des Zeiß-Werkes[253]) genannt.

Medizinische Kinematographie. Zur Herstellung chirurgischer Lehrfilme arbeiteten von Schubert, von Rothe und Klapp Aufnahmeapparaturen aus, welche sich gut bewährt haben[254]). Der kuglig gestaltete Aufnahmeapparat ist oberhalb des Operationstisches an einem senkrechten Rohrstutzen angebracht und zeigt keine Ähnlichkeit mehr mit den üblichen kinematographischen Apparaten. Es werden Kassetten für 600 m Film verwendet. Neuerdings wird auch das Zweifarbenverfahren von Busch für kinematographische Aufnahmen von Operationen verwendet, wobei die im Schwarzweißbild schwer zu unterscheidenden Einzelheiten sehr deutlich hervortreten.

Röntgenphotographie. In der Röntgenphotographie wurden verschiedene Versuche zur Abkürzung der Belichtungszeiten gemacht. Die Siemens & Halske A.-G. schlägt statt der bekannten Fluoreszenzschirme Schichten aus Metall vor, welche unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen Sekundärstrahlen aussenden[255]). Stumpf schlägt für das Arbeiten mit Verstärkungsschirmen ein Aufnahmematerial vor, welches eine für Röntgenstrahlen und eine für Lichtstrahlen sensibilisierte Emulsion besitzt[256]). Gegebenenfalls sollen die verschieden sensibilisierten Emulsionen vor dem Guß gemischt werden. Die Agfa ordnete mehrere Röntgenfilme, gegebenenfalls noch mit Fluoreszenzschichten, übereinander an und verkürzte die Belichtungszeit soweit, daß die übereinanderliegenden unterbelichteten Bilder zusammen eine normale Deckung ergeben[257]).

Bucky konstruierte verschiedene neue Vorrichtungen zur Ausblendung der Sekundärstrahlen[258]). Für eine bewegliche Blende schlägt er spiralförmige Lamellen vor[259]); um die Bewegung der Blende entbehrlich zu machen, verwendet er ein so feines Lamellengitter, daß für das Auge die Schatten des Gitters beim fertigen Bild nur wie eine kaum störende Rastrierung bemerkbar sind[260]). Mannl beschreibt eine Blende mit radial angeordneten Lamellen, die von der Peripherie zum Zentrum hin allmählich abnehmen[261]).

Zur Herstellung stereoskopischer Röntgenbilder, die gegenüber den einfachen Röntgenaufnahmen wesentlich instruktiver sind, wurden verschiedene Verfahren von der Bayerlen-A.-G., München, von Pease, Hasselwander und anderen ausgearbeitet[262]).

Tonfilmverfahren. Ein neuer Zweig der Kinematographie, der in letzter Zeit viel von sich reden macht, ist die Schallaufzeichnung. Allen Verfahren liegt folgendes Prinzip zugrunde: Die Schallwellen versetzen ein Mikrophon in Schwingungen, welches im gleichen Rhythmus elektrische Stromstöße veranlaßt, die einen auf den Film gerichteten Lichtstrahl entweder in seiner Intensität oder in seiner Richtung beeinflussen. Im ersten Fall entstehen auf dem Film gleich breite, aber verschieden starke und verschieden dichte Streifen (Intensitätsschrift), im zweiten Fall erhält man gleich dichte, aber verschieden breite Schwärzungen (Transversalschrift). Bei der Wiedergabe wird der Film von der einen Seite von einer konstanten Lichtquelle durchleuchtet, während auf der Rückseite eine lichtelektrische Zelle angeordnet ist. Je nach der wechselnden Schwärzung des Films erhält dieses Organ dabei eine stärkere oder geringere Belichtung und beeinflußt seinerseits in entsprechender Weise einen elektrischen Stromkreis und durch diesen eine Schallwiedergabevorrichtung. Die Anfänge der Schallaufzeichnung auf Film liegen sehr weit zurück. Bereits um 1900 stellte Ruhmer Schallaufzeichnungen in Intensitätsschrift her, ohne daß sein Verfahren Bedeutung gewinnen konnte. Im Jahre 1923 wurde erstmalig ein Triergonfilm[263]) von Vogt, Engl und Masolle vorgeführt. Noch vorher stellte v. Mihaly in Ungarn die ersten Tonaufnahmen auf dem Rand des Bildfilms her. Weitere Verfahren arbeiteten Berglund, Poulsen und Petersen, Lee de Forest und Küchenmeister aus. Eine Darstellung derselben gibt v. Mihaly[264]). Die Verfahren unterscheiden sich, abgesehen von der erwähnten Verschiedenheit in der Art der Schallaufzeichnung, vor allem apparativ in der Art der Steuerung des Lichtstrahles durch die Schallwellen, dem Typ der lichtelektrischen Zelle und der Lautverstärkung bei der Wiedergabe. Es gibt jetzt eine Unmenge von verschiedenen Verfahren. Einen kurzen Überblick gibt Böhm[265]).

Um eine plastische Schallwirkung zu erreichen, stellt Reiß[266]) mehrere Mikrophone auf, welche auf dem Film getrennte Schallaufzeichnungen hervorbringen, die mit einer entsprechenden Anzahl von Mikrophonen wiedergegeben werden. Küchenmeister ordnet zum selben Zweck bei der Wiedergabe[267]) mehrere lichtelektrische Zellen hintereinander vor einem Film mit einer einzigen Schallaufzeichnung an. [A. 54.]

(Fortsetzung folgt.)

(Fortsetzung folgt.)

[244]) D. R. P. 330 896.
[245]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1920/21, 220. [246]) Ebenda 1921/22, 92.
[247]) Ztschr. wiss. Mikroskopie 39, 300.
[248]) Ebenda 42, 61. [249]) Photogr. Industrie 1924, 1112.
[250]) Ztschr. wiss. Mikroskopie 48, 148.
[251]) Photogr. Korrespondenz 1926, 139.
[252]) Photogr. Industrie 1924, 1143. [253]) Ebenda 1923, 145.
[254]) Kinotechn. 1921, 408; 1928, 246; 1929, 99.
[255]) D. R. P. 309 165. [256]) D. R. P. 402 766.
[257]) D. R. P. 398 956. [258]) D. R. P. 411 675, 412 361.
[259]) D. R. P. 376 963.
[260]) D. R. P. 397 702.
[261]) Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. 1926, Kongreßheft, S. 189.
[262]) D. R. P. 315 279, 429 120; Dtsch. Anm. B. 136 894, Kl. 57 a; D. R. G. M. 709 819; Amer. Pat. 1 447 399. Vgl. auch Eggert, Einführung in die Röntgenphotographie, 3. Aufl., 1928.
[263]) Photogr. Industrie 1922, 922; Engl, Der tönende Film, Braunschweig 1927.
[264]) Der sprechende Film, Berlin 1928.
[265]) Kinematograph 1928, Heft 1138 u. 1141; Reichsfilmblatt 1928, Heft 41; vgl. ferner Filmtechn. Tonfilmheft v. 27. 4. 1929.
[266]) D. R. P. 368 444. [267]) D. R. G. M. 1 030 716.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Akademie der Wissenschaften in Wien.

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 31. Januar 1929.

E. Haschek: „*Über das Talbotsche Gesetz.*"

M. Eisler und L. Portheim: „*Weitere Untersuchungen über die Nicotinvergiftung von Früchten und Samen.*" (Vorläufige Mitteilung.)

Die Autoren stellen verschiedene Arten des Ablaufes von Vergiftungen bei Früchten und Samen fest. Die Verschiedenheit des Vergiftungsablaufes ist durch den bei Frucht- und Samenschalen verschiedenen anatomischen und chemischen Aufbau bedingt. Schließlich untersuchten die Autoren, bis zu welchem Vergiftungsgrade die durch Nicotin hervorgerufenen Schädigungen der Früchte und Samen mittels Calciumchlorid beziehungsweise Kaliumchlorid rückgängig gemacht werden können. Weitere Untersuchungen über dieses Thema sind im Gange.

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 21. Februar 1929.

Wirkl. Mitglied R. Wegscheider überreicht eine Arbeit aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien, betitelt: „*Über die Einwirkung von Ferrocyankalium auf Silber und einige schwerlösliche Silberverbindungen*" von Ernst Beutel und Artur Kutzlnigg.

Das wirkl. Mitglied E. Späth legt eine Arbeit von Wolfgang Leithe aus dem 2. Chemischen Laboratorium der Universität Wien vor: „*Über die natürliche Drehung des polarisierten Lichtes durch optisch aktive Basen, 2. Teil: Die Drehung des d-α-Phenyl-äthylamins und seines Chlorhydrates in Lösung sowie Bemerkungen zur Drehung des aktiven Tetrahydrochinaldins.*"

Die Drehung des d-α-Phenyl-äthylamins und seines Chlorhydrates in mehreren Lösungsmitteln wurde bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt und die mit d-α-Pipecolin erhaltenen Ergebnisse damit verglichen. Dabei zeigte sich, daß jene Lösungsmittel, welche die Drehung des Pipecolins nicht verändern, beim Phenyläthylamin drehungssteigernd wirken. Diese und weitere Umstände werden durch den gleichsinnigen Anteil der Phenylgruppe an der Drehung und durch das Dipolmoment substituierter Benzolderivate erklärt. Bezüglich der Drehwerte des Tetrahydrochinaldins in verschiedenen Lösungsmitteln wird ein den anderen einfachen, optisch-aktiven Basen konträres Verhalten gefunden. Zur Aufklärung dieser Anomalie wird angenommen, daß die linksdrehende Base ihrer Konfiguration nach die Rechtsform darstellt.

Wirkl. Mitglied G. Jäger überreicht eine Arbeit von Eduard Haschek, betitelt: „*Ein Beitrag zur Theorie der photochemischen Erscheinungen*" (aus dem 2. Physikalischen Institut der Universität Wien).

Die vorliegende Abhandlung stellt eine Erweiterung der kürzlich von Haschek entwickelten Ansicht über die „Lichtwirkung auf die Netzhautelemente des Auges" dar. Zur Unterstützung seiner Theorie zieht Autor jene Versuche heran, die Josef Hochreiter an Spektralaufnahmen angestellt hat. Tatsächlich erweisen sie die Richtigkeit der neuen Theorie von Haschek.

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 28. Februar 1929.

Das wirkl. Mitglied G. Jäger legt eine vorläufige Mitteilung von Arthur Haas über „*Stefansches Gesetz und Lichtquantentheorie*" vor, aus welcher sich ergibt, daß das Stefansche Gesetz dahin interpretiert werden kann, daß die Zahl der emittierten Lichtquanten der dritten Potenz der Temperatur, die durchschnittliche Energie des einzelnen Lichtquantums der Temperatur selbst proportional ist.

Das wirkl. Mitglied H. Benndorf übersendet aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz eine Arbeit von A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, betitelt: „*Studien zum Ramaneffekt. I. Teil: Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Fettsäure und Ester).*"

Die Verfasser nahmen die Ramanspektren von Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Aceton, Pentan, ferner von Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure sowie Ameisensäure-, Essigsäure-, Propionsäure- und Buttersäure-Äthylester, schließlich von essigsaurem Methyl und essigsaurem Amyl auf; außerdem wurden diese Spektren gemessen. Dabei zeigte sich, daß eine Zuordnung der einzelnen Ramanlinien zu den im betreffenden Molekül vorhandenen Bindungsarten beziehungsweise Kernschwingungen nicht ohne weiteres möglich ist. Anderseits glauben die Autoren annehmen zu dürfen, daß in einigen der untersuchten Ramanlinien die Äußerung der Schwingung des CH_3-Komplexes (in C-Bindung) gegen den restlichen Molekülrumpf erkennbar ist. Weitere Arbeiten sollen hierüber Klarheit schaffen.

Wirkl. Mitglied R. Wegscheider überreicht die nachgenannte Arbeit aus dem 1. Chemischen Laboratorium der Universität Wien: Richard Weiß und Adalbert Kratz: „*Über eine neue Synthese von Cumarinderivaten. II. Mitteilung.*"

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 7. März 1929.

R. Wegscheider überreicht zwei Arbeiten: 1. Aus dem 1. Chemischen Laboratorium der Universität Wien: „*Die Veresterungsgeschwindigkeiten von Fettsäuren mit äthylen-glykolischer Salzsäure*" von Anton Kailan und Adolfine Schachner. Die Untersuchungen bezogen sich auf Butter-, Valerian-, Kapron- und Kaprylsäure, ferner auf Isobutter- und Isovaleriansäure. Es werden mehrere Formeln aufgestellt und die sich ergebenden Geschwindigkeitskonstanten diskutiert.

2. Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien: „*Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. V. Teil: Über den Einfluß von Deckschichten auf das Potential eines Metalles*" von Wolf Johannes Müller.

Die Untersuchung bezweckt die Feststellung des Einflusses, den eine Deckschichte auf das Potential eines unedleren Metalles besitzt. Da nach Haber ein in eine Lösung getauchter Nichtleiter das Potential der Lösung zeigt, muß bei dem bedeckten Metall eine Potentialdifferenz Deckschicht—Metall auftreten, die wieder einen Lokalstrom in dem kurzgeschlossenen Element Metall — Elektrolyt — Deckschicht hervorrufen muß; seine Größe ergibt das Ohmsche Gesetz: $i = \frac{e}{w_1 + w_2}$ (e = elektromotorische Kraft des Elementes Metall—Elektrolyt—Deckschicht; w_1 = Widerstand in den Poren; w_2 = Widerstand der Deckschicht). Der Korrektionskoeffizient A ergibt sich nach der folgenden Formel: $A = \frac{F \cdot k'}{F \cdot k' + (Fo - F) \cdot k}$ (Hierin bedeutet F die bedeckte Fläche, Fo—F die Fläche der Poren, k' die spezifische Leitfähigkeit der Deckschicht, k die Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren.) Die Größe A für verschiedene Grade der Bedeckung und für verschiedene Leitfähigkeit der Deckschicht und Elektrolyten wurde berechnet. Dabei ergaben sich beim Vergleich mit den in den Arbeiten von W. J. Müller und Konopicky angeführten Potentialwerten bedeckter Aluminiumelektroden unter verschiedensten Umständen mit anderen Untersuchungen übereinstimmende Werte für den Bedeckungsgrad.

E. Späth legt ebenfalls zwei Abhandlungen vor: 1. Aus dem 2. Chemischen Laboratorium der Universität Wien: „*Über die Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Ketodicarbonsäureestern und Diketocarbonsäureestern*" von Georg Koller, mitbearbeitet von Hildegarde Ruppersberg und Else Strang.

Der 2-Homo-acridinsäure-diäthylester wird erhalten durch Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Aceton-dicarbonsäureester, während Kondensation von Aceton-monooxalester mit o-Aminobenzaldehyd einen 3-Acetylchinolin-2-carbonsäureester liefert, der zum 3-Acetylchinolin abgebaut werden kann. —

2. „*Über cyclische Acetale. II. Mitteilung*" von Rudolf Dworzak und Karl Hermann.

Während in einer früheren Arbeit (I. Mitteilung von R. Dworzak und Th. Lasch) dargelegt worden ist, daß aliphatische Aldehyde sowohl mit α- wie mit β-Glykolen cyclische Acetale geben, wurden nunmehr Aceton, Methyläthylketon, Dipropylketon, Benzaldehyd, m-Tolylaldehyd und Anisaldehyd in den verschiedensten Kombinationen mit Äthylenglykol, Trimethylenglykol und Glycerin in Reaktion gebracht. Aus den Ausbeuten konnte auf einige, für die Bildung cyclischer Acetale (mit Glykolen) wichtige Gesetzmäßigkeiten geschlossen werden. Die Experimente mit Glycerin führten noch zu keinem abschließenden Ergebnis und werden fortgeführt. —

A. Skrabal übermittelt eine Arbeit aus dem Chemischen Institut der Universität Graz, betitelt: *„Die Alkylierung der Tri- und Tetracyanocadmiumsäure“* von Franz Hölzl.

Bei Einwirkung von Jodmethyl auf Silbertricyanocadmoat werden mehrere Alkylderivate der Tricyanocadmiumsäure mit einfachen Cyanobrücken erhalten; primär entsteht dabei Dicyanoisonitrilcadmium. Die drei- und vierzähligen Cadmiumverbindungen sind nur wenig stabil, wie auch ihre Komplexität nur mäßig ist. Durch Methylierung von Kaliumtetracyanocadmoat mit Hilfe von Dimethylsulfat werden — über das Dicyano-diisonitril-cadmium — drei- und sechskernige Alkylierungsprodukte erhalten, deren Kerne durch doppelte Cyanobrücken verbunden sind. Ihre Zentralatome sind vierzählig. Enklaar hat aus einer Lösung von Kalium-Cadmiumcyanid durch Schwefelwasserstoff die stabile Blausäure entwickelt, so daß der Gehalt der Alkylierungsprodukte an Isonitril beachtenswert ist. Die Arbeit wird zur Entscheidung der Frage, weshalb die Säureentbindung und die Alkylierung nicht zu den analogen stabilen oder labilen Cyanderivaten führt, fortgesetzt werden. —

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Graz übermittelt A. Skrabal drei Arbeiten, betitelt *„Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.“* XXIII. Mitteilung, von Konrad Funke und Herbert Wolf; XXIV. Mitteilung, von Alfred Pongratz; XXV. Mitteilung, von Alois Zinke und Walter Hirsch.

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 14. März 1929.

Wirkl. Mitglied R. Wegscheider übergibt von Wolf J. Müller und K. Konopicky eine vorläufige Mitteilung (aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien), betitelt: *„Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums“.*

Auf Grund der von den Autoren gemachten Feststellung über die Natur der Bedeckungspassivität konnte bezüglich des Verhaltens der Aluminiumanode folgendes beobachtet werden: Das Zeitgesetz für die Bedeckungspassivität ist für den Verlauf der Strom-Zeitkurve voll gültig. Experimentell wurde die Richtigkeit der Meserveschen Entdeckung, daß nach einiger Zeit der Abfall der Stromstärke mit der Zeit umgekehrt proportional dem Quadrat der Stromstärke vor sich geht, bestätigt; sie fügt sich der Gleichung, die unter Annahme eines Tiefenwachstums der Schicht bei sehr vorgeschrittener Bedeckung entspricht: $t = B\left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2}\right)$, wobei $B = \frac{\varkappa \cdot E \cdot F'^2_0 \cdot s}{k(1-u)}$ zu setzen ist. Damit wird aber die von G. Schulze stammende Theorie, daß die Sperrwirkung der Aluminiumanode durch eine in der Deckschicht eingelagerte Sauerstoffschichte hervorgerufen werde, unwahrscheinlich. Fitch ergänzte die „Sauerstofftheorie“ durch Annahme eines aus Sauerstoff bestehenden Dielektrikums, dem eine widerstandbildende Schicht vorgelagert ist. Ähnlich nahm Meserve an, daß zuerst die Sauerstoffschicht, dann aber der Schichtwiderstand selbst in Wirksamkeit trete. Nach den Überlegungen der Verfasser ist die Bildung einer Sauerstoffschicht nur dann möglich, wenn das Aluminium chemisch passiv würde, was aber nach dem Verlauf der Strom-Zeitkurven unmöglich zutrifft. Eine Untersuchung des sich an der Aluminiumanode bildenden Gases ergab nun, daß es immer — in verschiedenen Mengen — Wasserstoff enthält. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Theorie der Bedeckungspassivität: denn auch das hochanodisch beladene Aluminium ist ja noch immer chemisch aktiv und entwickelt darum auch als Anode — rein chemisch — aus dem Elektrolyten den Wasserstoff. Eine chemische Passivität von Aluminium beziehungsweise die Entwicklung des Sauerstoffs an der Anode selbst ist daher ganz undenkbar. Daraus folgt, daß der Sauerstoff sich nur an dem durch die Hydroxydhaut gebildeten Diaphragma entwickeln kann, was auch nach den Untersuchungen von Guthe möglich ist. Die Verfasser stellten überdies Versuche über den Verlauf von Widerstand und Kapazität bei Stromdurchgang mittels einer Glimmlampenschaltung an. Die Glimmlampe darf nur dann mit Schwingungen ansprechen, wenn Widerstand und Kapazität nebeneinander geschaltet sind. Da das Ansprechen erfolgt, ist die Ansicht von Fitch (Kapazität mit vorgeschaltetem Widerstand) ausgeschlossen, wohingegen erwiesen ist, daß ein und dieselbe Schicht Träger der Kapazität und des Widerstandes sein muß. Es zeigte sich auch, daß das Produkt aus Kapazität und Widerstand alsbald konstant wird. Aus dem Abklingen der Beladung an einer stromlosen, formierten Elektrode mittels eines Elektronenröhren-Voltmeters ergab sich ein Potentialabfall, entsprechend dem Gesetz für die Entladung eines Kondensators über einen Widerstand, solange ein Elektrolyt nahe dem Neutralpunkt benutzt wird. In 0,02-n-Schwefelsäure verläuft der Rückgang anfangs ähnlich, dann aber plötzlich schneller, woraus geschlossen werden kann, daß durch die schwache Säure eine Peptisierung der Schichte eintrat. Auf Grund dieser Beobachtung kommen die Verfasser zu der folgenden Auffassung von der Sperrwirkung: bei anodischer Beladung bedeckt sich die Aluminiumelektrode mit einer gallertartigen Schichte Aluminiumhydroxyd; dieses muß negativ geladen sein, weshalb es an die Anode angepreßt wird. Der Elektrolyt wird aus den Poren des Gels kataphoretisch herausgepreßt. Sobald die Elektrode kathodisch geschaltet wird, muß der umgekehrte Vorgang eintreten. Der Versuch, auf Grund dieser Vorstellung eine quantitative Theorie der Vorgänge an einer formierten Aluminiumelektrode zu entwickeln, führte zu der Formel

$$t = C \mp A\left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2 \cdot 3}{i_0} \cdot \log \frac{i_0 - i}{i}\right];$$

hierbei entspricht $C = N . \log \frac{1}{\varkappa}$ und $A = \frac{\delta}{\varkappa \cdot v \cdot w_0}$.

(An Stelle der abgeschiedenen Menge k tritt hier die kataphoretisch angeführte Flüssigkeitsmenge v). Die Gleichung wird diskutiert und durch Überprüfung an Versuchen die Richtigkeit der kataphoresischen Theorie der Aluminiumsperranode erwiesen. Damit wird auch die Erscheinung der Funkenspannung auf Grund der Erscheinungen des Simon-Unterbrechers erklärt: Funkendurchschlag erfolgt dann, wenn die in der Schicht in Wärme übergeführte Energie so groß wird, daß der in ihr enthaltene Elektrolyt zu sieden beginnt. Bei Überprüfung der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für eine vorformierte Sperranode ergab sich, daß es bei über 100 Volt nicht mehr in seiner einfachen Form, sondern in der Form $\frac{E^2}{i} = \text{const}$ gilt. Zur Erklärung dieser Tatsache ist zu bedenken, daß bei den größeren Spannungen die Zellwände der Sperrschicht durchschlagen werden können und der vom Elektrolyten erfüllte Raum der Sperrschicht — proportional der Spannung — vergrößert wird. Weil nun für die Funkenspannung $E . i = \text{const}$, ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Funkenspannung und Leitfähigkeit die Formel $E^3 . \varkappa = \text{const}$.

Wirkliches Mitglied Rudolf Wegscheider überreicht seine Arbeit *„Über die photochemische Umwandlung des o-Nitrobenzaldehyds.“*

Bowen, Hartley, Scott und Watts geben bei der photochemischen Umwandlung des festen o-Nitrobenzaldehyds den Verbrauch von einem Quant für ein Molekel an, während Weigert und Brodmann in Acetonlösung den Verbrauch von zwei Quant gefunden haben. Diese Zahl steht aber nicht in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen; es wird angenommen, daß in Acetonlösung ein Teil der aktivierten Molekel der freiwilligen Inaktivierung verfällt, was aber bei der reinen, festen Substanz nicht der Fall ist.

Wirkl. Mitglied Ernst Späth legt drei Arbeiten vor:

1. Ernst Späth und Nikolaus Polgar: *„Über die quartären Basen von Berberis vulgaris.“* (Aus dem 2. Chemischen Laboratorium der Universitäten Wien.)

Neben Berberin finden die Autoren in der Pflanze noch Palmatin, Jatrorrhizin, Columbamin und Berberrubin. —

2. Ernst Späth und Georg Papaioanou: *„Über Phenolbasen der Angosturarinde: Synthese des Galipolins.“*

Bei Untersuchung der basischen Stoffe der Angosturarinde wurde ein Alkaloid isoliert, das Galipolin benannt wird; seine Struktur wird auf Grund analytischer Versuche und nach der Synthese ermittelt. —

3. Rudolf Dworzak und Jenny Pierri: *„Studien über α-Brom- und Oxyaldehyd; 4. Mitteilung.“*

Durch Bromieren von Para-n-butyraldehyd wird das α-Brom-n-butyraldehydacetal und daraus der α-Oxy-n-butyraldehyd hergestellt; durch Vakuumdestillation wird dieser

Körper in reinem, kristallisiertem Zustande erhalten. Auch werden neue Beobachtungen bei der Darstellung von α-Brom-i-butyracetal und dessen Umsetzung zu α-Oxy-i-butyraldehyd besprochen; schließlich wird die Bildung von Glykol-aldehyd aus Bromacetaldehydacetal beschrieben. —

Wirkl. Mitglied Cornelio Doelter überreicht seine Arbeit, betitelt: „*Das blaue Steinsalz*", in welcher betont wird, daß die Verteilung des Farbstoffes im Salzvorkommen auf die Anwesenheit eines Pigments hinweist.

Korrespond. Mitglied Stephan Meyer übermittelt eine Abhandlung von Gustav Ortner, betitelt: „*Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung, Nr. 229: Messungen starker Poloniumpräparate durch den Ladungstransport der emittierten α-Partikeln.*"

Es wird die Größe der Aktivität von α-Partikeln aus besonders starken Poloniumpräparaten durch Messung ihrer Ladung bestimmt. Es scheint, daß es keinen systematischen Unterschied zwischen Ladungs- und Ionisationsmessung gibt, wenn keine Oberflächenstörungen auftreten. —

Wirkl. Mitglied A. Skrabal übermittelt aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz eine Arbeit von Franz Hölzl, Thusnelda Meier-Mohar und Friedrich Viditz, betitelt: „*Alkoxonium-hexacyano-kobaltiate.*"

Salzsäuregas in Alkohol eingeleitet ergibt Alkoxoniumionen, die bei Gegenwart von Hexacyanokobaltiionen die Alkoxoniumhexacyanokobaltiate ausfallen lassen. Die Alkoxoniumsalze der Hexacyano-kobaltisäure kann man durch Umfällen aus den Lösungen der entsprechenden Alkohole mit Salzsäure ineinander überführen. Da die Alkoholmoleküle sich in diesen Verbindungen durch drei Pyridin-Moleküle ersetzen lassen, werden die Alkohole als sehr schwache Basen angesprochen, deren Verbindungen mit starken Säuren (Hexacyanokobaltisäure u. a. m.) wie freie Säuren titriert werden können. Der nach Zusatz konzentrierter Salzsäure aus einer wässerigen Lösung der Hexacyanokobaltisäure ausfallende kristalline Niederschlag dürfte eines der Hydroxoniumsalze der Komplexsäure, nicht aber die freie Komplexsäure selbst enthalten. —

Privatdozent Dr. Ernst Deussen von der Universität Leipzig übersendet seine Abhandlung „*Über die Zusammensetzung des Eisenfluorids*".

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 25. April 1929.

Ernst Späth legt zwei Abhandlungen vor:

1. „*Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde (Studien über den Hexahydro-Phenylacetaldehyd, Hexahydro-β-Phenylpropionaldehyd und n-Dodecylaldehyd)*" von Fritz Sigmund; aus dem analytischen Laboratorium der Universität in Wien.

Die Untersuchung betraf zunächst das Verhalten von Hexahydro-Phenylacetaldehyd und Hexahydro-β-Phenylpropionaldehyd bei der Einwirkung von ultraviolettem Lichte, zu dem Zwecke, weitere Beweise für die von Franke ausgesprochene Anschauung zu erbringen, daß eine Phenylgruppe oder eine Kohlenstoffdoppelbindung in einem Aldehydmolekül bei der Bestrahlung die Abspaltung von Kohlenoxyd verhindert, während nach Hydrierung bzw. Reduktion die Zerlegung in Kohlenwasserstoff so wie bei gesättigten aliphatischen Aldehyden vor sich geht. Hexahydro-Phenylacetaldehyd und Hexahydro-Hydrozimtaldehyd spalten unter den gegebenen Umständen Kohlenoxyd ab; letzteren in etwas geringerer Menge, wahrscheinlich infolge seiner großen Neigung zur Polymerisation. Verf. konnte das kristallisierte Trimere des Hexahydro-Hydrozimtaldehyds rein darstellen und identifizieren. Anderseits konnte Verf. durch die Bestrahlung des n-Dodecylaldehyds aufzeigen, daß gesättigte aliphatische Aldehyde mit längeren Kohlenstoffketten so wie ihre niederen Homologen glatt in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff zerlegt werden.

2. „*Über den oxydativen Abbau einiger physiologisch wichtiger Stoffe nach dem Verfahren von Hehner*" von Fritz Lieben und Erich Molnar; aus der Abteilung für physiologische Chemie am Physiologischen Universitätsinstitut in Wien.

Das Hehnersche Verfahren für die Glycerinbestimmung wurde von den Verf. angewendet, um den oxydativen Abbau einiger Stoffe zu studieren; die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich in den folgenden Sätzen zusammenfassen: 1. Stickstofffreie Stoffe der Kohlehydratgruppe und Glukosamin werden vollständig oxydiert, hexosediphosphorsaure Salze nur zu ⅔ bis ¾, stickstoffhaltige Stoffe — außer Glukosamin — werden durch Oxydation nur wenig angegriffen. 2. Durch den Vergleich des Fortschreitens der Oxydation (Hehnerwert) mit dem der Desaminierung (Kjeldahlwert) konnten die Aminosäuren in drei Gruppen eingeteilt werden: a) beide Werte sind sich ungefähr gleich; b) der Kjeldahlwert eilt dem Hehnerwert beträchtlich voran (Alanin, Glutaminsäure, Valin); c) der Kjeldahlwert bleibt hinter dem Hehnerwert zurück (Histin, Prolin, Lysin). Bei der Gruppe a entstehen leicht-verbrennliche Zwischenprodukte (Oxalsäure, Malonsäure, Isovaleriansäure), bei Gruppe b schwer verbrennliche (Bernsteinsäure) oder unverbrennliche (Essigsäure). 3. Versuche, die mit dem Beckmannschen Oxydationsgemisch nach dem Verfahren von Kollmann ausgeführt werden, ergeben ein analoges Verhalten der untersuchten Stoffe, wie es nach dem Hehnerverfahren festzustellen ist. 4. Wasserdampfdestillation, die an die Hehner-Oxydation angeschlossen wird, führt sogleich zu den Endprodukten; bei Alanin, Valin und Leucin wurde nur Essigsäure als flüchtiges Oxydationsprodukt, beim Phenylalanin Benzoesäure als Hauptprodukt, bei Glykokoll und Glutaminsäure kein flüchtiges Produkt, bei Glutaminsäure dafür aber als Destillationsrückstand Bernsteinsäure festgestellt. 5. Versuche, die bei den Aminosäuren gewonnenen Erfahrungen an Eiweiß zu erproben, ergaben keine Unterschiede, welche auf die Eiweißzusammensetzung hätten zurückgeführt werden können.

F. Emich übermittelt eine Arbeit aus dem chemischen Institut der Universität Bonn und dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule in Graz, betitelt: „*Über Chrom(III)-p-toluolsulfonate*" von G. Jantsch und K. Meckenstock.

Die Chrom(III)-p-toluolsulfonate wurden näher untersucht, weil die Verf. annahmen, daß diese für die von ihnen geplanten weiteren Arbeiten bessere Eigenschaften aufweisen werden als die Sulfite und Sulfate des dreiwertigen Chroms. Durch isothermen und isobaren Hydratabbau wurden die Existenzbereiche der Hydrate ermittelt und durch elektrolytische Überführungen bei ansteigenden Temperaturen jene Temperatur bestimmt, bei welcher die Aquosalze sich in Acidoaquosalze umzuwandeln beginnen.

Stefan Meyer übersendet zwei Arbeiten:

1. „*Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung, Nr. 230: Über Piezochromie (Farbänderung durch Druck) bei natürlichen Mineralien*" von Karl Przibram.

Die Versuche über Farbänderung betreffen den Wölsendorfer Fluorit sowie eine Reihe anderer Fluorite und Kalzite; während gelbe und rote Fluorite ihre Farbe nur wenig ändern, ist bei grünen und blauen Fluoriten ein Farbenumschlag nach Violett bei Druckbehandlung der Steine zu beobachten. Diese Beobachtungen werden vom Verf. diskutiert.

2. „*Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung, Nr. 231: Die Anwendung des Röhrenelektrometers zur Untersuchung von Protonenstrahlen*" von Ewald A. W. Schmidt und Georg Stetter.

Zunächst wird die Anwendungsmöglichkeit des Röhrenelektrometers zur Analyse von Korpuskularstrahlgemischen an einem Versuch mit α-Strahlen von ThC besprochen und zwecks Ausdehnung des Anwendungsgebietes auf Protonenstrahlen die spezifische Ionisation von natürlichen H-Teilchen an Strahlenbündeln annähernd gleichförmiger Geschwindigkeit untersucht; diese werden durch Auslösung mit α-Strahlen von Polonium aus Paraffinfolien bei entsprechender Ausblendung enger Winkelbereiche erhalten. Messungen, die mit H-Strahlenbündeln verschiedener Geschwindigkeit unter variierten Winkelbedingungen ausgeführt wurden, ergaben als Verhältnis der Ionisierung durch H- und α-Strahlen 1 : 4. Die aus der Stoßgleichung gefolgerten Beziehungen zwischen Reichweite der H-Strahlen und der sie auslösenden α-Strahlung werden für alle Bereiche bestätigt. Die mit dem Röhrenelektrometer registrierte Ausbeute an natürlichen H-Strahlen ist dreimal so groß als die von Chadwick und Bieler durch Szintillationsbeobachtung bei ähnlicher Anordnung gefundenen Werte. Eine Erklärung für die beobachteten zusätzlichen Szintillationen in anderer Strahlenart konnte bisher nicht gefunden werden.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Der Reichsausschuß für Metallschutz und der Österreichische Ausschuß für Metallschutz

halten vom 7. bis 10. Oktober 1929 in Wien ihre gemeinsame Hauptversammlung ab.

Es sind zusammenfassende Vorträge über Korrosionserscheinungen an Metallen und nichtmetallischen Baustoffen, sowie über die in Betracht kommenden Schutzverfahren vorgesehen. Außerdem werden durch kürzere Vorträge einzelne besondere Spezialfragen aus dem Gebiet der Korrosion und des Metallschutzes behandelt.

Das österreichische Bundesministerium für Handel und Verkehr und der Bundesminister Dr. Schürff haben ihre Beteiligung und die Stadt Wien eine Begrüßung durch den Oberbürgermeister zugesagt. Den Teilnehmern ist seitens der Verwaltung der Reichsbahn, der tschechoslowakischen sowie der österreichischen Bundesbahn eine 25%ige Fahrtermäßigung in Aussicht gestellt worden. Anmeldungen werden schon jetzt erbeten:

Reichsausschuß für Metallschutz, Oberreg.-Rat Prof. Dr. Maaß, Berlin-Halensee, Westfälische Str. 63.

Internationale Lederschau Berlin 1930

vom 23. bis 26. August.

Der von den 37 Fachorganisationen und Spitzenverbänden der deutschen Lederwirtschaft, den Trägern der jüngst beschlossenen „Internationalen Lederschau Berlin 1930" eingesetzte Arbeitsausschuß hat einstimmig beschlossen, den Termin dieser Ausstellung auf die Zeit vom 23. bis 26. August 1930 festzulegen.

RUNDSCHAU

Radium zur Verhinderung der Funkenbildung durch statische Elektrizität. In Papier- und Kautschukfabriken besteht manchmal Feuersgefahr infolge von großen Funken, die durch die von der laufenden Maschinerie erzeugte statische Elektrizität ausgelöst werden. Gewöhnlich werden feine Drähte verwendet, um die Ladung zu sammeln und zur Erde abzuleiten, aber auf diese Art läßt sich die Funkenbildung nicht ganz vermeiden. In der russischen staatlichen Kautschukfabrik zu Leningrad verwendet man neuerdings zur Verhinderung der Funkenbildung Radium, das in einer Kapsel in die Nähe des Punktes gelegt wird, an dem die Elektrizität entsteht. Die Strahlung des Radiums ionisiert die Luft, wodurch die elektrischen Ladungen unschädlich gemacht werden. Die Kosten der Einrichtung sind sehr klein, da ein Milligramm Radium vollkommen ausreicht und eine Reihe von Jahren vorhält. Das Verfahren an sich ist schon lange bekannt, ist aber in dieser Anwendung auch für die Kautschukindustrie nutzbringend. (Nature 123, 578.) (32)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Dr. phil. E. Börnstein, a. o. Prof. an der Technischen Hochschule Berlin, feierte am 19. Juni seinen 75. Geburtstag.

Prof. Dr. Friedrich Feist, Ordinarius für Chemie und chemische Technologie an der Universität Kiel, der am 24. Juni seinen 65. Geburtstag feiert, ist zum 1. Oktober von seinen amtlichen Verpflichtungen entbunden.

N. B. Jungeblut, Generaldirektor der Deutsche Ton- & Steinzeug-Werke A.-G. in Charlottenburg, feiert am 24. Juni seinen 70. Geburtstag.

Dr. Lüppo-Cramer, Leiter des Wissenschaftlichen Photochemischen Laboratoriums der Deutschen Gelatine-Fabriken, Schweinfurt, erhielt einen Ruf als o. Prof. für Photochemie und wissenschaftliche Photographie an die Technische Hochschule Wien.

Gestorben ist: A. Brosang, Generaldirektor und Vorstand der Wunstorfer Portland-Cement-Werke A.-G., Wunstorf, und Vorsitzender des Norddeutschen Cement-Verbandes G. m. b. H., am 17. Juni in Hannover.

Ausland. H. Haller feierte anfangs Juni das 30jährige Berufsjubiläum als leitender Direktor der Lack- und Farbenwerke Christoph Schramm, Wien.

Ernannt: Prof. N. Bohr, Kopenhagen, anläßlich der Nordisch-Deutschen Woche von der Universität Kiel zum Dr. phil. h. c.

Gestorben: R. Ehrenfeld, Inhaber der Vertretung der I. G. Farbenindustrie A.-G., Wien, am 28. Mai im Alter von 59 Jahren. — Dr. E. Jaeger, Präsident der Nettingsdorfer Papierfabrik A.-G., am 6. Juni im Alter von 83 Jahren in Linz.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Dr. C. Duisberg-Stiftung für das Auslandsstudium deutscher Studenten.

Aus den Zinsen der Dr. C. Duisberg-Stiftung für das Auslandsstudium deutscher Studenten können in diesem Jahre einige Stipendien vergeben werden. Die Stiftung hat den Zweck, deutschen Studenten, die nicht die nötigen Mittel besitzen, nach Beendigung ihrer Studien (Doktor-, Diplom- oder Staatsexamen) ein ein- bis zweijähriges Studium nach freier Wahl im Ausland zu ermöglichen bzw. zu erleichtern. Bevorzugt berücksichtigt werden Söhne von solchen Chemikern, die sich um Wissenschaft oder Technik verdient gemacht haben, des weiteren begabte und befähigte Studierende der Naturwissenschaften und der Chemie, darunter in erster Linie Mitglieder der Studienstiftung des Deutschen Volkes.

Bei der Verteilung der zur Verfügung stehenden Zinsen soll die Zuteilung für ein Jahr die Regel bilden. In besonders begründeten Fällen kann eine Ausnahme bis zur Höchstdauer von zwei Jahren gemacht werden.

Gesuche mit den erforderlichen Unterlagen (Lebenslauf, Zeugnisse, Angabe der Art, Dauer und Ort des beabsichtigten Studiums sowie Höhe der gewünschten Beihilfe) sind an das Sekretariat von Geheimrat Dr. C. Duisberg, Leverkusen, bis spätestens 1. August 1929 zu richten.

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Südbayern, München. Sitzung am 13. April 1929, abends 8 Uhr, im Hörsaal 805 der Technischen Hochschule München. Vorsitzender: Prof. Dr. Bucherer. Anwesend 37 Mitglieder und Gäste.

Prof. Dr. Steinmetz, München: *„Die Entwicklung der Mineralogie zu ihrer heutigen wissenschaftlichen und technischen Bedeutung."*

Nach kurzem geschichtlichen Rückblick weist Vortr. darauf hin, daß die Mineralogie bis Ende des 19. Jahrhunderts mehr beschreibenden und sammelnden Charakter gezeigt hat. Auf Grund der Analyse und Beschreibung zeigt sich das Bestreben, zu einer Systematik zu gelangen. Diese klassische Mineralogie gliedert sich nach der einen Richtung der Kristallographie an, welche sich wieder der Mathematik (geometrische Konfiguration), der Chemie (Kristallform und Konstitution) und der Physik (optische und elektrische Eigenschaften, röntgenometrische Untersuchungen) als Hilfswissenschaften bedient. Nach der anderen Richtung befaßt sich die klassische Mineralogie mit der Bildung der Mineralien, mit der Beschreibung der Gesteine (Petrographie) und mit der Kenntnis der Lagerstätten.

Nunmehr macht sich eine neue Richtung geltend, die sich auf die Sonderung der Stoffe (Differentiation) bezieht, und zwar auf die Stoffsonderung im großen und auf die Stoffsonderung im kleinen.

Vortr. gibt eine Betrachtung der Bildung der Mineralien aus dem Magma. Entsprechend dem spezifischen Gewicht und der Flüchtigkeit sondern sich aus dem Magma ein metallischer Kern (von etwa 2700 km Mächtigkeit), der die Eisen- und Platinmetalle enthält, darüber bildet sich die sulfidische und Silicatschmelze (1200 bzw. 120 km) auf Grund der Entmischung des Magmas bei der Abkühlung (Theorie von Goldschmidt). Goldschmidt teilt demzufolge die Elemente in siderophile, chalkophile, lithophile und aerophile ein.

Eingehend behandelt Vortr. die Stoffdifferentiation des Silicatmagmas nach der Auffassung von Niggli. Bei der Abkühlung der Schmelze unterscheidet man eine liquidmagmale Zone (z. B. Granit), dann die pegmatitisch-pneumatolithische

Zone (Ausscheidung der Mineralien aus überhitztem Wasserdampf unter hohem Drucke, z. B. der Oxyde des Eisens und der seltenen Erden usw.) und ein hydrothermales Stadium (Kristallisation aus heißen wäßrigen Lösungen). Auf Grund der Nigglischen Ansichten haben sich regional-petrographische Provinzen feststellen lassen (z. B. Vulkane mit verschiedener Lava), wodurch unter Umständen die Lagerstätten der Mineralien gewissermaßen im voraus bestimmt werden können.

Außer der primären Bildung der Mineralien in der Dampf- und flüssigen Phase fanden auch sekundäre Oxydationsprozesse statt, die eine nachträgliche Veränderung der gebildeten Mineralien bedingten, z. B. Bildung von Schwefelsäure aus sulfidischen Erzen usw.

Vortr. wies dann noch darauf hin, daß man auch versuchte, für die Mineralien Konstitutionsformeln aufzustellen, namentlich in der ersten Zeit, als die organische Chemie ihre großen Erfolge erzielte. Daß die Aufstellung solcher Konstitutionsformel nicht angängig ist, ergibt sich schon daraus, daß sich fast alle Mineralien beim Auflösen in Lösungsmitteln nicht mehr unverändert wiedergewinnen lassen. Die Lauesche Röntgenanalyse gibt jedoch über die Struktur der Mineralien Aufschluß.

Zum Schluß erwähnte Vortr., daß die feste Erdkruste aus etwa 46,6 Gewichtsprozenten Sauerstoff und 27,7 Gewichtsprozenten Silicium besteht. In Volumprozenten umgerechnet, beträgt der Sauerstoffgehalt jedoch 92%, so daß der Erdbewohner sich in der Hauptsache auf fixiertem Sauerstoff bewegt.

Anschließend an den Vortrag fand eine Besichtigung der mineralogischen Sammlung statt, wobei typische Stücke für die im Vortrage erwähnten Anschauungen besonders hervorgehoben wurden. — Schluß: 10¾ Uhr. Nachsitzung im Café Modern.

Bezirksverein Braunschweig. Sitzung vom 13. Mai, Technische Hochschule Braunschweig.

Priv.-Doz. Dr. Kellermann, Clausthal:

Die Schwimmaufbereitung ist das erfolgreichste Aufbereitungsverfahren der Neuzeit. Die Trennung des wertvollen Erzes von der Gangart erfolgt dadurch, daß in einer wäßrigen Aufschwemmung des feingemahlenen Erzes durch Zusatz capillaraktiver Stoffe ein stabiler Schaum erzeugt wird, der das Erz zu tragen vermag, während die Gangart absinkt. Zur Deutung des Vorgangs sind zahlreiche Theorien aufgestellt und wieder verworfen worden. Valentiner und Schranz (1914) sahen den Randwinkel, welchen eine Tropfenoberfläche gegen die Berührungsfläche mit der festen Oberfläche bildet, als Maß für die Flotierbarkeit an. Zur Erklärung aller Erscheinungen reicht die Größe des Randwinkels nicht aus, und man versuchte, den Erscheinungen der Schwimmaufbereitung eine Adsorptionstheorie zugrunde zu legen. Vortr. konnte experimentell durch Adsorptionsmessungen auf stagonometrischem, interferometrischem, elektrometrischem und konduktometrischem Wege zeigen, daß bei einfachen Systemen eine strenge Parallelität zwischen Adsorption und Flotierbarkeit besteht. Die Anwendung so vieler Methoden zur Messung der Adsorption war erforderlich, um die störenden Nebenreaktionen zu erkennen und rechnerisch zu erfassen. Es ergab sich ferner, daß eine reine Adsorptionserscheinung nicht vorliegt; die Adsorptionsisotherme läßt sich nämlich nur für sehr kleine Konzentrationen bestätigen, bei höheren Konzentrationen wird verhältnismäßig mehr adsorbiert.

Die Praxis unterscheidet zwischen sog. Sammlern, Schäumern, fördernden und hindernden Chemikalien. Die Sammler sind schwerlösliche organische Stoffe, die sich durch einen Gehalt an Stickstoff und Schwefel auszeichnen. Ihre Aufgabe ist, die Erze mit einer „Ölhaut" zu überziehen, die ihre Oberfläche hydrophob macht. Auf der Gangart scheiden sich die Sammler nach neueren Befunden in Form mikroskopischer Tröpfchen aus. Die Schäumer sind gekennzeichnet durch den Gehalt an hydrophoben und hydrophilen Gruppen, einerseits also Kohlenwasserstoffgruppen, andererseits COOH-, CHO-, NO-, NO_2-, NH_2-Gruppen u. a. Aufgabe und Fähigkeit solcher Moleküle ist die Bildung eines stabilen Schaumes.

Die fördernde und hindernde Wirkung von Chemikalien beruht auf der Änderung der festen Oberflächen. Oxydische und carbonatische Erze werden durch Natriumsulfid mit einer Sulfidoberfläche versehen und flotieren dann besser. Cyanide machen die Oberflächen hydrophil, durch ihre Anwesenheit büßen manche Erze ihre Flotierbarkeit ein. Man kann durch solche Zusätze eine Schwimmtrennung herbeiführen, wenn man aus einem Erz die verschiedenen Bestandteile einzeln abtrennen will (differentielle Flotation).

Schließlich beschrieb Vortr. eine von ihm ausgearbeitete Methode zur objektiven Bestimmung der Flotationseigenschaften von Mineralien und Flotationschemikalien. Sie beruht auf der Messung des maximalen Auftriebs einer Gasblase, die sich in einer Flotationslösung auf einer Mineraloberfläche befindet. Die Methode gibt einen zahlenmäßigen Ausdruck für die Schwimmfähigkeit eines Minerals und die Eignung eines Flotationsmittels.

Bezirksverein Hannover[1]. (Auszug aus dem Jahresbericht 1928.) Es fanden 10 Sitzungen statt. Außerdem wurde ein „Fest der Technik" veranstaltet. Vorträge: *„Über Halogenide des zweiwertigen Samariums." „Über Acridine." „Über Latex"* (Kautschukmilch) (mit Filmvortrag). *„Die Chemie des Erdballes." „Anforderungen an die Wasseraufbereitung mit Rücksicht auf die neuzeitlichen Erfordernisse der Dampftechnik." „Neue Synthese von Aminosäuren und Aldehyden." „Über die innere Reibung der Dämpfe von Zink, Cadmium und Quecksilber." „Über den augenblicklichen Stand der Farbenphotographie." „Luminiszenzerscheinungen im filtrierten ultravioletten Licht und ihre Anwendung in Wissenschaft, Technik und Kriminalistik." „Über die Achema V"* (Filmvortrag). *„Über die Eigenschaften des Rheniums." „Über synthetische Edelsteine."*

[1]) Vgl. diese Zeitschrift S. 576.

Dr. Richard Ehrenstein.

Am 22. April verschied plötzlich und unerwartet Dr. phil. Richard Ehrenstein, wissenschaftlicher Rat am Chemischen Staatsinstitut Hamburg und Leiter des Untersuchungsamts. Der Verstorbene wurde 1871 in Berlin geboren. Bald darauf siedelten seine Eltern nach Hamburg über, wohin es ihn auch später immer wieder zurückzog. Nach seiner Schulzeit widmete sich Ehrenstein zunächst dem Apothekerberuf. Aber schon während dieser Zeit erwachte in ihm die Liebe zur angewandten Chemie. Als er dann in Erlangen sein pharmazeutisches Staatsexamen abgelegt hatte, wandte er sich zum Chemiestudium nach Göttingen. Hier unterzog er sich bald der Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker. In Jena promovierte er 1906 als Schüler von P. Rabe. Nun begannen seine Wanderjahre, die ihn nach Zeitz, Harburg, Pirmasens und schließlich nach Hamburg zurückführten. In diesen Jahren sammelte er vielseitige Erfahrungen auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie und der Warenkunde, Erfahrungen, die besonders nach seinem Eintritt in das Chemische Staatsinstitut fruchtbare Anwendung fanden. Neben zahlreichen Untersuchungen für den Handel, die Industrie und die Gerichte fand sein reger Geist auch noch Zeit zu wissenschaftlicher Forschung. Erinnert sei hier an seine Arbeiten über die Arachinsäure, die Sheabutter und die Jodzahlen des Cholesterins und der fetten Öle. Mit der Gründung der Universität Hamburg wurde Ehrenstein als Dozent beauftragt und nahm tatkräftigen Anteil an der Ausgestaltung des Lehrbetriebs im Chemischen Staatsinstitut. Viele junge Kollegen danken ihm für seinen umsichtigen Rat in Fragen der Berufswahl. Aus seinem warmherzigen Bestreben, dem Berufselend zu steuern, entstand sein Beratungsbüchlein „Der praktische Chemiker".



Im Bezirksverein Hamburg war der Entschlafene viele Jahre hindurch, zunächst als erster Schriftführer und im letzten Jahr als erster Vorsitzender, selbstlos und unermüdlich tätig.

Sein pflichttreuer Charakter, sein liebenswürdiges, stets hilfsbereites Wesen werden dem Verstorbenen bei allen ein bleibendes, ehrendes Gedenken bewahren. Jantzen.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM.	57.—,	Ausland RM.	72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „	38.—,	„ „	46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „	28.—,	„ „	35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „	36.—,	„ „	43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „	66.—,	„ „	80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „	84.—,	„ „	106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 26 — **29. JUNI 1929 * SEITE 693—712** — **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 693—712 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 29. Juni 1929, Nr. 26

Neuere Anschauungen über die Wirkung von Strahlung bei chemischen und biochemischen Reaktionen.*)

Von Prof. Dr. WALTHER GERLACH, Tübingen.

Vorgetragen im Leunawerk, 12. März 1929.

(Eingeg. 2. April 1929.)

Über das große Gebiet der Wechselwirkung von Strahlung und Materie kann ich im Verlaufe eines Vortrages nur einen Überblick geben. Aber gerade für dieses Gebiet lohnt sich ein solcher, weil auf ihm die mannigfachsten Zweige der modernen Atomforschung zusammenlaufen, und die uns interessierenden Berührungspunkte zwischen Chemie und Physik besonders groß sind. Das heißt aber, daß auf diesem Gebiet auch die Auswirkungen auf die angewandte Chemie, also auch auf unsere alle Neuerungen so energisch aufnehmende Großindustrie, besonders hervorstechen.

Es soll sich bei unseren Betrachtungen stets um molekulare Vorgänge handeln, Elementarprozesse, Reaktionen von Strahlung mit Materie am einzelnen Atom oder Molekül.

Das wesentlichste Erfordernis für eine solche Betrachtung ist die Definition der Strahlung, der Strahlungsenergie. Wenn wir Elementarprozesse betrachten wollen, so kommen wir nicht mit einer Messung der Strahlungsenergie etwa in Calorien aus, sondern wir müssen sie auch atomistisch definieren. Dieses geschieht in der Lichtquantentheorie. Ich kann nicht von der tiefgehenden Begründung der Quantentheorie sprechen, sondern will nur die Grundtatsachen hier so hervorheben, wie sie sich aus dem Experiment ergeben. Es ist ein Ergebnis der experimentellen Forschung, daß die molekulare energetische Wirkung einer Strahlung nur durch ihre Frequenz ν gegeben ist. Diese ist mit der Wellenlänge λ und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit c durch die bekannte Beziehung $c = \nu \cdot \lambda$ verbunden. Schon bei der Entstehung der Strahlung tritt die energetische Bedeutung der Frequenz hervor. Je energiereicher der Anregungsvorgang ist, je höher z. B. die Temperatur eines Körpers, oder je größer die kinetische Energie der Kathodenstrahlen in einer Geißlerschen Röhre, desto höher ist die Frequenz der ausgesandten Strahlung, desto kürzer ist ihre Wellenlänge. Der quantitative Zusammenhang zwischen der Energie einer Strahlung und ihrer Frequenz ist durch die Plancksche Konstante h gegeben: $E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda}$. Für alle forschende Arbeit über den Zusammenhang von Strahlungsenergie und ihrer Wirkung ist es also nötig, monochromatische Strahlung, Strahlung einer Frequenz oder Wellenlänge, zu verwenden. Kennt man die Frequenz ν dieser Strahlung, andererseits ihre kalorisch gemessene Intensität Q, ergibt sich die Anzahl n der in dieser Strahlung vorhandenen Quanten der Größe $h\nu$ aus

$$Q = n \times h\nu;\ n = \frac{Q}{h\nu}\ ^{1)}$$

Es ist charakteristisch für die gesamten Betrachtungen der elementaren Wechselwirkungsprozesse von Strahlung und Materie, daß die zur Emission führenden Vorgänge und die Emission selbst in ganz der gleichen Weise behandelt werden, wie die Absorption der Strahlung und die ihr folgenden Prozesse. Es möge eine hinreichende Energie zur Verfügung stehen, um eine bestimmte Frequenz zu erzeugen (z. B. Kathodenstrahlenenergie in einem Gase). Ob diese Energie in Strahlung umgesetzt wird, hängt aber davon ab, ob das Gasatom gerade diese Energie auch in Strahlung umsetzen kann. Wir wollen die zwei möglichen Fälle in einer chemischen Formulierung darstellen:

Das Atom bezeichnen wir mit A, die Energie, welche dem Atom zugeführt wird, etwa die kinetische Energie eines Elektrons, welches auf dieses Atom auftrifft[2]), mit E. Dann ist die erste mögliche Reaktion



(1) $$A + E = A + W.$$

Dieses ist der Fall, daß die Elektronenenergie nicht in Schwingungsenergie, also Strahlung, umgesetzt wird, sondern in Wärme W. Das Atom nimmt die Energie zwar an, bleibt aber innerlich unverändert und verteilt die Energie als kinetische auf sich und andere Atome, die Elektronenenergie liefert eine Temperaturerhöhung.

Der andere Fall mag durch die Gleichung



(2) $$A + E = A' = A + h\nu$$

beschrieben werden. Die Energie sei so groß, und das Atom so gebaut, daß es die Energie zu einer inneren Umwandlung in die geänderte Atomform A' — in ein „angeregtes Atom" — verwenden kann. Diese Atomform ist aber nicht dauernd stabil, sondern zerfällt im einfachsten Fall in die Ausgangsform A und das Strahlungsquant $h\nu$, so daß $E = h\nu$ ist.

Es sei betont, daß diese Gleichung (2) auch rückwärts gelesen werden darf.

Woher kennt man nun diese Zwischenstufe A'? Der direkteste Nachweis ist der optische. Man kann ihn durch Absorptionsanalyse genau in der gleichen Weise nachweisen, wie man chemische Substanzen durch ihre eigentümlichen Absorptionsspektra nachweist. Weiterhin kann man diesen Zustand durch zugesetzte andere Gase zerstören und in besonderen, uns hier gerade interessierenden Fällen den Energieinhalt dieses an-

*) Obwohl auf Literaturangaben bei der Wiedergabe des Vortrages völlig verzichtet wurde, seien die Leser auf folgende Berichte über verwandte Fragen, die in dieser Zeitschrift erschienen sind, hingewiesen: H. Mark, Ztschr. f. angew. Chem. 40, 196, 645, speziell 649 [1927]. P. Günther, ebenda 41, 1357 [1928]. M. Bodenstein, ebenda 41, 1369 [1928]. R. Glocker, ebenda 41, 240 [1928].

[1]) Analog wie: m Masse einer Substanz, deren Molekül μ wiegt. Zahl der Moleküle $n = \frac{m}{\mu}$.

[2]) In diesem Spezialfall bleibt das schnellfliegende Elektron nach Abgabe seiner kinetischen Energie als „ruhendes" Elektron übrig, es hat dann nur noch die der Gastemperatur entsprechende Geschwindigkeit.

geregten Atomzustandes A' zu chemischen Reaktionen von zugesetzten Substanzen verwenden, indem das angeregte Atom gewissermaßen als Katalysator wirkt. In diesen Fällen beobachtet man bei der chemischen Reaktion von diesem Atome nichts anderes als eben die Tatsache, daß es als Energieüberträger wirkt. Es kann aber auch sein, daß dieses angeregte Atom selbst andere chemische Reaktionen zeigt als das normale, daß also mit der physikalischen energetischen Anregung auch eine chemische Modifizierung verbunden ist. Beispiele hierfür sind die Bildung von sonst nicht bekannten Molekülen, wie z. B. das Hg_2, das He_2, das ($HgHe_n$) und andere.

Solche Reaktionen bezeichnet man als chemische Reaktionen durch Elektronenstoß. Zu ihnen gehören die Reaktionen unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen oder allgemein von elektrischen Entladungen (etwa der Ozonisator), und schließlich auch die Reaktionen, die durch die β-Strahlenenergie der radioaktiven Substanzen ausgelöst werden. Wir werden nachher sehen, daß die chemischen Reaktionen unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen ebenfalls auf solche elektronenchemische Reaktionen zurückzuführen sind. Daß diese Vorgänge häufig auch mit einer Strahlungsemission verbunden sind, kann prinzipiell wichtig sein[3]); manchmal handelt es sich aber auch nur um gleichzeitig verlaufende Emissionsvorgänge, die mit dem Chemismus nichts zu tun haben.

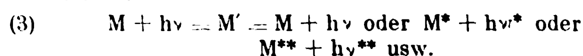
Wir kehren nun zu der oben angegebenen zweiten Gleichung zurück und wählen den Fall, den wir hier besonders behandeln wollen: daß die dem Atom A zugeführte Energie E eine Strahlungsenergie ist, welche das Atom absorbieren kann. Der Prozeß verläuft dann in genau der gleichen Weise. Die chemische Formulierung



(2a) $$A + h\nu = A' = A + h\nu$$

sagt aus, daß das Atom durch die Absorption, also gleichsam durch Vereinigung mit dem „Strahlungsatom", in den angeregten Zustand A' übergeführt wird und nach einer zwar sehr kurzen, aber meßbaren Zeit diese Energie als Strahlung gleicher Frequenz abgibt („Abdissoziation des Strahlungsatoms"). Man bezeichnet diesen Vorgang als Resonanzstrahlung.

Wesentlich anders wird die Erscheinung, wenn nicht ein einzelnes Atom, sondern ein Molekül die Strahlung absorbiert. Wird wieder monochromatische Strahlung, werden also Quanten $h\nu$ absorbiert, so beobachtet man nicht nur eine Reemission dieser Frequenz, sondern einer ganzen Reihe von Frequenzen. Diese Strahlungen, welche man als Molekülfluorescenz oder Fluorescenzspektrum bezeichnet, sind langwelliger, also von kleinerer Frequenz, als die eingestrahlten Quanten, d. h. sie sind energieärmer. Bei dem Umsetzungsprozeß im Molekül sind verschieden große, aber diskrete Energiebeträge verlorengegangen. Diese Erscheinung beruht darauf, daß die im Molekül vereinigten Atome und Atomgruppen ebenfalls gewisse Schwingungsmöglichkeiten haben, welche in Schwingungen dieser Bestandteile gegeneinander oder umeinander bestehen. Um solche Schwingungen anzuregen, bedarf das Molekül ganz bestimmter Energiebeträge, deren Größe in engster Weise mit der Bindungsenergie zusammenhängt. Man bezeichnet solche intramolekularen Schwingungsenergien kurz als die Schwingungsquanten und die Rotationsquanten. Dieser Umsetzungsprozeß der eingestrahlten Energie ist also nicht mehr eindeutig. Wir können wieder formulieren



(3) $$M + h\nu = M' = M + h\nu \text{ oder } M^* + h\nu^* \text{ oder } M^{**} + h\nu^{**} \text{ usw.}$$

In dieser Gleichung bezeichnen die mit Sternchen versehenen M^* die Moleküle, die in verschiedener Weise Schwingungsenergie oder Rotationsenergie von dem absorbierten Quant $h\nu$ aufgenommen haben, so daß die mit Sternchen versehenen $h\nu^*$ alle kleiner sind als das eingestrahlte. Werden also die Moleküle M mit Strahlung der einen Frequenz ν bestrahlt, so erhält man ein Fluorescenzspektrum mit vielen Wellenlängen λ^*, welche alle langwelliger als die eingestrahlten sind. Diese Frequenzen, besser die Frequenzänderungen $(\nu-\nu^*)$, $(\nu-\nu^{**})$ sind charakteristisch für das fluorescierende Molekül. Man benutzt deshalb die Fluorescenz in der Form der Fluorescenzanalyse zur Feststellung der Anwesenheit von chemischen Molekülen oder in der Physik zur Untersuchung des energetischen und strukturellen Baues von Molekülen. Vielleicht besonders erwähnenswert ist der mit dieser Methode geführte Nachweis von Isotopen, der auf den von der Masse der Molekülbausteine abhängigen inneren Frequenzen beruht. Praktisch besonders wichtig sind die Fälle, wo durch ultraviolettes Licht ein sichtbares Fluorescenzleuchten erregt wird.

Eine besondere Art von Fluorescenz stellt die Phosphorescenz dar. Der Primärvorgang und der Sekundärvorgang, die Absorption und die Emission, erfolgt in völlig gleicher Weise wie bei der Fluorescenz. Geändert ist nur der Zwischenmechanismus, indem die Emission nicht momentan, nur während der Strahlungserregung, erfolgt, sondern lange Zeit nach der Einstrahlung noch fortdauert. Die angeregten Moleküle haben eine große Lebensdauer, sie sind relativ stabile Gebilde. Die gesamte ausgesandte Strahlungsenergie bei der Phosphorescenz ist genau so groß wie die eingestrahlte, aber sie verteilt sich auf eine längere Zeit. Dabei ist die Schnelligkeit des Ausstrahlungsprozesses in weitem Maße z. B. abhängig von der Temperatur der phosphorescierenden Substanz, je höher dieselbe ist, je energiereicher die Temperaturzusammenstöße, also die Erschütterungen des angeregten Moleküls[4]), sind, desto schneller erfolgt die Ausstrahlung der absorbierten Energie, bis bei genügend hoher Temperatur die Phosphorescenz in den spontanen Ausstrahlungsvorgang der Fluorescenz übergeht. Andererseits kann die phosphorescierende Substanz bei tiefer Temperatur die aufgenommene Energie lange Zeit aufspeichern, und bei Temperaturerhöhung abgeben. Die Erscheinung der Phosphorescenz ist an die Anwesenheit von Schwermetallatomen in bestimmten Salzen und Schmelzen gebunden, ihr Spektrum hängt mit dem Schwermetallion zusammen und gestattet somit dessen Feststellung oder eine Analyse seines Spektrums.

Eine eigenartige, der Fluorescenz verwandte Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie ist erst in neuester Zeit gefunden worden. Wenn Licht auf fein verteilte Materie auffällt, so wird ein Teil desselben nach allen Seiten zerstreut — es ist der Vorgang, welcher uns die Stäubchen der Zimmerluft im Sonnenstrahl oder kleinste Partikelchen im Ultramikroskop erkennen läßt. Auch die einzelnen Moleküle einer festen,

[3]) Man muß in der Tat bei der Untersuchung von chemischen Reaktionen unter dem Einfluß von Elektronenstoß daran denken, daß hierbei auch eine ultraviolette Strahlungsemission eintritt, so daß mit der Möglichkeit von photochemischen Reaktionen zu rechnen ist.

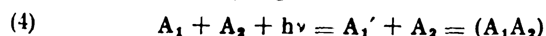
[4]) Solche Ausstrahlung veranlassende, „auslöschende Erschütterung" wird auch durch ultrarote Bestrahlung hervorgerufen. Hierauf beruht die Methode der Phosphorescenzphotographie der ultraroten Strahlung.

flüssigen oder gasförmigen Substanz geben als diskrete Körper eine solche Zerstreuung. Man faßt alle diese Zerstreuungsphänomene unter dem Namen „Tyndall-Effekt" zusammen.

Dieses zerstreute Licht sollte als ein einfach abgebeugter Teil der auffallenden Strahlung sich von letzterer in seiner Qualität nicht unterscheiden; monochromatisches Licht sollte also monochromatisch ohne Farbenänderung zerstreut werden. Das ist nun, wie der Versuch gezeigt hat, nicht streng der Fall. Wohl enthält die zerstreute Strahlung zum größten Teil Licht der gleichen Qualität wie das einfallende Licht. Aber ein kleiner Betrag zeigt Veränderung der Qualität, der Farbe, welche für das zerstreuende Molekül charakteristisch ist („Raman-Effekt").

Man beobachtet außer der ohne Wellenlängenänderung abgebeugten monochromatischen Strahlung eine Anzahl von anderen ebenfalls monochromatischen Strahlen, die in der einfallenden Strahlung nicht vorhanden sind. Setzt man statt der Änderung der Wellenlänge wieder die quantenmäßige Änderung der Strahlungsenergie, so ergibt sich, daß die Energieänderung der Strahlung mit bekannten möglichen Energiezustandsänderungen des Moleküls zusammenhängt. Auch bei dem Zerstreuungsprozeß kann also Energie von dem primären Quant $h\nu$ weggenommen werden, welche zur Anregung innerer Schwingungen des Moleküls verbraucht wird.

Wir gehen nun zu dem Fall über, in welchem ein Gasgemisch aus den Atomen A_1 und A_2 mit der Frequenz ν bestrahlt wird, welche von einem der Atome, z. B. A_1, absorbiert wird. Dann kann der Fall eintreten, daß das angeregte Atom A_1 mit dem anderen Atom A_2 chemisch reagiert, so daß also die zugeführte Strahlungsenergie in chemischer Reaktionsarbeit verbraucht wird. Diesen Vorgang können wir also formulieren:



$$(4) \qquad A_1 + A_2 + h\nu = A_1' + A_2 = (A_1A_2)$$

Dieses ist die Gleichung einer photochemischen Reaktion. Bedingungen sind zwei zu erfüllen: Einmal muß einer der Reaktionsteilnehmer die Strahlungsenergie absorbieren, zweitens muß diese Energie der erforderlichen chemischen Reaktionsenergie mindestens gleich (oder größer) sein. Für die primäre photochemische Reaktion gilt das Einsteinsche Äquivalentgesetz, welches aussagt, daß die Anzahl der chemischen Elementarprozesse gleich ist der Anzahl der absorbierten Quanten. Als besonders bekanntes Beispiel sei die photochemische Silberabscheidung bei dem photographischen Prozeß erwähnt. In sehr vielen Fällen von photochemischen Reaktionen beobachtet man deshalb nicht die Gültigkeit dieses einfachen Gesetzes, weil auf die primäre photochemische Reaktion sekundäre chemische Prozesse folgen, welche besonders durch die Anwesenheit anderer Substanzen sehr stark bedingt sein können. Bekannt sind hier die photochemischen Chlorierungen, die in manchen Fällen, z. B. durch Sauerstoff oder Feuchtigkeit, befördert, in anderen verhindert werden.

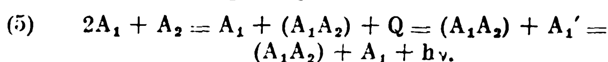
Eine besonders wichtige Gruppe von Erscheinungen stellt die sogenannte sensibilisierte photochemische Reaktion dar. In diesen Fällen wird die Strahlungsenergie nicht der zur Reaktion zu bringenden Materie zugeführt, sondern einer beigefügten Substanz, welche nur die Aufgabe hat, die Strahlung zu absorbieren und dann auf die Reaktionskomponenten zu übertragen. Diese Reaktion geht vor sich nach der Gleichung



$$(4a) \qquad A_1 + A_2 + A_3 + h\nu = A_1' + A_2 + A_3 = A_1 + (A_2A_3)$$

Das Atom A_1 bleibt also aus der chemischen Reaktion ganz heraus. Es ist im Ausgangs- und Endprodukt in gleicher Art und Menge vorhanden, spielt also die Rolle eines Katalysators. Es ist bekannt, daß die normale photographische Platte für rotes Licht unempfindlich ist. Nicht die zu geringe Energie des roten Strahlungsquantums ist der Grund, sondern die Tatsache, daß dieses Licht von dem Bromsilber nicht absorbiert wird. Setzt man der Platte aber einen absorbierenden Farbstoff zu, so nimmt dieser die Strahlungsenergie auf und überträgt sie auf das Bromsilber. Solche Vorgänge sind auch von entscheidender Bedeutung für die Frage, ob ein Farbstoff ein bestimmtes Gewebe lichtecht oder lichtunecht färbt.

Während bei den photochemischen Prozessen die Reaktionsenergie durch Strahlung zugeführt wird, verwandelt sich bei den Vorgängen der Chemieluminiscenz umgekehrt chemische Energie in Strahlung. Ein einfacher solcher Prozeß kann durch folgende Reaktionsgleichung dargestellt werden:



$$(5) \qquad 2A_1 + A_2 = A_1 + (A_1A_2) + Q = (A_1A_2) + A_1' = (A_1A_2) + A_1 + h\nu.$$

Die Atome A_1 und A_2 sollen miteinander reagieren unter Abgabe der Energie Q; diese Energie sei genügend groß, um ein Atom A_1 in einen angeregten strahlungsfähigen Zustand überzuführen. Dann wird das Endprodukt der Reaktion das Molekül (A_1A_2), ein normales Atom A_1 und das Strahlungsquant $h\nu$. Ein einfacher solcher Prozeß ist das Leuchten bei der Reaktion von Chlor mit Natriumdampf. Andere Fälle kommen vor bei Oxydationsprozessen, bei manchen anderen Chlorierungen, wobei je nachdem, ob ein Atom oder das gebildete Molekül die Reaktionsenergie aufnehmen, Spektrallinien oder Banden emittiert werden.

Die Reaktionsgleichung (5) wäre also fortzusetzen



$$(A_1A_2)' + A_1 = (A_1A_2)^* + A_1 + h\nu^* \text{ oder } (A_1A_2)^{**} + h\nu^{**}$$

mit den Gleichung (3) entsprechenden Bezeichnungen.

Weder die photochemischen, noch die chemieluminiscierenden Reaktionen sind auf die leblose Materie beschränkt. Sie spielen in dem Werden und Vergehen der Lebewesen eine große, vielleicht sogar entscheidende Rolle. Fast alle Wachstumsprozesse in der Natur beruhen ja auf photochemischen Reaktionen unter Ausnützung der stärksten sichtbaren und ultravioletten Lichtquelle, die uns zur Verfügung steht, der Sonne. Der Assimilationsprozeß in der Pflanze, der Einfluß der Sonne auf die lebende Zelle und damit auf den ganzen menschlichen Organismus, die keimtötende Wirkung des ultravioletten Lichtes, besonders in der Gegenwart von Sauerstoff, der Sehvorgang in unserem Auge — alles dieses sind photochemische Reaktionen, deren Ablauf im Primärvorgang an die beiden oben betonten Bedingungen gebunden ist, daß die Strahlung absorbiert wird und daß ihr Quant für die betreffende Reaktion hinreichend groß ist. Es darf aber auch nicht zu groß sein: zu kurzwelliges Licht verbrennt die Haut, zerstört den Sehorganismus. Man darf nicht glauben, daß das Auge auf ultraviolettes Licht nicht reagiert, weil man es nicht „sieht" — im Gegenteil ist seine Reaktion auf die Netzhaut außerordentlich intensiv und daher gefährlich. Blickt man in eine Ultraviolettlampe durch ein Schwarzglas, so hat man ohne Lichteindruck dennoch das Gefühl der Blendung, welches schwindelerregend wirkt. Ultraviolettes Licht führt schließlich zu Netzhautablösung.

Auch chemieluminiscierende Vorgänge sind in organischen Reaktionen weit verbreitet, das Leuchten von faulem Holz, von verwesenden Fischen, das Meeres-

leuchten durch Leuchtbakterien, die Leuchtkäfer sind Beispiele hierfür.

So lag die Frage nahe, ob auch mit dem organischen Wachstumsprozeß Strahlungsvorgänge verbunden sind, welche sich innerhalb des Körpers abspielen und daher ohne ganz besondere Experimente verborgen bleiben müssen. Es sind in letzter Zeit eine Reihe von Versuchen bekanntgeworden, welche es wahrscheinlich machen, daß bei dem Prozeß der Zellteilung Strahlungsvorgänge eine Rolle spielen. Soweit man die Versuche und ihre Ergebnisse heute übersehen kann, scheint folgende Kette von Reaktionen im Innern des wachsenden Organismus abzulaufen: durch das Sonnenlicht erfolgt eine photochemische Reaktion. Das Reaktionsprodukt derselben — eine chemische Substanz oder ein „angeregter Zustand" einer solchen diffundiert nach der Wachstumszone und gibt hier zu einer chemieluminiscierenden Reaktion Veranlassung. Die hierbei ausgesandte Strahlung erzeugt im Innern der Zelle eine photochemische Reaktion, deren Ergebnis die Zellteilung ist. Es scheint gelungen zu sein, diese Strahlung auch zu isolieren und ihre Wellenlänge zu bestimmen: es ist ein Wellenbereich um 340 $\mu\mu$, also solche ultraviolette Strahlung, deren physiologische Bedeutung aus Untersuchungen über die Wirksamkeit des Sonnenlichtes und der Quarzlampenstrahlung schon lange bekannt ist. Vielleicht ist es nicht überflüssig zu betonen, daß die Entdeckung solcher Strahlungsvorgänge in Verbindung mit biochemischen Reaktionen für die Biologie von größter Bedeutung, für die Physik aber in keiner Weise überraschend ist.

In diesem Zusammenhang sollen einige Worte gesagt werden über die heute so sehr akuten Probleme nach der Natur der Vitamine, der Encyme, Hormone. Ich möchte die Frage so präzisieren: haben wir es hierbei mit Reaktionskomponenten zu tun, welche man als chemische Substanzen etwa mit fester Konstitution, definiertem Schmelzpunkt, einheitlicher Kristallstruktur ansehen kann, deren Isolierung noch nicht gelungen ist; — oder sind es bekannte chemische Substanzen, welche durch Zufuhr von Strahlungsenergie in einen angeregten Zustand gebracht sind, und welche in Folge dieses Energieinhaltes nun bestimmte chemische Reaktionen liefern können. Sie sehen, daß die zweite Frage zu dem vorhin behandelten Problem der lichtkatalytischen Reaktion führt.

Ich glaube, daß man diese Möglichkeit, daß mindestens manche der genannten „Substanzen" angeregte Zustände solcher Art sind, ins Auge fassen muß; vor allem glaube ich es von dem sogenannten antirachitischen Vitamin. Man müßte also sagen, daß durch Bestrahlung des Ergosterins mit ultraviolettem Licht dasselbe „vitamine" Eigenschaften erhält, in den vitaminen Zustand übergeführt wird. Durch intensive Bestrahlung wird die Veränderung so weitgehend getrieben, daß der vitamine Zustand sich in eine neue avitamine Form umlagert. Für diese Anregungshypothese spricht auch die Tatsache, daß der vitamine Zustand mit der Zeit, besonders auch durch höhere Temperatur, sich wieder rückverwandelt. Ich möchte also annehmen, daß dieses Vitamin nicht eine neue chemische Substanz ist, sondern daß wir sagen müssen, vitamin nennen wir die Reaktionsfähigkeit des angeregten Moleküls.

In den bis jetzt besprochenen Erscheinungen ist die Energie der Strahlung, die Größe der Strahlungsquanten stets von der gleichen Größenordnung wie die chemische Reaktionsenergie. Wir berechnen dies in der Art, wie man chemische Reaktionsenergien ausdrückt, d. h. in Cal. pro Mol. Wird ein Mol. Strahlungsquanten von der Frequenz der gelben Natriumlinie zur photochemischen Reaktion verbraucht, so entspricht dies einer Reaktionsenergie von rund 40 Calorien; die hauptsächlichste ultraviolette Strahlung der Quecksilberdampflampe liefert Energien von 90 bis 120 Cal.

Gehen wir nun von dem optischen und ultravioletten Spektralgebiet in das der Röntgenstrahlen über, so haben wir Wellenlängen, welche 1000- bis 10000mal kleiner sind, also Energiequanten, die um das gleiche größer sind als die eben genannten. Zunächst könnte man glauben, daß auf dieser enorm großen Strahlungsenergie unmittelbar die außerordentlich starke chemische, besonders auch biochemische, „strahlungsphysilogische" Wirkung der Röntgenstrahlen beruht. Da wir aber bei allen Betrachtungen immer Einzelprozesse prinzipiell zugrundegelegt hatten, so ist die Wirkung der Röntgenstrahlen doch nicht zu verstehen, weil die Energiequanten 1000- bis 10000mal größer sind als für die chemischen Einzelprozesse erforderlich. Wir müssen also fragen, ob auf irgendeine besondere Weise eine Aufteilung der Strahlungsquanten erfolgen kann, so daß durch einen Quant eine sehr große Anzahl von chemischen Prozessen ausgelöst werden kann. Außer dem großen Strahlungsquantum ist charakteristisch für die Röntgenstrahlung ihr großes Durchdringungsvermögen. Wenn wir als Beispiel die Wirkung der Röntgenstrahlen auf den menschlischen Körper behandeln wollen, so werden wir sehen, daß gerade diesem Durchdringungsvermögen eine Hauptrolle zukommt.

Die große Durchdringungsfähigkeit bedeutet, daß in einem Körperelement nur sehr wenig Strahlung absorbiert wird, also auch nur wenige der großen Quanten zur Wirkung kommen. Dafür kommen aber auch noch Strahlungsmengen in sehr große Tiefen eines völlig undurchdringlichen Körpers hinein, und selbst geringe absorbierte Energie kann da noch eine Wirkung hervorrufen, wo sonst nur das Messer des Chirurgen Zutritt hat.

So ist die erste besondere Eigenschaft der Röntgenstrahlen die, daß sie ein Transportmittel für Energie in abgeschlossene Gebiete darstellt.

Warum hat nun die kleine absorbierte Strahlungsmenge eine so große Wirkung? Die besondere Größe des Strahlungsquantums kann primär nicht der Grund sein, da chemische Reaktionen mit einer Million Calorien Energie unbekannt sind. Hier tritt nun eine neue Wirkung der Röntgenstrahlen ein, die ganz universell allen elektromagnetischen Strahlungen zukommt, der sogenannte „photoelektrische Effekt". Wenn Röntgenstrahlung absorbiert wird, so werden weitaus die meisten Quanten dazu verwendet, Elektronen aus den absorbierenden Molekülen frei zu machen, und diese Elektronen erhalten als kinetische Energie die ganze große Energie des Strahlungsquantums.

Bei einem Absorptionsprozeß wird also ein Elektron losgelöst, welches rund 10000mal mehr Energie hat, als eine chemische Reaktion bedarf. Ein solches schnelles Elektron hat nun die Fähigkeit, beim Durchgang durch Moleküle, beim Zusammenstoß mit Molekülen, seine Energie in kleinen Portionen abgeben zu können, in Beträgen, die gerade so groß sind, daß sie die Moleküle ionisieren oder anregen, kurz in solche Zustände überführen, in denen sie reaktionsfähig sind. Diese „Anregung", die wir bei den ersten Betrachtungen durch

Licht vorgenommen haben, wird hier also durch Elektronenstoß erzeugt; ja man muß sogar berücksichtigen, daß ein Körper, in welchem Elektronen solch hoher Geschwindigkeiten vorhanden sind, selbst wieder eine Röntgenröhre oder eine Fluorescenzlichtquelle darstellt, so daß auch sekundäre langwellige Strahlungen entstehen, welche photochemische Reaktionen im Gefolge haben können.

Es findet also bei der Röntgenstrahlenabsorption eine ganz besonders geartete Aufteilung der Energie auf viele Moleküle statt: das Quant ist viel größer, als es die gewünschte Wirkung erfordert. Mehrere chemische Reaktionen kann ein Quant aber nicht direkt leisten, weil es nur von einem Molekül absorbiert wird. Erst dadurch, daß die Strahlungsenergie zunächst in kinetische Energie eines Elektrons verwandelt wird, kann dieses eine große Anzahl von Molekülen „affizieren". Der primäre Röntgenstrahl wirkt also nicht mehr direkt durch seine elektromagnetische Strahlungsenergie, nicht mehr als „Strahlungsatom", sondern stellt lediglich ein Hilfsmittel dar, um an beliebigen Stellen im Innern eines Körpers Elektronenenergie zu erzeugen, welche sich dann auf viele Moleküle verteilt und entweder direkt oder durch zwischengeschaltete Strahlungsvorgänge geeigneter Wellenlängen die chemischen Reaktionen hervorruft.

Ganz gleichartig geht die chemische Wirkung der γ-Strahlen vor sich. Auch sie stellen nur das Transportmittel für die Energie dar. Man ist deshalb schon vielfach dazu übergegangen, die Elektronen im menschlichen Körper nur an den Stellen zu erzeugen, an welchen sie wirken sollen, da jede Durchstrahlung mit Röntgenstrahlen und γ-Strahlen an andern Stellen unerwünschte Wirkungen hervorbringen kann. Man kann das so machen, daß man etwa in einen Entzündungsherd eine kleine Menge radioaktiver Substanz hineinbringt, welche β-Strahlen, also Elektronen, in das zu affizierende Gewebe entsendet. Auch bei der Therapie oberflächlicher Leiden beginnt man die Bestrahlung mit Kathodenstrahlen einzuführen, d. h. Elektronen direkt in das Gewebe hineinzuschießen und nicht mehr auf dem Umweg über die Röntgenstrahlen zu erzeugen. Freilich ist die Wirkung solcher Elektronen wegen ihrer starken Absorbierbarkeit nur auf recht dünne Schichten beschränkt. Aber auch hier ist eine „Tiefenwirkung" nicht ausgeschlossen, wenn „angeregte Moleküle" entstehen, welche in tiefere Schichten diffundieren und dort zu Reaktionen Veranlassung geben.

Wir sehen, daß auch für die chemische Wirkung genau so wie wir es aus der Atomphysik kennen, Strahlungsquanten und Elektronenenergie einander gleichwertig sind. Die physikalischen Erkenntnisse auf diesem Wechselwirkungsgebiet zwischen diesen Energieformen und der Materie sind sehr weitgehend geklärt und man darf hoffen, daß die weitere Ausgestaltung besonders der Versuchsmethodik nicht nur der wissenschaftlichen, sondern auch der praktischen Chemie, und besonders der Biochemie große Bereicherung bringen wird. [A. 61.]

Über die Existenz höherer Stickoxyde.

Von H. J. Schumacher und G. Sprenger
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 25. April 1929.)

I.

F. Raschig und W. Prahl haben in dieser Zeitschrift[1]) einige Untersuchungen über die Chemie der Stickoxyde veröffentlicht. Sie konnten danach unter anderem zeigen, daß die oxydative Wirkung nitroser Gase (d. i. ein Gemisch von NO, O_2 und deren Reaktionsprodukten) auf eine Lösung von Zinnchlorür, die beträchtlich größer ist, als dem Oxydationswert der bisher bekannten Stickoxyde entspricht, nicht einem unbekannten höheren Stickoxyde zuzuschreiben ist. Sie wiesen vielmehr nach, daß diese Erscheinung der Oxydationswirkung des beigemengten Sauerstoffs zuzuschreiben ist. Zinnchlorür besitzt hiernach die Eigenschaft, in Gegenwart nitroser Gase gasförmigen Sauerstoff zu binden. Raschig und Prahl konnten des weiteren zeigen, daß bei der Absorption der nitrosen Gase in Schwefelsäure kein Ozon gebildet wird. Die Bildung von Ozon war früher von Raschig[2]) als Argument für die Existenz eines höheren Stickstoffes angesehen worden. Diese neueren Untersuchungen zeigen also, daß unter den erwähnten Bedingungen aus NO und O_2 kein höheres Stickoxyd als NO_2 entsteht. Raschig und Prahl ziehen nun aus diesen Versuchen eine Schlußfolgerung, deren Wortlaut hier wiedergegeben sei: „Für die Existenz höherer Stickoxyde sind daher zurzeit keine Anzeichen vorhanden. Sie sind aus der Literatur zu streichen."

Wir haben nun, wie wir im folgenden noch näher ausführen werden, auf spektroskopischem Wege versucht, das von Raschig früher vermutete Oxyd in Gemischen von NO und O_2 nachzuweisen. Diese Versuche führten wie die von Raschig und Prahl zu demselben negativen Ergebnis. Wir glauben jedoch nicht, aus ihnen so weitgehende Schlüsse ziehen zu dürfen, zumal schon seit langem, allerdings unter ganz anderen Versuchsbedingungen, wie Hautefeuille und Chappuis[3]) und Warburg und Leithäuser[4]) gezeigt haben, die Existenz zumindest eines höheren Stickoxydes als sicher anzunehmen ist. Wir selbst konnten in neuerer Zeit durch vorwiegend reaktionskinetische und spektroskopische Untersuchungen genauere Angaben über die Formel und Eigenschaften dieses Stickoxydes machen. Im folgenden sind die Untersuchungen, die sich mit dem Auftreten eines höheren Stickoxydes befassen, kurz angegeben.

II.

Die Versuche von Hautefeuille und Chappuis und von Warburg und Leithäuser.

Schon 1881 veröffentlichten Hautefeuille und Chappuis (l. c.) Mitteilungen über das Auftreten eines höheren Stickoxydes. Die von ihnen benutzte Versuchsanordnung war im wesentlichen folgende. Sie setzten Luft, also ein Gemisch von Stickoxyd und Sauerstoff, der stillen elektrischen Entladung aus — der hierzu verwendete Apparat entsprach im Prinzip dem heutigen Siemens-Ozonisator — und betrachteten durch ein

[1]) Ztschr. angew. Chem. 42, 253 [1929].
[2]) Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig 1927.
[3]) Compt. rend. Acad. Sciences 92, 80 [1881]; 94, 1112, 1306 [1882]. Ann. del'école Norm. sup. 3, 103 [1884].
[4]) Ann. Phys. 20, 743 u. 23, 209 [1907].

Glasspektroskop das Absorptionsspektrum des so behandelten Gasgemisches. Sie fanden hierbei starke Absorptionsbanden im Rot und schwache im Grün; diese Banden konnten weder dem Ozon noch einem bis dahin bekannten Stickoxyde zugeordnet werden. Hautefeuille und Chappuis schlossen hieraus auf das Vorhandensein eines höheren Stickoxydes. Sie legten diesem die Formel N_2O_6 bei, ohne sie allerdings näher begründen zu können. Was die Entstehung des Stickoxydes anlangt, so glaubten sie, daß hierfür die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung verantwortlich zu machen sei.

Wenn man nach diesen Angaben auch noch nicht unbedingt auf das Vorhandensein eines höheren Stickoxydes schließen muß, da die verwendeten Gase nicht die erforderliche Reinheit besassen, um nicht vielleicht auch andere Deutungen zuzulassen, außerdem die spektroskopischen Angaben nicht sehr präzise sind, so ist es einige Jahrzehnte später Warburg und Leithäuser[5]) gelungen, einwandfrei zu zeigen, daß unter den Bedingungen von Hautefeuille und Chappuis ein höheres Stickoxyd auftritt.

Warburg und Leithäuser stellten fest, daß es zur Bildung des Oxydes nicht der stillen elektrischen Entladung bedarf, sondern daß es stets auftritt, wenn Stickstoffpentoxyd und Ozon gleichzeitig vorhanden sind. Da bei der stillen elektrischen Entladung aus Stickstoff und Sauerstoff in geringer Menge Stickoxyde entstehen und Sauerstoff teilweise in Ozon übergeführt wird, andererseits aber aus Stickoxyd und Ozon Stickstoffpentoxyd gebildet wird, so waren die Bedingungen von Hautefeuille und Chappuis für das Auftreten dieses höheren Stickoxydes günstig.

Für die Zusammensetzung des sich durch das charakteristische Absorptionsspektrum anzeigenden Stickoxydes gaben auch die Versuche von Warburg und Leithäuser keinen Anhalt, so daß in ihrer Arbeit dieses Oxyd immer als das Oxyd „Y" bezeichnet wird. Sie untersuchten das Spektrum von Y mit einem Rowlandgitter und gaben die Lage der nachstehenden Absorptionsbanden an.

Wellenlänge	Wellenlänge
664—660	589
637	581
630—626	559
624—622	546
613	536
604	529
597	521
—	513

Die Banden im Rot bei 664 μ und 624 μ sind besonders stark ausgeprägt. Weiter führten sie zahlreiche Versuche zur Kenntnis der Existenzbedingungen von Y aus. So konnten sie zeigen, daß die Intensität des Spektrums, somit auch die Konzentration von Y, mit steigendem N_2O_5- und O_3-Gehalt und mit steigender Temperatur anwuchs, daß aber Y verschwunden war, sobald sie das N_2O_5 oder das O_3 entfernten.

Durch weitere Versuche konnten sie auch die Konzentration von Y in dem Gasgemisch abschätzen. Durch Bestimmung des Extinktionskoeffizienten des N_2O_5 im Ultrarot bei Wellenlängen, wo Ozon und Y nicht absorbieren, konnten sie zeigen, daß die Abnahme der N_2O_5-Konzentration durch die Bildung von Y sehr gering, mit anderen Worten, die Konzentration von Y unter ihren Bedingungen gegen die des N_2O_5 sehr klein war. Aus ihren Angaben läßt sich für die Konzentrationen von 60 mm N_2O_5 und 60 mm O_3 der Y-Gehalt auf weniger als 1% des N_2O_5 schätzen. Versuche zur Anreicherung bzw. präparativen Darstellung von Y schlugen fehl: Durch Ausfrieren wird das N_2O_5 aus dem Gasgemisch mit ausgefroren, so daß hierdurch auch dem Y die Entstehungsbedingungen entzogen werden. In dem ausgefrorenen N_2O_5 war ebenfalls kein Anzeichen für das Vorhandensein von Y zu entdecken. Eine Erklärung für dieses Verhalten von Y können die Versuche der Verfasser geben.

5) Ann. Phys. 20, 743; 23, 209 [1907].

III.

Eigene Versuche zur Identifizierung des höheren Stickoxydes und dessen Eigenschaften.

Gelegentlich von Untersuchungen des einen von uns über den Zerfall des N_2O_5 untersuchten wir den Zerfall des Ozons in Gegenwart von N_2O_5, über den schon von Tolman und White[6]) experimentelles Material vorlag, ohne daß aber eine theoretische Deutung für ihn gegeben werden konnte. N_2O_5 zerfällt, wie Daniels und seine Schüler[7]) gezeigt haben, gasförmig und in Lösung mit einer Geschwindigkeit, wie sie für Reaktionen erster Ordnung charakteristisch ist. Ozon bildet aus den Zerfallsprodukten des N_2O_5 dieses wieder zurück. Man könnte danach annehmen, daß bei Gegenwart von Stickpentoxyd nur soviel Ozon bei Zimmertemperatur, wo Ozon monatelang haltbar ist, verbraucht wird, als zur Rückbildung des zerfallenen Pentoxyds nötig ist. Die Versuche von Tolman und White weisen aber einen viel höheren Ozonverbrauch auf, für den keine Erklärung gegeben werden konnte. Wir haben diese Reaktion zwischen N_2O_5 und O_3 bei verschiedenen Temperaturen und unter starker Variierung der Konzentrationen untersucht[8]). Aus kinetischen Gründen mußten wir für diese Reaktion, deren Geschwindigkeit sich durch die Gleichung

$$-\frac{dO_3}{dt} = k\,[N_2O_5]^{2/3}\,[O_3]^{2/3}$$

darstellen läßt, eine Kette annehmen.

Der Begriff „Kettenreaktion" ist zuerst von Bodenstein in die chemische Kinetik eingeführt worden. Die Annahme einer Kette läßt noch zwei Möglichkeiten offen betreffs Fortführung der Reaktion, nämlich die „Stoffkette" und die „Energiekette". Man spricht von einer Stoffkette, wenn während der Reaktion ein Zwischenprodukt auftritt, das infolge seiner großen chemischen Reaktionsfähigkeit mit den Ausgangsstoffen weiter reagiert, dabei aber ständig nachgebildet wird, so daß also auf diese Weise eine „Kette" entsteht. Eine „Energiekette" hat man dann vor sich, wenn bei der Reaktion eine angeregte, energiereiche Molekel entsteht, die dann weiterhin den Anlaß zum Fortlaufen der Reaktion gibt.

Es lag nun nahe, das durch das Absorptionsspektrum charakterisierte Y, das ja im Reaktionsgemisch vorhanden war, als ein wesentliches Glied der Kette anzusehen. Die angestellten Rechnungen wiesen auf den nachstehenden Komplex von Einzelreaktionen, die miteinander verknüpft die Gesamtreaktion wiedergaben. Dem Oxyd Y ist hiernach die Formel NO_3 beizulegen

1. $N_2O_5 = NO_2 + NO_3$ (k_1).
2. $NO_2 + O_3 = NO_3 + O_2$ (k_2).
3. $NO_3 + NO_3 = NO_2 + NO_2 + O_2$ (k_3).
4. $NO_2 + NO_3 = N_2O_5$ (k_4).

6) Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1240 [1925].

7) Ebenda 43, 53 [1921]; 49, 1257 [1927].

8) Schumacher u. Sprenger, Ztschr. physikal. Chem. 136, 77 [1928]. Ebenda, Abt. B., 2, 267 [1929].

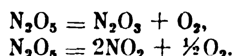
k_1, k_2, ... bedeuten die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Vorgänge. Weitergetragen wird die Kette durch Reaktion (2 und 3), nach denen sich aus NO_3 das NO_2 bildet, das wieder O_3 verbraucht, und so fort so lange, bis nach (4) die Kette abbricht unter Zurückbildung der anfangs zerfallenen N_2O_5-Molekel.

Die Reaktion wird durch den N_2O_5-Zerfall (1), der auch hier monomolekular verlaufen muß, eingeleitet. Der Primärprozeß ist hier zu



$$N_2O_5 = NO_2 + NO_3$$

angenommen, um die später folgende Rechnung zu vereinfachen und übersichtlicher zu gestalten. Man kommt jedoch im wesentlichen zu den gleichen Resultaten, wenn man für den N_2O_5-Zerfall eine andere Form ansetzt, etwa



$$N_2O_5 = N_2O_3 + O_2,$$
$$N_2O_5 = 2NO_2 + \tfrac{1}{2}O_2.$$

Betreffend den Primärvorgang beim reinen N_2O_5-Zerfall möchten wir auf die Arbeiten von Daniels und Busse[9]), Sprenger[10]) und Schumacher und Sprenger[11]) verweisen.

Reaktion (2) und (3) setzen die Kette fort, indem durch (2) das durch (3) zerstörte NO_3 nachgebildet wird. Reaktion (4) ist maßgebend für die Kettenlänge, da hier aus NO_2 und NO_3 das N_2O_5 zurückgebildet wird. Aus dem Schema folgt nun, wenn man nicht noch ein weiteres höheres Stickoxyd annehmen will, daß dem „Y" die Zusammensetzung NO_3 zukommt. Weiterhin wird erklärlich, warum die Versuche, es präparativ darzustellen, nicht gelingen können. Reagiert es doch mit einer zweiten gleichen Molekel unter Bildung von NO_2, wobei die Geschwindigkeit dieses Vorganges seiner Anreicherung ein Ziel setzt. Die folgenden Ausführungen sollen den Bildungs- und Zerfallmechanismus des NO_3 in bezug auf die N_2O_5- und O_3-Konzentrationen entwickeln. Die Rechnungen gelten für den quasistationären Zustand.

$$\text{I.}\quad \frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k_1[N_2O_5] = k_4[NO_2][NO_3] = +\frac{d[N_2O_5]}{dt}$$

$$\text{II.}\quad \frac{-d[NO_2]}{dt} = k_2[NO_2][O_3] + k_4[NO_2][NO_3] = k_1[N_2O_5] + k_2[NO_2][O_3] = +\frac{d[NO_2]}{dt}.$$

$$\text{III.}\quad \frac{-d[NO_3]}{dt} = k_3[NO_3]^2 + k_4[NO_3][NO_2] = k_1[N_2O_5] + k_2[NO_2][O_3] = +\frac{d[NO_3]}{dt}.$$

$$\text{IV.}\quad \frac{-d[O_3]}{dt} = k_2[NO_2][O_3] + k_3[NO_3]^2,$$

Für die Konzentrationen der Zwischenprodukte erhält man:

$$\text{V.}\quad [NO_2] = \frac{k_1[N_2O_5]}{k_4[NO_3]} \quad \text{(I).}$$

$$\text{VI.}\quad k_3[NO_3]^2 = k_2[NO_2][O_3] \quad \text{(II und III).}$$

Nach Einsetzen von V in VI ergibt sich

$$\text{VII.}\quad k_3[NO_3]^2 = k_2[O_3]\frac{k_1[N_2O_5]}{k_4[NO_3]}$$

und endlich

$$\text{VIII.}\quad [NO_3]^3 = \frac{k_1k_2}{k_3k_4}[O_3][N_2O_5], \quad \text{somit}$$

$$\text{IX.}\quad [NO_3] = \sqrt[3]{\frac{k_1k_2}{k_3k_4}[O_3][N_2O_5]}.$$

Für die Geschwindigkeit des Ozonverbrauchs ergibt sich:

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k_3\sqrt[3]{\left(\frac{k_1k_2}{k_3k_4}[O_3][N_2O_5]\right)^2}$$

oder wenn

$$k = k_3\sqrt[3]{\left(\frac{k_1k_2}{k_3k_4}\right)^2}$$

$$\text{X.}\quad \frac{-d[O_3]}{dt} = k\cdot\sqrt[3]{([O_3][N_2O_5])^2}$$

Dies ist der empirisch gefundene Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß aus den kinetischen Messungen der Reaktion zwischen Stickstoffpentoxyd und Ozon auf die Existenz eines Zwischenprodukts zu schließen ist, dem die Formel NO_3 zukommt. Wenn es auch wahrscheinlich ist, daß dieses NO_3 mit dem Körper identisch ist, dessen Spektrum erstmalig von Hautefeuille und Chappuis (loc. cit.) und Warburg und Leithäuser (loc. cit.) aufgefunden wurde, so gibt es doch noch keinen eindeutigen Beweis hierfür. Dieser ließe sich etwa in der Weise führen, daß man die Intensität der Absorptionsbanden in Abhängigkeit von der Stickpentoyd- und Ozonkonzentration untersuchte. Nach Gl. IX ist:

$$[NO_3] = \sqrt[3]{\frac{k_1k_2}{k_3k_4}[O_3][N_2O_5]}$$

Falls dem NO_3 das gefundene Spektrum zukommt, so muß die Intensität der Banden in der durch die Gleichung angegebenen Weise von der O_3- und N_2O_5-Konzentration abhängen. Derartige Messungen sollen in Kürze ausgeführt werden.

In diesem Zusammenhange möchten wir auf die Arbeiten von Bonhoeffer und Haber[12]) hinweisen, die auf Grund bandenspektroskopischer und reaktionskinetischer Überlegungen die Vorgänge in der Flamme weitgehendst aufklären konnten.

IV.

Versuche zum Nachweis eines Zwischenprodukts bei der NO-Oxydation.

Die Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff ist von Bodenstein[13]) eingehend untersucht worden. Die Reaktion verläuft hiernach trimolekular und hat einen Temperaturkoeffizienten, der kleiner als 1 ist. Die Deutung dieses Temperaturkoeffizienten macht noch große Schwierigkeiten. Bodenstein (loc. cit.) machte die Annahme, daß die Zahl der erfolgreichen Dreierstöße mit steigender Temperatur infolge der geringeren Verweilzeit zweier Atome aneinander kleiner wird. Nach I. A. Christiansen (persönliche Mitteilung von I. A. Christiansen) kann diese Deutung jedoch nicht beibehalten werden, da zwar die Verweilzeit mit steigender Temperatur abnimmt, aber die Stoßzahl in stärkerem Maße ansteigt, so daß sich doch ein Temperaturkoeffizient größer als 1 ergeben würde.

Trautz, der die Reaktionen zwischen Stickoxyd und Chlor und Brom untersucht hat[14]), die ebenfalls nach der dritten Ordnung verlaufen und einen Temperaturkoeffizienten von nahezu 1 besitzen, erklärt diesen durch die Annahme eines Zwischenproduktes. Nach ihm[15]) gibt es nur monomolekulare und bimolekulare Reaktionen. Die formal höher molekularen sind durch Überlagerung simultaner Gleichgewichte zu deu-

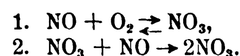
[9]) Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1259 [1927].
[10]) Ztschr. physikal. Chem. 136, 49 [1928].
[11]) Ebenda A. 140, 281 [1929].

[12]) Ztschr. physikal. Chem. 1928, Bredig-Heft. Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1928.
[13]) Ztschr. Elektrochem. 24, 195 [1918]; Ztschr. physikal. Chem. 99, 68 [1922].
[14]) Ztschr. anorgan. Chem. 88, 285 [1914]; 102, 149 [1918].
[15]) Heidelberger Akademieberichte Abt. A., Abt. II, 1915; Ztschr. Elektrochem. 22, 104 [1916].

ten. Bodenstein hat bereits in den zitierten Arbeiten Argumente gegen die Auffassung von Trautz angeführt.

Als Zwischenprodukt bei der NO-Oxydation käme nach der Trautzschen Hypothese möglicherweise NO_3 in Frage. Wir haben nun ein Gemisch von $NO + O_2$ spektroskopisch untersucht, indem wir das Absorptionsspektrum des reagierenden Gemisches mit einem Glasspektrographen aufnahmen. Die Platten zeigten jedoch lediglich die charakteristischen NO_2-Banden. Vom NO_3-Spektrum war keine Andeutung vorhanden. Dieser Befund ist in bester Übereinstimmung mit dem von Raschig und Prahl (l. c.), die ja auf dem chemischem Wege ebenfalls kein höheres Oxyd bei der NO-Oxydation auffinden konnten.

Die Abwesenheit des NO_3 bei dieser Reaktion ist auch in bestem Einklang mit den Eigenschaften des NO_3, wie sie aus den Ergebnissen der Reaktion zwischen N_2O_5 und O_3 folgen. Nimmt man nämlich bei der Reaktion zwischen NO und O_2 das NO_3 als Zwischenprodukt an, so folgt aus dem trimolekularen Verlauf der Reaktion das folgende Schema:



$$1.\quad NO + O_2 \rightleftarrows NO_3,$$
$$2.\quad NO_3 + NO \rightarrow 2NO_3.$$

Dieser Mechanismus verlangt nun einen schnellen monomolekularen Zerfall des NO_3. Dies steht aber in Widerspruch mit unseren früheren Resultaten[16]), wonach das NO_3 nur bimolekular zerfallen kann.

Als Ergebnis ist also festzustellen, daß, falls bei der Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff überhaupt ein Zwischenprodukt auftritt, dies doch sicherlich nicht NO_3 ist. Nach den bisherigen Kenntnissen ist also für die Existenz von NO_3 die gleichzeitige Anwesenheit von Stickpentoxyd und Ozon Bedingung. [A. 72.]

[16]) Schumacher u. Sprenger $N_2O_5 + O_3$ II l. c.

Fortschritte in der Photographie in den letzten 10 Jahren.

Von Prof. Dr. J. Eggert, Leipzig und Dr. H. Mediger, Dessau.

(Eingeg. 2. April 1929.) (Fortsetzung u. Schluß aus Heft 25, S. 687.)

Inhalt: Schmalfilmkinematographie. — Farbenphotographie und -kinematographie.

Schmalfilmkinematographie. In den letzten Jahren ist auch eine Amateurkinematographie entstanden. Es werden hierbei kleinere Bildformate auf Schmalfilm benutzt, da die Heimprojektion keine so starke Vergrößerung wie ein Kinotheater erfordert. Leider ist hier kein einheitliches Format gewählt worden, sondern es gibt nicht weniger als vier verschiedene Schmalfilmbreiten mit sechs verschiedenen Bildformaten[268]).

Die bekanntesten Schmalfilmapparate sind Ciné-Kodak (Eastman Kodak), Filmo (Bell & Howell), Victor-Ciné, Kinamo S 10 (Zeiß Ikon A.-G.), Movex (I. G. Farbenindustrie A.-G.) für 16 mm-Film und Pathé-Baby (Pathé-Co.) für 9,5 mm-Film[269]). Die Apparate sind mit Federwerkmotor ausgestattet, so daß nicht mit der Hand gekurbelt wird. Die meisten dieser Firmen bauen dazu entsprechende kleine Projektionsapparate.

Die belichteten Filmrollen — ihre Länge schwankt zwischen 10 und 30 m — werden vom Amateur an die Filmfabriken geschickt, welche sie nach einem Umkehrverfahren entwickeln, welches der Entwicklung der Autochromplatten ähnelt. Das Verfahren, für das besondere, feinkörnige Emulsionen verwendet werden, hat den Vorteil, daß man die Kosten des Positivfilms spart. Der Film wird in der üblichen Weise entwickelt aber nicht ausfixiert, sondern in ein Bad gebracht, welches das metallische Silber herauslöst oder ausbleicht. Dann wird diffus belichtet und in einer zweiten Entwicklung das bei der Aufnahme nicht veränderte Halogensilber entwickelt.

Verschiedene Ausführungsformen des Verfahrens beschreibt Capstaff[270]). Da dabei das positive Bild bei normaler Belichtung zu stark gedeckt wird, fixiert Capstaff[271]) nach dem Lösen des Silberbildes einen Teil des übriggebliebenen Halogensilbers mit Na-Thiosulfat aus. I. G. Farbenindustrie A.-G. entwickelt den Film bei der ersten Entwicklung absichtlich zu kurz, so daß nachher das positive Bild auf jeden Fall zu stark gedeckt ist, und erreicht den gewünschten Bildcharakter erst durch Nachbehandlung mit einem Silberlösungsmittel[272]). Hierdurch ist es möglich, die gesamte Umkehrentwicklung in automatischen Apparaturen vorzunehmen. Ernemann-Werke A.-G. erhält[273]) braun getonte Umkehrfilme in der Weise, daß das nach dem Herauslösen des Silberbildes bleibende Halogensilberbild mit Hilfe von Schwefelverbindungen in Silbersulfid übergeführt wird. Den gleichen Gedanken spricht Capstaff aus[274]).

Neuerdings hat Eastman Kodak auch eine Schmalfilmapparatur für Farbenkinematographie auf den Markt gebracht. Das Kodacolor[275]) genannte Verfahren mit Linsenrasterfilm[276]) ist in den Grundzügen bereits seit über 20 Jahren durch eine Veröffentlichung von Lippmann[277]) und ein Patent von Berthon[278]) bekannt. Es wird, da es nicht nur für Schmalfilm, sondern auch für Normalfilm ausgearbeitet ist, im nächsten Abschnitt besprochen.

Farbenphotographie und -kinematographie. Eine Unmenge neuer Verfahren ist in der Berichtszeit auf dem Gebiete der Farbenphotographie und -kinematographie bekannt geworden, von denen jedoch nur einige praktische Bedeutung gewinnen konnten.

Zahlreiche Vorschläge gelten der Herstellung von Kornrasterschichten.

Wieland stellte Raster für Farbenplatten aus Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukten her, welche er in den verschiedenen Farben anfärbte, auf die Unterlage aufstäubte, durch Erwärmen zum Haften brachte und mit einem farblosen Kunstharzüberzug bedeckte[279]). Die Chem. Fabrik B. T. Silbermann stellte die Rasterkörner aus gefärbtem Magnesiumcarbonat[280]), Schinzel aus gefärbtem Bärlappsamen[281]) her, Stange nimmt als Rasterteilchen Hefezellen oder Essigsäurebakterien, die er anfärbt und mit Halogensilber imprägniert[282]).

Christensen emulsioniert alkoholische oder ammoniakalische Lösungen von Verbindungen basischer Farbstoffe mit Gerbsäure in einer Kautschuklösung[283]).

Cammiler und Hay schlagen vor, für ein Dreifarbenraster nur zwei verschiedenfarbige Rasterkörner zu verwenden

[268]) Photogr. Industrie 1924, 262.

[269]) Beschreibungen in Kinotechn. 1926, 74, 361; Photogr. Industrie 1928, 542, 1002, 1125; Filmtechn. 1927, 230; Film für Alle 1928, Nr. 11.

[270]) Amer. Pat. 1 460 703, 1 569 753, 1 600 797.

[271]) Amer. Pat. 1 552 791. [272]) D. R. P. 469 968.

[273]) D. R. P. 414 485. [274]) Amer. Pat. 1 552 791.

[275]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 31 [1929].

[276]) Photogr. Industrie 1928, 854.

[277]) Compt. rend. Acad. Sciences 143, 273—274 [1906].

[278]) D. R. P. 223 236.

[279]) D. R. P. 343 759. [280]) D. R. 313 008.

[281]) D. R. P. 373 621. [282]) D. R. P. 421 138.

[283]) D. R. P. 403 590.

und mit der dritten Farbe die zur Einbettung der Rasterteilchen dienende Kolloidschicht anzufärben[284]. Fröhlich erreicht eine Rastrierung von Gelatineschichten durch Aufsprühen gefärbter Harztröpfchen, aus denen die Farbe in die Gelatine diffundiert[285]. Ein öliger Zusatz, der nachher herausgelöst wird, soll das Ineinanderlaufen der Farben verhindern.

Bei manchen Verfahren sind die Rasterkörner gleichzeitig Träger des lichtempfindlichen Stoffes. Luther und v. Holleben stellen drei für je einen Spektralbereich sensibilisierte Emulsionen in entsprechend angefärbter Gelatine her, körnen sie und mischen sie in farbloser Gelatine. Die belichtete Schicht wird in üblicher Weise entwickelt und sodann das Silber chemisch in einen Stoff verwandelt, der entweder direkt oder indirekt die Farbstoffe im stöchiometrischen Verhältnis zum vorhanden gewesenen Silber zerstört, d. h. ausbleicht. Es sollen farbige Aufsichtsbilder und direkte Positive in der Kamera hergestellt werden können[286].

Martinez setzt Silbersalze mit gewissen Farbstoffen zu beständigen Verbindungen um und stellt damit Emulsionen her, welche rot, blau und grün gefärbte Bromsilberkörner enthalten[287]. Eißfeldt bringt in ähnlicher Weise wasserunlösliche Leukoverbindungen an das Halogensilber heran[288]. Mit den Bromsilberkörnern werden auf diese Weise Stoffe verbunden, die sie später in der Komplementärfarbe des wirksam gewesenen Lichtes anfärben können. Wie der Erfinder selbst mitteilt[289], ist das Verfahren praktisch nicht brauchbar, da es trotz anderweitiger Sensibilisierung nicht gelingt, die Blauempfindlichkeit des Bromsilbers genügend zu unterdrücken.

Verschiedene andere Erfinder stellen die Rastrierung durch Aufbelichten und Aufbringen von Reservagen oder Aufdrucken her, genannt seien z. B. Scherpel[290], May[291] und Valessi[292].

An Zwei- und Dreischichtverfahren sind zu nennen: eine grün- und blauempfindliche Emulsion, gelb angefärbt, unmittelbar auf einer rotempfindlichen Emulsion[293], drei für verschiedene Farben sensibilisierte Filme im optischen Kontakt übereinander[294], drei verschieden sensibilisierte Emulsionen übereinander mit dazwischenliegenden Celluloidschichten, die als Filter angefärbt sein können[295], Rollfilmspule mit zwei verschieden sensibilisierten Emulsionen auf dem Filmstreifen und dem Schutzpapier[296], drei Emulsionen mit dazwischenliegenden Filtern, durch Evakuieren aufeinandergepreßt[297], gelbempfindliche Emulsion auf der Vorderseite, blauempfindliche auf der Rückseite, das dritte Farbenbild durch Vereinigung der beiden Teilaufnahmen hergestellt[298], Rollfilmspule mit drei verschieden empfindlichen Filmen übereinander[299], die Teilbilder der beiden Farben sich deckend auf beiden Seiten eines doppelseitig beschichteten Films[300].

Ives entwickelte ein älteres Verfahren weiter und verwendete übereinander eine rotempfindliche Platte mit aufgegossenem Farbfilter, einen normalen Celluloidfilm und eine Farbrasterplatte mit blau- und grünempfindlicher Emulsion und entsprechend gefärbtem Raster[301].

Tarbin ordnet bei drei übereinanderliegenden verschieden sensibilisierten Emulsionsschichten die sonst im allgemeinen dem Objektiv am nächsten liegende blauempfindliche Schicht am weitesten vom Objektiv entfernt an[302]. Er verwendet dafür eine hochempfindliche Bromsilberemulsion und will so eine wesentliche Verkürzung der Belichtungszeit erreichen. Außerdem soll die rotsensibilisierte Schicht am weitesten vorn liegen, da sie für den Aufbau des Bildes am wesentlichsten ist.

Wolff-Heyde schlägt vor, einen mit nur einer Emulsionsschicht versehenen Film abschnittsweise für verschiedene Farben zu sensibilisieren, so daß auf dem farbigen Bildfilm immer je drei Farbenteilbilder sich folgen[303]. Die erforderliche scharf getrennte, absatzweise Sensibilisierung erscheint fabrikatorisch kaum erreichbar.

Didier stellt dreifarbige Diapositivbilder her, indem er zwei Platten mit den Schichtseiten aufeinanderlegt, von denen die eine ein getontes Silberbild, die andere einen durch zweimaligen Pinatypiedruck hergestellten Abzug in den anderen beiden Farben trägt[304]. Die S. A. Splendicolor erzeugt ein Positivbild nach drei Teilnegativen auf einem Film, der auf der einen Seite eine Bromsilberemulsion, auf der anderen eine einfache Gelatineschicht trägt. Ein Teilbild wird auf die Bromsilberschicht kopiert und getont, dann werden beide Schichten mit Bichromat sensibilisiert, gleichzeitig unter den beiden anderen Teilnegativen kopiert und nach dem Pinatypieverfahren angefärbt[305].

Lage stellt Dreifarbenaufsichtsbilder her, indem er das rote Teilbild mittels Öldruckverfahren auf den darunterliegenden gelben und blauen Teilbildern erzeugt, wobei die Hervorrufungslösung für das gelbe Teilbild gleichzeitig als Sensibilisierungslösung für das rote Teilbild wirkt[306]. Das Negativmaterial besteht aus einem doppelseitig beschichteten Film über einer rotempfindlichen Platte[307].

Wöhler kopiert drei Teilnegative nacheinander auf die gleiche Unterlage, indem er die gelben und blauen Teilbilder durch zwei getrennt durchgeführte Pigmentdruckverfahren, das blaue Teilbild als Eisenblaudruck erzeugt[308].

Preiß stellt auf drei Filmen drei Teilpositive her, färbt sie in den drei Farben an und überträgt die Bildschichten übereinander auf ein gewachstes Papier[309]. Die Bildschichten werden mit Alkalisilicatlösung aufeinandergekittet[310].

Caille kopiert[311] die drei Teilfarbennegative übereinander auf eine einzige Bromsilbergelatineschicht. Das Blaubild wird kopiert, entwickelt und ohne Fixierung blau getont. Dann wird das Gelbnegativ auf das übriggebliebene Bromsilber und schließlich das Rotnegativ nach Sensibilisierung mit Bichromat kopiert.

Die American Raylo Corporation stellt auf einer Platte nebeneinanderliegend aber zeitlich nacheinander drei Teilfarbennegative her, kopiert sie optisch unter Vergrößerung auf drei nebeneinanderliegende angefärbte Bichromatgelatineschichten, die abgezogen und auf Papier übereinander zur Deckung gebracht werden[312].

Kögel will die Umlagerung der Enol- zu Ketoverbindungen im Licht benutzen und schlägt als lichtempfindliche

[284]) Engl. Pat. 154 150 u. 158 670.
[285]) D. R. P. 406 706.
[286]) D. R. P. 396 485.
[287]) Photogr. Industrie 1925, 14, 109.
[288]) D. R. P. 400 350.
[289]) Photogr. Industrie 1925, 1330.
[290]) D. R. P. 375 259 und 375 260.
[291]) Engl. Pat. 201 234.
[292]) Franz. Pat. 536 737.
[293]) Mannes u. Godowsky, Amer. Pat. 1 516 824.
[294]) Lage, D. R. P. 366 422.
[295]) Schapovaloff, D. R. P. 381 146 u. 378 661.
[296]) Forbes, Amer. Pat. 1 508 447.
[297]) v. Tolnay u. Kovodsznay, D. R. P. 397 574.
[298]) Roleau, D. R. P. 406 174.
[299]) Heß, Amer. Pat. 1 330 535.
[300]) Thornton, D. R. P. 372 910.
[301]) Amer. Pat. 1 268 847.
[302]) Engl. Pat. 283 765.
[303]) D. R. P. 345 734 u. 438 616.
[304]) D. R. P. 461 604.
[305]) Franz. Pat. 644 803.
[306]) D. R. P. 372 814.
[307]) Photogr. Korrespondenz 1927, 249.
[308]) D. R. P. 367 928.
[309]) D. R. P. 406 707.
[310]) D. R. P. 406 708.
[311]) D. R. P. 335 088.
[312]) Photogr. Industrie 1923, 427.

Schicht ein Gemisch von gelben, roten und blauen Enolverbindungen vor[313]). Langguth und Hummel stellen nach drei in bekannter Weise hergestellten und gefärbten Teilnegativen farbige Aufsichtsbilder her, indem sie die Teilbilder nacheinander auf die gleiche Unterlage kopieren und als lichtempfindliche Stoffe Azofarbstoffkomponenten verwenden. Das Kopieren soll feucht und unter Kühlung erfolgen[314]).

Nach dem Jos-Pe-Verfahren[315]) werden drei Platten gleichzeitig durch ein Objektiv unter Teilung des Strahlenganges belichtet. Von jedem Negativ wird eine Druckplatte hergestellt und eingefärbt. Die so erhaltenen Farbenpositive werden übereinander nach dem Pinatypieprinzip auf eine Gelatineschicht übertragen. Das Verfahren ist, was die Herstellung der anzufärbenden Gelatinereliefs anlangt, auf dem Verfahren von Koppmann[316]) aufgebaut.

Die Teilung des Strahlenganges zwecks gleichzeitiger Herstellung mehrerer Negative ohne Parallaxe ist auch Kennzeichen verschiedener anderer Verfahren[317]).

Auch das kinematographische Zweifarbenverfahren der Emil Busch A.-G. arbeitet mit Teilung des Strahlenganges durch Spiegelanordnung[318]). Die beiden Teilbilder entstehen in Hochkantstellung nebeneinander auf Normalfilm und werden bei der Projektion mit Hilfe eines Prismas um 90° gedreht. Die Teilbilder, welche entweder in den Komplementärfarben angefärbt oder hinter entsprechenden Filtern angeordnet sind, werden auf dem Schirm übereinander projiziert.

Horst läßt durch Spiegel die Lichtstrahlen auf drei normale Objektive fallen[319]).

In einem weiteren Verfahren nimmt die Emil Busch A.-G. die Teilbilder durch zwei Objektive, also mit räumlicher Parallaxe auf[320]). Zur Vermeidung der Farbsäume werden die aufeinanderfolgenden Bildpaare jeweils mit umgekehrter Filterreihenfolge aufgenommen und projiziert. Das Bild wird dadurch unscharf, die Farbsäume ergänzen sich additiv zu Weiß.

Friese-Greene nimmt zwei Teilfarbenbilder nacheinander auf und färbt die Positive in den Komplementärfarben ein[321]). Hnatek nimmt in gleicher Weise drei Teilfarbenbilder nacheinander auf[322]). Auch beim Kodachromverfahren werden die zwei Teilbilder nacheinander auf einen Filmstreifen aufgenommen. Von diesem Negativ wird in umständlicher Weise ein doppelt beschichteter Positivfilm kopiert, der die orangeroten Bilder auf der einen, die blaugrünen auf der anderen Seite trägt[323]).

Einen subtraktiven Zweifarbenfilm stellt auch die Sirius-Kleuren-Film-Maatschappij in Zusammenarbeit mit Horst her[324]). Die roten und grünen Teilbilder werden auf einem einseitig beschichteten Negativfilm untereinander aufgenommen und optisch auf einen doppelseitig beschichteten Positivfilm kopiert.

Thornton verwendet einen doppelt- oder dreifachbreiten Negativfilm, auf dem die Teilbilder nebeneinander erzeugt werden[325]), und bringt die einzelnen Bildreihen in verschiedener Weise übereinander zur Deckung.

Beim Technicolorverfahren von Comstock werden zwei Teilbilder nebeneinander auf einen doppeltbreiten Film mit vier Perforationsreihen aufgenommen. Kopiert wird auf einen doppelseitig beschichteten Film oder einen ebenfalls doppeltbreiten Film, der dann in der Längsrichtung zusammengefaltet und geklebt wird. Ein anderes Verfahren von Technicolor arbeitet so, daß auf normal breitem Film zwei Teilfarbenbilder hintereinander entstehen, welche jeweils mit den unteren Kanten gegeneinanderliegen. Kopiert wird auf einen doppelt breiten Film, der dann in der Längsrichtung zusammengeklebt wird. Ein neues Verfahren der gleichen Gesellschaft arbeitet nach dem Imbibitionsprinzip. Auf eine in geeigneter Weise imprägnierte Gelatineschicht werden nacheinander zwei mit Farblösungen getränkte Gelatinereliefs, von denen das eine das rote, das andere das grüne Teilbild darstellt, aufgepreßt. Die Teilbilder werden auf diese Weise übereinander auf die Gelatineschicht übertragen, und man erhält ein Zweifarbenbild[326]).

Schließlich soll noch das Pathé-Farbenfilmverfahren erwähnt werden[327]). Aus so viel Positiven, als man Farben anwenden will, werden die diesen Farben zugehörigen Teile ausgeschnitten und dienen als Schablonen zum Anfärben eines Positivfilms. Es handelt sich also um ein Kolorierverfahren, welches aber zum Teil recht gute Effekte ergibt.

Sehr interessant ist das bereits bei der Besprechung der Schmalfilmfarbenkinematographie erwähnte Linsenrasterfilmverfahren, welches, wie gesagt, eigentlich schon sehr alt ist, aber damals keine Bedeutung gewinnen konnte, da es um mindestens zehn Jahre zu früh erfunden wurde, als nämlich die Schwarzweißkinematographie selbst noch ziemlich in den Kinderschuhen steckte. Das grundlegende Patent von Berthon[328]) ist seit Jahren erloschen, so daß das Verfahren frei ist. Die Patentlage ist jedoch recht unübersichtlich, weil eine das Verfahren weiterbearbeitende Gesellschaft, die Société du Film en Couleurs Keller-Dorian, in den letzten Jahren zahlreiche Patente genommen hat, in denen sie neben Verbesserungen des Verfahrens auch Dinge erneut unter Schutz zu stellen versucht hat, welche bereits in dem obenerwähnten Berthon-patent beschrieben, und mit dessen Erlöschen frei geworden sind. Dies ist ihr auch zum Teil, namentlich in Frankreich, das bekanntlich keine Prüfung der Erfindungen durch das Patentamt kennt, gelungen. — Das Verfahren beruht darauf, daß die Rückseite des Schichtträgers zahlreiche Linsenelemente in Form von eingeprägten winzigen Linsen in Kugel-, Vieleck- oder Zylinderform. Am geeignetsten sind Zylinderlinsen. Wie bereits Berthon angibt, müssen je Millimeter etwa 15—20 Linsen vorhanden sein. Auf einem Umweg beansprucht die Société du Film en Couleur Keller-Dorian in einem neueren Patent nochmals diese Linsenzahl[329]). Die Linsenelemente werden mit Hilfe von geriffelten Walzen auf dem durch Erwärmen plastisch gemachten Film erzeugt[330]).

Der Herstellung der geriffelten Walzen auf dem Wege der Gravierung gelten verschiedene Verfahren[331]), obwohl die Erzeugung von Gravierungen dieser Größe aus anderen Indu-

[313]) Photogr. Korrespondenz **1919**, 332.
[314]) D. R. P. 465 413.
[315]) Photogr. Industrie **1924**, 435, 705, 925, 965, 1130. Photogr. Chronik **1925**, 228.
[316]) Ebenda **1922**, 357; **1923**, 321.
[317]) U. a. D. R. P. 330 896, 334 383. D. R. G. M. 773 320.
[318]) Photogr. Korrespondenz **1927**, 12.
[319]) Photogr. Industrie **1923**, 596.
[320]) D. R. P. 436 863.
[321]) Photographic Journ. 1924, 397.
[322]) Photogr. Industrie **1923**, 109.
[323]) Ebenda **1925**, 1002.
[324]) Kinotechn. **1927**, 596.
[325]) D. R. P. 328 849; Engl. Pat. 273 056, 272 986, 285 228.

[326]) Photogr. Industrie **1924**, 641, 945; Filmtechn. **1926**, 369; Engl. Pat. 270 279 u. 270 280.
[327]) Photogr. Industrie **1925**, 367.
[328]) D. R. P. 223 236.
[329]) Franz. Pat. 618 596.
[330]) Franz. Pat. 466 781, 548 899.
[331]) Franz. Pat. 606 264, 618 536, 622 698, 627 975; dtsch. Anm. S. 78 108 VI/576.

strien[332]) seit langem bekannt ist. Auch auf photographischem Wege[333]) und mit Sandstrahlgebläse[334]) hat man die Gravierung der Prägwalzen vorzunehmen versucht. Schließlich ist auch versucht worden, den Schichtträger mit mikroskopisch kleinen Öffnungen, die als Lochobjektive wirken sollen, zu versehen[335]).

Bei der Aufnahme ist die mit der Linsenrastrierung versehene Filmrückseite dem Objektiv zugewandt, in welchem ein Farbfilter angeordnet ist, das in parallelen Streifen die drei üblichen Grundfarben enthält[336]).

Besondere Formen des Filters beschreiben Fournier[337]), Capstaff[338]) und Seymour[339]).

Hinter jedem Linsenelement entstehen in der lichtempfindlichen Schicht drei Einzelbilder nebeneinander, von denen jedes ein Farbenteilbild in Schwarzweiß darstellt. Wird wie bei der bekannten Farbenplatte nach dem Umkehrverfahren entwickelt, so erhält man ein positives Bild, welches bei der Betrachtung in der Hand wie ein gewöhnliches Schwarzweißbild aussieht, da sich die zahlreichen kleinen Einzelbilder dem Auge als ein einziges Bild darstellen. Bei der Projektion wird dieser Film, welcher also selbst nicht farbig ist, hinter einem ebensolchen Farbenfilter vorgeführt, wobei auf der Projektionsfläche das farbige Bild entsteht. Wenn das sehr elegante Verfahren trotzdem auch noch an einer gewissen Verfälschung der Farben leidet, so liegt dies einmal an der verschiedenen Brennweite bei Aufnahme und Projektion, und ferner daran, daß bei Verwendung der drei üblichen Filterfarben Rot, Grün und Blau die gelblichen Farbwerte verlorengehen. Eine andere französische Gesellschaft, welche das Verfahren bearbeitet, die Société Civile pour l'Etude de la Photographie et de la Cinématographie en Couleurs, Neuilly, schlägt ein Farbenfilter vor[340]) welches neben den üblichen noch zwei gelbliche Streifen besitzt. Hierdurch muß wohl die Farbenwiedergabe verbessert werden, allerdings auf Kosten der Lichtstärke. — Für den Amateur genügt im allgemeinen die Umkehrentwicklung, mit welcher man nur ein einziges Exemplar des Films erhalten kann. Sollen jedoch Filme für Lichtspielhäuser hergestellt werden, so muß zum Negativ entwickelt und dann kopiert werden. Das Kopieren bietet viel Schwierigkeiten, da leicht eine Verweißlichung der Farben eintritt.

Zahlreiche Kopierverfahren sind von den beiden genannten französischen Gesellschaften ausgearbeitet worden[341]), welche meist besondere Anordnungen von Lichtquelle, Objektiv und Farbenfilter zum Gegenstand haben. Es würde zu weit führen, sie im einzelnen zu besprechen.

Auf die Projektionsoptik beziehen sich ebenfalls zahlreiche Patente[342]).

Die Herstellung von Stereobildern mit Linsenrasterfilm unter Verwendung von besonderen Vorsatzfiltern beschreiben die Société du Film en Couleurs Keller-Dorian[343]) und Carchereux[344]). Die Etablissements Gaumont beschreiben die Aufnahme eines Linsenrasterfilms nach der Projektion eines gewöhnlichen Dreifarbenfilms[345]). Ein besonderes Filter für die Aufnahme gewöhnlicher Dreifarbenfilme auf Linsenrasterfilm beschreibt die Société du Film en Couleurs Keller-Dorian[346]), während zwei andere Patente derselben Gesellschaft[347]) die Herstellung von Teilfarbenbildern nach Linsenrasterfilmbildern betreffen.

Was die Aussichten der zahlreichen farbenphotographischen und -kinematographischen Verfahren betrifft, so muß gesagt werden, daß alle Verfahren, die mit mehreren Teilnegativen arbeiten, welche getrennt entwickelt, kopiert, angefärbt und zur Deckung gebracht werden müssen, so mühsam sind und so viel Geschicklichkeit und Zeitaufwand erfordern, daß sie sich bei der großen Masse der Amateure nie einführen werden. Hier kann die Zukunft nur einem mit einer einzigen Schicht arbeitenden Aufnahmematerial und einem Kopiermaterial mit ebenfalls nur einer Schicht gehören. In der Farbenkinematographie können sich dagegen auch die etwas umständlicheren Verfahren mit mehreren Schichten eher halten, weil hier die Entwicklung und Anfärbung den Kopieranstalten zufällt, die solche Verfahren eher meistern als der Amateur. Aber auch hier wird sich auf die Dauer vermutlich nur das einfache Linsenrasterverfahren, welches mit einer einzigen Emulsionsschicht und ohne irgendwelche Anfärbungen arbeitet, behaupten können. [A. 54.]

[332]) Vgl. z. B. Seidenfinish-Kalander.
[333]) Franz. Pat. 548 435. [334]) Franz. Pat. 575 648.
[335]) Franz. Pat. 572 788.
[336]) Ein ähnliches Verfahren, welches ebenfalls mit gestreiftem Farbenfilter arbeitet, beschreibt Raguin (Bull. Soc. Franç. Photographie **1926**, 158; Chem. Ztrbl. **1926**, II, 1919). Hier trägt der Film auf der dem Objektiv zugewandten Rückseite ein photographisch erzeugtes Gitter.
[337]) D. R. P. 437 392. [338]) Amer. Pat. 1 687 055.
[339]) Amer. Pat. 1 689 258.
[340]) Dtsch. Anm. S. 85 436, VI/576.
[341]) Franz. Pat. 563 903, 566 432, 573 399, 573 532, 605 883, 630 674; dtsch. Anm. S. 80 476 VI/578, 81 543 VI/576, 83 599 VI/576, 83 983 VI/576, 85 375 VI/576, 85 437 VI/576, 85 738 VI/578.
[342]) Unter anderen: Franz. Pat. 605 875, 606 601, 622 996, Amer. Pat. 1 685 600.
[343]) Franz. Pat. 560 216. [344]) Franz. Pat. 636 540.
[345]) Franz. Pat. 572 746. [346]) Franz. Pat. 603 824.
[347]) Franz. Pat. 620 074, 622 650.

Erwiderung auf D. Vorländers Kritik meiner Arbeiten zur Assimilation des „Kohlenstoffs".

Von G. Klein, Wien.

Auf S. 47, Jg. 42 dieser Zeitschrift (12. Januar 1929) hat D. Vorländer an unseren Arbeiten zum Nachweis des Formaldehyds bei der Kohlensäureassimilation „chemische Kritik" geübt. Hierzu muß ich folgendes bemerken:

Vorländer kann unmöglich unsere Zwischenproduktsarbeiten gelesen haben, sonst könnte er nicht die Arbeiten von Klein und Pirschle, die sich nur mit dem Nachweis des Acetaldehyds bei der Atmung höherer Pflanzen befassen, als Assimilationsarbeiten zitieren. Auf den grundlegenden Unterschied zwischen chemischen und biologischen Reaktionen und deren Ergebnissen will ich nochmals nachdrücklich verweisen.

Das zeigt sich auch darin, daß Vorländer bei seinen Versuchen, mit Dimedon Formaldehyd in Pflanzen abzufangen[1]), die Pflanzen eingingen, während wir biologisch an vollkommen intakten Pflanzen Formaldehyd abfingen.

Die Entstehung von Formaldehyd aus dem Natriumsalz des Methons an der Platinanode interessiert uns biologisch sehr wenig, sie ist jedenfalls mit dem biologischen Geschehen bei der Kohlensäureassimilation nicht vergleichbar. Daß „der anodisch entwickelte Sauerstoff etwa von der gleichen Virulenz sein dürfte", ist eben eine Annahme ohne jedes biologische Gefühl, die, für Vorländers Kritik wesentlich, freilich erst erwiesen werden muß.

Die „überraschende Übereinstimmung" von einigen Hundertstelgramm der Formalverbindung aus 1 g Methon-

[1]) „Planta", Archiv f. wiss. Bot., **6**, 684.

natrium in konzentrierter wäßriger Lösung „bei Zimmertemperatur unter Kühlung“ und etwa 1/60 der theoretischen Menge bei unseren Assimilationsversuchen (Konzentr. 1 : 1000) ist zu zufällig, um näher diskutiert werden zu müssen.

Das von Vorländer gegen unsere Ergebnisse aus rein chemischen Versuchen Vorgebrachte beweist gegen uns nichts.

Wohl aber haben wir einen neuerlichen Beleg für die Richtigkeit unserer Beweisführung von einer ganz anderen Seite her erbracht, die keinesfalls unter Vorländers Kritik fällt (siehe Vortrag auf der Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, Hamburg, September 1928). Es gelang uns, mit dem der Pflanze bekannten Harnstoff als Abfangmittel den Assimilationsformaldehyd bis zur fünffachen Menge des Methonproduktes als mehrfach gut charakterisierbares Formaldehyddiureid abzufangen[2]).

Nachweis von Formaldehyd bei der Assimilation des Kohlendioxyds in Pflanzen.

Von D. Vorländer, Halle a. d. S.

Die vorstehende Erwiderung von Prof. Klein bestärkt mich in der Meinung, daß Klein und seine Mitarbeiter Werner und Pirschle — bei letzterem steht nicht nur Acetaldehyd, sondern eine Mischung von Formaldehyd mit anderen Aldehyden in Frage — den durch Assimilation etwa gebildeten Formaldehyd bisher nicht nachweisen konnten. Die Pflanzen Kleins waren nicht intakt, sondern sie gingen ein bei den Versuchen mit Methon, allerdings etwas langsamer als bei meinen früheren Versuchen. Mit Methon ist der Formaldehyd-Nachweis schon aus dem Grunde nicht zu führen, weil aus Methon selbst durch oxydativen Abbau Formaldehyd entsteht, was ich exakt gezeigt habe. Die auf Versuchen mit Methon begründete Angabe Kleins, welche in einigen Lehrbüchern der organischen Chemie Aufnahme fand, ist zu streichen.

Im allgemeinen wird man aus dem Vorkommen geringer Mengen von Formaldehyd in Pflanzen keinen Beweis für die Assimilationshypothese herleiten können, denn es gibt eintausendundzwei Wege, auf denen durch Einwirkung des assimilatorisch entwickelten Sauerstoffs auf Pflanzenbestandteile Formaldehyd gebildet werden könnte.

Schlußwort.

Von G. Klein, Wien.

Leider zwingt mich Vorländers Art, einfach auf seinem Standpunkt zu verharren, nochmals zur Erwiderung.

Bei Pirschle handelt es sich nach wie vor lediglich um den Nachweis von Acetaldehyd[3]). Wie Vorländer aus der oben gebrachten Mitteilung, daß wir auf anderem Wege, der nicht unter seine Kritik fällt, in weit größeren Mengen Formaldehyd aus der Assimilation abfangen konnten, in der Meinung bestärkt wird, daß wir den Assimilationsaldehyd bisher nicht nachweisen konnten, ist ganz unverständlich. Inwieweit unsere Pflanzen intakt waren, möge Vorländer in Biochem. Ztschr. **168**, 372 [1926], nachlesen, ehe er eine gegenteilige Behauptung aufstellt, ebenso in Ztschr. f. Botanik **20**, 38 [1928]. Dort heißt es: „Die mit Dimedon belichtete Elodea ist aber normal, da sie nach den Assimilationsversuchen in reines Leitungswasser übertragen nach Abdiffundieren des Dimedon (z. B. nach 24 Stunden) wieder zu assimilieren beginnt.“

Die rein chemischen Modellversuche Vorländers sagen über das biologische Geschehen nichts, wofür leider so häufig das Verständnis fehlt. Vorländer hätte seine Kritik nur halten können, wenn er von den „eintausendundzwei Wegen, auf denen durch Einwirkung des assimilatorisch entwickelten Sauerstoffs auf Pflanzenbestandteile Formaldehyd gebildet werden könnte“, wenigstens einen einzigen als in der Pflanze oder im Pflanzenbestandteil realisiert hätte beweisend anführen können.

[2]) Ausführliche Publikation folgt.
[3]) Biochem. Ztschr. 168, 345 [1926].

Reaktionshemmung und Reaktionsbeschleunigung bei analytischen Arbeitsmethoden.

Von Dr. P. Fuchs, Leipzig.

Zu dem Vortrag von Dr. F. Feigl[1]) gestatte ich mir den Hinweis, daß die Auflösung von Calciumfluorid mittels Bildung von komplexen Fluorverbindungen in der Technik schon länger bekannt ist und bereits industriell ausgenützt zu werden beginnt. In eine schwach angesäuerte, CaF_2 in Suspension enthaltende NaCl-Lösung wird SiF_4 eingeleitet, wodurch sich der Komplex $[SiF_6]''$ bildet und Calciumchlorid in Lösung geht[2]). Für die qualitative und quantitative Analyse verwende ich die Bildung von $[AlF_6]'''$ sowie höherer Komplexe bereits seit mehreren Jahren, z. B. unter anderem für die Bestimmung der Gangart, insbesondere von SiO_2, im Kryolith; ferner bei einer (gleichfalls unveröffentlichten) sehr einfachen und bequemen Methode zur Bestimmung von Fluoriden, die bei hoher Genauigkeit wesentlich schneller ist als alle bisher bekannten. — Im Hinblick auf die kürzlich an dieser Stelle[3]) erschienene Abhandlung von Dr. H. Ginsberg, „Beitrag zur quantitativen Sulfatbestimmung in Fluoriden, insbesondere in Kryolithen“, sei schließlich noch eine einfache und schnelle Methode zur Sulfatbestimmung in Fluoriden erwähnt (über die ich allerdings ebenso wie über die obenerwähnten Methoden z. Z. nicht in der Lage bin, nähere Angaben machen zu können), die den meisten technischen Ansprüchen genügen dürfte, und bei der zur Beseitigung des störenden F' ebenfalls wieder die Bildung von Komplexen höheren Grades benutzt wird. — Betreffs der systematischen Anwendung der Komplexbildung für die Analyse von Fluoriden darf ich daher wohl die Priorität für mich in Anspruch nehmen.

Bemerkung.

Zu der vorstehenden Mitteilung bemerke ich, daß mir von einer technischen Anwendung der Bildung von komplexen Fluorverbindungen zur Auflösung von CaF_2 nichts bekannt war. Die Literaturangabe des Herrn Dr. P. Fuchs (Chem.-Ztg. **1929**, 145) und das Datum meines Vortrages, 12. Dezember 1928, belegen dies. Bezüglich der Angabe von Fuchs, daß er die Bildung von $(AlF_6)'''$ für qualitative und quantitative Analysen von CaF_2 sowie zur Bestimmung der Gangart und Sulfaten in Kryolithen verwendet, worüber nach seinen eigenen Angaben bisher keine Veröffentlichungen vorliegen, verweise ich darauf, daß ich auf ebendieselbe Anwendung (allerdings auch mit anderen Komplexbildnern und ohne auf die Sulfatbestimmung einzugehen) in einer Publikation (Mikrochemie, N. F. I, **1929**, 10) hingewiesen habe, welche der Redaktion der genannten Zeitschrift bereits Anfang Dezember 1928 übersendet worden ist. Fuchs ist der Ansicht, die Priorität betreffs der systematischen Auswertung der Komplexbindung für die Analyse von Fluoriden für sich in Anspruch nehmen zu dürfen, obwohl er darüber in Fachzeitungen bisher nicht berichtet hat. Ich kann mich dieser Ansicht nicht anschließen, da ich an der Gepflogenheit festhalte, daß lediglich der Zeitpunkt einer Veröffentlichung für Prioritätsansprüche maßgebend ist. Als Erster hat über Komplexbildung bei Fluoriden im Zusammenhang mit einer analytischen Auswertung H. J. de Boers 1926 grundlegende Versuche angestellt und hierüber ausführlich berichtet. Darauf habe ich sowohl in meinem Vortrag als auch in meiner Veröffentlichung in der „Mikrochemie“ hingewiesen.

Priv.-Doz. Dr. F. Feigl.

Richtigstellung.

In dem Aufsatz **Bernthsen** „Die Heidelberger chemischen Laboratorien für den Universitätsunterricht in den letzten hundert Jahren“ auf Seite 382 der Zeitschrift **muß** es statt Adolf Ed. Meyer, Adolf Ed. Mayer heißen. Weiterhin ist Herr Dr. Streng (Va) nicht erst „nach einem knappen Jahr“, sondern schon kurze Zeit nach seiner Habilitation 1853 nach Clausthal gegangen. Schließlich hat Prof. Brühl (XIV) erst einige Jahre nach V. Mayers Berufung sein Laboratorium in der Brunnengasse aufgegeben.

[1]) Referat, Ztschr. angew. Chem. **42**, 212 [1929].
[2]) Näheres vgl. Chem.-Ztg. **1929**, S. 145.
[3]) Ztschr. angew. Chem. **42**, 314 [1929].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

34. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie*).

Berlin, 9. bis 12. Mai 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. Bodenstein, Berlin.

Nach der Begrüßung der zahlreichen Vertreter der Reichs- und Staatsbehörden und der Gäste des In- und Auslands ging Prof. Bodenstein zunächst auf die Entwicklungsgeschichte der Gesellschaft und damit der physikalischen Chemie ein. Trotz der Anerkennung der Unterrichtsverwaltungen für die Bedeutung des Faches muß leider festgestellt werden, daß nicht immer die Entwicklung der Unterrichts- und Forschungsinstitute mit der Bedeutung des Arbeitsgebietes Schritt gehalten hat. Wenn Ausgaben für so eminent anwendbare und angewandte Wissenschaften geschehen, wie Physik und Chemie, dann erscheinen sie nur im Haushalt als Ausgaben, in Wahrheit sind sie angelegte Kapitalien. Wir wollen als Hauptthema dieser Tagung das Problem der heterogenen Katalyse behandeln; das ist nichts anderes als die Weiterentwicklung und die Ausbildung der Kenntnisse, die uns zu dem wirtschaftlich größten und wichtigsten Einzelzweige der Industrie geführt haben: Die katalytische Bindung des Stickstoffs zu Ammoniak und dessen Weiterverarbeitung gibt zur Zeit in Deutschland mindestens 30 000 Menschen Brot, steigert die Erträgnisse unseres Bodens in gewaltigem Ausmaß und erspart uns überdies die Einfuhr von Chilesalpeter.

Im Namen der Reichsregierung und der Preußischen Regierung sprach Staatsminister Sämisch, für die Stadt Berlin Bürgermeister Dr. Scholz, für die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Excellenz Schmidt-Ott, für die befreundeten Vereine Geheimrat Walden, Rostock. Er wies auf die Tatsache hin, daß an der Versammlung Vertreter aus Amerika, Dänemark, England, Frankreich, Lettland, Österreich, der Schweiz und der Tschechoslowakei teilnehmen, das bedeute, daß die Wissenschaft eine diplomatisch-politische Rolle zu erfüllen habe. Prof. Dr. Bodenstein verkündete dann die Verleihung der Bunsen-Denkmünze an Geheimrat Prof. Dr. N. Caro, Berlin, und an Direktor Dr. Mittasch, Ludwigshafen. Geheimrat Caro und Dr. Mittasch sprachen ihren Dank für die Auszeichnung aus. Geheimrat Caro teilte mit, daß er die in seinem Besitz befindlichen Originale zweier Briefe Bunsens an Roscoe über die Auffindung von Rubidium und Cäsium der Bunsengesellschaft zum Geschenke mache. Er könne dies um so leichter, denn wenn er bisher die Absicht gehabt habe, seinen Erben diese Bunsenbriefe zu vermachen, so könne er diesen jetzt dafür die Bunsen-Denkmünze vererben. In der geschäftlichen Sitzung erstattete Direktor Dr. Buchner den Geschäftsbericht. Mit großem Beifall wurde dem Vorschlag zugestimmt, die Herren Generaldirektor Geheimrat Prof. Dr. Bosch, Geheimrat Prof. Dr. Fritz Haber, Exzellenz Oskar v. Miller, Geheimrat Prof. Dr. Planck und Geheimrat Prof. Dr. Tammann zu Ehrenmitgliedern zu ernennen.

---

*) Aus Raummangel konnte nur ein Teil der Vortragsreferate gebracht werden. Das Programm mit den Titeln sämtlicher Vorträge war auf Seite 453 dieser Zeitschrift abgedruckt.

Zusammenfassende Vorträge zum Hauptthema: „Heterogene Katalyse".

Geheimrat Prof. Dr. Haber, Berlin: *„Vier Bemerkungen über heterogene Katalyse."*

Ich bitte um Erlaubnis, zur Einleitung unserer Erörterungen vier Bemerkungen vorzubringen. Ich will erstlich von dem inneren Grund sprechen, der diesen Kreis von Fachgenossen aus verschiedenen Ländern hier zusammenführt, um den Stand unserer theoretischen Kenntnis von der heterogenen Katalyse zu erörtern. Dieser innere Grund scheint mir in dem außerordentlichen Zuwachs gelegen, den die Verwendung der heterogenen Katalyse in der chemischen Technik in dem letzten Jahrzehnt gewonnen hat. Wenn wir die Milchprodukte und die alkoholischen Getränke und ihre Bereitung mit zu der chemischen Industrie zählen, dann war die heterogene Katalyse immer das meist verwendete Hilfsmittel unseres Faches. Bleiben wir im engeren Rahmen unserer gewohnten Fachdefinition, so erinnert sich die ältere Generation, daß es in unseren jungen Tagen von heterogenen Katalysen in der Technik die Darstellung des Formaldehyds aus Methylalkohol, den Deaconschen Chlorprozeß (Chlorwasserstoff—Sauerstoff—Chlor—Wasserdampf) und vor allem die Umsetzung des Schwefeldioxyds mit Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid gab. Der Deaconprozeß ist außer Gebrauch gekommen. Das Konktakt-Schwefelsäure-Verfahren hat sich ausgewachsen und liefert nach einer rohen Schätzung, die mir von befreundeter Seite mitgeteilt wird, rund drei Millionen Tonnen Säure etwa im Werte von 180 Millionen Mark. Zu diesen älteren technischen Arbeitsformen ist dann die Fetthärtung getreten, der heute an 300 000 t jährlich unterworfen werden, deren wirtschaftlicher Wert über den der Kontaktschwefelsäure hinausgeht. Dazugekommen ist dann eine Fülle kleinerer Prozesse. Ich nenne die Verarbeitung von Alkohol auf Äthylen mit Tonerdekontakten, die Reduktion des Naphthalins zu Tetralin, die Reduktion des Nitrobenzols mit Wasserstoff zu Anilin, des Phenols zu Cyclohexanol, die Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon. Alle diese katalytischen Oxydationen und Reduktionen der Technik — sowohl die älteren wie die neueren — treten an wirtschaftlicher Bedeutung zurück gegenüber der Darstellung von Ammoniak aus den Elementen, durch die heute in Deutschland rund 700 000 t Stickstoff und im Ausland rund 190 000 t jährlich in gebundene Form übergeführt werden. Berücksichtigen wir auch noch die daran anschließenden heterogenen katalytischen Prozesse, als da sind Oxydation des Ammoniaks zur Salpetersäure und Harnstoffdarstellung, so kommen wir aus diesem Reaktionskomplex des Stickstoffs zu wirtschaftlichen Werten von nahezu 1 Milliarde Mark im Jahre. So ergibt sich insgesamt ein aus der heterogenen Katalyse herstammender Wirtschaftswert chemischer Erzeugnisse im engeren Bereich der chemischen Industrie (ohne Berücksichtigung der Nahrungs- und Genußmittelindustrie) zwischen 1 und 2 Milliarden Mark im Jahre, von dem wir voraussehen, daß er in einer kurzen Spanne Zeit durch die Hydrierung von Brennstoffen, insbesondere wohl durch die Benzindarstellung aus höhermolekularen, flüssigen Kohlenwasserstoffen einen großen, weiten Zuwachs erfahren wird. Das gibt den Hintergrund praktischer Interessen, von dem unser wissenschaftliches Thema sich abhebt. Der kurze Blick auf die technische und wirtschaftliche Entwicklung legt nahe, zu zweit in ähnlicher Weise ein schnelles Streiflicht über die Entwicklung unserer theoretischen Vorstellungen gleiten zu lassen. Wir alle fühlen auf diesem Gebiete besonders stark, daß die Theorie

hinter der praktischen Anwendung zurückgeblieben ist. Die Lücke, die hier besteht, war naturgemäß vor einem Vierteljahrhundert noch viel größer. Aber wir, die Vertreter der älteren Generation, haben sie damals weniger stark empfunden, weil der Anspruch an das, was die Theorie uns leisten sollte, unvergleichlich geringer war. Denn damals genügten uns die stöchiometrischen Verhältnisse beim Umsatz, die Thermodynamik der Reaktion und ihre Geschwindigkeitskonstanten. Die Mechanik der Atomvorgänge war kein Thema und darum keine Schwierigkeit, und wenn wir bei Schoenbein lasen, daß die chemische Reaktion ein Theater sei, von dem wir nur das wußten, was vor dem Fallen des Vorhanges lag und nichts vom Stück selbst, so trösteten wir uns mit dem Goetheschen Wort vom Glück des denkenden Menschen, der das Erforschbare erforscht und das Unerforschliche ruhig verehrt. Die katalytische Reaktion im besonderen war ein Vorgang, der auf dem Umweg über ein Zwischenprodukt schneller verlief als auf direktem Wege, das Zwischenprodukt war selten genau bekannt, manchmal konnte es mit erheblicher Wahrscheinlichkeit gekennzeichnet werden und in zahlreichen Fällen blieb es unbestimmt oder wurde phantasievoll konstruiert. War die Katalyse eine heterogene, so galten Verbindungen der Kontaktsubstanz mit dem einen, manchmal auch mit beiden Ausgangsstoffen als vorgezeichnete Zwischenprodukte. Die damals maßgebliche thermodynamische Betrachtungsweise der chemischen Reaktionen brachte der heterogenen Katalyse kaum einen anderen Gewinn als die Einsicht in den Einfluß, den eine verschiedene Oberflächenaktivität der entstehenden und verschwindenden Stoffe üben mußte. Die Verfeinerung der energetischen Überlegungen und die Durchbildung der Vorstellung von der Rolle der Adsorption als Zwischenvorgang im katalytischen Geschehen gehört bereits dem letzten Jahrzehnt an. Dies führt uns zu dem dritten Punkte, zu der Frage nach dem augenblicklichen Stande, der seine stärksten Impulse aus der neuen Einsicht in die Lage der Moleküle in der Phasengrenze sowohl im Kontakt wie in der adsorbierten Schicht gezogen hat und heute aus den neuen wellenmechanischen Überlegungen sich weitere Fortschritte erhofft. Ich möchte mit diesen einleitenden Worten der Erörterung nicht vorgreifen, aber es wird mir erlaubt sein, auf einen Punkt hinzuweisen, der in der Behandlung des Themas anscheinend bisher noch nicht ausgesprochen worden ist. Für den Fortschritt der chemischen Reaktion ist im letzten Jahrzehnt viel dadurch gewonnen worden, daß man sich vom Schicksal der Reaktionsenergie eine andere Vorstellung als früher machte. Vordem galt es für selbstverständlich, daß die beim Umsatz zweier Moleküle zu neuen Gebilden in Freiheit gesetzte Energie sich in der Umgebung ausbreitete und der reagierenden Masse als gleichverteilte Wärme zugute kam. Wir haben in den letzten Jahren besonderen Gewinn aus der Überlegung gezogen, daß diese Gleichverteilung unmöglich ohne Zeitverlust sich vollziehen kann. Ehe sie abgelaufen ist, sind die Reaktionsprodukte, die nach der früheren Vorstellung nur für die Gegenreaktion mit ihrer Massenwirkung in Betracht kamen, aktive Zentren, die ihren aus dem chemischen Umsatz stammenden Reichtum an Energie an andere Massenteilchen weitergeben, und diese dadurch aktivieren können. Aber wie geben sie diesen ihren Besitz an Energie weiter? Hier gab es bis in die jüngste Zeit lediglich zwei Wege, nämlich den anscheinend nur selten bedeutsamen Weg durch Ausstrahlung und die viel häufigere Übertragung durch das, was man ohne nähere Kenntnis des Mechanismus Stoß auf andere Moleküle nennt. An dieser Stelle setzt eine quantenmechanische Überlegung ein, welche sagt, daß es zwischen einem reagierenden molekularen System und einem zweiten, welches der Zuführung von Anregungsenergie bedarf, um in Reaktion zu treten, eine besondere Art des Energieüberganges gibt, und zwar dieselbe Art, durch die wir die Energie von einem schwingenden Pendel auf ein ruhendes übergehen lassen können, indem wir eine schwache Feder zwischen beide spannen. Diese Feder wird gebildet durch die elektrostatischen Kräfte, welche das eine und das andere Molekularsystem besitzen, wenn sie den Charakter von Dipolen oder Multipolen haben. Dabei kommt alles darauf an, wie schnell der Übergang erfolgt, und dieses Tempo des Überganges wiederum wird in erster Linie durch den Abstand des Systems bestimmt. Die Übergangsgeschwindigkeit fällt bei 10^{-6} cm Abstand unter die Grenze der Beachtlichkeit und wird andererseits bei $5{,}10^{-8}$ cm und kleineren Werten ganz außerordentlich groß. Der Ablauf der heterogenen Katalyse in einer Adsorptionsschicht verwirklicht den Fall außerordentlich großer Dichten und besonders kleiner Abstände der Moleküle. Es liegt nahe, zu vermuten, daß der schnelle Umsatz in die Grenzschicht, der insbesondere für den Fall der heterogenen Katalyse gasförmiger Systeme wichtig ist, auf dem geschilderten wellenmechanischen Wege vor sich geht. Ich weiß nicht, wie weit dieser Gesichtspunkt führen kann und ob er zur Aufklärung der aufreizendsten Undeutlichkeit beiträgt, die ich in der oft bevorzugten Wirksamkeit gemischter Katalysatoren erblicke. Es gibt ja auch bei der homogenen Katalyse einige Fälle bevorzugter Wirksamkeit und gemischter Katalysatoren, und es gab solche Fälle schon vor Jahrzehnten. Aber sie waren immer so wenig zahlreich, daß man sie in unserem Raritätenkasten undeutlicher Erscheinungen unterbringen konnte. Bei der heterogenen Katalyse sind sie etwas fundamental Wichtiges geworden. Die wellenmechanische Reaktionsfortpflanzung verlangt die elektrischen Momente der reagierenden Moleküle, und die Mischkontakte lassen durch die Nebeneinanderlagerung chemisch verschiedener Kontaktsubstanz molekulare Felder in der Kontaktoberfläche erwarten, die besonders geeignet sein mögen, solche Momente im Adsorbat zu induzieren.

Ich schließe mit der Bitte um Erlaubnis, zu viert und letzt darauf hinzuweisen, daß mit dem Aufblühen der technisch heterogenen Katalyse sich zugleich ein Mißstand gesteigert hat, der jede große technische Entwicklung in der Chemie begleitet, aber noch niemals so außerordentlich stark hervorgetreten ist wie jetzt. Ich meine den Mißstand der Geheimhaltung. Immer war es in unserer Industrie so, daß sie um ihres wirtschaftlichen Schutzes willen einen oder den anderen bei einem Prozesse bedeutsamen Umstand bestrebt war, der Öffentlichkeit und insbesondere den wettbewerbenden industriellen Stellen vorzuenthalten, aber bei der heterogenen Katalyse bleibt praktisch alles, wenigstens der Öffentlichkeit, vorenthalten, denn auch die freigebigste Stelle verschweigt ihre Katalysatoren. Ich fürchte, daß diese Schweigsamkeit weniger wirksam ist gegenüber den wettbewerbenden Stellen der Industrie, die ihre besonderen Wege haben, als gegenüber der Wissenschaft, deren Fortschritt auf diesem Felde wohl nichts stärker aufhält als der Mangel eines systematisch geordneten Materials über die Eigenschaften der Kontaktstoffe der heterogenen Katalysen. Unsere wissenschaftliche Arbeit würde der Technik schneller Nutzen bringen, wenn diese uns mit ihren Tatsachen freigebiger zu Hilfe käme.

Prof. Dr. M. Bodenstein, Berlin: „*Die Rolle der Gefäßwand bei Gasreaktionen.*"

Gasreaktionen haben erst spät begonnen in der chemischen Kinetik eine Rolle zu spielen; es war lange Zeit unmöglich, solche zu finden, die ohne „Störung" durch die Gefäßwände verlaufen, bei denen nicht die Gefäßwände die Geschwindigkeit in unkontrollierbarer Weise beeinflußten. Das heute vorliegende Material zeigt, daß jede Gasreaktion dem Einfluß der Gefäßwände in ihrer Geschwindigkeit unterworfen ist; manche so weit, daß es trotz aller Bemühungen nicht gelungen ist, sie frei von ihm zu untersuchen, manche nur insofern, als man ihn unter besonders günstigen Bedingungen zur Geltung bringen kann. Der Einfluß besteht in Erhöhung der Geschwindigkeit des Umsatzes: die reagierenden Stoffe werden adsorbiert, der Vorgang der Adsorption aktiviert die Molekeln und macht sie leichter reagieren. — In den letzten Jahren hat man mehrfach bei an sich geschwind verlaufenden Reaktionen beobachtet, daß die Geschwindigkeit durch die Gefäßwände herabgesetzt wird. Diese Beobachtungen sind zwanglos so zu deuten, daß diese Reaktionen „Kettenreaktionen" sind, bei denen in dem ersten Akt des Umsatzes der Ausgangsstoffe instabile Zwischenprodukte entstehen, die bei weiterem Umsatz neben dem Endprodukt immer wieder solche instabilen, reaktionsfähigen Zwischenstoffe entstehen lassen. Wenn diese Zwischenstoffe nun an die Gefäßwand gelangen, so werden sie dort adsorbiert und in reaktionsträge Stoffe verwandelt: die Kette wird abgebrochen und die Gesamtreaktion gehemmt. Besonders interessant ist dabei, daß vielfach die gleichen Reaktionen — z. B. Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen — so unter gewissen Umständen durch die Gefäßwände befördert, unter anderen Verhältnissen verzögert werden.

H. R. Kruyt, Utrecht: „*Molekulare Orientierung in der Adsorptionsschicht und heterogene Katalyse.*"

Zusammenfassend kommt Vortr. zu folgendem Schlusse: Eine Adsorption der reagierenden Stoffe bildet an sich keinen Grund für positive Katalyse. Im Gegenteil: die Adsorption nimmt den reagierenden Stoffen ihre Beweglichkeit und übt somit in erster Linie eine die Reaktion verlangsamende Tendenz. Letztere wird noch größer, falls eine der reagierenden Substanzen in einer Lage adsorbiert wird, welche der Reaktion den reagierenden Teil der Molekel entzieht. Nur bei günstiger Orientierung ist eine positive Katalyse möglich.

Die Orientierungstheorie bringt ein spezifisches Moment in die Adsorptionstheorie; dies erhöht deren Wert als Erklärungsprinzip für die heterogene Katalyse (speziell die Enzymkatalyse), bei welcher ja gerade eine so ausgesprochene Spezifität, sowohl was die adsorbierende Oberfläche als die reagierenden Stoffe betrifft, charakteristisch ist.

Hugh S. Taylor, Princeton: „*Über aktive Stellen an Katalysatoren.*"

Obgleich die grundlegenden Arbeiten von Bodenstein, Haber und Langmuir unsere Kenntnisse von den Eigenschaften der heterogenen katalytischen Reaktionen sehr bereicherten, blieb das Zentralproblem, nämlich warum nur bestimmte Substanzen als Katalysatoren nur bestimmte Reaktionen beschleunigen, doch ungelöst. Der Lösung dieses Problems war eine Reihe systematischer Arbeiten in Princeton gewidmet. Metallkatalysatoren waren zunächst zur Untersuchung gewählt, da man eine gewisse Einfachheit der Verhältnisse durch die Gegenwart von nur einer Atomart an der Oberfläche erhoffte. Messungen der Adsorption der reagierenden Gase und der Reaktionsgeschwindigkeit zeigten Parallelität, aber keine einfache Proportionalität zwischen den beiden. Die Wirkung der hohen Temperaturen und der katalytischen Gifte vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit mehr als die Adsorptionskapazität. Das deutete auf eine Struktur der katalytischen Oberfläche hin, die nicht homogen ist, sondern Stellen von variierender Aktivität hat. Die veränderliche Adsorptionskapazität einer Oberfläche für dasselbe Gas bei verschiedenen Temperaturen sowie für verschiedene Gase bei derselben Temperatur unterstützen auch die Theorie der ungleichmäßigen Oberfläche. Die Verschiedenheit der Verhältnisse der Mengen, in denen zwei Gase an verschiedenen Proben desselben Katalysators adsorbiert werden, sowie die Veränderungen dieses Verhältnisses nach einer Überhitzung oder Vergiftung sind auch zugunsten der Theorie. Quantitative Messungen der Adsorption und der Reaktionsgeschwindigkeit vor und nach einer Vergiftung des Katalysators sind ein Beweis dafür, daß, wenigstens in einigen katalytischen Reaktionen, sicherlich in denen, die gegen die Vergiftung sehr empfindlich sind, nur ein kleiner Teil der Totaladsorption durch katalytische Aktivierung begleitet wird. Die Tatsache der fortschreitenden Vergiftung einer Oberfläche für verschiedene Reaktionen deutet auch auf verschiedentlich aktive Stellen der Oberfläche hin. Auch die Aktivatorenwirkung muß in einigen Fällen eher einer qualitativen Verbesserung der Oberfläche als einer quantitativen Vergrößerung derselben zugeschrieben werden.

Zu der Frage der Wirkung der Oxydkatalysatoren ist die Theorie entwickelt worden, daß diese Katalysatoren doppelte Katalysatoren sind, die aus nebeneinander wirkenden Oxydionen und Metallionen bestehen. An den negativen Ionen ist die verlaufende Reaktion ausschließlich Dehydratation, wogegen an den Metallionen Dehydrierung zustande gebracht wird. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der beiden Prozesse ist durch die Verteilung und relativen Aktivitäten der beiden Ionenarten bedingt. Diese beiden Oberflächenarten können so durch Salzgifte in ihren Eigenschaften modifiziert werden, daß der Katalysator aus einem dehydrierenden zu einem verwandelt wird, der viel mehr Dehydratationen herbeiführt, und umgekehrt. Wasser und andere flüchtige Substanzen beeinträchtigen auch die beiden Arten der Oberfläche in verschiedenem Maße und dementsprechend verändern sie das Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten.

In neuerer Zeit werden hauptsächlich die Eigenschaften der aktiven Oberflächenstellen studiert. Eine wichtige Phase dieser Arbeiten sind die Messungen der Adsorptionswärmen der reagierenden Gase und der Reaktionsprodukte gewesen. Man konnte zeigen, daß die Adsorptionswärmen auf den aktiven Stellen der Oberfläche von einer ganz anderen, höheren Ordnung sind als die Kondensationswärmen. Sie sind eher von derselben Größenordnung wie etwa die Energien, die die chemischen Reaktionen charakterisieren. Im mehreren Fällen ist es gelungen, ein Minimum im Anfang der Adsorptionswärme — adsorbierte Mengenkurve — nachzuweisen. Diese Erscheinung war ursprünglich mit einer endothermen Aktivierung der primär adsorbierten Moleküle verknüpft, so im Falle des Wasserstoffs mit einer wahrscheinlichen Dissoziation in Atome. Diese Auffassung ist aber mit bedeutenden theoretischen Schwierigkeiten verbunden.

Weiterhin ist es gelungen, zum ersten Male direkte Messungen der Reaktionswärme auf den Oberflächen auszuführen. In dieser Weise wurden die

Reaktionen von Wasserstoff und Sauerstoff, Kohlenmonoxyd und Sauerstoff, Schwefeldioxyd und Sauerstoff auf Platin bei 0° untersucht. Die erstgenannte Reaktion wurde entweder mit adsorbiertem Wasserstoff oder mit adsorbiertem Sauerstoff ausgeführt, was eine doppelte Möglichkeit gibt, die Adsorptionswärme des Wassers zu bestimmen. Diese letzte Größe wurde dann auch direkt bestimmt, und so konnte man eine vollständige thermochemische Beschreibung aller Stufen dieser Reaktion erhalten. Ähnliche Daten sind jetzt auch für Äthylen, Wasserstoff und Äthan am Kupfer erhalten worden. Obgleich solche Messungen auf andere Reaktionen ausgedehnt sein müssen, ehe allgemeingültige Folgerungen gezogen werden können, so ist doch eine interessante Tatsache offenbar geworden. Es existiert nämlich kein enger Zusammenhang zwischen den Adsorptionswärmen und der Haftfestigkeit verschiedener Gase an derselben Oberfläche. Die Deutung dieser höchst merkwürdigen Experimentaltatsache sollte das Interesse der Thermodynamiker erwecken.

Otto Warburg, Berlin-Dahlem: „*Über den Katalysator der Verbrennungen in der lebendigen Substanz*).*"

M. Volmer, Berlin: „*Keimbildung und Keimwirkung als Spezialfälle der heterogenen Katalyse.*"

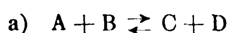
Mit dem aus der Biologie übertragenen Wort „Keim" bezeichnet man in der physikalischen Chemie ein Teilchen einer neuen Phase, welches auf Kosten seiner Umgebung wachsen kann. Diese muß demgemäß bezüglich der neuen Phase übersättigt sein.

Die Keimbildung kann grundsätzlich behandelt werden wie eine chemische Reaktion, und ihre Geschwindigkeit wird definiert als Zahl der sekundlich zur Volumeneinheit gebildeten Keime. Die Theorie läßt sich mit den Mitteln der älteren Physik so weit entwickeln, daß man in einfachen Fällen die absolute Zahl der ungefähren Größenordnung nach, die relative Zahl bei verschiedenen Übersättigungsgraden genau angeben kann.

Keimbildungskatalysen in Kombination mit chemischen Vorgängen sind in Anzahl bekannt. Auch gibt es Beispiele für negativ katalytische Wirkung bei solchen Vorgängen. Ihre Deutungsmöglichkeiten sind durch die Theorie vorgezeichnet.

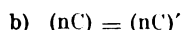
Mit erfolgter Keimbildung tritt die Keimwirkung, nämlich die weitere Abscheidung der neuen Phase, in die Erscheinung. Dieser Vorgang ist in einfachen Fällen genügend bekannt.

Eine besondere Beachtung verdienen die Fälle, bei welchen die Molekeln, die eine neue Phase bilden sollen, nicht fertig vorliegen, sondern erst durch eine Reaktion entstehen müssen.



a) $A + B \rightleftarrows C + D$

sei eine derartige Reaktion. Die Molekeln C sollen zu einer neuen Phase zusammentreten können nach dem Symbol



b) $(nC) = (nC)'$

Beispiele sind in großer Zahl bekannt, wo Cn katalytisch wirkt. Dafür bestehen zwei Deutungsmöglichkeiten. 1. a verläuft schnell und der Vorgang b bestimmt die Geschwindigkeit, d. h., in dem Maß, wie C dem Gleichgewicht durch Übergang in die neue Phase Cn entzogen wird, schreitet der Vorgang weiter (Ostwald). 2. Die Reaktionsgeschwindigkeit von a ist normalerweise gering, erfährt aber an der Oberfläche der Phase C_n eine spezifisch katalytische Beschleunigung.

*) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 1098 [1928].

Die erste Art der Katalyse ist stets zu erwarten, wenn der Vorgang a infolge der Gleichgewichtslage nur zu einer mäßigen Übersättigung bezüglich C führt und wenn das System frei von Keimbildungskatalysatoren ist.

An den zweiten Fall ist insbesondere zu denken, wenn die Reaktion a praktisch einseitig nach rechts verläuft, der Fortschritt also nicht durch C merklich gehemmt werden kann; ferner wenn die Phase C_n auf ähnliche Reaktionen, bei denen aber nicht der Stoff C zur Abscheidung kommt, katalytisch wirkt.

Schließlich sind zwischen den beiden Extremfällen Übergänge möglich.

M. Polanyi, Berlin-Dahlem: „*Betrachtung über den Aktivierungsvorgang an Grenzflächen.*"

Kontaktsubstanzen wirken der chemischen Trägheit entgegen. Nicht durch Verdichtung der Substratmoleküle, sondern indem sie der Reaktion neue Wege bahnen, die unter Aufwand einer geringeren Aktivierungswärme gangbar sind, als die im Gasraum zugänglichen. Was ist die Aktivierungswärme? Wie kann sie verringert werden? Betrachtet man eine Reaktion in der exothermen Richtung, so ist die Aktivierungswärme diejenige Energie, die den Reaktionsteilnehmern zugeführt werden muß, damit die Reaktion eintrete. In der endothermen Richtung ergibt sich die (gleiche) Aktivierungswärme aus der zum Reaktionseintritt nötigen Energiemenge nach Abzug der Wärmetönung. Die Aktivierungswärme wird aufgefaßt als die Wärmetönung, die zur Schaffung eines Zwischenzustandes (aktivierten Zustandes) nötig ist, über den die Reaktion abläuft. Es gibt Reaktionen, die ohne oder nur mit geringer Aktivierungswärme ablaufen. 1. Eine solche Reaktion ist die Spaltung einer Bindung. Zum Beispiel reagiert ein Molekül (aus dem Radikal R und dem Atom A bestehend) ohne Aktivierungswärme in dem Sinne



$$RA \rightarrow R + A \quad (1)$$

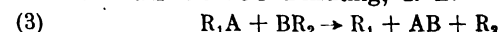
2. Auch Spaltung einer Bindung unter gleichzeitigem Abschluß einer neuen Bindung, z. B.



$$RA + B \rightarrow R + AB \quad (2)$$

scheint ohne erhebliche Aktivierungswärme abzulaufen.

3. Auf Grund von 2 ist anzunehmen, daß auch Spaltung zweier Bindungen unter gleichzeitigem Abschluß einer Bindung, z. B.



$$R_1A + BR_2 \rightarrow R_1 + AB + R_2 \quad (3)$$

nur geringer Aktivierungswärme bedarf (ebenso die Rückreaktion).

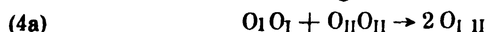
Warum hier keine oder nur geringe Aktivierungswärme benötigt wird, ist zumindest im Falle 2 und 3 noch nicht geklärt und soll hier als Erfahrungstatsache hingenommen werden. Es genügt hier, wenn wir erklären können, warum bei allen Reaktionen anderer Art, namentlich schon bei solchen, die auf der nächstfolgenden Komplikationsstufe stehen, sich stets die Notwendigkeit einer Aktivierungswärme zeigt. Diese nächste Komplikationsstufe besteht in der Spaltung von zwei Bindungen unter gleichzeitigem Abschluß von zwei neuen Bindungen im Sinne



$$AB + CD \rightarrow AC + BD \quad (4)$$

Das Wesen der Aktivierungsarbeit bei einer solchen Reaktion (die uns in der Folge als Repräsentant der gehemmten Reaktionen überhaupt dienen soll) tritt in reinster Form zutage, wenn man die chemische Verschiedenheit der Atome A, B, C, D zunächst ausscheidet und die Auswechslung der Atome von zwei gleichen Molekülen (z. B. von zwei O_2-Molekülen) betrachtet (die Atome des einen Moleküls seien mit I, die des anderen mit II bezeichnet).

Daß zur Herbeiführung der Umsetzung



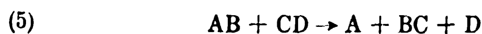
(4a) $O_I O_I + O_{II} O_{II} \rightarrow 2\, O_{I\,II}$

ein **Arbeitsaufwand** nötig ist, erkennt man, indem man die Gleichgewichtslagen der Atome in zwei nebeneinanderruhenden O_2-Molekülen ins Auge faßt. Die dem gleichen Molekül angehörenden Atome sind auf etwa 1 Å. E. voneinander entfernt, die verschiedenen Molekülen angehörenden dagegen auf etwa 3 Å. E. Die Umsetzung im Sinne von (4a) kann nur vollzogen werden durch eine Verzerrung der Gleichgewichtslage, die diesen Distanzunterschied vorübergehend aufhebt (um sie in ihr Gegenstück, die Endlage, zu überführen). Als Aktivierungswärme erscheint hiermit die Arbeit, die man durch Aneinanderpressen oder Dehnen der Moleküle leisten muß, damit die Ungleichheit der Atomabstände aufgehoben wird.

Eine Kontaktkatalyse besteht darin, daß diese Aktivierungsarbeit ganz oder zum Teil durch die Kräfte geleistet wird, die von einem festen Körper ausgehen. Ein Beispiel für einen solchen Fall wäre die Bindung von Sauerstoff an Kupfer zu Kupferoxyd. In diesem Zustande sind die Abstände benachbarter O-Atome exakt gleich. Ein Gemisch von Cu und CuO wäre also ein idealer Katalysator der Reaktion (4a), freilich müssen dabei auch die Nebenbedingungen erfüllt sein, daß 1. die Oxydation rasch vor sich geht, 2. das Oxyd einen merklichen Zersetzungsdruck hat und sich glatt zersetzt.

Es soll die Ansicht begründet werden, daß dieses Modell verallgemeinerungsfähig ist, indem die Rolle, die in ihm die phasenartig abgeschiedene Verbindung CuO spielt, von einer Oberflächenverbindung übernommen werden kann und es dann auch die Katalyse echter stofflicher Umwandlungen vom Typus 4 zu veranschaulichen vermag. Auch das Erfülltsein der vorhin in spezieller Form erwähnten „Nebenbedingungen" (glatte Vereinigung des Substrates mit dem Kontakt und glatte Ablösung des Produktes) scheint im allgemeinen gewährleistet zu sein durch die weitverbreitete Erscheinung, daß molekulare Gase sich ohne Reaktionsträgheit an der Oberfläche fester Körper binden lassen (in Analogie zu (3)).

Auf einen Sonderfall sei noch hingewiesen: Es sprechen Erfahrungen (Atom-Kettenreaktionen, induzierte Reaktionen) dafür, daß der aktivierte Zwischenzustand oft im Sinne der Reaktion



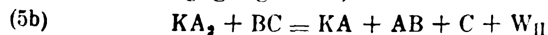
(5) $AB + CD \rightarrow A + BC + D$

(also gemäß einer Reaktion vom Typus (3)) erreicht wird. Die Aktivierungswärme ist dann die Wärmetönung dieser aktivierenden Reaktion. Wir wollen zeigen, daß eine solche Wärmetönung durch Hinzutreten des Katalysators erheblich herabgesetzt werden kann. Unser Beispiel lautet diesmal:



(5a) $A_2 + BC \rightarrow A + AB + C + W_I$

und nachdem A_2 eine Verbindung mit der Kontaktsubstanz K eingegangen ist,



(5b) $KA_2 + BC = KA + AB + C + W_{II}$

Hier ist

$$W_{II} = W_I - \frac{W_{(A+A)} - W_{(K+A_2)}}{2}$$

($W_{(A+A)}$ und $W_{(K+A_2)}$ sind die Wärmen, die bei Zusammentritt von A mit A zu A_2 bzw. von K mit A_2 zu KA_2 frei werden). Nimmt man als Beispiel $A_2 = O_2$ und $K = Cu$, so ist

$$W_{II} = W_I - 65000 \text{ cal.}$$

Für eine Oxydation durch Kupferoxyd wäre demnach die Aktivierungswärme um 65 000 cal geringer als für eine Oxydation durch molekularen Sauerstoff.

Einzelvorträge:

Adolf Smekal, Halle a. d. Saale: *„Kristallbaufehler und Aktivzentren heterogener Katalyse[1])."*

E. Rupp, Berlin: *„Über den Nachweis adsorbierter Schichten mit Elektronenwellen."*

Läßt man in Analogie zu der **Bragg**schen Methode der Röntgenstrahlen einen Elektronenstrahl an einer Metalloberfläche reflektieren, so findet man selektive Reflexionsmaxima der Elektronenwelle, die man bei reiner Metalloberfläche zur Analyse des Metallgitters verwenden kann.

Bringt man die reine Metalloberfläche mit einem Gas in Berührung, so treten folgende Fälle auf:

a) Bei geringen Gaszusätzen (etwa 10^{-4} mm Hg) findet man für Gase, die mit dem verwendeten Metall nicht unmittelbar reagieren, z. B. H_2 auf Ni, eine ganz regelmäßig ins Metallgitter eingelagerte monomolekulare Schicht.

b) Wirkt ein solches Gas bei geringem Druck einige Tage auf die Metalloberfläche ein, so wird das Metallgitter aufgelockert (Ni durch H_2).

c) Bei größeren Gasdrucken, etwa H_2 von 0,1 mm auf Ni, bedeckt die adsorbierte Gasschicht das Metallgitter ganz ungleichmäßig.

d) Verwendet man Gase, die mit dem Metall chemisch reagieren (H_2S auf Ni), so findet man das Metallgitter überlagert von einem Gitter der sich bildenden Metallverbindung (NiS).

Der regelmäßige Einbau geringer Gaszusätze in das Metallgitter und die Auflockerung des Metallgitters bei längerer Einwirkungszeit dieser geringen Gaszusätze wird mit den Vorgängen bei der Herstellung von Katalysatoren in Verbindung gebracht.

Mit der gleichen Methode wurde auch die Ausbildung einer Thorium-Schicht auf Wolfram (thorierte Wolframdrähte der Glühkathodenröhren) untersucht mit dem Ergebnis, daß die aus dem Innern des Wolframdrahtes zur Oberfläche diffundierenden Thoriumatome in ganz regelmäßiger Anordnung in das Wolframgitter eingebaut sind.

H. Kälberer, H. Mark und **C. Schuster**, Ludwigshafen: *„Beiträge zur Kenntnis des Adsorptionsvorganges."* (Vorgetragen von H. Mark.)

Wenn man für die verdünnte Adsorption in erster Näherung die Gleichung

$$\frac{N_{ads}}{N_{Gas}} = \frac{O \cdot \delta}{A} \cdot e^{\frac{\lambda}{RT}}$$

O = Oberfläche des Adsorbens
δ = Dicke der Adsorptionsschicht
A = Adsorptionswärme

zugrunde legt, so kann man aus Adsorptionsmessungen, wenn lineare Anteile der Isothermen vorliegen und sich eine lineare logarithmische Kurve ergibt, die Adsorptionswärme und die Größe des Adsorptionsvolumens errechnen. Bei der Adsorption von Argon, Stickstoff und CO_2 an Kieselsäure und an Metalloberflächen erhält man mit Hilfe dieser Methode für die Adsorptionswärmen Werte, die in erster Näherung mit den direkt gemessenen Werten übereinstimmen. Die Adsorptionsvolumina ergeben sich unabhängig von dem verwendeten Gas von der gleichen Größenordnung.

Geht man aber zu Gasen über, deren Adsorptionswärme erheblicher ist, wie z. B. Äthylen, Acetylen, Ammoniak usw., so erhält man bei Anwendung desselben

---

[1]) Vgl. auch Ztschr. angew. Chem. 42, 489 [1929].

Verfahrens nicht mehr konstante Oberflächen, vielmehr nimmt die Oberfläche mit steigender Adsorptionswärme außerordentlich stark ab. Dies deutet darauf hin, daß man bei größerer Adsorptionswärme nicht mehr das Bild des zweidimensionalen Gases zur Anwendung bringen darf, bei dem jedem adsorbierten Molekül die ganze Oberfläche für seine Bewegungen zur Verfügung steht, sondern daß bei zunehmendem Adsorptionspotential die Beweglichkeit auf der Oberfläche außerordentlich verringert wird. Daß diese Erklärung qualitativ das Richtige trifft, zeigt die Tatsache, daß man bei höheren Temperaturen zu immer ähnlicheren Oberflächen gelangt, wenn man Gase von stark verschiedenem Adsorptionspotential verwendet.

Bei der quantitativen Durchführung findet man jedoch, daß dieser Einfluß nicht ausreicht. Bei einer Zunahme der Adsorptionswärme auf das Dreifache verringert sich die scheinbar wirksame Oberfläche um beinahe drei Zehnerpotenzen. Dies erweckt den Eindruck, als ob für die letztgenannten Gase mit hohem Adsorptionspotential nur ganz bestimmte Stellen der Oberfläche wirksam wären, während der größte Teil der Oberfläche diesen Gasen gegenüber überhaupt keine Adsorptionswirkung zeigt.

Ein ähnliches Verhalten findet man auch, wenn man das Adsorbat konstant hält und das Adsorbens durch irgendwelche Behandlung verändert. Wenn man das Adsorptionspotential bei dieser Veränderung erhöht, geht die wirksame Oberfläche unter Umständen sehr beträchtlich herunter. Bei der Behandlung werden also nicht nur aktive Stellen in einer gewissen, meist geringen Anzahl geschaffen, sondern gleichzeitig wird ein Großteil der Oberfläche für die Adsorption unwirksam gemacht.

Alfred Coehn, Göttingen: *„Nachweis von Protonen in Metallen.“*

Es werden die Gründe angegeben, welche vermuten ließen, daß der in Metallen, wie Palladium, Eisen, Tantal, gelöste Wasserstoff — wie die Metalle selbst — in irgendwelchem Betrage in Elektronen und positiv geladene Atome aufgespalten ist. Da aber der Wasserstoff nicht, wie die Metallatome, an einen Platz im Kristallgitter gebunden ist, sondern bereits bei gewöhnlicher Temperatur im Metall diffundiert, wurde die Frage gestellt, ob diese Bewegung des Wasserstoffs durch ein Stromgefälle im Metall beeinflußt wird, d. h. ob Protonen an der Elektrizitätsleitung durch wasserstoffhaltige Metalle in nachweisbarem Betrage teilnehmen. Zunächst wurde festgestellt, daß die gewöhnliche — ohne Strombeeinflussung erfolgende — Diffusion des Wasserstoffs durch einen Palladiumdraht von einer beladenen Stelle aus sich über mehrere Zentimeter hin verfolgen läßt. Sodann wurde durch einen Palladiumdraht, von dem in der Mitte ein bestimmtes Stück mit Wasserstoff beladen war, ein Strom geschickt. Es erwies sich, daß der Wasserstoff jetzt bevorzugt zum negativen Ende des Drahtes wandert, bei Stromumkehr im Draht seine Richtung umkehrt und beliebig oft im Draht hin und her geschickt werden kann.

Eine zweite Methode zum Nachweis der Protonen beruht darauf, daß der Widerstand eines Palladiumdrahtes durch Beladung mit Wasserstoff zunimmt.

Eine dritte Methode des Nachweises verknüpft zwei seit längerer Zeit bekannte Tatsachen mit der neuen Erscheinung. Man weiß, daß beim Vorübergleiten von Sauerstoff an mit Wasserstoff beladenem Palladium Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Andererseits ist bekannt, daß Wasserstoffsuperoxyd auf die photographische Platte einwirkt. Es wird gezeigt, daß die Wanderung der Protonen im stromdurchflossenen Draht sich durch Einwirkung des entstehenden Wasserstoffsuperoxyds auf die photographische Platte verfolgen läßt.

E. Abel und J. Proisl, Wien: *„Über das Gleichgewicht zwischen Stickstoff—monoxyd, —dioxyd und —trioxyd.“* (Vorgetragen von E. Abel.)

Seit Mitte der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts, d. i. seit Aufstellung der Theorie des Bleikammerprozesses durch G. Lunge mit ihrem zunächst vermuteten Reaktionsweg über die Molekülgattung N_2O_3, bildet die Frage nach der Existenz dieses Gases den Gegenstand vielfachen Interesses und wiederholter experimenteller Ermittlungen, ohne daß eine hinreichende Einsichtnahme in die hier obwaltenden Verhältnisse bisher erfolgt zu sein scheint. Vorliegende Arbeit hat die umfängliche Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen Stickstoff-Trioxyd, -Dioxyd und -Monoxyd zum Gegenstande; auf möglichst exakte Bestimmung der Gleichgewichtslage, auch in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, wurde besonderes Gewicht gelegt.

Das eingeschlagene Verfahren bestand prinzipiell in der Ermittlung des Gleichgewichtsdruckes einer Gasmischung, hergestellt durch Vereinigung bekannter Volumina Stickstoff-Tetroxyds und Stickstoff-Monoxyds bekannter Einzeldrucke, wobei behufs Kenntnis der Dissoziationsverhältnisse der Tetroxydkomponente die von M. Bodenstein gemessenen Dissoziationskonstanten zugrunde gelegt wurden. Die Druckmessung erfolgte an einem Quarzmanometer nach Bodenstein als Nullinstrument.

Zur Sicherstellung der Ergebnisse war eine Reihe von Kontrollmaßnahmen erforderlich, die die Prüfung der Versuchsanordnung, die Reproduzierbarkeit der Messungen unabhängig von der Herkunft der Ausgangsstoffe, die Rolle der Abweichungen von den Gasgesetzen betrafen.

Die Gleichgewichtskonstante zeigt mit abnehmender Tetroxydkonzentration schwach ansteigenden Gang, aus dem die Konstante für unendliche Verdünnung leicht extrapoliert werden konnte. Aus ihr ergibt sich z. B. in bezug auf das Existenzgebiet von gasförmigem N_2O_3 in einem stöchiometrischen Gasgemisch von 1 Atm., daß dessen Gehalt an Trioxyd bei 25° 10,5, bei 50° 5,8, bei 100° 1,2% beträgt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante berechnet sich für die mittlere Wärmetönung im untersuchten Temperaturintervall



$$NO + NO_2 = N_2O_3 + 9600 \text{ cal.}$$

Z. Bay und W. Steiner, Berlin: *„Über den aktiven Stickstoff.“* (Vorgetragen von W. Steiner.)

Unter Verwendung einer hochfrequenten, schwachen und konstanten Schwingungsentladung mit Außenelektroden wird in aktivem Stickstoff außerhalb der erzeugenden Entladung das rote und violette Bogenspektrum des Stickstoffatoms nachgewiesen. Dadurch erfährt die Atomdeutung des aktiven Stickstoffs erheblich an Wahrscheinlichkeit. Es wird der Zusammenhang zwischen dem Charakter der erzeugenden Entladung, dem Nachleuchten und dem Auftreten der Bogenlinien in der Hilfsentladung im einzelnen verfolgt.

F. Simon, Berlin: *„Untersuchungen über die Schmelzkurve des Heliums.“*

Vortr. konnte mit Hilfe einer besonders ausgebildeten Apparatur die Schmelzwärme des Heliums bestimmen und durch die Untersuchungen beweisen, daß das, was man festes Helium nennt, auch wirklich kristallisiert ist. Die Schmelzkurve konnte bis 42° absolut ver-

folgt werden. Die gute Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den nach der aufgestellten Formel berechneten gibt die Berechtigung, auch noch weiter zu extrapolieren. Das Ergebnis der Untersuchung dürfte auch für geophysikalische Betrachtungen von Einfluß sein. Bisher kennen wir von den hochschmelzenden Substanzen die Schmelzkurven noch sehr wenig, aber nach der aufgestellten Formel ist der Schluß zulässig, daß das Erdinnere fest ist.

Ernst Cohen, Utrecht: *„Neue Untersuchungen über die Metastabilität der Materie und unsere physikalischen Konstanten.“*

Seitdem Redner vor vier Jahren in Darmstadt in der Bunsengesellschaft berichtete über die Untersuchungen, die er mit seinen Mitarbeitern über das obengenannte Thema ausführte, hat sich in zahlreichen neuen Fällen qualitativ wie quantitativ ergeben, daß die damaligen Ausführungen dem Tatbestande entsprechen.

Die neueren Untersuchungen im van't Hoff-Laboratorium über die spezifischen Wärmen des Zinns (Douwes, Decker), diejenigen über die Volumänderung bei der polymorphen Umwandlung des Silberjodids (van Dobbenburgh und Bredée), die über die Lösungswärmen des KNO_3, K_2SO_4, Tl_2SO_4 (Kooy), aber auch die über den Rohrzucker (Helderman, Amé, Pictet und Hans Vogel), die von W. A. Roth über das KNO_3, von A. J. Bradley über das Mangan im W. L. Braggschen Laboratorium, über das nämliche Metall von Westgren und Phragmen (Stockholm), von Th. W. Richards und Saerens über Rubidiumbromid und Rubidiumjodid sowie über Caesiumbromid haben den Beweis erbracht, daß man bisher die physikalische Reinheit fester Stoffe nicht genügend berücksichtigte. Infolgedessen beziehen sich die physikalischen Konstanten solcher Stoffe auf Gemische, in welchen mehrere Modifikationen in unbekanntem Verhältnis vorkommen. Diesen sogenannten physikalischen Konstanten kann deshalb eine bestimmte Bedeutung nicht beigelegt werden. Fehler von 5, 10 . . . 200 und mehr Prozenten ließen sich bereits nachweisen. Es ist demnach als unumgänglich zu betrachten, die physikalisch-chemischen Konstanten fester Stoffe aufs neue zu bestimmen, und zwar an den chemisch und physikalisch reinen Modifikationen.

Redner erörtert ferner die Bedeutung der Röntgenanalyse für die Feststellung physikalischer Reinheit und die von Moesveld an Hand der erworbenen Erkenntnisse gegebene Erklärung des Majoranaschen Wärmephänomens.

K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Berlin-Dahlem: *„Die Eigenschaften von Para- und Orthowasserstoff*).“*

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Technische Hochschule Darmstadt.

Am 6. Juli d. J. findet die diesjährige Hauptversammlung der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule statt. Vorträge: Reichsbahnoberrat M. Füchsel, Berlin: *„Über Schweißverbindungen im Stahlbau.“* — Dipl.-Ing. Falck (Siemens-Schuckert-Werke A.-G., Frankfurt a. M.): *„Über Anwendung der Lichtbogenschweißung im Maschinenbau.“* — Prof. Luchtenberg, Darmstadt: *„Kultur und Technik.“*

An dieser Tagung können auch frühere Studierende der Technischen Hochschule teilnehmen, wenn sie Mitglieder der Vereinigung sind. Frühere Studierende, die noch nicht Mitglied sind, werden gebeten, sich wegen Auskunft und Aufnahme an Prof. Dr. Berl oder Prof. H. Kayser, Darmstadt, zu wenden.

*) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 599 [1929].

RUNDSCHAU

Preisaufgabe der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin. Von der Landwirtschaftlichen Hochschule in Berlin wird für das Studienjahr 1929/30 aus dem Gebiete der Chemie folgende Preisaufgabe gestellt:

„Es sind diejenigen chemischen Vorlesungsversuche im Laboratorium auszuführen und schriftlich darzustellen, welche für den Landwirtschaftslehrer bei der Darlegung des Kunstdüngergebietes in Betracht kommen. Die einschlägige didaktische Literatur ist zu berücksichtigen.“

Zur Bewerbung sind die eingeschriebenen Studierenden der Landwirtschaftlichen Hochschule berechtigt. Die Bewerber haben ihre Arbeiten spätestens am 1. April 1930 in einem Deckel, geheftet oder eingebunden, in der Registratur abzugeben. Der Arbeit (ohne Namen des Verfassers) ist ein versiegelter Briefumschlag beizulegen, der einen Zettel mit dem Namen des Verfassers und der eidesstattlichen Versicherung der selbständigen Anfertigung der Arbeit enthält, außen aber mit einem Kennwort versehen ist, das sich auch unter dem Titel der Arbeit befinden muß. In der Arbeit muß erstens ein vollständiges Verzeichnis der benutzten Literatur enthalten sein und zweitens jede einzelne Benutzung derselben durch Fußnote und jedes Zitat durch Anführungsstriche gekennzeichnet werden. Neben den Hauptwerken der Fachliteratur ist auch die neueste Zeitschriftenliteratur zu beachten. (31)

Förderung chemischer Forschungen in Italien. Mussolini empfing den Abgeordneten Blanc, der als Vorsitzender des italienischen Chemikerverbandes eine Million Lire zur Förderung der Forschungen auf dem Gebiete der Chemie überbrachte. („Lokal-Anzeiger“, 13. 6. 1929.) (33)

Neues von der Technisch-wissenschaftlichen Lehrmittelzentrale. Die TWL. hat ein Gesamtverzeichnis (N 41), TWL.-Lehrmittel, und ein Verzeichnis der Neuerscheinungen (N 42) herausgebracht. Bezug durch die TWL., Berlin NW 7, Dorotheenstr. 23. (36)

Änderung der Eichordnung. Im Reichsgesetzblatt Nr. 23 Teil I vom 14. Juni 1929 auf Seite 117 ff. sind unter Artikel 6, 7 und 8 Verordnungen über die Änderung der Eichordnung von Aräometern und Meßwerkzeugen für wissenschaftliche und technische Untersuchungen abgedruckt. (37)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Donnerstags, für „Chem. Fabrik“ Montags.)

Dr. phil. O. Lemmermann, o. Prof. an der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin, Direktor des Instituts für Agrikulturchemie und Bakteriologie sowie der landwirtschaftlichen Versuchsstation für die Provinz Brandenburg, Herausgeber der Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, feiert am 1. Juli seinen 60. Geburtstag.

Dr. W. Lohöfer, Berlin, Vorstandsmitglied der I. G. Farbenindustrie A.-G., feiert am 1. Juli sein 25jähriges Dienstjubiläum bei der Agfa, Berlin.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. M. Planck, Berlin, feierte am 28. Juni sein goldenes Doktorjubiläum.

Bei der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem sind ernannt worden: zu Abteilungsdirektoren die Abteilungsleiter Prof. Thiesing, Prof. Kolkwitz, Prof. Pritzkow, Prof. Bürger und das wissenschaftliche Mitglied Wilhelmi; zu Abteilungsleitern die wissenschaftlichen Mitglieder Prof. Zahn, Dr. Tiegs, Dr. Helfer und Dr. Beger.

Ernannt wurde: Prof. S. Loewe, Leiter des Laboratoriums der städtischen Krankenanstalten Mannheim, zum o. Honorarprof. an der Universität Heidelberg.

Prof. Dr. phil. et med. E. Gellhorn, Halle a. d. S., hat einen Ruf als Associate Prof. für Physiologie an das Department of Animal Biology der Staatsuniversität von Oregon (V. St. A.) erhalten.

Gestorben ist: Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. R. Lorenz, Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Metallurgie an der Universität Frankfurt a. M., am 23. Juni im Alter von 66 Jahren.

Ausland. Ernannt: Dr. S. V. Bodfors, Lektor der Höheren Technischen Schule, Malmö, zum Prof. der Chemie an der Universität Lund, und Dr. J. A. Hedvall, Lektor an der Höheren Technischen Schule, Oerebro, zum Prof. der chemischen Technologie an Chalmers Tekniska Institut Göteborg.

NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 8.)

Einführung in die Elektrizitätslehre. Von R. W. Pohl. Zweite, verbesserte Auflage. 259 Seiten mit 393 Abbildungen. Verlag Julius Springer, Berlin 1929. Geb. RM. 13,80.

Die erste Auflage dieses vorzüglichen Buches war trotz ihrer Höhe innerhalb von zwei Jahren vergriffen. Die vorliegende zweite, verbesserte, kann ebenso rückhaltlos empfohlen werden, wie vor zwei Jahren an dieser Stelle die erste. Die Anlage ist unverändert geblieben; viel zu verbessern gab es nicht, und doch zeigt die genaue Durchsicht, wie allenthalben die bessernde Hand angelegt ist; hier ist eine sprachliche Härte geglättet, eine Begriffsbestimmung schärfer gefaßt, eine Beschreibung noch klarer durchgeführt, dort eine größere oder kleinere Ergänzung aufgenommen, eine Abbildung durch eine noch bessere ersetzt. Um den Umfang des Buches durch die Ergänzungen nicht anschwellen zu lassen, hat der Verfasser in vorbildlicher Weise andere an sich gute, aber ihm entbehrlicher scheinende Absätze gestrichen, beispielsweise die Ausführungen über den magnetischen Kreis wegen ihrer rein formalen Bedeutung. Von den in die zweite Auflage aufgenommenen Ergänzungen seien hervorgehoben: Unipolarinduktion, Kurzschlußläufer im Drehfeld, Phasenverhältnisse bei Wechselstrom, elektrolytische Leitung bei hohen Feldstärken, Nachweis des Magnetfeldes im Innern von Stromleitern.

Die bei der Besprechung der ersten Auflage geäußerte Vermutung, das Buch könne vielleicht technisch eingestellte Kreise weniger befriedigen, hat sich erfreulicherweise als unzutreffend erwiesen; gerade in der Elektrotechnik haben die von Pohl eingeschlagenen neuen Wege lebhafte Zustimmung gefunden.

Es mag schließlich erwähnt werden, daß das Buch inzwischen auch in eine Reihe fremder Sprachen übersetzt worden ist. *Gudden.* [BB. 186.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Ortsgruppe Chemnitz. 1. Sitzung am 26. November 1928 in der Gewerbeakademie. Vortrag Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig: *„Neue Arbeiten auf dem Gebiete des Zellstoffes. Analytische Kontrolle des Verlaufs der Sulfitzellstoff-Kochung."*

Ein Schüler des Vortr. hatte die Frage gestellt: „Ist es nicht möglich, eine einfache Reaktion ausfindig zu machen, um den Fortschritt der Sulfitkochung analytisch zu verfolgen?" Prof. Rassow hat diese Frage mit Dr. H. Kraft bearbeitet. Man könnte den Fortschritt der Kochung feststellen, entweder an Proben des Stoffes oder an Proben der Lauge. Stoffproben zu nehmen, ist teils schwierig, teils unmöglich, deshalb muß man die Lauge prüfen, und wenn man für genügende Zirkulation der Kochlauge im Kocher sorgt, so sind die Proben Durchschnittsproben. Es hat sich am zweckmäßigsten erwiesen, den Gehalt der Lauge an Ligninsulfosäure während der fortschreitenden Kochung zu prüfen. Hierzu eignet sich das Benzidin. Diese Versuche wurden ausprobiert in der Zellstofffabrik von Hoesch & Co. in Pirna. Man versetzt die Kochlauge mit überschüssigem Benzidin-Chlorhydrat, filtriert ab, setzt dann zum Filtrat Glaubersalzlösung, wobei das überschüssige Benzidin als Sulfat ausfällt. Man filtriert, spült den Niederschlag mit dem Filter in ein Becherglas, zerrührt den Inhalt, erhitzt zum Sieden. Das Benzidinsulfat spaltet sich dann, und die in der Lösung enthaltene Schwefelsäure wird mit Natronlauge titriert. Das ganze Verfahren dauert nur 15 Minuten. Die Probe hat gezeigt, daß sich Hölzer verschiedener Herkunft beim Kochen sehr verschieden verhalten. So dauert beim böhmischen Holz die Ankochperiode länger als beim sächsischen. Ein geringer Teil des ursprünglichen Niederschlages, der mit Benzidin entsteht, ist auf die Schwefelsäure zurückzuführen, die in der Kochlauge vorhanden ist oder beim Kochprozeß sich bildet; diese kann aber gewöhnlich vernachlässigt werden. —

Anwesend 38 Hörer. Nach dem Vortrag Nachsitzung im Continental.

2. Sitzung am 28. Januar 1929 in der Staatl. Gewerbeakademie. Prof. Dr. Rother: *„Das Wasser, seine Gewinnung und Veredlung für Trink- und Brauchzwecke."*

Die Ortsgruppe Chemnitz des Vereins deutscher Chemiker hat es sich zur Aufgabe gemacht, neben den üblichen monatlichen Fachvorträgen auch Vorträge populärer Art zu veranstalten. So ist auch der heutige Vortrag gedacht. Die verschiedenen natürlichen und künstlichen Reinigungsverfahren werden besprochen. Am Schluß führte Prof. Rother den Wasserfilm der Firma Hans Reisert, Köln, vor. Der Film zeigt die imposanten Überreste der römischen Wasserversorgungen in Rom und Metz sowie des römischen Kölns mit gutem Quellwasser aus der Eifel. Die Fortschritte der zentralen Wasserversorgung in neuerer Zeit werden erläutert durch Vorführung großer Flußwasserversorgungsanlagen unter Benutzung moderner Schnellfilter, der Talsperrenwasserversorgung und der Versorgung mit Grundwasser, und der Herstellung von Industriewasser. — Der sehr zahlreiche Besuch dieses Vortrages hat die Ortsgruppe veranlaßt, in dem obengenannten Bestreben fortzufahren. — Von einer Seite ist der Vortrag Prof. Rothers in einer Chemnitzer Tageszeitung" als „Beruhigungspille" für die Chemnitzer Bevölkerung gelegentlich der Wassernot Anfang dieses Jahres bezeichnet worden. Demgegenüber sei darauf hingewiesen, daß die Vorführung des Reisert-Films mit entsprechendem Vortrag bereits im September vorigen Jahres im Vorstand der Ortsgruppe Chemnitz des V. d. Ch. beschlossen worden ist und daß die ersten Verhandlungen mit der Firma Reisert, Köln, bis zum 26. Juni vorigen Jahres zurückgehen. — Eine ganz besondere Freude war es den Mitgliedern der Ortsgruppe, an diesem Abend den Generalsekretär des Vereins, Herrn Dr. Scharf, in ihrer Mitte begrüßen zu können. —

Nach dem Vortrag eine stark besuchte Nachsitzung im Continental.

3. Sitzung am 25. Februar 1929 in der Staatlichen Gewerbeakademie Chemnitz. Dr. Rammstedt: *„Die Eisengallus- und Blauholztinten."*

Im Jahre 1856 brachte die Tintenfabrik Eduard Beyer in Chemnitz die erste deutsche Blauholzkopiertinte und die Firma Leonhardi in Dresden an Stelle der alten Suspensionstinte die sogenannte Alizarin-Tinte, eine klare, filtrierbare kolloidale Lösung, in den Handel. Vortr. besprach insbesondere die Zusammensetzung der Eisengallate und -tannate und ihr Verhalten nach dem Schreiben, ferner die neueren Arbeiten von Fritz Zetzsche[1], die sich mit Bildung und Altern der Schriftzüge beschäftigen.

Nachsitzung im Continental.

4. Sitzung am 11. März 1929 in der Staatlichen Gewerbeakademie Chemnitz. Prof. Dr. Rother hielt einen Experimentalvortrag über *„Die Wasserstoffionenkonzentration und ihre Bestimmungsmethoden."*

Nachsitzung im Continental.

5. Sitzung am 22. April 1929 in der Staatsakademie für Technik in Chemnitz. Privatdozent Dr. Ernst Komm, Dresden-Weißer Hirsch: *„Die Grundlagen der menschlichen Ernährung."*

Nachsitzung im Continental.

6. Am 10. April, morgens 10 Uhr, besichtigte eine größere Anzahl Herren, teils mit ihren Damen, den Chemnitzer Flughafen.

Bezirksverein Braunschweig. Sitzung am Dienstag, dem 11. Juni, abends 8½ Uhr, im Hörsaal 41 der Technischen Hochschule. Prof. Dr. Roth, Braunschweig: *„Beiträge zur Thermochemie des Eisens, Mangans und Nickels."* (Der Vortrag wird in dieser Zeitschrift erscheinen.)

[1]) Liebigs Ann. 1925.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR. FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 27 | **6. JULI 1929 * SEITE 713—732** | **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 713—728 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13 | 6. Juli 1929, Nr. 27

Die Ausbeutung tropischer Fasergewächse.

Von Prof. Dr. CARL G. SCHWALBE, Eberswalde.

Vorgetragen in der Sitzung des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees vom 13. März 1929 im Sitzungsraum der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft.

(Eingeg. 27. März 1929.)

Das Problem der Ausbeutung tropischer Fasergewächse will ich vom Standpunkt des chemischen Technologen unter steter Berücksichtigung wirtschaftlicher Gesichtspunkte erörtern, wie solche der Tropenpflanzer vertritt und vertreten muß. Dem Pflanzer sollte man nur Verfahren an die Hand geben, die in der Heimat so gut als irgend möglich durchgearbeitet sind, damit Fehlschläge, die bei der Pionierarbeit des Pflanzers besonders lähmend wirken, und Kapitalverluste vermieden werden. Ich will die zur Nutzung tropischer Fasergewächse verfügbaren Mittel und Methoden besprechen und deren zukünftige Entwicklung skizzieren.

Nehmen wir an, eine Pflanzungsgesellschaft will ein Urwaldgebiet erschließen. Sie hat durch ihre Beauftragten das Gebiet gründlich erforschen lassen und ist über die vorhandene Menge edler Hölzer genau unterrichtet. Sie weiß ferner, welche Transportmittel: Seilbahn, Waldbahn, Autostraßen oder Flußwege in Frage kommen. Sie sieht sich nun vor die Aufgabe gestellt, nach Ausbeutung der Edelhölzer die geringeren Hölzer zu roden und, wenn möglich, auszubeuten. Da es darauf ankommt, mit Kapitalaufwand möglichst zu sparen, könnte in Erwägung gezogen werden, das Holz zu verkohlen. Die Holzkohle kann nämlich nach den Erfahrungen des letzten Jahrzehnts als ein Ersatz für Benzin in Sauggasmotoren verbrannt werden, die man zum Betrieb für Lastautos, besonders in Frankreich, mit Erfolg angewendet hat. Freilich wird es sich nicht lohnen, kostspielige Holzverkohlungsanlagen aufzurichten, die sogenannte Nebenprodukte: Holzgeist, Holzessig und Aceton erzeugen. Für diese Stoffe ist gegenwärtig der Weltmarkt recht wenig aufnahmefähig. Durch die neuen synthetischen Verfahren der I. G. Farbenindustrie A.-G. ist es möglich geworden, aus der Kohle über das Wassergas hinweg (kohlenoxyd- und wasserstoffhaltig) den Holzgeist oder das Methanol herzustellen. Wenn die Kohle mit Kalk im elektrischen Ofen geglüht wird, so kann man zum Calciumcarbid, von diesem zum Acetylen und zur Essigsäure gelangen.

Es wird sich darum kaum lohnen, Holzgeist und Holzessig in den Tropen herzustellen und auf langen Frachtwegen der gemäßigten Zone zuzuführen, denn in den Tropen selbst ist ein genügender Absatz für diese Stoffe mangels einer Industrie nicht vorhanden. Es kommen also wohl nur die einfachsten neuzeitlichen Meilerkonstruktionen in Frage. Die Meiler wird man in den Holzbeständen selbst errichten, so daß Transportkosten für die Heranbringung des Holzes mit diesen primitiven Vorrichtungen vermieden werden können. Aber das Absatzgebiet der Holzkohle kann auch nur in mäßiger Entfernung von der Erzeugungsstätte gesucht werden. Bei der Sperrigkeit der Kohle werden bald die Frachtkosten so stark wachsen, daß ein Gewinn nicht mehr erzielbar ist.

Wenn man nun nach anderen zur Ausnutzung des Urwaldes geeigneten Verfahren Umschau hält, so scheint zunächst die Verwertung des Urwaldes zur Erzeugung von Papierfaserstoff als aussichtsvoll. Man könnte Papierfabriken in den Tropen anlegen, um, wenn auch nicht für den örtlichen Bedarf, so doch für den Bedarf der nächsten Umgebung, billige Pack- und Einwickelpapiere, Schreib- und Druckpapiere zu erzeugen. Bedenklich ist dabei der Umstand, daß der Tropenwald ein Laubholz-Mischwald ist und fast alle Laubhölzer kurzfasrig sind. Man kann wohl aus kurzen Fasern gewisse Sonderpapiere von guten Eigenschaften erzeugen, im allgemeinen ist aber für die Papierherstellung die Faser der Laubhölzer zu kurz und auch nicht im entferntesten der fast ausschließlich verwendeten Fichtenholzfaser ebenbürtig. Es besteht zwar durchaus die Möglichkeit, daß man bei systematischer Durchforschung der Tropenhölzer auch Holzarten findet, welche lange Fasern haben. Da man aber für den Betrieb einer Zellstoff- und Papierfabrik außerordentlich großer Holzmengen bedarf, so spielt der vorhandene Vorrat an solchem Holz und die Möglichkeit der Heranbringung an die Fabrik eine ausschlaggebende Rolle. Es ist kaum daran zu denken, daß eine mittlere Zellstoffabrik, welche beispielsweise täglich 50 t Zellstoff erzeugt, also im Jahre 15 000 t, bei einem Rohstoffbedarf von 100 000 rm, mit solchem langfasrigen Material versorgt werden könnte. Natürlich ist es erst recht ausgeschlossen, daß man tropische Laubhölzer als Rohstoffe nach der gemäßigten Zone verfrachtet. Das verbieten die langen Frachtwege über See. Es ist auch ausgeschlossen, daß man Laubholzzellstoff in die gemäßigte Zone, etwa nach Deutschland, schafft, denn dieser Laubholzzellstoff würde auf dem deutschen Markte dem Wettbewerb des Buchenholzzellstoffes begegnen. Es besteht deshalb in Deutschland keinerlei Bedürfnis nach tropischem Laubholzzellstoff. Die Verwertung der tropischen Laubhölzer zu Papier kann also nur in den Tropengebieten selbst allenfalls an besonders günstig gelegenen Orten in Frage kommen.

Nun handelt es sich ja nicht nur um Waldbestände, sondern auch um die Savannen, die mit vielen Gräsern bestanden sind, deren Eignung für die Papierherstellung studiert worden ist. Es finden sich in der Tat welche, die recht gute Papierfasern ergeben, aber bei der Beurteilung einer Nutzung dieser Savannengräser ist der springende Punkt die Transportfrage. Von den Gräsern können in 1 cbm etwa 150 kg, bei besonders raffinierter Pressung 250 kg untergebracht werden, während man doch in 1 cbm Holz 500 kg Rohstoff verfrachtet. Bei den Savannengräsern ist die Zellstoffausbeute sehr gering, höchstens 30%, bei dem Holz kommt man auf 40% und mehr. Zudem ist der Chemikalienaufwand bei den Savannengräsern viel höher als beim Holz. So ergibt sich, daß das Holz wesentlich längere Frachtwege verträgt als die Savannengräser, so daß es sich kaum verlohnen wird, zur Bearbeitung solcher Gräser Fabriken, welche nach bestehenden Verfahren arbeiten, aufzurichten.

Es soll nun angenommen werden, auf irgendeine Weise sei der Urwald gerodet, und die Pflanzergesell-

schaft schickt sich an, das neu gewonnene Land im Plantagenbetrieb zu bebauen. Da erscheint es sehr verlockend, etwa Reis und Zuckerrohr zu pflanzen, denn man kann die Abfälle dieser landwirtschaftlichen Kulturpflanzen, das Reisstroh und die Bagasse, auf recht gute Papiere verarbeiten. Zwar ist die Bagasse der klassische Brennstoff für die Zuckerrohrfabriken, die für die Erzeugung von Kraft- und Heizdampf verhältnismäßig großen Brennstoffbedarf besitzen, der in den Tropen aus Kohlenlagern nicht gedeckt werden kann. Wenn trotzdem jetzt in Cuba Fabriken entstanden sind, welche aus der Bagasse Zellstoff erzeugen, so ist zu berücksichtigen, daß durch die Nachbarschaft der Vereinigten Staaten Steinkohle oder Petroleum zu erschwinglichen Preisen nach Cuba gebracht werden können. — Gegen die Verkoppelung von Reis- und Zuckerrohrerzeugung mit der Fasergewinnung muß aber geltend gemacht werden, daß die Mengen an Stroh und Bagasse sich doch ganz nach der Absatzmenge für Reis und Zucker richten müssen, ganz abgesehen von den Schwankungen, welche durch die Witterungsverhältnisse in den verschiedenen Erntejahren bedingt sind. Es ist also nicht möglich, die Fasergewinnung beliebig zu steigern; sie ist zwangsläufig mit der Erzeugung von Reis und Zucker verbunden. Wenn man nun den Anbau von Fasergewächsen als Endzweck betrachtet und etwa das ehemalige Urwaldgebiet aufforsten will, so wird man diejenigen Fasergewächse auszuwählen haben, welche möglichst schnellwüchsig sind und dabei eine in jeder Beziehung hochwertige Faser zu ergeben vermögen. Die Laubhölzer kommen aus den schon angeführten Gründen deshalb nicht in Betracht. Man kann natürlich etwa Schirmbaumholz oder Eucalyptus anbauen und wird in verhältnismäßig kurzer Zeit reiche Ernten haben, ab r der erzeugte Zellstoff kann nur die bescheidenen Bedürfnisse der nächsten Umgebung befriedigen. Für die Ausfuhr nach der gemäßigten Zone ist er gänzlich ungeeignet.

Es gibt meiner Überzeugung nach nur eine einzige Tropenpflanze, welche allen Anforderungen, die man an eine erstklassige Papierfaser stellen kann, entspricht, und das ist der Bambus. Der Bambus ist seit 20 Jahren in der indischen Versuchsstation Dehra Dun von Raitt studiert worden. Es sind schon viele Bücher auf Bambuszellstoffpapier gedruckt worden, und es unterliegt gar keinem Zweifel, daß die Bambusfaser die fast ausschließlich verwendete Fichtenholzfaser ersetzen könnte. Da nun der Bambus außerordentlich schnellwüchsig ist, und man ein gegebenes Areal in fünfjährigem Umtriebe nutzen könnte, so erscheint der Bambus als die Faserpflanze der Zukunft für die Tropen. Aber nicht nur für die Tropen, sondern auch für die gemäßigte Zone, der in den nächsten Jahrzehnten, vielleicht schon in 20 bis 30 Jahren, eine Fichtenholz-Zellstoffnot bevorsteht.

Das Fichtenholz ist der fast ausschließlich (zu 90%) verwendete Papierfaser-Rohstoff. Die Nachfrage ist so stark gewesen, daß die Vereinigten Staaten im wesentlichen mit ihren Vorräten an Fichtenholz fertig sind. In Canada entwickeln sich die Verhältnisse ähnlich, und es bleibt eigentlich nur noch in der gemäßigten Zone Rußland mit sehr bedeutenden unberührten Fichtenholzwaldungen übrig. Aber die Wege von diesem Fichtenholzgebiet zu den Erzeugungsstätten des Zellstoffes sind weit, und die russische Regierung schickt sich an, diese Holzvorräte selber auszunutzen und nicht Fichtenholz, sondern Fichtenholzzellstoff auszuführen. Es wird also die Zellstoff- und Papierindustrie der gemäßigten Zone wohl kaum auf die Dauer mit dem russischen Fichtenholz rechnen können. — Nun hat man ja außerordentlich große Bestände an Kiefern. Man könnte auch aus diesem Kiefernholz Zellstoff erzeugen. Aber eine solche Umstellung auf eine andere Holzart wird dadurch fast unmöglich gemacht, daß 90% aller Fabriken, welche Zellstoff herstellen, die sogenannten Sulfitzellstoffabriken, nicht imstande sind, Kiefernholz zu verarbeiten, da dieser Kiefernholzzellstoff nach dem „alkalischen" Verfahren hergestellt wird. Will man also Kiefernholz verarbeiten, so muß man neue Zellstofffabriken gründen, Kapital aufwenden und andere schon bestehende Fabriken stillegen, was Kapitalverlust bedeutet. Eine solche Neugründung von Kiefernholz verarbeitenden Zellstoffabriken vollzieht sich gegenwärtig in großartigem Maßstabe in den Südstaaten der amerikanischen Union. Durch Erschöpfung der Fichtenholzbestände sind die Amerikaner gezwungen, die reichen Kiefernholzbestände der Südstaaten aufzuarbeiten. Bei uns Deutschen stößt, abgesehen vom Kapitalmangel, die Errichtung solcher Fabriken auf große Schwierigkeiten, weil die Behörden Konzessionen nur dann erteilen wollen, wenn bei der Fabrikation üble Gerüche, die bei den alkalischen Verfahren auftreten, ausgeschlossen sind. Wenn man nun auch in neuester Zeit gelernt hat, solche Geruchsschwierigkeiten zu beseitigen, so ist doch der Anreiz zur Gründung solcher Fabriken noch nicht vorhanden. Die Fichtenholznot ist dazu noch nicht groß genug. — Man könnte sich nun vorstellen, daß man das in Deutschland reichlich vorhandene Buchenholz verwendet. Wenn man die europäischen Verhältnisse überlegt, so findet man, daß der Balkan ungeheuer reich an Buchenholz ist, nachdem durch einen Raubbau die Fichte und Eiche dortselbst schon weitgehend genutzt sind. Aber wenn es auch keinem Zweifel unterliegt, daß man in der Buchenholzverwertung für Zellstofferzeugung in der nächsten Zukunft große Fortschritte machen wird, so wird es doch unmöglich sein, die Fichtenfaser durch die Buchenholz-Zellstoffaser zu ersetzen, wie ich das eingangs bei Erwähnung tropischer Laubhölzer schon gesagt habe. Man wird also in einer nahen Zukunft mit einer Fichtenholznot zu rechnen haben, und Deutschland muß, wie die anderen Papiermacherländer der gemäßigten Zone, sich nach Ersatzrohstoffen umsehen.

Der geeignetste Ersatzzellstoff ist, wie ich schon betont habe, der Bambuszellstoff, und man könnte daran denken, in den Tropen große Bambuszellstoffabriken aufzurichten. Es ist ja tatsächlich der Plan der indischen Regierung, die Welt mit indischem Bambuszellstoff zu versorgen. Man liest auch oft genug von der Gründung von Bambuszellstoffabriken, aber niemals von dauerndem Betrieb oder dauernder Blüte solcher Fabriken. Ob die Schwierigkeiten klimatischer Natur, ob die Arbeiterverhältnisse schuld sind, will ich nicht näher erörtern. Jedenfalls kann man wohl die Behauptung aufstellen, daß der Betrieb komplizierter Zellstoffabriken in den Tropen recht schwierig durchzuführen ist. Die Errichtung solcher Fabriken, welche den Faserbedarf der gemäßigten Zone decken könnten, würde außerordentlich hohe Kapitalien verschlingen. Gleichzeitig würde aber durch solche Gründung wieder anderes Kapital verlorengehen, nämlich dasjenige, welches in den Sulfitzellstoffabriken der gemäßigten Zone angelegt ist. Es erscheint darum zweckmäßig, nach einem vermittelnden Wege zu suchen, welcher die Interessen der Tropen mit den Interessen der gemäßigten Zone zu verschmelzen vermag. Dieser Weg wäre dann gefunden, wenn es gelingt, das Rohmaterial, den Bambus, derart zu veredeln, daß er die langen Frachtwege über See vertragen


QF

kann. Die Fracht von Westafrika nach Hamburg beträgt etwa 60 M. je Tonne, ebenso viel von indischen Häfen nach Hamburg. Es kommt ein Transport des rohen Bambus, ganz abgesehen von seiner Sperrigkeit, die durch Quetschung vielleicht zu überwinden wäre, gar nicht in Frage. Günstiger stellt sich aber die Rechnung, wenn man den rohen Bambus veredeln könnte. In dem rohen Bambus sind neben den langen, für die Papierherstellung brauchbaren Fasern, auch viel Nebenstoffe, welche papiertechnisch keinen Wert besitzen, z. B. Marksubstanz, kurze Fasern und Zellen verschiedener Art. Wenn man diesen Ballast aus dem rohen Bambus entfernen könnte, würde ein Material gewonnen sein, welches die Frachtkosten nach der gemäßigten Zone tragen kann. Ich habe 1923[1]) solches veredeltes Bambusmaterial mit dem Namen „Bambuskonzentrat" belegt, in Anlehnung an das entsprechende Wort in der Metallhüttenkunde, in welcher man die armen Erze durch Anreicherungsmethoden, Flotation usw. in die „Konzentrate" überführt. — Außer diesen Konzentraten kommt für den Transport über See auch noch die Gewinnung von sogenanntem „Halbzellstoff" in Frage. Es sind das Faserstoffsorten, welche in ihrem Gehalt an verholzender Materie mitten zwischen dem Holz und der Zellstoffaser stehen. Sie können in sehr hoher Ausbeute aus dem Rohmaterial erzeugt werden. Es kommt also darauf an, solche Veredlungsmethoden auszubilden, welche es gestatten, das Konzentrat oder den Halbzellstoff in die gemäßigte Zone zu überführen und den vorhandenen Sulfitzellstoffabriken als Rohmaterial an Stelle des fehlenden Fichtenholzes anzubieten. Es ergibt sich daher die Frage: Sind Verfahren bekannt, welche dieses angedeutete Ziel erreichen lassen? Um diese Frage zu beantworten, muß ich zunächst mit einigen Worten die zur Herstellung von Papierfaser aus den Rohfasergewächsen gebräuchlichen chemischen Methoden skizzieren.

Die Rohfaserstoffe werden entweder nach dem „alkalischen" oder nach dem „sauren" Verfahren aufgeschlossen. Bei den erstgenannten handelt es sich um die Anwendung von Ätznatron oder von Ätznatron-Schwefelnatrium-Gemischen unter Druck. Neustens hat man auch noch eine sehr beachtenswerte Modifikation dieser Verfahren gefunden, indem man schweflige Säure auf Sodalösung einwirken läßt und mit dem entstehenden Natriumsulfit den Aufschluß unter Druck vollzieht. Die ebengenannten alkalischen Verfahren können im allgemeinen, wenigstens bei Hölzern, nur bei Regeneration der kostspieligen Chemikalien durchgeführt werden. Im Gegensatz dazu kann man bei den sauren Verfahren die Regeneration sparen, weil die Chemikalien: Kalkstein und schweflige Säure, so billig sind, daß eine Wiedergewinnung unnötig wird. Das ist auch einer der Hauptgründe, warum die Entwicklung der Zellstofffabrikation die schon mehrfach erwähnte Richtung genommen hat und 90% aller Zellstoffabriken nach dem angedeuteten sogenannten Sulfitverfahren arbeiten. Es gibt noch ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von Zellstoffasern aus Holz, dessen Entwicklung man mit großen Erwartungen seitens der Fachkreise verfolgt hat. Es ist das sogenannte Chloralkali-Verfahren, bei welchem durch Elektrolyse aus einer Kochsalzlösung Ätznatron einerseits, Chlorgas andererseits erzeugt wird. Das Chlor vermag die Rohfaser derartig zu verändern, daß bei nachträglicher alkalischer Behandlung die Zellstoffasern bloßgelegt werden. So einfach und einleuchtend theoretisch das Verfahren ist, so schwierig ist seine technische Durchführung. Auch heute noch, nach etwa zehn- bis zwanzigjähriger Tätigkeit auf diesem Gebiet, ist ein bleibender Erfolg nicht errungen worden. Sozusagen die Paradefabrik für das Chlorverfahren, eine Reisstrohfabrik in Padalarang auf Java, die für das Chlorverfahren eingerichtet war, arbeitet schon seit Jahren nicht mehr nach diesem Verfahren und ist auf das Ätznatronverfahren umgestellt worden. So muß denn gesagt werden, daß man gegenwärtig auf das Chloralkali-Verfahren keine großen Hoffnungen setzen kann.

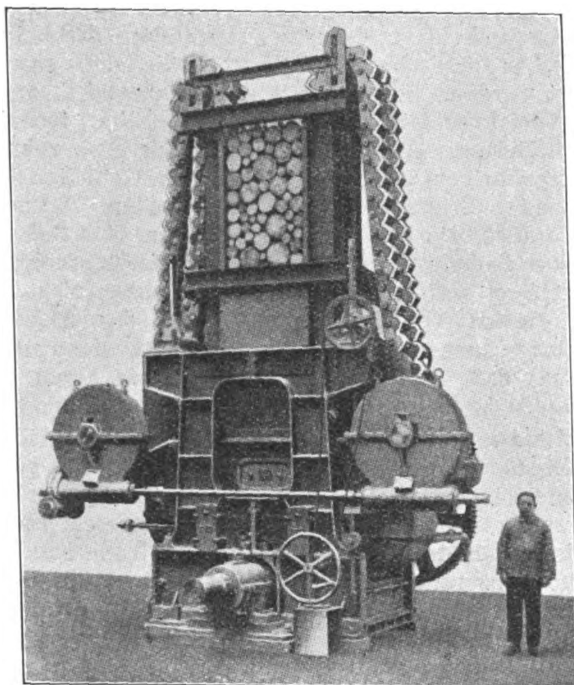
Wenn man nun die angedeuteten Verfahren in den Tropen ausführen will, so begegnet das, wie schon gesagt, großen Schwierigkeiten, und erhebliche Kapitalsaufwendungen mit den unangenehmen Nebenerscheinungen für die gemäßigte Zone sind die Folge. Wenn man aber nur die Konzentrate und Halbzellstoffe darstellt, werden diese Schwierigkeiten vermieden werden können. Will man solche Halbzellstoffe darstellen, so wird man eines der skizzierten Verfahren, man möchte sagen in abgeschwächter Form, auf die Rohfaserstoffe zur Anwendung bringen. Sie müssen mit den genannten Chemikalien vorgekocht werden und ergeben dann bei einer nachträglichen mechanischen Zerfaserung die sogenannten Halbzellstoffe. Es kommt also bei diesen neu zu entwickelnden Fabrikationen auf eine möglichst weitgehende Erweichung der Rohfaserstoffe und eine gute Zerfaserung durch mechanische Mittel hinaus. Man muß sogar sagen, das Wichtigste und zugleich Schwierigste ist es, Zerfaserungsmaschinen zu erfinden, welche imstande sind, die erweichten Rohfasern voneinander zu trennen. Die Erweichung selbst kann durch die verschiedensten chemischen Mittel geschehen, durch Säuren, durch Basen, ja schon durch kochendes Wasser oder Wasserdampf allein.

Die mechanische Zerfaserung ist an und für sich nichts Neues. Sie wird in größtem Maßstabe ausgeübt, um den für die Herstellung von Zeitungspapier notwendigen „Holzstoff", wie die Fachleute, „Holzschliff", wie die Laien sagen, zu gewinnen. Ich möchte die wichtigsten Typen der Zerfaserungsmaschinen, welche gegenwärtig Verwendung finden, im Lichtbilde vorführen. Ich gebe zunächst ein Bild eines sogenannten „Großkraftschleifers"[2]). Die Holzstempel von mindestens 1 m Länge werden, parallel zur Achse des Schleifsteins gerichtet, in hydraulisch betriebenen Preßkästen an den rotierenden Sandstein gedrückt. Durch die Wirkung der rauhen Sandkörner an der Oberfläche des Steins werden Fasern losgerissen, wobei es unvermeidlich ist, daß ein Teil der Fasern auch zerrissen wird. Der entstandene Faserbrei ist nach gehöriger Sortierung zur Herstellung von Zeitungspapier geeignet, wenn man nämlich zu 80% des Holzstoffes noch 20% Sulfitzellstoff fügt und gewissermaßen das Skelett des Papiers, die Knochen, aus langfaserigem Fichtenholzzellstoff verfertigt. Bei diesem Großkraftschleifer müssen die Preßkästen, wenn das Holz ver-

[1]) Schwalbe, Die chemische Aufschließung pflanzlicher Rohfaserstoffe: Spinnfaser- und Zellstoffgewinnung. Ztschr. angew. Chem., 36, 183 [1923]. — Die Aufschließung verholzter Fasern, die Bleiche und Reinigung der Holzzellstoffe. Pap.-Fabr. Fest- und Auslandsheft 1925, S. 104. — Die Chemie in der Holzverarbeitung. Mitt. d. Reichsforstwirtschaftsrates 1927, Nr. 21, S. 186—190. — Papiernot. Tropische Faser für die Zellstoff- und Papierindustrien. Dtsch. Allgem. Ztg. Nr. 24, vom 13. Juni 1926. — Die Verarbeitung des Holzes auf chemischem Wege: Holzabfallverwertung und Holzkonservierung. Ztschr. angew. Chem. 40, 1175 [1927].

[2]) Von den vorgezeigten zwölf Lichtbildern sind in diesen Abdruck des Vortrages nur drei eingefügt in der Annahme, daß die übrigen besprochenen Maschinen den Lesern bekannt sind.

schliffen ist, geöffnet und neues Holz nachgefüllt werden. Die Maschinen arbeiten nicht kontinuierlich. Der neue sogenannte „Stetigschleifer“[3]) arbeitet kontinuierlich.



Das Holz wird mit Hilfe von Gliederketten aus einem Magazin den Steinen zugeführt und an diese angepreßt. Man kann nur geradwüchsiges Holz, die schon erwähnten Holzstempel, auf einer solchen Machine verschleifen oder zerfasern.

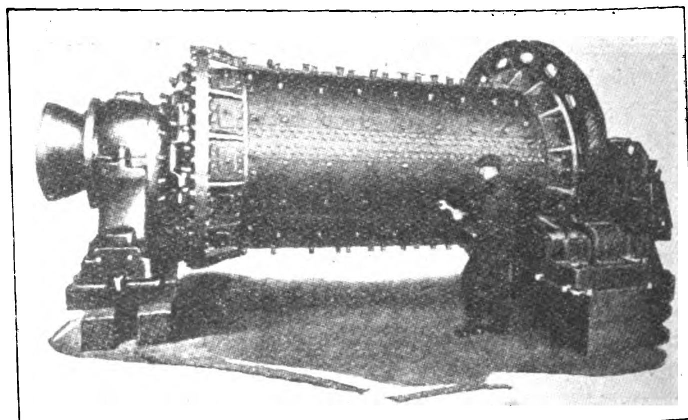
Als eine Zerfaserung ist natürlich auch die oben skizzierte Herstellung von Zellstoff nach dem alkalischen oder sauren Verfahren zu bezeichnen, nur werden bei dieser Art der Zerfaserung scharfwirkende Chemikalien zu Hilfe gerufen. Das Rohmaterial für diese Art der Erweichung der verholzten Faser sind die Hackspäne. Das fast ausschließlich, wie schon so oft erwähnt, verwendete Fichtenholz wird in Hackspäne zerteilt, welche dann der Druckkochung mit den obengenannten Kochflüssigkeiten unterworfen werden. Den Hackmaschinen wird das Holz in schräger Stellung zur Achse einer schnell umlaufenden Messerscheibe zugeführt. Diese wirkt wie ein Beil auf das Holzstück und trennt davon Späne ab und lockert zugleich das Holzstück in Lamellen auf, was eben durch die Schrägstellung des Holzstückes erreicht werden kann. Diese Hackspäne müssen, wie gesagt, erst eine starke chemische Erweichung durchmachen, bis sie für die gebräuchlichste Zerfaserungsmaschine der Papierindustrie brauchbar sind, nämlich für den sogenannten „Holländer“. In einem eiförmigen Trog ist eine Zwischenwand derart eingebaut, daß ein ringförmiger Raum entsteht, in welchem der Faserbrei durch die Bewegung einer Messerwalze umhergetrieben wird. Die Messerwalze arbeitet auf einem sogenannten Grundwerk, einigen Metallschienen, derart, daß durch Schnitt, Schlag, Stoß und Stauchung die Faser mechanisch bearbeitet und physikalisch verändert wird. Der Holländer arbeitet diskontinuierlich.

Derartige Maschinen können die rohen Hackspäne nicht verarbeiten. Es ist dies bis zu einem gewissen Grade möglich mit den sogenannten Zerfaserungsmaschinen, die kontinuierlich arbeiten und mit vorgekochtem Sägemehl und dergleichen Abfall beschickt werden können. Eine mit Knetarmen besetzte Welle arbeitet in einem zylindrischen Trog, dessen Innenwand mit Knetrippen ausgestattet ist. Bei Vorhandensein härterer Stücke kann es vorkommen, daß sich die Lamellen voll Stoff setzen und nicht mehr arbeiten, so daß Verstopfungen entstehen. In ähnlicher Weise wie die Zerfaserer arbeiten die „Kugelstoffmühlen“, bei denen eine konische Messerwalze, ähnlich wie eine Holländerwalze, in einer mit enger Riefung versehenen konischen Schale rotiert.

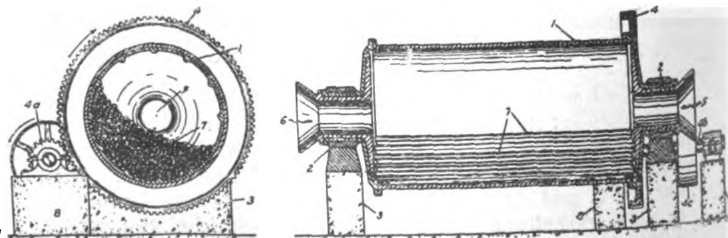
[3]) Vgl. die Abbildung.

Weit weniger empfindlich als die Zerfaserungsmaschinen sind für harte Faserbündel die „Kollergänge“. Schwere Steine aus Granit oder Lava laufen auf einer gußeisernen oder Stein-Grundplatte. Bei ihrer Drehung während des Umlaufs zerquetschen und kneten sie das vor die Steine geschüttete Fasermaterial. Mit derartigen Kollergängen, die diskontinuierlich arbeiten, hat man schon vor 20—30 Jahren Versuche gemacht, Hackspäne aus Holz zu zerfasern. In Schweden ist eine Fabrik von Rasch, die nach dem Plan des deutschen Ingenieurs Kirchner arbeitete, 10 Jahre lang in Betrieb gewesen. Doch hat auf die Dauer das Erzeugnis nicht befriedigt, und die Fabriken sind im Wettbewerb mit den Holzschleifereien, in welchen die vorhin erwähnten Großkraftschleifer oder Stetigschleifer arbeiten, unterlegen.

In neuester Zeit haben nun die Amerikaner einen Maschinentyp entwickelt, der im Gegensatz zum Holländer auch kontinuierlich arbeitet und wohl geeignet erscheint, härtere Faserbündel zu zerteilen. Es ist das die sogenannte „Rod-Mill“, oder, wie wir in Deutschland sagen, die „Stabmühle“ (vgl. die Abbildungen).



Diese Stabmühle hat eine eigenartige Geschichte. Sie wurde in Deutschland in der Hüttenindustrie zur Vermahlung von Erz und dergleichen zuerst angewendet. Sie wurde dann in die Vereinigten Staaten zu dem gedachten Zweck eingeführt. Die Amerikaner haben dann erkannt, daß diese Maschine



auch für die Zerfaserung von Faserbündeln geeignet ist. Wie die Durchschnittszeichnung zeigt, liegen in einer sich drehenden Trommel eine größere Zahl von Stahlstäben in der Länge der Trommel. Bei der Umdrehung



Moderne Löwenjagd von der Heckel-Drahtseilbahn aus.

Bitte wenden!

Zum Geleit –

Die Berichte unserer Ingenieure und Monteure, die in verschiedenen Tropenländern den Bau großer Transportanlagen leiten, veranlaßten uns, den bekannten Kunstmaler Paul Simmel zu beauftragen, unsere Erzeugnisse auch einmal in humorvoller Weise zu veranschaulichen.

Die Art, wie der Künstler diese Aufgabe gelöst hat, dürfte dazu beitragen, eine angenehme Abwechslung in die bisherigen Veröffentlichungen aus unserem Fabrikationsprogramm zu bringen.

Wir bitten um freundliche Aufnahme.

Gesellschaft für Förderanlagen Ernst Heckel m. b. H.
Hauptverwaltung: Saarbrücken. Büros: Essen, Berlin, Paris, London, Charleroi

Wir bauen seit Jahrzehnten:

Drahtseilbahnen
Seil- und Kettenförderungen
Gurtförderer und Eiserne Bänder
Rangieranlagen für Anschlußgleise
Speicher- und Verladeanlagen

Ferner: Schwebe- und Standseilbahnen zur Personenbeförderung ....
Elektrohängebahnen und Seilhängebahnen ....
Elevatoren und Konveyors ....
Bremsberge und Schrägaufzüge usw. ....



Mehrere 1000 Transportanlagen »Heckel« arbeiten in der ganzen Welt zur Zufriedenheit ihrer Besitzer!

In Ostafrika, an der Küste von Italienisch-Somaliland, bauen zur Zeit einige unserer Obermonteure und Monteure mit Hunderten von europäischen und eingeborenen Arbeitern unter der Leitung eines unserer Oberingenieure Drahtseilbahnen von insgesamt 27,5 km Länge zum Salztransport.

Das Salz wird durch Verdunsten des Meerwassers in den großen Salinen bei Hordio in seltener Reinheit gewonnen. Man wird es in Zukunft mit einer Drahtseilbahn »Heckel« nach den 23,5 km von den Salinen entfernt liegenden Mahl- und Speicheranlagen bei Hafun am Meere bringen, deren Transporteinrichtungen wir ebenfalls liefern. Die Drahtseilbahn überschreitet auf ihrem Wege in einer Länge von etwa 15 km die Nordbucht von Hafun, wo auf unter Wasser gegründeten Fundamenten die eisernen Seilbahnstützen aufgestellt sind.

Von Hafun aus werden 2 weitere Drahtseilbahnen mit einer Gesamt-Stundenleistung von 300 t das gemahlene Salz zu der 2 km vom Lande entfernt liegenden Meeresstation bringen, deren Errichtung mit den erforderlichen Zwischenstützen wegen der dortigen Meerestiefe des Indischen Ozeans erhebliche Schwierigkeiten bot. Die Seeschiffe werden an der Meeresstation durch neuartige heb- und senkbare Verladebänder »Heckel« beladen und bringen das Salz nach Indien, Australien, Japan, China und anderen Ländern.

Heckel-Anlagen haben Weltruf!

Gesellschaft für Förderanlagen Ernst Heckel m. b. H. Saarbrücken

Kunstdruck Eschebach & Sch

der Trommel fallen diese Stäbe übereinander und zerquetschen mit ihrem Gewicht im Fallen das dazwischen gebrachte grobe Fasermaterial. Je nach der Dicke der Stäbe, die zwischen 10 und 1 cm schwanken kann, ist die Wirkung eine stärkere oder schwächere. Eine Zerreibung des Materials ist dadurch vermieden, daß die Stäbe in ihrer Achsialrichtung nicht verrutschen können. Mit dieser Maschine hat man in den Vereinigten Staaten schon große Erfolge bei der Herstellung des „semichomical pulp" erzielt. Aufgeweichtes Holzmaterial wird in diesem Apparat zerfasert, ohne daß Fasern zerrissen würden. Bei uns in Deutschland ist die Maschine erst in einem einzigen Exemplar aufgestellt. Eine solche Maschine erscheint geeignet, um Halbzellstoffe und Konzentrate zu verarbeiten.

Bei dem Bambuskonzentrat kommt noch als besonderes Moment hinzu, daß man in einer Bambusplantage die grünen Bambuspflanzen wird verarbeiten können, wenn die Fabrik günstig liegt. Der Zusammenhalt der Fasern in den grünen Pflanzen ist bei weitem nicht so fest wie in den getrockneten. Erinnert man sich der Kinderzeit, in welcher man im Frühjahr die bekannten Weidenpfeifchen aus der Rinde junger Weidenzweige hergestellt hat, so wird man auch des Umstandes gedenken, daß das junge frische Holz so weich ist, daß man mit dem Fingernagel feine Fasern davon abziehen konnte, während dies bei dem getrockneten Weidenzweig einige Monate später nicht mehr möglich war. — Es bietet sich also die Aussicht, durch eine Kombination von Erweichung, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme chemischer Mittel. und nachfolgender mechanischer Zerfaserung Konzentrate und Halbzellstoffe herstellen zu können. Solche Verfahren sind nicht nur für die Gewinnung von Bambus allein, sondern auch für alle Rohfaserstoffe der Zellstoff- und Papierindustrie von höchstem Interesse, worauf ich aber hier nicht näher eingehen möchte. — Sind solche Verfahren in der Heimat genügend erprobt, so könnte man in den Tropen in einer kleinen Versuchsfabrik prüfen, ob die Apparatur und das Verfahren für die tropischen Verhältnisse wirklich passen. Den Pflanzern fällt zunächst die Aufgabe zu, durch Anbauversuche zu ermitteln, welche Bambusvarietäten den verschiedenen Bodenarten, dem Klima und der Höhenlage entsprechen. Es sind nicht weniger als etwa 300 Bambusvarietäten bekannt, und man sollte die in fasertechnischer Hinsicht besten Bambussorten natürlich zunächst bei Anbauversuchen benutzen. Die Ausmittlung geeigneter chemisch-mechanischer Zerfaserungsverfahren und die Anbauversuche mit Bambus sind wichtige Probleme, die gelöst werden müssen, ehe die Fichtenholzfasernot bedrohliche Formen annimmt.

(Während des Vortrages wurde eine Schautafel herumgereicht, auf der ein Bambuskonzentrat, ein Bambus-Halbzellstoff, Bambuszellstoff aus Konzentrat und ein indischen Original-Bambuszellstoff, nach dem alkalischen Verfahren erkocht, abgebildet waren.) — Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht und aufrichtiges Bedürfnis, dem Herrn Reichsminister für Ernährung und Landwirtschaft für die meinen Studien über Bambuskonzentrat und Bambushalbzellstoff gewährte Unterstützung ergebenst zu danken. Wärmster Dank gebührt auch der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft, welche einige der für diese Studien notwendigen Maschinen zur Verfügung stellte. [A. 59.]

Trogtränkung von Holzmasten mit Hilfe des Anstechverfahrens.

Von Ing. Robert Nowotny, Wien.

(Eingeg. 6. März 1929.)

Es ist bekannt, daß die verschiedenen Holzarten bei ihrer Imprägnierung auch nach dem gleichen Verfahren ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen. Während sich einige Hölzer (Buche, Kiefer, Lärche) verhältnismäßig leicht und gut durchtränken lassen, bieten andere (Fichte, Tanne) dem Eindringen von Tränkungsflüssigkeiten einen größeren Widerstand, so daß ihre tiefere und gleichmäßige Durchtränkung nicht gelingt. Eine bessere Tränkung solcher Hölzer läßt sich erreichen, wenn man sie vorher mit besonderen Vorrichtungen ansticht[1]). Die so geschaffenen Radialkanäle stellen künstliche Markstrahlen dar, die das Vordringen von Tränkungsflüssigkeit in tiefere Schichten als sonst möglich machen. Besondere Bedeutung hat die Schaffung tiefer durchtränkter Holzteile bei Leitungsmasten und Telegraphenstangen, die bekanntlich vorwiegend in einer Zone an der Grenze zwischen Erdboden und Luft der ärgsten Fäulnis unterliegen. Derart angestochene Hölzer werden mittels des Kesseldruckverfahrens, in Nordamerika auch mittels der Tankverfahren, vorzugsweise mit Teeröl getränkt. Man hat in neuester Zeit den großen Wert solcher Maßnahmen erkannt; so läßt z. B. die österreichische Telegraphenverwaltung Fichten zur Teeröltränkung nur zu, wenn sie in der Grenzzone mit einem Netze von Anstichen versehen sind.

Holzmasten werden auch durch ein anderes Tränkungsverfahren, durch die Tränkung im Troge (z. B. bei der Kyanisierung), geschützt, und es drängt sich die Frage auf, ob nicht auch hier die Anwendung des Anstechverfahrens möglich und am Platze wäre. Ich habe auf diese Frage schon in meiner obenerwähnten Mitteilung sowie an anderen Orten hingewiesen[2]). Bei der Trogtränkung kommen nur wasserlösliche Mittel in Betracht, von denen das Holz im allgemeinen leichter durchdrungen wird als von öligen Stoffen. Es liegt also die Frage vor: Läßt sich eine Verbesserung der Aufnahme bei der Trogtränkung durch Anwendung des Anstechens erzielen? Die Verhältnisse sind wesentlich verschieden von jenen bei der Tränkung im Kessel und beim Tankverfahren. Im ersten Falle wirkt höherer Druck, verbunden mit Luftverdünnung, die letztere beim Tankverfahren. Diese fördernden Mittel entfallen bei der Trogtränkung, wo die Hauptwirkung durch Capillarität und Osmose verursacht wird.

Beim Anstechen kann von der Kiefer abgesehen werden, denn ihr Splint nimmt auch im Troge genügend Flüssigkeit auf und durchtränkt sich gut. Bei der Fichte könnte man durch Anstechen wohl auch eine vergrößerte Aufnahme erhoffen.

Die Antwort auf jene Frage läßt sich nur durch Versuche erbringen. Angaben über Ergebnisse bei der Tränkung durch Einlegen liegen bisher nicht vor. Auch wenn man solche Versuche mit den bisher üblichen Anstichanordnungen, die für Kesseltränkungen berechnet sind, bei der Trogtränkung ausführen würde, käme man

[1]) R. Nowotny, „Verbesserung der Holztränkung durch Anstechverfahren", Ztschr. des VDI., Bd. 68, Nr. 49.

[2]) „Zur Diffusion wasserlöslicher Imprägniermittel im Holze", Ztschr. angew. Chem. 41, 46 [1928].

zu keinen brauchbaren Ergebnissen, weil die Entfernung der Bohrlöcher zu groß ist.

Um die Verhältnisse für die Trogtränkung beurteilen zu können, muß Näheres über die Vorgänge bekannt sein, die bei Anwendung von engen Bohrungen, Stichen oder Einschnitten vor sich gehen.

Meine eingehende Beschäftigung mit den Diffusionsvorgängen in Hölzern, die nach dem Cobraverfahren imprägniert worden waren[3]), gab die Anregung, einige Tränkungsversuche mit kleineren, angestochenen Holzstempeln durchzuführen, um eine Klärung der einschlägigen Verhältnisse zu versuchen.

Versuche mit Fichtenstempeln.

Ich benutzte hierzu kleinere Abschnitte eines jüngeren Fichtenstammes, die entrindet und gut entbastet worden waren. Als Tränkungsflüssigkeit wurde eine 3,6%ige Lösung von Natriumfluorid verwendet. Dieses Fluorid dringt gut ins Holz ein. Zum Vergleiche wurden Stempel mit und ohne Anstechen gleichzeitig und gleich lang, und zwar während sieben Tagen getränkt; die Stichlöcher wurden in verschiedenen Anordnungen und Tiefen angebracht.

immer dieselbe Konzentration des Rhodan-Reagens (0,6%) benutzt. Die Tränkungsbilder wurden dann ausgemessen.

Ergebnisse der Tränkung.

Um die Ergebnisse der Stempeltränkungen möglichst übersichtlich darzustellen, habe ich sie in die nachstehenden Zusammenstellungen eingesetzt.

Tränkungsergebnisse an Fichtenstempeln.

Mittlerer Durchmesser der Stempel 10 cm, mittlere Höhe der Stempel 18,5 cm, Durchmesser der Anstechnägel 2,8 mm. Mittleres spezifisches Gewicht der Stempel 0,540. Alle Maße der Zusammenstellungen in Millimeter.

I. Ergebnisse an ungestochenen Stempeln.

Bezeichnung der Stempel	Mittelwert der Mindestwerte der Tränkungstiefen	Mittelwert der Höchstwerte der Tränkungstiefen	Mittlere Tränkungstiefe im Stempel	Flüssigkeitsaufnahme in kg je cbm Holz	Flüssigkeitsaufnahme in kg je qm Oberfläche	Nummer der Abbildung
1	5	17	11	139,9	2,7	—
2	7	15	11	152	2,8	1

II. Ergebnisse an angestochenen Stempeln.

Bezeichnung der Stempel	Stichplan	Anstechtiefe	Mittlere Tränkungstiefe (in der Stichebene)	Mittelwerte der Höchstwerte der Tränkungstiefe (in der Stichebene)	Mittelwerte der Mindestwerte der Tränkungstiefe (in der Stichebene)	Mittel der Höchstwerte der Tränkungstiefen, von der nächsten Stichebene herrührend (in der Stichebene)	Radiale Überschreitung der Anstechtiefe (in der Stichebene)	Mittlere Tränkungstiefe (in der Mittelebene zwischen 2 Stichebenen)	Mittelwerte der Höchstwerte der Tränkungstiefe (in der Mittelebene zwischen 2 Stichebenen)	Mittelwerte der Mindestwerte der Tränkungstiefe (in der Mittelebene zwischen 2 Stichebenen)	Hauptmittel der Tränkungstiefe im Stempel	Gewinn an Tränkungstiefe im Vergleich zu ungestochenen Stempeln	Zahl der Stiche im Stempel	Flüssigkeitsaufnahme in kg je cbm Holz	Flüssigkeitsaufnahme in kg je qm Oberfläche	Nummer der Abbildung
3	100/20	20	**19**	27	8	14	7	**18**	—	—	**16**	5	32	154,4	3	—
4	100/20	25	**23**	32	7	14	7	**15**	18	7	**19**	8	32	130,2	2,5	2, 4, 6
5	100/20	30	**24**	33	5	17	3	**16**	20	7	**20**	9	30	159,2	3	—
Aus den Ergebnissen am Stempel Nr. 4 abgeleitet:																
4	100/15	25	**26**					**17**			**22**	11				7, 8
4	60/15	25	**29**					**21**			**25**	14				9

Um den Einfluß der Hirnschnittflächen der Stempel möglichst zu beseitigen, wurden sie mit Lackfarbe bestrichen, um das Eindringen von Flüssigkeit auf die Mantelflächen der Holzzylinder einzuschränken. Indes zeigten die später vorgenommenen Schnitte der Stempel, daß Tränkungsflüssigkeit doch durch haarfeine Luftrisse der abgedeckten Endfläche eingedrungen war; man kann annehmen, daß sie dann etwa so wirkten wie die Mantelflächen.

Das Anstechen geschah von Hand aus durch Einschlagen von Nägeln mit bestimmtem Durchmesser auf die gewünschte Tiefe und Herausziehen. Um ausreichende Flüssigkeitsaufnahme zu erzielen, mußten die Stempel lufttrocken sein; dabei ließ sich nicht vermeiden, daß einige tiefer reichende Trockenrisse entstanden, die hier allenfalls von größerem Einfluß sein und in einigen Fällen gewisse Abweichungen in den Versuchsergebnissen hervorrufen können.

Die gewogenen Hölzer ließ man nach beendeter Tränkung abtropfen, dann wurden sie wieder gewogen und zur völligen Trocknung gelagert. Sie wurden in Scheiben zerschnitten, an denen der Erfolg der Tränkung festgestellt werden konnte.

Als Reagens auf die Anwesenheit von Natriumfluorid benutzte ich eine Lösung von Rhodaneisen, in einigen Fällen eine Mischung von Zirkonoxychlorid, alizarinsulfosaurem Natrium und Salzsäure. Wo es sich um Vergleichswerte handelte, wurde selbstverständlich

[3]) Ztschr. angew. Chem. 39, 428 [1926].

Der Stichplan bei den Versuchen war 10/2 cm, d. h. die Entfernung der in einer Längsreihe stehenden Stiche betrug 10 cm voneinander, die Stiche jeder benachbarten, 2 cm weit entfernten Längsstichreihe sind gegen die der ersten symmetrisch versetzt.

Von besonderem Interesse sind die gefundenen Werte der Tränkungstiefen, aus denen zu ersehen ist, in welcher Weise die Stiche zur Verbesserung der Tränkung beitragen können. Abb. 1 zeigt das typische Bild

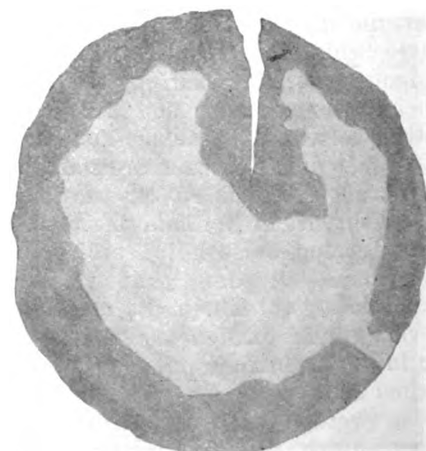


Abb. 1.

der Tränkung eines Fichtenrundholzes ohne Anstiche. Entsprechend den entstandenen Trockenrissen zeigt die

Tränkungszone auch hier verschiedene Ausbuchtungen, die mittlere Zonenbreite ergab sich übereinstimmend zu 11 mm, also ziemlich hoch, was auf die gute Austrocknung und das Eindringungsvermögen des Natriumfluorids zurückzuführen ist.



Abb. 2.

Abb. 2 gibt das Tränkungsbild des Fluorids auf einem Querschnitt, der durch eine Stichebene geht. Jedem Stiche entspricht eine der tief nach innen reichenden Zungen. Zwischen diesen macht sich auch noch die Wirkung der Anstiche von der benachbarten Stichebene durch Verbreiterung der Tränkungszone bemerkbar.

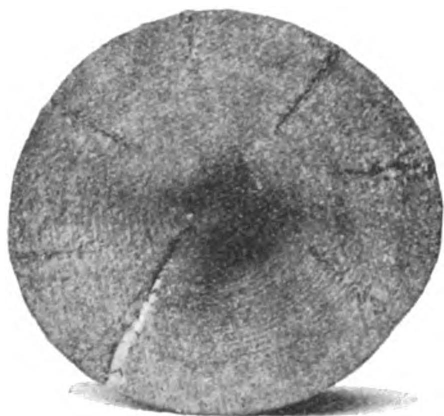


Abb. 3.

Abb. 3 ist die photographische Aufnahme eines Schnittes durch eine Stichebene, wobei das Tränkungsbild durch das Zirkonreagens sichtbar gemacht wurde. Die Abb. 4 und 5 beziehen sich auf den Mittelquerschnitt

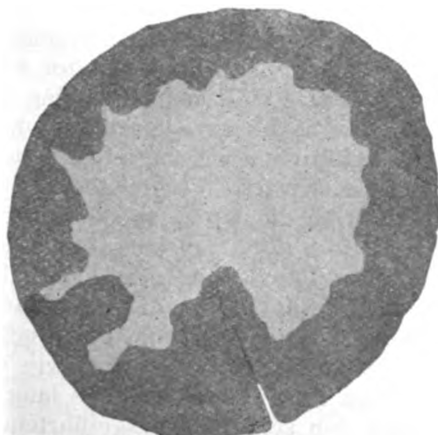


Abb. 4.

zwischen zwei benachbarten Stichebenen. Eine solche Zwischenebene wird von der Tränkflüssigkeit aus den letzteren angenähert in gleicher Weise durchdrungen, wir erhalten daher ein gleichmäßigeres Tränkungsbild. Naturgemäß ist hier die mittlere Tränkungstiefe etwas kleiner als in den Stichebenen selbst.

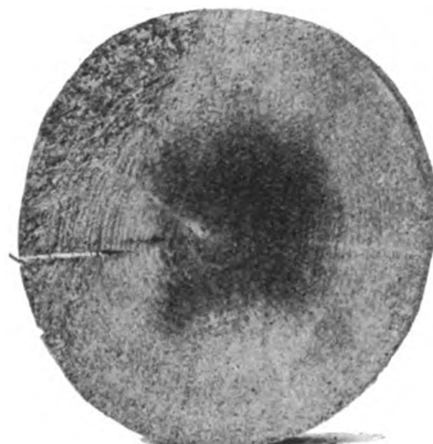


Abb. 5.

Bei den Versuchen wurden die Anstechtiefen abgeändert, um deren Einfluß auf die Breite der Tränkungszonen schätzen zu können. Die eingehendere Verfolgung der von den Stichen ausgehenden Tränkungen führte zu folgenden Ergebnissen. In der gleichen Zeit dringt die Flüssigkeit am weitesten in der Längsrichtung des Holzes vor, langsamer verbreitet sie sich längs der Jahresringe und am wenigsten in der radialen Richtung. Das sind genau die gleichen Verhältnisse, wie sie bei der Diffusion wässeriger Imprägnierlösungen an Hölzern festgestellt werden konnten, die nach dem Cobraverfahren behandelt worden waren. Die Übereinstimmung der Tränkungsbilder ist in der Tat recht auffallend. Was bei der Cobraimprägnierung gleichsam in grober Form auftritt, wird hier bei den angestochenen Hölzern in verkleinertem Maßstabe sichtbar. Die Bildung des Tränkungsgürtels kommt auch hier in ganz ähnlicher Weise wie dort (s. Abb. 5, 5a, 5b, in der Ztschr. angew. Chem. 1928, S. 49) zustande. Die mittlere Tränkungstiefe wurde durch Ausmessung der Werte einer größeren Zahl dicht nebeneinander liegender Radien in den Querschnitten bestimmt.

Zur besseren Übersicht habe ich die Tränkungsergebnisse für den Stichplan 10/2 cm in Abb. 6 graphisch

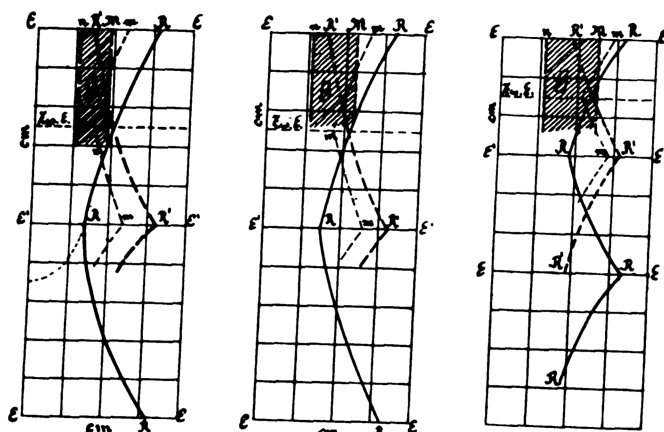


Abb. 6. Abb. 8. Abb. 9.

EE Schnittlinie der senkrecht zur Bildfläche stehenden Stichebene.
E'E' „ „ Stichebene der benachbarten Längsstichreihe.
Zw. E „ „ Zwischenebene.
RR u. R'R' Linien der radialen Eindringungstiefe in der vertikalen Stichreihe.
En mittlere Tränkungstiefe im ungestochenen Stempel.
mm Linien der mittleren Tränkungstiefe in den verschiedenen Ebenen.
EM Hauptmittel der Tränkungstiefe im gestochenen Holze.
G Gewinn an Tränkungstiefe.

dargestellt. Die gewonnenen Zahlen gestatten es nun, nachzusehen, in welcher Weise sich eine größere mittlere Tränkungstiefe erreichen ließe. Das ist einmal möglich, indem man die Längsreihen der Stiche näher aneinanderrückt. Werden die in derselben Ebene liegenden Anstiche der Abb. 2 um je 1 cm enger gestellt, so erhält man das Bild der Abb. 7, woraus die Verbesserung der

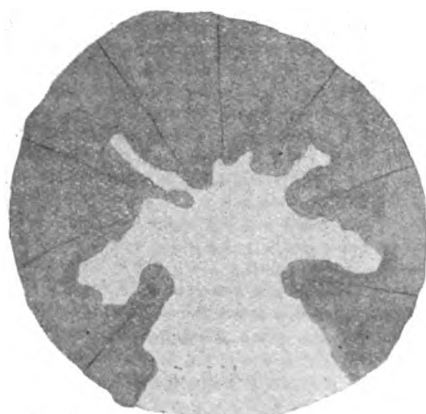


Abb. 7.

Durchtränkung sichtbar wird; man ist hierdurch zum Stichplan 10/1,5 cm übergegangen (s. die graphische Darstellung Abb. 8). Ein anderes Mittel der Verbesserung liegt darin, daß man die Stiche derselben Längsreihe einander nähert. Abb. 9 entspricht dem so gewonnenen Stichplan 6/1,5 cm. Das Hauptmittel der Tränkungstiefe erreicht hierbei bereits den Wert der Anstechtiefe. Die Tränkungstiefe steigt auch mit zunehmender Anstechtiefe.

Der Gewinn an Tränkungstiefe ist aus den Angaben der Zusammenstellung II zu ersehen.

Aus diesen Darlegungen folgt für die Praxis das wichtige Ergebnis, daß es durch passende Wahl des Stichplanes und der Anstechtiefe möglich ist, die Durchtränkung in gewünschter Breite auch bei der Fichte zu erreichen.

Schätzung der durch Anstechen erzielten Flüssigkeitsmehraufnahmen.

Ist nach den voranstehenden Darlegungen eine ganz erhebliche Verbreiterung des imprägnierten Ringes möglich, so muß damit selbstverständlich eine vergrößerte Aufnahme von Tränkungsflüssigkeit verbunden sein. Das bestimmende Element hierfür ist der einzelne Stich, da er die Weiterleitung der Tränkungsflüssigkeit ins Innere des Mastes vermittelt. Zur Beurteilung der erzielten Mehraufnahmen ist es notwendig, die auf einen Stich entfallende Flüssigkeitsmenge zu kennen. Es lag nahe, die Größenordnung dieser Stichaufnahmen aus den Ergebnissen der Versuche unmittelbar zu schätzen. Indes zeigt ein Blick auf die Zusammenstellungen, daß die aus den kleinen Versuchshölzern gewonnenen Zahlen hierzu nicht brauchbar sind. Wir finden dort hohe und niedrige Aufnahmewerte sowohl bei den gestochenen als auch bei den ungestochenen Hölzern. Die Ursache liegt offenbar in dem großen Einfluß, den die unvermeidlichen, verhältnismäßig starken Trockenrisse hier auf die Aufnahme haben, auch macht sich die Wirkung der Verschiedenheiten in der Struktur der Hölzer stark geltend, obzwar alle Stempel vom selben Fichtenstamme geschnitten waren. Alle diese Unregelmäßigkeiten verschleiern die Gesetzmäßigkeit der Mehraufnahmen. Diese sind überdies im Vergleiche zu den Werten, die sich sonst im Großbetriebe der Trogtränkung ergeben (etwa 1,5 kg/m² bei Fichten nach siebentägiger Tränkung[4])) ziemlich hoch. Kleinere Stempel, die einige Zeit im Zimmer lagern, trocknen eben weit stärker aus, auch könnte der früher erwähnte Einfluß der Hirnflächen die Mehraufnahmen merklich vergrößern.

Es gibt indes Anhaltspunkte, um eine Schätzung der Stichaufnahmen bei wirklichen Masten vornehmen zu können, natürlich kann es sich dabei nur um grobe Annäherungen handeln; immerhin erscheint mir eine solche Schätzung wertvoll, da sie einen Ausblick auf die praktische Verwertbarkeit des Anstechverfahrens für die Trogtränkung gewährt. Geht man von dem oben angegebenen Werte für die Aufnahme je qm aus und nimmt an, daß die Tränkung bei den weit weniger ausgetrockneten Fichtenmasten beispielsweise nur 6 mm tief geht, so ist gleichsam ein äußerer Hohlzylinder von dieser Dicke durchtränkt. Bei einem 10 m langen Maste ergeben sich bei Berücksichtigung der obenstehenden Flächenaufnahme im cbm Holz dieses Hohlzylinders 256 kg Flüssigkeit.

Es werde nun eine 1 m breite Grenzzone eines Mastes mit einem Stichnetze 10/2 cm versehen und der Mast sieben Tage lang getränkt; hierdurch habe sich eine imprägnierte Zone von insgesamt 2 cm Breite gebildet. Wird nun angenommen, daß der Zuwachs des Tränkungsgürtels wegen des schütteren Stichnetzes schwächer imprägniert sei (beispielsweise nur die halbe Flüssigkeitsaufnahme je cbm aufweise), so ergibt sich für einen Stich eine Mehraufnahme von etwa 3 g.

Im folgenden werden einige angenäherte Rechnungen über die Aufnahmen bei angestochenen Masten unter der einschränkenden Voraussetzung durchgeführt, daß durch einen Stich nur eine Flüssigkeitsaufnahme von 1,5 g hervorgerufen wird. Genauere Ermittlungen derartiger Mehraufnahmen ließen sich in der Praxis an einer genügend großen Zahl entsprechend vorgerichteter Versuchsstücke ohne besondere Schwierigkeiten ermitteln. Mit entsprechender Tiefe müßten die auf den Stich entfallenden Flüssigkeitsmengen ebenfalls zunehmen.

Es soll nun untersucht werden, welche Mehraufnahmen bei der Tränkung von Masten, die in verschiedener Weise angestochen werden, erzielt werden könnten. Ein 10 m hoher Mast habe in der angestochenen, 1 m breiten Grenzzone einen Durchmesser von 23 cm, dann ist die Mantelfläche der letzteren 0,72 qm, ihr Rauminhalt 0,04 cbm. Der angestochene Fichtenmast werde in einer 3,5%igen Imprägnierlösung von Natriumfluorid, Basilit usw. sieben Tage lang getränkt. Die Aufnahme setzt sich aus zwei Gliedern zusammen, der normalen Tränkungsaufnahme durch die Mantelfläche (etwa 1,5 kg/m²) und der Mehraufnahme durch die Stiche. Der normalen Aufnahme entsprechend, nimmt die Grenzzone 1,08 kg Flüssigkeit auf oder 0,95 kg festen Imprägnierstoff für 1 cbm Holz der Zone, also recht wenig im Vergleiche zu Kiefernmasten, die unter den gleichen Verhältnissen im ungestochenen Zustande eine Normalaufnahme von 2,45 kg/m³ festen Imprägnierstoff aufweisen. War die Grenzzone des Fichtenmastes nach dem Stichplane 10/1 cm angestochen worden, so entfallen auf sie etwa 700 Stiche. Die Mehraufnahme an Flüssigkeit beträgt dann 1,05 kg, die Gesamtaufnahme in der Zone 2,13 kg Flüssigkeit; dem entsprechen 1,8 kg fester Imprägnierstoff. Das ist soviel, wie wenn man den ungestochenen Fichtenmast 14 Tage lang eingelaugt hätte, denn nach den seinerzeit ausgeführten Versuchen ergibt sich hierfür eine Stoffmenge von 1,7 kg/m³.

[4]) R. Nowotny, „Untersuchungen über die Imprägnierung hölzerner Leitungsmaste durch Tränkung", Elektrotechnik u. Maschinenbau, Wien 1914, S. 32, 33.

Geht man auf ein noch engeres Stichnetz über, z. B. 6/1 cm, so verursachen die 1200 Stiche eine Mehraufnahme von 1,8 kg bei siebentägiger Tränkung. Die Aufnahme beläuft sich dann auf 2,5 kg/m² festes Salz in der Zone. Damit erreicht man aber schon die obenerwähnte Aufnahme von Kiefern während der siebentägigen Tränkungszeit, d. h. durch Anwendung des Anstechens wird bei Fichten eine Grenzzone geschaffen, die gleich stark geschützt ist wie die sieben Tage lang getränkte Kiefer. Die andern Teile der Fichtenstangen bleiben schwächer geschützt, sie bedürfen aber auch nicht eines so kräftigen Schutzes. Dadurch ergeben sich aber Ersparnisse an Imprägnierstoff, die ganz beträchtlich sind. Vergleicht man die angestochenen Fichten mit siebentägiger Tränkung mit solchen, die 14 Tage lang in gewöhnlicher Weise eingelaugt wurden, so betragen die Stoffersparnisse je nach dem engeren oder weiteren Stichnetze des obigen Beispiels 22 bis 27%. Im Vergleich zur Kiefer beläuft sich die Ersparnis auf etwa 45% beim Stichplane 6/1 cm, was erklärlich wird, weil ja die Kiefer auf der ganzen Oberfläche die Tränkungsflüssigkeit stark aufsaugt.

Anstechen beim Kyanisieren.

Nun soll untersucht werden, ob sich das Anstechverfahren zu einer wirtschaftlichen Ausgestaltung des alten Kyanverfahrens verwerten ließe. Hier ist zu bedenken, daß das Quecksilberchlorid zwar recht wirkungsvoll, aber verhältnismäßig teuer ist, weshalb sparsame Verwendung desselben sehr empfehlenswert wäre. Bekanntlich dringt die Sublimatlösung in Fichtenrundhölzer auch nur wenige Millimeter tief ein, die Stoffaufnahme ist dann im Verhältnis zur Kiefer wesentlich geringer. Man hat sich in neuerer Zeit bemüht, eine tiefere Tränkung mit Sublimat zu erzielen; dies streben die Verfahren der Diakyanisation und Tiefenkyanisierung an. Gewiß lassen sich hierdurch tiefer reichende Wirkungen erzielen, aber man muß dabei mit in Kauf nehmen, daß der ganze Mast mit dem teueren Sublimat tiefer getränkt wird, sonach auch an großen Flächen, wo ein kräftiger Schutz gar nicht notwendig ist; der letztere ist vor allem in der Grenzzone, allenfalls in manchen Gegenden am Zopfende des Mastes erforderlich. Kräftigere Durchtränkungen der Fichte lassen sich aber, wie gezeigt wurde, in abgegrenzten Mastenteilen sehr gut mit Hilfe des Anstechens durchführen. Befürchtet man in Gegenden, wo starker Käferfraß an Masten beobachtet wird, daß kyanisierte Maste von Insekten angegangen werden könnten, so brauchte man nur die Anstechzone von der Erdoberfläche nach oben auf 1 bis 2 m zu erweitern.

Fichtenmaste müssen 10 bis 14 Tage in der Tränkflüssigkeit belassen werden, um Aufnahmen zu erhalten, die denen bei der Kiefer mit siebentägiger Tränkung einigermaßen nahe kommen. Ich fand seinerzeit für Kiefern bei siebentägiger Tränkung die Aufnahmen zu 0,045 kg/m² Quecksilberchlorid, bei Fichten in zehn Tagen zu 0,042 kg/m², nach sieben Tagen nur zu 0,033 kg/m², letztere Zahl entspricht etwa 0,6 kg/m³ Sublimat. Man begnügt sich bei kyanisierten Fichten auch noch mit 0,03 kg/m² (etwa 0,53 kg/m³)[5].

Es werde nun die Grenzzone eines 10 m langen Fichtenmastes nach dem Stichplan 10/1 cm angestochen (etwa 700 Stiche) und der Mast sieben Tage lang getränkt. Die normale Sublimataufnahme sei 0,03 kg/m²; die Mehraufnahme durch die Stiche sei ebenso groß wie in früheren Beispielen. Hier muß noch berücksichtigt werden, daß außer der sog. Normalaufnahme bei der üblichen Kyanisierung auch noch eine Überaufnahme erfolgt[6]). Führt man die Berechnung durch, so gelangt man zu einer Gesamtaufnahme von 0,055 kg/m² (1 kg/m³) Sublimat in der Grenzzone, d. h. diese ist bereits so gut imprägniert wie die Kiefer bei siebentägiger Tränkung. Die Tränkung ist bei der Fichte um 80% in der Grenzzone verbessert worden.

Abgesehen von dem Umstande, daß sich durch diese Behandlung aus der Fichte in kürzerer Zeit als bisher ein der Kiefer gleichwertiges Material herstellen läßt, kommt hier noch eine sehr wichtige wirtschaftliche Frage mit ins Spiel. Wird ein 10 m langer Kiefernmast sieben Tage eingelegt, so nimmt er 0,3 kg Sublimat auf, tränkt man den gleich hohen Fichtenmast mit angestochener Grenzzone ebenfalls sieben Tage lang, so ergibt sich eine Gesamtaufnahme von 0,219 kg Sublimat, sonach eine Ersparnis von 27% an Imprägniermittel bei gleich großem Schutz in der Grenzzone. Hiernach wäre es möglich, mit wesentlich geringerem Sublimatverbrauch hochwertige Fichtenmaste zu erzeugen. Beachtenswert wäre hierbei auch der Umstand, daß man Kiefern und angestochene Fichten gleich lange tränken könnte, was eine Vereinfachung des Betriebes darstellt.

Wenn man die Stiche noch enger aneinandersetzt, beispielsweise mit dem Stichplane 6/1 cm arbeitet, lassen sich auch Fichtenmaste erzeugen, deren Grenzzone noch kräftiger imprägniert wäre als beim üblichen Kiefernkyanmast. Bei einem so dichten Netze von Stichen könnten sich Aufnahmen von 0,075 kg/m² (1,3 kg/m³ Sublimat) ergeben, was um 67% größer wäre als beim kyanisierten Kiefernmast.

Im Vergleich zu den in neuerer Zeit vorgeschlagenen Verfahren der Tiefenkyanisierung hätte das Anstechverfahren den großen Vorteil, daß man die Anwendung höherer Temperaturen zur Vorbereitung des Holzes ganz vermeiden kann.

Eine wichtige Frage betrifft die Beschaffung passender Anstechmaschinen. Solche müßten in möglichst vereinfachter Form gebaut werden, um ihre Anschaffungskosten in mäßigen Grenzen zu halten. Billigere Maschinen sind übrigens in den letzten Jahren bereits geliefert worden. Wichtig ist, daß man mit den Maschinen nach dem bisherigen Stichplan für Kesseltränkung mit Teeröl auch engere Stichnetze, z. B. 10/1 cm und 6,7/1 cm, durch bloße Abänderungen in der Arbeitsweise herstellen kann.

Die Anbringung der feinen Anstichlöcher vermindert die Festigkeit der Hölzer nur unwesentlich, wie die Erfahrungen der Praxis namentlich in Nordamerika zeigen, wo auch ganz dichte Stichnetze benutzt werden[7]).

Nach den vorstehenden Ausführungen kann die Erzeugung wesentlich besser kyanisierter Fichtenmaste mit Hilfe des Anstechens technisch als durchführbar bezeichnet werden. Kalkulationen an Hand von Versuchsmasten einer gangbaren Größe hätten die Frage zu entscheiden, ob die so hergestellten Fichtenmaste mit anderen gut imprägnierten Masten in erfolgreichen Wettbewerb treten können. [A. 46.]

---

[5]) R. Nowotny, „Einfluß des Holzmaterials auf die Kyanisierung von Leitungsmasten", Elektrotechnik u. Maschinenbau, Wien 1913, S. 24.

[6]) R. Nowotny, „Das Wesen der Holztränkung mit Quecksilbersublimat", Elektrotechnik u. Maschinenbau, Wien 1916, S. 461.

[7]) loc. cit., Nowotny, Ztschr. des VDI., Bd. 68.

Der Nachweis von Kohlenteerpech in natürlichen und Petroleumasphalten neben Kolophonium.

F. J. Nellensteyn und J. C. M. Sauerbier.

Staatliche Prüfungsanstalt für Straßenbau, Delft.

(Eingeg. 3. Juni 1929.)

Asphalt, bestimmt für Kabelgarniturvergußmassen, darf kein Kohlenteerpech enthalten, da dieses beim Schmelzen mit Mineralölen oder Paraffinkohlenwasserstoffen Kohlenstoff abscheidet. In Teerprodukten kommen verschiedene Phenole vor, wie Phenol, die drei isomeren Kresole und höheren Homologe. In Asphalt fehlen diese Phenole. In der Praxis untersucht man deshalb die Vergußmassen auf Phenole nach der Graefeschen Vorschrift: Man kocht 2—5 g der Masse 5—10 Minuten mit 20 ccm einer 1-N,-NaOH-Lösung, kühlt und filtriert. Wenn das Filtrat dunkel gefärbt ist, so ist es zu reinigen durch Zusatz von festem Natriumchlorid. Bei der klaren Lösung werden nun einige Kubikzentimeter einer frisch bereiteten Diazobenzolchloridlösunglösung gefügt.

Später wies Gräfe in seinem „Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie" darauf hin, daß man besser diazotierte Sulfanilsäure verwenden könnte, was wir auch festgestellt haben[1]). Die Handbücher erwähnen noch immer die Reaktion mit Diazobenzolchlorid, obgleich die Reaktion mit diazotierter Sulfanilsäure in jeder Hinsicht vorzuziehen ist. Bei Gegenwart von Phenolen tritt bei dieser Reaktion Rotfärbung ein, manchmal entsteht sogar ein roter Niederschlag.

In der Praxis wird Asphalt für Isoliermaterial oft gemischt mit Kolophonium. Dieses Kolophonium gibt die Reaktion mit diazotierter Sufanilsäure und auch mit Diazobenzolchlorid, ist aber als Zusatz zu Asphaltisoliermaterial nicht zu beanstanden. Weiter zeigte es sich auch, daß geblasene Asphalte eine undeutliche Diazoreaktion geben. Eine positive Diazoreaktion ist also noch kein Beweis für die Anwesenheit von Phenolen. Eine negative Reaktion dagegen schließt phenolartige Körper aus. Da die Diazoreaktionen keine scharfe Trennung zwischen phenolhaltigen und phenolfreien Materialien geben, hat u. a. Murcusson versucht, durch eine zweite Reaktion, wobei nicht nur die Isoliermaterialien selbst, sondern auch die daraus abgeschiedenen „Asphaltene" mittels der Diazoreaktion geprüft werden, eine bessere Trennung zwischen phenolhaltigen und phenolfreien Materialien zu erreichen. Die Marcussonsche Reaktion hat uns aber keine verläßlichen Resultate gegeben. Eine Methode nach E. Kindscher und Ph. Lederer[2]) hat den Nachteil, wenig empfindlich zu sein.

Ausgehend von der Tatsache, daß verschiedene Phenole einen verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt haben, versuchten wir, mittels Destillation eine Trennung zu erhalten und das Destillat mit der Diazoreaktion zu prüfen. Auch dieses Verfahren gab keinen guten Erfolg und ebensowenig, wenn wir die gewöhnliche Destillation durch Wasserdampfdestillation ersetzten.

Weil die Phenole und besonders Phenol selbst einigermaßen in Wasser löslich sind, nicht aber die Harzsäuren des Kolophoniums, versuchten wir die folgende Methode. Das Material wird gekocht mit Natronlauge, der wässerige Extrakt angesäuert und filtriert, das Filtrat alkalisch gemacht, wieder filtriert und mittels der Diazoreaktion geprüft. Auch auf dieser Weise waren die Ergebnisse ungenügend.

[1]) Chem. Weekbl. 24, 348 [1928].

[2]) Chem.-Ztg. 52, 1014 [1928].

Folgende Methode gab schließlich sehr befriedigende Resultate. Diese Reaktion gründet sich auf das Verhalten der Phenole gegenüber dem Millonschen Reagens[3]).

Teerprodukte, die Phenole enthalten, geben dabei eine positive, Asphalte und Kolophonium eine negative Reaktion. Sehr hoch abdestillierte Teerprodukte, wie z. B. einige Hartpeche, geben keine Reaktion mit dem genannten Reagens, aber ebenfalls nicht mit Diazobenzolsulfonsäure oder Diazobenzolchlorid, weil die Phenole hierin fast fehlen.

Herstellung des Reagens. 1 ccm Quecksilber wird in einem 100-ccm-Erlenmeyer übergossen mit 10 ccm konz. HNO_3 (spez. Gewicht 1,4) und unter den Abzug gestellt, bis das Quecksilber sich gelöst hat (15 Minuten). Der Lösung werden 17,5 ccm Wasser zugesetzt, und wenn sich basisches Salz ausscheidet, wird dieses mit einigen Tropfen Salpetersäure wieder gelöst. Nachher wird 10%ige Natronlauge tropfenweise und unter sorgfältigem Rühren hinzugefügt, bis kein bleibender Niederschlag mehr entsteht. Dann werden 2,5 ccm verdünnte Salpetersäure (1 vol. Teil HNO_3 s. G. 1,4 zu 5 vol. Teilen verdünnt) hinzugefügt und alles wird gut gemischt. Diese Lösung ist höchstens einen Tag haltbar.

Ausführung der Probe. 10 g Material werden 20 Minuten gekocht mit ungefähr 25 ccm 1-N-NaOH. Man filtriert und fügt Salpetersäure hinzu bis zu schwach alkalischer Reaktion. Einengen bis 5—10 ccm. Zu 5 ccm werden 5 ccm des Millonschen Reagens gefügt. Das Reagensgläschen, in dem sich das Gemisch befindet, wird nun in ein Becherglas mit kochendem Wasser gestellt und eine halbe Stunde auf 100° gehalten. In Zweifelsfällen ist ein Blankoversuch zu empfehlen.

Die Reaktion wird ausgeführt mit:

1.	Asphalt (Shelfalt)	keine Färbung.
2.	geblasenem Asphalt (Panmex) . . .	„ „
3.	Trinidad-Asphalt	„ „
4.	Kolophonium	„ „
5.	Asphalt (Shelfalt) + 20% Kolophonium	„ „
6.	Steinkohlenteerpech	starke Färbung.
7.	Asphalt (Shelfalt) + 2% Steinkohlenteer (holländisches Produkt)	deutliche Reaktion.
8.	Asphalt (Shelfalt) + 2% Steinkohlenteer (englisches Produkt)	„ „
9.	Asphalt (Shelfalt) + 1% Steinkohlenteer (holländisches Produkt)	keine Färbung.
10.	Asphalt (Shelfalt) + 1% Steinkohlenteer (englisches Produkt)	„ „
11.	Asphalt (Shelfalt) + 10% Kolophonium + 2% holländ. Steinkohlenteer	deutliche Färbung.

Aus diesen Proben folgt, daß Asphalt und Kolophonium keine Reaktion mit dem Millonschen Reagens geben, Steinkohlenteer wohl. Die Empfindlichkeit ist geringer als für die Reaktion mit p-Diazobenzolsulfonsäure, aber nach unserer Meinung genügend. [A. 94.]

[3]) R. Chapin, Ind. engin. Chem. 12, 771 [1920].

Löslichkeitsbeeinflussung und quantitative Analyse.

(Bemerkung zu der Arbeit von Erwin Wendehorst.)

Von L. Dede,
(Hessisches Institut für Quellenforschung, Bad Nauheim.)

Unter diesem Titel hat vor einiger Zeit E. Wendehorst über Fällungsbeeinflussungen an Cadmiumcarbonat und Zinkcarbonat in dieser Zeitschrift berichtet[1]). Da auf diesem Gebiete in meinem Institute seit langen Jahren gearbeitet wird, seien mir einige Worte der Berichtigung gestattet.

Wendehorst meint, daß u. a. auch die von meinen Mitarbeitern und mir untersuchten Fälle der Behinderung von Sulfidfällung mit so großen Mengen von Fremdsalzen arbeiten, wie sie praktisch nur selten vorkommen. Dazu möchte ich bemerken, daß die von uns beobachtete Fällungsbehinderung bereits einsetzt bei einem Neutralsalzgehalt von weniger als 0,2 normal, d. h. bei einer Konzentration von etwa 1% Neutralsalz, wie sie zum großen Teil auch von Wendehorst angewandt worden ist. Wir haben bei unseren Versuchen vor allem auf Reproduzierbarkeit der beobachteten und mitgeteilten Werte besonderes Gewicht gelegt. Daß diese Reproduzierbarkeit den Ergebnissen des Herrn Wendehorst fehlt, liegt wohl daran, daß ihm bei der experimentellen Ausarbeitung zwei grundsätzliche Fehler unterlaufen sind.

Einmal ist es bekannt, daß sowohl Cadmium wie Zink auch in wäßriger Lösung eine starke Tendenz zur Ammoniakatbildung besitzen, andererseits ist Ammoniumcarbonat stark hydrolisiert, enthält also viel freies NH_3 (Geruch!), so daß beim Behandeln eines Cadmiumniederschlages mit überschüssigem Ammoniumcarbonat unbedingt wieder etwas in Lösung gehen muß. Deshalb werden die Fällungen von Cadmiumcarbonat auch nicht mit Ammonium-, sondern mit Kaliumcarbonat, und zwar in ammonsalzfreier Lösung, ausgeführt. Diese Vorschrift findet sich in den gangbarsten Lehrbüchern der analytischen Chemie. Ebenfalls bekannt und in die Literatur der analytischen Lehrbücher übergegangen ist die Tatsache, daß Fällungen von Cadmiumcarbonat aus Lösungen mit viel Natriumsalzen leicht Natriumcarbonat einschließen und von diesem schwer zu befreien sind.

Weiter hat Wendehorst seine Cadmiumcarbonatniederschläge bei 1000° zu Oxyd verglüht, trotzdem durch die Untersuchungen von Mixter[2]) festgestellt ist, daß CdO bereits bei 900° sich zu verflüchtigen beginnt. Erst bei fortschreitender Umwandlung in eine dunklere kristalline Form nimmt die Flüchtigkeit ab. Ich habe diese Beobachtung mehrfach bestätigt gefunden. Steigert man die Erhitzung des CdO sehr langsam, so kann man ohne merkliche Verluste schließlich 900° überschreiten; steigert man dagegen die Hitze schnell auf über 900°, so treten Verluste von mehreren Milligrammen auf.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen habe ich den von Wendehorst beobachteten starken Einfluß von Kaliumchlorid nachgeprüft. Wendehorst fand, daß ein Zusatz von 1 g KCl auf 250 ccm Lösung einen Verlust von 4,7 mg, ein Zusatz von 5 g KCl einen solchen von 75,5 mg CdO bei einer Gesamtmenge von 0,3157 g CdO zur Folge hatte.

Die Nachprüfung ergab folgendes: Eine Cadmiumnitratlösung, deren Gehalt elektrolytisch ermittelt war, enthielt in 50 ccm 0,3141 g CdO. Je 50 ccm, mit der gleichen Pipette bei 20° abgemessen, wurden auf 250 ccm verdünnt und siedend mit 10 ccm 10%iger Kaliumcarbonatlösung gefällt, der Niederschlag im Platin-Neubauertiegel gesammelt und bei etwa 850° im elektrischen Tiegelofen geglüht. Die vier Bestimmungen ergaben: 0,3138, 0,3141, 0,3139, 0,3139 g CdO, also durchaus brauchbare Werte. Weiter wurden je 50 ccm der Cadmiumlösung mit 10 ccm 10%iger Ammoniumcarbonatlösung ebenfalls siedend gefällt. Die zwei Bestimmungen ergaben 0,3076 und 0,2961 g CdO, also, wie zu erwarten stand, einen erheblichen Verlust an Cadmium.

Zur Prüfung des Kaliumchlorid-Einflusses wurden je 50 ccm der Cadmiumlösung mit a) 1 g, b) 2 g und c) 5 g KCl versetzt und wieder auf 250 ccm verdünnt. Die Fällungen wurden mit Kaliumcarbonat wie oben ausgeführt und bei 850° im Neubauertiegel zu CdO verglüht. Die erhaltenen Werte waren: a) 0,3141 g, b) 0,3142 g, c) 0,3140 g CdO. Von einem die Fällung hindernden Einfluß des Kaliumchlorids kann also keine Rede sein, wenn man die Fällung vorschriftsmäßig ausführt.

[1]) E. Wendehorst, Ztschr. angew. Chem. 41, 567 [1928].
[2]) Mixter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 83, 112 [1913].

Erwiderung.

Von E. Wendehorst, Braunschweig, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

L. Dede hat meine Abhandlung mißverstanden. Nur so ist es vielleicht noch verständlich, daß er mich über die Hydrolyse des Ammoncarbonats, die Ammoniakatbildung des Cadmiums und Zinks und die Angaben analytischer Lehrbücher belehren zu müssen glaubt[1]). Nur so ist es auch zu verstehen, daß L. Dede meine Ausführungen zum Anlaß einer Auseinandersetzung über die „vorschriftsmäßige" Art der quantitativen Abscheidung des Cadmiums als Carbonat macht und dadurch die aufgeworfene Frage auf ein falsches Gleis schiebt.

Im einzelnen bemerke ich folgendes:

1. L. Dede behauptet, meinen Versuchen fehle die Reproduzierbarkeit. Ich stelle fest, daß er für seine Behauptung den experimentellen Beweis schuldig bleibt.

2. L. Dede spricht von der Fällung mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, während ich ausdrücklich betont habe, daß die Fällung durch eine eben ausreichende Menge[2]) vorgenommen wurde.

Aus meinen früheren Darlegungen geht unzweideutig hervor, daß ich lediglich auf den störenden Einfluß von Fremdsalzen bei Fällungen von Niederschlägen hinweisen wollte, wobei die Löslichkeit des Cadmiumcarbonats als erstes Beispiel herausgegriffen wurde. Um ein möglichst übersichtliches Bild zu erhalten, mußte eine Fällungsmethode gewählt werden, bei der eine Verschleierung der Fällungsbehinderung durch Einschluß des fällenden Salzes wegen dessen leichter Flüchtigkeit beim Glühen nicht in Erscheinung treten konnte. Ich habe daher mit voller Absicht die Ammoncarbonatfällung gewählt, nachdem ich mich überzeugt hatte, daß bei peinlicher Gleichhaltung der Versuchsbedingungen die Resultate nicht nur unter sich, sondern auch mit dem theoretischen Wert in einer Weise übereinstimmen, die für den gedachten Zweck mehr als ausreichend ist.

3. L. Dede wirft mir vor, daß ich das Cadmiumoxyd bei 1000° geglüht hätte, obwohl nach Mixters[3]) Beobachtungen dessen Flüchtigkeit bei 900° beginnen soll. Nach L. Dedes eigenen Worten schließt Cadmiumcarbonat bei der Fällung leicht Natriumcarbonat ein. Mixter hat noch dazu eine Cadmium**sulfat**lösung mit Natriumcarbonat gefällt, so daß als Verunreinigung des Cadmiumoxyds Natriumcarbonat, Natriumsulfat und vielleicht auch basisches Cadmiumsalz sich im Niederschlag befanden. Daß ein solcher Niederschlag beim Glühen zunächst stärker, dann langsamer abnimmt, ist selbstverständlich. L. Dede gibt außerdem Mixters Angaben nur unvollständig wieder. Ich füge daher ergänzend hinzu, daß Mixter bei einer Menge von 3 g Cadmiumoxyd und insgesamt mehr als sechzehnstündiger Glühdauer (!) innerhalb des Temperaturbereichs von 900—962° einen Gesamtverlust von 1,66% feststellte. Kein Analytiker würde mit solchen Niederschlagsmengen und Glühzeiten arbeiten. Die Beobachtungen Mixters kommen also für den vorliegenden Fall nicht in Frage. Ich habe obendrein festgestellt, daß das nach Mixters Angaben in gleicher Menge hergestellte Cadmiumoxyd nach vierstündigem Glühen bei etwa 1000° nach dem Auflösen in Salzsäure noch eine kräftige Bariumsulfatfällung gab.

Übrigens sagt Strohmeyer[4]), daß Cadmiumoxyd bei „heftigster Weißglut" weder sublimiert noch sich zersetzt; und Read[5]) gibt an, daß es sogar bei 1750° noch unverändert sei.

Auf die Möglichkeit der Verflüchtigung von Cadmiumoxyd komme ich noch später zurück.

[1]) Wenn L. Dede im 2. Absatz seiner Bemerkungen Normalität und Prozentgehalt in unmittelbare Beziehung bringt, so nehme ich an, daß ihm wohl nur ein Schreibfehler unterlaufen ist.
[2]) Durch „Trübungstitration" ermittelt.
[3]) Mixter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 83, 112 [1913].
[4]) Strohmeyer, Schw. Journ. 22, 366 [1818].
[5]) Read, Journ. chem. Soc. London 65, 313 [1894].

Meine jetzt wiederholten Versuche zeigen, daß reines Cadmiumoxyd unter den eingehaltenen Bedingungen nicht flüchtig ist. Ich verfuhr folgendermaßen:

Das mit Ammoncarbonat gefällte, mittels Membranfilter filtrierte Cadmiumcarbonat wurde in einen Porzellantiegel[6]) gebracht, getrocknet und im elektrischen Tiegelofen im Verlauf von 40—45 Minuten auf etwa 1000° erhitzt. Dann wurde es herausgenommen, gewogen und nach Vorwärmung wieder in den glühenden Ofen gebracht, wo es jedesmal 20 Min. bei etwa 1000° erneut geglüht wurde. Die Tiegel enthielten 0,22 g Cadmiumoxyd.

Tiegel Nr.	1. Wägung	2. Wägung	3. Wägung
1	27,6216	27,6217	27,6216
2	27,1314	27,1314	27,1314
3	19,2297	19,2297	19,2298

4. In den letzten Absätzen seiner Bemerkungen endlich glaubt L. Dede den Beweis zu führen, daß meine Ansicht über Fällungsbehinderung durch Kaliumchlorid irrig sei und behauptet, er habe meine Angaben nachgeprüft. Während ich ausschließlich mit Ammoniumcarbonat gefällt habe, arbeitet L. Dede hierbei mit Kaliumcarbonat. Diese Art der „Nachprüfung" bedarf keines Kommentars.

[6]) Bei dieser Gelegenheit berichtige ich einen Druck- oder Schreibfehler meiner Abhandlung „Löslichkeitsbeeinflussung und quantitative Analyse I". Auf Seite 568, Zeile 1 von oben, muß es heißen: Porzellantiegel statt Platintiegel.

Entgegnung.

Zu 1. Der Mangel an Reproduzierbarkeit seiner Versuche ergibt sich aus seinen eigenen Daten, brauchte also nicht erneut festgestellt zu werden. Zwischen der zugesetzten Fremdsalzmenge und deren scheinbarer Wirkung besteht keinerlei Zusammenhang (siehe Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, teils beim Zink, teils beim Cadmium). Im übrigen habe ich Herrn Wendehorst schon auf den Tagungen der nordwestdeutschen Chemiedozenten sowohl in Hannover wie in Bonn erfolglos nach der Reproduzierbarkeit seiner Versuche gefragt.

Zu 3. Sowohl Mixter wie auch wir haben festgestellt, daß schnell auf über 900° erhitztes Cadmiumoxyd flüchtig ist. Die Flüchtigkeit nimmt ab mit Umwandlung in die dunkle, kristalline Form. Wenn Herr Wendehorst 0,2 g CdO erst nach 20 bis 25 Minuten auf diese Temperatur bringt, ist diese Umwandlung praktisch schon erfolgt. Davon steht aber in seiner ersten Arbeit nichts.

Zu 4. Wenn man den Einfluß von Neutralsalzen auf analytische Fällungen studieren will, muß man die Fällung selbst einwandfrei gestalten und nicht Methoden anwenden, die den Keim der Unzuverlässigkeit in sich tragen. L. Dede.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Verein Deutscher Ingenieure.

Hauptversammlung Königsberg 1929.

Rundgang durch die Lehrschau Holz.

Die Lehrschau Holz ist vom Verein deutscher Ingenieure in Verbindung mit dem Deutschen Forstverein und andern führenden Fachverbänden, — auch dem Verein deutscher Chemiker —, geschaffen worden, um einen Überblick über den heutigen Stand der Holzforschung und Holzverwendung, insbesondere über die Fortschritte in der Holzbehandlung und -verarbeitung zu ermitteln. Ein Rundgang durch die Lehrschau führt zunächst zu den Grundlagen der Forstwirtschaft: Verteilung des Waldes, Holzanfall, Holzverbrauch, Holzarten und Wuchsgebiete. In der Bestandsbegründung und Bestandspflege wird gezeigt, wie der Boden bearbeitet wird und welche Geräte hierfür Verwendung finden. Der Nährstoffhaushalt des Waldes und der Einfluß der Bodenart auf das Wachstum der verschiedenen Holzarten, das Saatgut und seine Gewinnung werden veranschaulicht. Der Rundgang führt weiter in die Abteilung Forstschutz, wo die Einwirkungen von verschiedenartigsten Forstschäden auf die technischen Eigenschaften und die Verwendbarkeit der von Schädlingen befallenen Hölzer behandelt und die Schutzmaßnahmen erläutert werden. Ein Bild vom heutigen Stand der Technik in der Forstwirtschaft vermittelt eine Ausstellung von Geräten und Maschinen, die vom Ausschuß „Technik in der Forstwirtschaft" geprüft oder zur Prüfung vorgeschlagen sind.

In der anschließenden Abteilung Oberflächenbehandlung werden Untersuchungen von Hölzern der verschiedensten Arten und Gegenden auf Elastizität und Festigkeit vorgeführt, und die Ergebnisse der Prüfungen neuer Holzkonstruktionen und Versuchsbinder ausgestellt. Die nächste Abteilung gibt Aufschluß über den Schutz des geschlagenen Holzes bei seiner Verwendung im Hochbau und im Freien. Sie zeigt die verschiedenen Maßnahmen gegen pilzliche und tierische Schädlinge.

Die weiteren Abteilungen sind dem umfassenden Gebiet der Holzverarbeitung und Holzverwendung gewidmet.

Die chemische Holzverarbeitung wird an Darstellungen über Zellstoff und Papier, Kunstseide, Schießbaumwolle, Trockendestillation, Naßverkohlung, Saftgewinnung, Harznutzung u. a. m. verständlich, und den verschiedenen Arten von Leimen ist eine besondere Abteilung vorbehalten. Die Verwendung für Hausbrand, sowie für industrielle Feuerungen, Lokomobilen und die Holzvergasung, zeigt die Abteilung „Holz und Brennstoff".

Fachsitzung „Holzprüfung".

Holz ist kein homogener Werkstoff. Wie Prof. Graf, der Leiter des Materialprüfungsamtes der Technischen Hochschule Stuttgart, in einem Vortrag über die Festigkeitseigenschaften des Holzes und ihre Prüfung ausführte, ändern sich die Festigkeitswerte mit der Entfernung vom Stammabschnitt, sie sind an einzelnen Querschnittstellen verschieden und können auch durch Äste und Wachstumfehler wesentlich herabgesetzt werden. Feuchtigkeitsgehalt, Trocknung und Lagerung beeinflussen die Güte; Kochen, Dämpfen und Stauchen vermindern die Festigkeit. Der Druck- und der Zugversuch sind, wie beim Eisen, auch beim Holz erprobte Mittel der Festigkeitsprüfung, während der Abnutzwiderstand mit Hilfe des Sandstrahls oder durch Schleifen festgestellt wird. Am Pendelschlagwerk zeigt sich die Wirkung stoßartiger Belastungen, und Dauerversuche geben ein Bild von der Widerstandsfähigkeit gegen anhaltende Belastungen. Auch Verfahren der Härteprüfung sind in Anwendung, und für das Schwinden und Quellen des Holzes geben kleine Proben, die durch Trocknen und Eintauchen in Wasser entsprechend behandelt werden, einen geeigneten Maßstab. —

Prof. Dr. C. Schwalbe, Eberswalde: *„Die chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften des Holzes."*

Unter den chemischen Eigenschaften des Holzes werden die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien wie Säuren, Basen sowie gegen die Einwirkung der Atmosphärilien verstanden, unter den physikalisch-chemischen Eigenschaften die Adsorption, Quellung, Diffusion, Benetzbarkeit und dgl. Die große Beständigkeit der Holzsubstanz im Wasser und an völlig trockner Luft schwindet bei mäßigen Feuchtigkeits- und Temperaturgraden, die der Entwicklung pflanzlicher Schädlinge (Pilze) günstig sind. Ihre Tätigkeit führt zur Zermürbung der Holzsubstanz.

Durch die Trocknung soll nicht nur die schädliche Höhe des Wassergehalts verringert, sondern auch die Wiederaufnahme von Wasser unter Formveränderung zurückgedrängt werden. Nach gehöriger „Reifung", die durch allmähliche Trocknung im Freien oder in Kammern mittels warmer, zunächst feuchter Luft oder mit Dampf erfolgen kann, ist die Wasseraufnahme und die Volumenverminderung merklich geringer; das Holz „steht", es schwindet, reißt und wirft sich nicht mehr so stark. Im gleichen Sinne wirkt eine Auslaugung oder Dämpfung des Holzes; letztere muß sehr vorsichtig geschehen, da durch Dämpfen, insbesondere unter Druck, eine Zersetzung des Holzes einsetzt, die äußerlich an der Bräunung und Festigkeitsverminderung erkennbar ist, und deren Grad durch Temperatur, Druck und vor allem die Zeit bestimmt wird.

Diese Zersetzung unter Wasseraufnahme wird beschleunigt durch die Gegenwart von Elektrolyten, insbesondere von Säuren und Basen. Bei hohen Konzentrationen wird von den drei Hauptbestandteilen des Holzes (Cellulose, Holzgummi, Lignin) der Celluloseanteil gelöst; schweflige Säure vermag unter Druck das Lignin löslich zu machen. Die Basen wirken vorzugsweise auf die Lignin- und Holzgummianteile ein, ähnlich die Oxydationsmittel. Die Salze bewirken, je nach Konzentration, Schrumpfung oder Quellung. Bei Reaktionen mit chemischen Agenzien spielt die Diffusion eine ausschlaggebende Rolle. Von den chemischen Agenzien werden häufig die Basen in den äußeren Schichten des Holzkörpers abgefangen (adsorbiert), während Säuren im allgemeinen tiefer eindringen und zuweilen, wie z. B. die Essigsäure, erhebliche Quellungen hervorrufen. Organische Stoffe, wie Phenole und Teerfarbstoffe, werden in ansehnlicher Menge gespeichert.

Zur Konservierung des Holzes werden diesem pilz- oder insektenfeindliche Stoffe einverleibt. Neben wasserlöslichen Salzen (Fluornatrium u. dgl.) kommen phenolhaltige Teeröle, meist unter Druck, zur Anwendung. Im Freien wird Holz durch Tränkung einer sehr dünnen Außenschicht mit Sublimatlösung wirksam geschützt. In den äußeren Schichten des Holzkörpers gespeicherte Salzlösungen vermögen die Brennbarkeit des Holzes bis zu einem gewissen Grade herabzusetzen.

Der Ingenieur ist nicht nur bei der Verwendung des Holzes als Bau- und Werkstoff, sondern auch bei den zahlreichen technischen Arbeitsverfahren zur Zerfaserung, Zerlegung und Zersetzung des Holzes unmittelbar beteiligt. Darüber hinaus macht die Notwendigkeit der Verwertung von minderwertigen Hölzern und Abfallholz die Ausbildung neuer Maschinentypen erforderlich, deren Konstruktion weitere umfassende und lohnende Aufgaben stellt. —

Fachsitzung „Staubtechnik".

Der Begriff „Staubtechnik" ist verhältnismäßig neu. Die Staubtechnik rückte in den Vordergrund, seit die Erzielung gewollter Staube aus Zement, Kalk, Kohle u. a. an Bedeutung zunahm und zugleich die Bekämpfung ungewollter Staube sich als immer notwendiger herausstellte.

Patentanwalt Dr.-Ing. Meldau, Berlin: *„Die Eigenschaften und Verwertung von Holzmehl und Holzstaub."*

Das in Deutschland aus den Sägespänen von Tannen-, Fichten- und Buchenholz gewonnene Holzmehl ist ein leicht und vielseitig mischbarer Stoff, dessen große Vorzüge in seinem beträchtlichen Aufnahmevermögen für Feuchtigkeit und seiner eigenartigen, gegenüber verschiedenen Flüssigkeiten verschieden sich äußernden Membranwirkung liegen. Es findet in der chemischen Industrie und in Pappe- und Papierfabriken, ferner für fugenlose Fußböden, Steinholz, Isolierplatten, Preßartikel, sowie als Streumehl für Bäckereien und neuerdings als Leimzusatz Verwendung. Holzstaub entsteht bei der formgebenden Holzzerspanung im Sägewerk in Gestalt des Sägemehls und ist meist mit Fremdkörpern wie Schmirgel, Glas und dergl. gemischt. Er ist explosiv und erfordert eine dementsprechend vorsichtige Behandlung. Er wird als Füll-, Pack- und Streumittel, in großem Umfange als Feuerungsmaterial und schließlich auch als Betriebsmittel für bestimmte Motoren, für Generatoren und Schwelöfen verwendet.

Gewerbemedizinalrat Dr. Teleky, Düsseldorf: *„Die neueren Anschauungen über Staubbeschädigungen und deren Verhütung."*

Diese Staubbeschädigungen, wie sie von verschiedenen Industriestauben, von Blütenstauben und solchen Stauben, die Bazillen der Tuberkulose, des Milzbrandes und dergl. enthalten, verursacht werden können, äußern sich bisweilen nur in leichteren Reizungen der oberen Luftwege, bisweilen in schweren Schädigungen der Gesamtlunge. Sie sind vorwiegend durch die chemische Zusammensetzung und Größe der Staubkörnchen hervorgerufen, die bei bestimmten Körnungen von den Zellen aufgenommen und in das Gewebe der Lunge befördert werden. Zur Verhütung der Staubeinatmung stehen heute in den Respiratoren (Atemschützern) nur unvollkommene Mittel zur Verfügung. Von der Industrie muß gefordert werden, den Arbeitsraum durch Anordnung bester Absaugvorrichtungen unterhalb der Schädlichkeitsgrenze zu halten.

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

Berlin, 11. Februar 1929.

Vorsitzender: Prof. O. Bauer.

Patentanwalt Dr.-Ing., Dr. jur. H. Schack, Berlin: *„Die patentrechtliche Stellung der Legierungen."* (Form, Inhalt und Auswirkung von Legierungspatenten.)

Vor etwa 15 Jahren wurde die patentrechtliche Stellung der Legierungen erstmalig der Gegenstand umfangreicher Meinungsäußerungen. Es handelte sich damals hauptsächlich um die Meinungsverschiedenheit, ob Legierungen als chemische Produkte anzusehen und daher einem generellen Stoffschutz entzogen seien. 1922 ist durch die Entscheidung der Nichtigkeitsabteilung des Patentamts ein Patent auf eine Wolframkohlenstofflegierung, die sich durch große Härte auszeichnet, erteilt worden, und im gleichen Sinne äußerte sich die Entscheidung des Reichsgerichts im Jahr 1923, dadurch ist die grundsätzliche Frage der Patentfähigkeit der Legierungen geklärt, und Legierungen sind nach diesen Entscheidungen des Stoffschutzes fähig, sofern der Stand der Technik dies rechtfertigt. Dies ist aber ungefähr die einzige grundlegende Frage, welche in bezug auf die patentrechtliche Stellung der Legierungen als geklärt betrachtet werden kann. Die meisten auf rein praktischem Gebiet liegenden Fragen dagegen sind teils völlig, teils weitgehend ungeklärt. Die Gründe hierfür sind hauptsächlich darin zu suchen, daß Patentanmeldungen betreffend Legierungen weit seltener sind als Patentanmeldungen auf anderen Gebieten. Vortr. behandelt nun die wichtigsten patentrechtlichen Fragen bezüglich der Legierungen, und zwar erörterte er die Entscheidungen, betreffend die Heuslersche Legierung, Patent vom Jahre 1914, weiter das Auer-Patent vom Jahre 1915 zur Herstellung von Zündsteinen, sowie das Patent aus dem Jahre 1919 über eine Bronze. Vortr. bespricht ferner an Hand praktisch entschiedener Fälle einige wichtige Fragen, insbesondere beschäftigte er sich mit dem Nirosta-Patent. Er zeigt, auf welche Weise die Ergebnisse, soweit sie sich mit dem Rechtsgefühl nicht vollständig decken, vermieden werden können. —

Ing. W. Aumann, Berlin-Siemensstadt: *„Versuche mit Messing aus Kühlkokillen von Erichsen."*

In dem Kleinbauwerk der Siemens-Schuckertwerke A.-G. ist in letzter Zeit eine Reihe von Versuchen mit Messing aus gekühlten Kokillen von Erichsen durchgeführt worden. Die aus diesen Kühlkokillen gegossenen Messinge zeigen eine gute Verarbeitbarkeit, und die Versuche sollten die Brauchbarkeit und Verwendbarkeit dieses „Erical-Messings" dartun. Die grundsätzliche Neuerung des Verfahrens besteht in der Verwendung von Kokillen mit Kühlplatten aus einem Material mit geringer Wärmeleitfähigkeit. Während bei den bisher verwandten Kupferplatten die Schmelze sofort erstarrt und das Messing starke Lunkerbildung aufweist, tritt bei Verwendung der Kühlplatten mit geringer Wärmeleitfähigkeit im Guß eine Wärmestauung ein, das Metall erstarrt nur langsam. Die bessere Bearbeitbarkeit der aus den neuen Güssen hergestellten Bleche tritt besonders deutlich bei den verschiedenartigen Bearbeitungsverfahren, wie beim Ziehen und Drücken, auf.

In der Aussprache wird insbesondere die Frage der Porosität der nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Messinge erörtert, wobei darauf hingewiesen wird, daß diese Frage noch nicht als einwandfrei geklärt anzusehen ist.

Chemische Gesellschaft Erlangen.

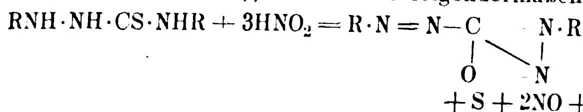
Sitzung am 13. März 1929.

Vorsitz: R. Pummerer.

M. Busch: *„Eine neue Gruppe von Hydrazo-methylenen."*

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,4-Dialkylthiosemicarbacide entstehen gelbe bis dunkelrote, prächtig kristallisierende Farbstoffe, die farblose und gelbe Salze bilden und schwefelfrei sind. Neuerdings mit Dr. Walter Schmidt aufgenommene Versuche haben nun ergeben, daß, entgegen der früheren Annahme[1]), die Reaktion folgendermaßen verläuft:

$RNH \cdot NH \cdot CS \cdot NHR + 3HNO_2 = R \cdot N = N - C$

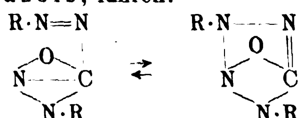


$+ S + 2NO + 3H_2O$,

also Aryl-azo-endoxyhydrazomethylene ent-

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 1686.

stehen. Vortr. legt dar, daß die intensive Farbe wie das ganze chemische Verhalten der fraglichen Verbindungen nur mit dieser Konstitution in Einklang zu bringen ist. Bei Gegenwart von Ätzalkali erfahren die Azoverbindungen eine intramolekulare Umlagerung, die zu farblosen Substanzen, Derivaten des Endoxy-tetrazols, führen:



H. Kroepelin: *„Zur Kenntnis von Kautschuklösungen."*

1. *„Zähigkeitsanomalien."* (Mit W. Brumshagen.)

Bei den Zähigkeitsmessungen an Kautschuklösungen wie überhaupt an allen abnormen kolloiden Lösungen muß man die scheinbare Zähigkeit in Abhängigkeit vom mittleren Geschwindigkeitsgefälle messen. Die Dimension dieser Größe ist $Sek.^{-1}$; wenn man sie als unabhängige Veränderliche wählt, erhält man vergleichbare Werte, unabhängig von der Kapillarenweite und anderen Apparatkonstanten. Es ergibt sich bei allen untersuchten Kautschuklösungen ein linearer Zusammenhang zwischen ihrer Zähigkeit und dem Logarithmus des Geschwindigkeitsgefälles. Jede Kautschuklösung kann also durch Angabe von zwei Zahlen in ihrem mechanischen Verhalten gekennzeichnet werden. Gewisse Fraktionen von Äther-Sol-Kautschuken aus alkali-gereinigtem Latex verhalten sich normal in Äther sowie in anderen Lösungsmitteln; die Zähigkeit der Ätherlösungen steigt linear mit dem Gehalt an. Erwärmt man solche Präparate trocken unter Luftabschluß auf 50° und höher, so zeigen ihre Lösungen Anomalien und sind zäher geworden. Auch bei Präparaten, die an sich schon abnorm sind, nimmt die Anomalie und die Zähigkeit nach dieser Behandlung zu. Mit der Konzentration nimmt bei allen diesen Lösungen die Zähigkeit und deren Anomalie sehr zu. Der starke Anstieg der Zähigkeit mit dem Gehalt und das Auftreten von Anomalien haben unmittelbar nichts miteinander zu tun. Aus der Art der Geschwindigkeitsabhängigkeit kann man, unter gewissen Voraussetzungen, vielleicht schließen, daß die verschiedenen Micellarten in der Lösung sich in einer Art Gleichgewichtszustand befinden.

2. *„Zur thermodynamischen Deutung des Quellungsdruckes."*

Von H. Freundlich wurde eine Beziehung zwischen Quellungsdruck P und Konzentration c gefunden:

$$P = a\,c^n.$$

Die Form dieser Beziehung bleibt auch beim Übergang zu kleinen Konzentrationen (etwa 10 g/l) erhalten. Bei allen bisher vorliegenden Beobachtungen liegt n zwischen 1,7 und 3. Da die kinetische Deutung des Quellungsdruckes nicht einfach sein dürfte, so empfiehlt es sich, den Dampfdruck p zu betrachten, der mit dem Quellungsdruck genau so wie mit dem osmotischen Druck zusammenhängt:

$$P = -\frac{RT}{m \cdot v_0} \ln p/p_0$$

p/p_0 ist der relative Dampfdruck der Lösung; v_0 und m sind das spezifische Volumen des Lösungsmittels bzw. sein Molekulargewicht im Gaszustande. Schreibt man nun die Dampfdruckgleichung hin, so erhält man:

$$p = p_0 e^{-\frac{mv_0}{RT} \cdot P}$$

Setzt man den Wert für P ein, so ergibt sich:

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{mv_0}{RT} a c^n}$$

Diese Gleichung hat dieselbe Form wie eine von W. Heitler[1]) für binäre Gemische abgeleitete Dampfdruckgleichung[2]). In dieser Gleichung tritt der Molenbruch im Quadrat auf, während bei uns für hohe Konzentrationen der Exponent n größer als 2 ist. Der Unterschied erscheint geringer, wenn man bedenkt, daß wir hier mit Konzentrationen rechnen. Außerdem sind einige der dort gemachten Voraussetzungen hier nicht erfüllt. Qualitativ aber kann man die Betrachtungen übernehmen. Es ergibt sich dann ein Zusammenhang zwischen der Quellungswärme λ und der Konstanten a der Quellungsgleichung in dem Sinne, daß a und λ den gleichen Gang zeigen. Es muß sich ferner aus a die Quellungswärme in richtiger Größenordnung berechnen lassen. Dieses ist auch der Fall, wenn man den Molenbruch bei Kautschuk z. B. auf C_5H_8 bezieht. Zu einer genaueren Prüfung fehlen bisher noch die nötigen thermochemischen Messungen. —

[1]) Ann. Physik Chem. [4], 80.

[2]) Vgl. auch van Laar, Ztschr. physikal. Chem. 137.

R. Pummerer (mit H. Brunswig): *„Zur Kenntnis der Guttapercha."*

Zunächst erinnert Vortr. an die gemeinsam mit G. Scheibe gemachte Feststellung, daß die Ultraviolettabsorption der Guttapercha ebenso wie die des Kautschuks die Anwesenheit eines konjugierten Systems von Kohlenstoffdoppelbindungen ausschließt. Die Versuche wurden mit einer Edelguttapercha von H. Rost & Co., Harburg a. d. Elbe, gemacht. Man löste in Tetrachlorkohlenstoff, ließ einige Tage klären und fällte (immer unter CO_2) durch Eingießen in 90%igen Alkohol. Die maßanalytische Untersuchung wurde mittels Chlorjods nach Wijs, mit Benzopersäure nach Prileschajew und mit Rhodan nach H. P. Kaufmann vorgenommen. Wenn man die Theorie, die auf eine C_5H_8-Gruppe eine Doppelbindung vorsieht, mit 100% festsetzt, so ergab die Jodzahl einen Wert von 104%, der wahrscheinlich noch durch die Messung des trocken entwickelten Halogenwasserstoffs zu korrigieren ist, die Sauerstoffzahl 95,1 bis 96%, die Rhodanzahl 100 bis 101%. Die letztere (F. Stärk) ist schwierig genau zu erfassen, da dieser Wert nur 10 bis 20 Minuten nach Ablauf der Hauptreaktion stehenbleibt und dann weiteres (allerdings langsames) Ansteigen durch Rhodanzerfall erfolgt.

Das Isonitron der Guttapercha wurde aus Guttapercha und Nitrosobenzol nach Bruni und Geiger, jedoch unter schärfstem Sauerstoffausschluß und nur dann völlig analysenrein erhalten, sowohl in der Wärme wie in der Kälte. In der Kälte ist die Ausbeute schlechter, es entsteht nebenher ein sauerstoffreicherer Körper. Das Guttanitron wurde in Benzol auf seine Molekulargröße kryoskopisch geprüft und zeigte ein sehr interessantes Verhalten. Sehr verdünnte Lösungen $< 1\%$ zeigen Werte von etwa 1000, die auf (6 Isopren + 6 Nitrosobenzol) stimmen. Bei zunehmender Konzentration werden die Werte höher und bleiben ab 2% beim doppelten Wert stehen, das erste einwandfreie Beispiel für Assoziation in diesem Gebiet. — Sehr bemerkenswert ist der Unterschied gegenüber dem Kautschuknitron, das ein mittleres Molekulargewicht ergibt, das auf 8 Isoprene + 8 Nitrosobenzol stimmt.

Deutsche technische Hochschule Prag.

Vortragszyklus über die Entstehung, Veredlung und Verwertung der Kohle.

18. bis 20. Mai 1929.

Dr. W. Petraschek, o. ö. Prof. für Lagerstättenlehre an der montanistischen Hochschule in Leoben: *„Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Kohlen und ihrer geologischen Geschichte."*

An Stelle der alten destruktiven Kohlenanalysen brachten die modernen Forschungen auf dem Gebiete der Kohlenchemie Auskunft über die organischen Verbindungen, welche die Kohlen aufbauen. Der wichtigste Baustoff sind die Humusstoffe. Die Veränderungen, welche das Bitumen im Laufe des Inkohlungsprozesses erfährt, haben Fischer und seine Mitarbeiter gezeigt. Das Mengenverhältnis dieser beiden hauptsächlichsten Baustoffe wird geregelt durch das Mengenverhältnis der aus Holz entstandenen Glanzkohle und der aus leichter zerstörbaren, pflanzlichen Weichteilen, sowie Sporen und Pollen entstandenen Mattkohle. Die Unterschiede beider Kohlenbestandteile vermindern sich aber im Laufe der Inkohlung.

Zu einem geringen Maße nur ist die Zeitdauer als Faktor für den Inkohlungsprozeß verantwortlich zu machen. Wir haben viele Beispiele dafür, die uns zeigen, daß die Kohle rasch aus dem Torfe in der Erde umgebildet worden ist. Vulkanische Wärme spielt nur hier und da eine Rolle, hat aber große und wertvolle Kohlenlager entstehen lassen. Dieser Prozeß läßt sich am leichtesten nachahmen. Köflacher Lignit wurde von Vortr. im Autoklaven bei 350° und 70 Atm. verkokt. Auch die Erdwärme kann nicht jene Bedeutung haben, die ihr von manchen Chemikern zugeschrieben wird.

Hier und da spielt der Vertorfungsgrad eine Rolle. Bei Braunkohlen hat auch Meereswasser eine Veredelung bewirkt. Dieses hat zugleich Anreicherung von Schwefel in der Kohle zur Folge. Gleiche Wirkung hat unmittelbare Nachbarschaft von Kalk. Wo Meereswasser und Kalk zusammenwirken, erreicht der Schwefel in der Kohle die höchsten Werte. —

Dr. H. Apfelbeck, Direktor der Falkenauer Kohlen-Bergbau A.-G., Falkenau: *„Darstellung der Inkohlung im Dreistoffdiagramm und die daraus abzuleitende Nutzanwendung für die Kohlenveredlung."*

Die graphische Darstellung der Kohlen von ihren Ursprungssubstanzen bis zum Graphit geschieht in einem Dreistoffsystem derart, daß die Elementaranalyse jeder Kohle auf die drei wichtigsten Stoffe, C, O und H reduziert, und fürs erste von Wasser und Asche, von Schwefel und Stickstoff und auch von der Inhomogenität der Kohlen abgesehen wird. Es zeigt sich hierbei, daß die Eigenschaften einer Kohle, wie Farbe, Glanz, Härte, Hygroskopizität, Teer- und Gasausbeute, Kokbarkeit, Brikettierfähigkeit usw. mit der jeweiligen Stellung dieser Kohle im Schaubild in Einklang stehen, und daß der Verlauf der Inkohlung entlang einer im Schaubild deutlich in Erscheinung tretenden Linie erfolgt.

Es lassen sich in dem Diagramm auch die ersten Phasen der Kohlenbildung, wie einerseits der Aufbau der organischen Substanz und andererseits ihre Verwesung, Vermoderung und Vertorfung zur Darstellung bringen, und es läßt sich zeigen, wie bei dem weiteren, durch geologische Einflüsse bedingten Entwicklungsgang der Inkohlung die Kohlensubstanz durch Abspaltung von H_2O, CO_2 und CH_4 verändert wird, und wie analoge Veränderungen durch künstliche Behandlung, und zwar ebenfalls durch Temperatur- und Druckeinflüsse, hervorgerufen werden. Ebenso läßt sich erkennen, daß zwischen Steinkohlen und Braunkohlen sowie zwischen Humuskohlen und Sapropelkohlen ein allmählicher Übergang besteht, und daß eine scharfe Trennung dieser Begriffe nicht begründet ist. Als praktische Nutzanwendung des Systems ergibt sich eine leichtere Beurteilung von Kohlen hinsichtlich ihrer Eignung zur Verwendung oder Veredlung. Zum Schlusse wurde die Apfelbecksche Brikettpresse gezeigt, die ein brauchbares Hilfsmittel für die Behandlung von Kohlen bedeutet, welche sich bisher der Brikettierung widersetzten. —

Dr. h. c. Ing. A. Czermak, Generaldirektor des westböhmischen Bergbau A. V.: *„Aufbereitung der Kohle (einschließlich Flotation), Verkokung, Verwendung der bei der Aufbereitung angefallenen Abfallsprodukte, Veredlung der Kohle durch Trocknung, Bertinierung und Verschwelung."*

Der Vortrag umfaßte die Aufbereitung der Kohle, und zwar die nasse Aufbereitung, die Trockenaufbereitung, Aufbereitung der Feinkohle und die Verwertung der Abfallprodukte, weiter die Veredlung der Kohle, und zwar bei Steinkohle die Verkokung, die Brikettierung und Verschwelung, bei der Braunkohle die Brikettierung, Trocknung, Bertinierung, Carburierung und Verschwelung. —

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Geh. Kommerzienrat Dr.-Ing. E. h. J. Klein, Generaldirektor der Klein, Schanzlin & Becker A.-G. (Pumpen- und Armaturen-Firma), Frankenthal (Pfalz), feierte am 3. Juli seinen 60. Geburtstag.

E. Nobel, der Neffe von A. Nobel, der sich um die Realisierung des Nobelschen Testamentes und die Durchführung der Stiftung große Verdienste erworben hat, feierte am 22. Juni seinen 70. Geburtstag.

Dr. P. Cermak, planmäßiger a. o. Prof. für Physik an der Universität Gießen, ist die Amtsbezeichnung „persönlicher Ordinarius" verliehen worden.

Ernannt wurden: Oberreg.-Rat Dr. Schall zum Abteilungsvorsitzenden im Reichspatentamt. Es wurde ihm die Leitung der Abteilung IV b (Chemische Großindustrie) übertragen. — Staatsminister a. D. Dr. F. Schmitt-Ott, Präsident der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, von der Universität Budapest wegen seiner Verdienste um die Förderung der Wissenschaft zum Dr. h. c.

Gestorben sind: Dr. phil. h. c. L. Grötzinger, Vorsitzender des Aufsichtsrates der Mineralöl- und Asphaltwerke A.-G., Berlin, und der Erdölbergbau Akt.-Ges., Celle, Begründer und Leiter der Chemischen Fabrik Freiburg A.-G., Berlin, am 30. Juni. — Dr. W. Jerwitz, zuletzt Leiter der südafrikanischen Geschäftsstelle des Deutschen Kalisyndikats, Kapstadt, am 19. April im Alter von 53 Jahren. — Prof. Dr. H. Mehner, Berlin, vor kurzem. — Ing.-Chem. Dr. St. N. Pinkus, Berlin, am 24. Juni im Alter von 57 Jahren.

Ausland: Dr. F. Werner, Assistent am agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgenössischen Hochschule Zürich, ist zum Adjunktchemiker der Versuchsanstalt Oerlikon gewählt worden.

Gestorben: Kommerz.-R. E. Grab, Hermannswörth, Chef der Fa. M. Grab Söhne, welche u. a. eine große Wachstuch- und Kunstlederfabrik besitzt, am 27. Juni in der Prein (N.-Öst.).

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark. Sonderveranstaltung am 30. April 1929, 6.30 Uhr, im Plenarsaal des ehemaligen Herrenhauses. Vorsitzender: Dr. A. Buß. Teilnehmerzahl: über 770. Der Vorsitzende begrüßt die zahlreichen Gäste, die Vertreter fast sämtlicher Reichs- und Staatsbehörden, der Stadt Berlin und der verschiedenen Vereine. Dann nimmt Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Pschorr das Wort zu seinem Vortrag: *„Die Gefahren der Vergasung, die Beschaffung und die Notwendigkeit von Schutzmitteln"*[1].

Eine Vergasung, also die Einhüllung von Menschen in eine gesundheitsschädliche Schicht von Gasen kann ungewollt oder gewollt erfolgen. Die Gefahr der ungewollten Vergasung besteht vor allem in jenen industriellen Betrieben, in denen unter Anwendung moderner Hilfsmittel große Mengen von Gas verarbeitet werden. Wenngleich die Gasgefahr in den Fabriken, Laboratorien und Arbeitsstätten durch die betriebspolizeilichen Vorschriften und Maßnahmen wesentlich eingeschränkt ist, so zeigen doch die gelegentlich noch vorkommenden Unfälle, wie auch die Folgen der Phosgen-Ausströmung in Hamburg, daß schon allein aus Gründen der sozialen Rücksicht und Fürsorge rastlos am Gasschutz gearbeitet werden muß. Die gewollte Vergasung bedroht uns im Fall eines feindlichen Angriffs. Hier fehlt leider die nötige systematische und großzügige Bearbeitung von Schutzmaßnahmen. Der Grundgedanke des Gaskampfes läßt sich zurückverfolgen bis in die Zeit der Peloponnesischen Kriege. Im Mittelalter kannte man das „griechische Feuer", und während der napoleonischen Kriege machte ein ausländischer Chemiker den Vorschlag, Artilleriegeschosse mit Blausäure oder auch mit Kakodyl zu füllen. Wenige Jahre vor Beginn des Weltkrieges wurden von gegnerischer Seite Gewehrgranaten eingeführt, die Flüssigkeiten enthielten, die Augen und Atmungsorgane reizten. Alle späteren kriegerischen Unternehmungen von größerer Bedeutung in der Nachkriegszeit und in den verschiedenen Teilen der Welt zeigen, daß keine der Nationen, die einen Krieg überlegen zu führen sich in der Lage sahen, auf den Gaskampf als Angriffswaffe verzichtete. Welchen Wert man auf die Weiterentwicklung des „chemischen Krieges" in diesen Staaten legt, läßt sich wohl am drastischsten daraus erkennen, daß ein überseeischer Staat an einem seiner technologischen Institute eine Schule für Kriegsführung mit chemischen Mitteln — zweijährige Kurse, Schlußexamen usw. — gegründet, und daß auch kontinentale Staaten ähnliche Einrichtungen, wie Lektorate für chemische Kampfstoffe, eingerichtet haben. Der zwangsläufig zu den Kampfgasen führenden Weiterentwicklung der Kriegswaffe kann nur durch den einmütigen und absolut ehrlichen Willen sämtlicher Nationen, auf den chemischen Krieg zu verzichten, Einhalt geboten werden. Wir Deutsche können mit vollem Recht das Verdienst für uns in Anspruch nehmen, daß wir vor kurzem als erste durch eine gesetzgeberische Maßnahme des Reichstages ehrlich und öffentlich vor aller Welt erklärten, auf den chemischen Krieg Verzicht zu leisten. Wird die Frage des Verzichts auf den chemischen Krieg nicht unbedingt von allen Völkern bejaht — diese Wahrscheinlichkeit ist leider sehr gering —, dann müssen wir im Falle eines Angriffs gewärtig sein, daß unsere Bevölkerung allen Greueln dieser furchtbaren Kriegswaffe ausgesetzt wird. Es wäre aber geradezu ein Verbrechen, wollte man die weiten Teile der Bevölkerung, die in erster Linie als vom feindlichen Angriff bedroht gelten müssen, willenlos preisgeben, und wollte man nicht alles tun, was zu ihrem Schutz im Rahmen des uns im Versailler Vertrag erlaubten passiven zivilen Luftschutzes getan werden kann. Ebenso wie gegen den Pfeil der Schild, gegen Geschoß- und Torpedowirkung die Panzerung entwickelt wurde,

[1]) Der Vortrag erscheint im Wortlaut im Verlag des Deutschen Luftschutz, Berlin.

so sind auch gegen die Kampfgase Abwehrmittel zu finden. Von selbst aber marschiert eine solche Entwicklung nicht! Der Gasschutz läßt sich nicht improvisieren. Ein absoluter Schutz oder auch nur ein solcher etwa von der Größenordnung, wie ihn ein Betonunterstand von genügender Schichtdecke gegen schwerstes Kaliber zu bieten vermag, ist zur Zeit, beim jetzigen Stand der Abwehrmittel, leider noch nicht gegeben. Aber ebenso, wie der Betonunterstand aus zunächst ganz unzulänglichem Holzwerk und Erdaufwurf sich entwickelte, so muß man auch hier zu fördern und zu verbessern suchen. Dazu bedarf es aber der Vorbereitung auf lange Sicht. Wie wenig diejenigen recht haben, die sagen, es gäbe keinen Gasschutz, läßt sich schlagend aus den Berichten des Weltkrieges beweisen. Eine Truppe, die im Felde unvorbereitet und schutzlos von einem Gasangriff überfallen wurde, hatte etwa 33% Tote. Nach eingeführtem Schutz und eingedrillter Gasdisziplin sank der Prozentsatz auf 2,5! Die Zahl der bekanntgewordenen chemischen Kampfstoffe muß auf weit über 100 beziffert werden. Von diesen haben aber bisher nur einige wenige Bedeutung erhalten. Alle diese Giftstoffe wirken naturgemäß auf die lebende Zelle schädlich ein. Aber diese Umsetzungsfähigkeit muß auch gegenüber rein chemischen Agenzien zur Auslösung gebracht werden können. Dieser Gedanke zeigt den Weg zur chemischen Abwehr der Kampfstoffe; auf ihm gründet sich z. B. auch die in unzähligen Fällen erprobte Wirksamkeit der sogenannten „Filter"-Gasmaske. Vortr. bespricht eingehend die Gasmaske in ihren verschiedenen Abwandlungen, ebenso auch die Sauerstoff-Gasmaske, die also den zur Atmung notwendigen Sauerstoff selbst liefert, allerdings nur in beschränkter Menge. Trotz aller erzielten Fortschritte wäre es aber verkehrt, die Lösung der Gasabwehr-Frage nur in der Gasmaske und ihrer Weiterentwicklung zu suchen. Es müssen vielmehr vor allem Mittel gefunden werden, die niedergegangenen Giftstoffe möglichst rasch und vollständig zu beseitigen. An Hand zahlreicher wohlgelungener[1]) Experimente zeigte Vortr., wie man die Giftgase auch chemisch zerstören könne, so z. B. das Phosgen durch Wasser, das Gelbkreuz- oder Senfgas mit Hilfe von Chlorkalk. Es ist aber unbedingt erforderlich, noch weitere Mittel zur Zerstörung des Gelbkreuzstoffes und zur Behebung seiner Folgen wie auch Gegenmittel für solche Gruppen von Kampfstoffen zu finden, zu deren Beseitigung uns zur Zeit keine oder nur ungenügende Gegenmittel zur Verfügung stehen. Selbst bei weiterer Vervollkommnung genügen aber die bisher angedeuteten, bereits erweiterten Schutzmaßnahmen, Gasmaske und chemische Zerstörung der Kampfstoffmasse, noch keineswegs. Man sollte Forschungsstätten für dieses Sondergebiet schaffen. Das würde auch dem gewerblichen Schutz zugute kommen. Was wir an Fortschritten im Gasschutz zu verzeichnen haben, verdanken wir dem Schaffensdrang unserer Industrie. Für die Weiterentwicklung darf aber nicht übersehen werden, daß das industrielle Bestreben in keiner anderen Richtung so sehr durch äußere Rücksicht gehemmt ist, wie bei den Problemen, die, wie die Gasabwehr, mit dem Gaskampf auch nur im entfernten Zusammenhang stehen. Es können somit derartige Fragen großzügig nur an solcher Stelle zur Bearbeitung kommen, die außerhalb der industriellen Kreise steht und deren Tätigkeit der behördlichen Einsicht zugänglich ist. Hier wäre Sparsamkeit ein Volksverbrechen. Der Einwand, daß man schließlich Vorkehrungen nur gegen die bekannten, aber nicht gegen die unbekannten Giftstoffe treffen könne, ist nicht ganz so schlimm, wie er aussieht, denn in Wirklichkeit dürfte es sich in der Praxis nur um Variationen innerhalb bekannter Gruppen handeln. Der Schwerpunkt für die Bewertung des Einzelstoffes ist künftig wohl weniger in der Beurteilung seines Wirkungsgrades als in der Beurteilung der Abwehr-Wahrscheinlichkeit zu suchen. Angenommen, es gelänge uns, ein absolut wirksames Schutzmittel gegen jeden chemischen Angriff zu finden, so würde dadurch der Wert dieser furchtbaren Angriffswaffe auf Null sinken. Der Chemiker kann aber allein durch die ihm obliegenden Vorkehrungen den Gasschutz nicht meistern. Es müssen auch von anderer Seite allgemeine, das gesamte Volk betreffende Maßnahmen getroffen werden, und zwar rechtzeitig und schon jetzt. Und so gesellen sich zu dem Verlangen, den chemischen Gasschutz mit allen Mitteln zu betreiben, noch Forderungen allgemeiner Art, die in ihren Einzelheiten über den Wirkungskreis des Chemikers weit hinausgehen. Es bedarf der ruhigen und sachgemäßen Aufklärung der gesamten Bevölkerung über die Gasgefahr und Schutzmöglichkeit. Es bedarf der Anweisung an die Bevölkerung, wie sie sich bei einem Gasangriff zu verhalten hat. Es bedarf verschiedener Neuorganisationen, wie des Warn- und Alarmdienstes, der Organisation von Entgiftungstrupps, der Anweisungen an die Polizeibehörden, an die Ärzteschaft und Krankenhäuser, da es sich bei Gaserkrankungen um ungewöhnliche, oft erst nach einiger Zeit erkennbare Schädigungen handelt. Im wesentlichen kommen diese Vorschläge darauf hinaus, die Sicherungsmaßnahmen, wie sie zum Schutz von Betrieben durch genaue Vorschriften bereits festgelegt sind, auf alle Volksgenossen auszudehnen. Vortr. stimmt mit dem extremsten Pazifisten darin überein, daß eine absolute Abwehr aller Kriegsgreuel nur durch die Ausschaltung jeder Kriegsmöglichkeit gewährleistet ist. Aber die Erfüllung dieses schönen Wunsches „Nie wieder Krieg!" geht auch nicht von heute auf morgen; dieser Werdegang braucht ebenso seine Zeit, wie der einstmalige Übergang vom Faustrecht zur geregelten und sich kräftig durchsetzenden Rechtsprechung. Solange aber die Gefahr störrischen und störenden Raubrittertums noch besteht, solange die brutale Ausnutzung der Macht des Stärkeren die Geschicke der Völker zu bestimmen droht, solange wollen und müssen wir unsere ganze Kraft darein setzen, alles zu tun, um unser Volk vor den Auswirkungen solcher Übergriffe zu bewahren und zu beschützen.

[1]) Vortr. goß sich z. B. einige Tropfen flüssigen Senfgases, das bekanntlich schwere Verbrennungserscheinungen auf der Haut hervorruft, auf die Hand. Durch sofortige Behandlung mit einer Chlorkalkmischung erbrachte Vortr. den praktischen Beweis, daß es wohl möglich ist, die Wirkung selbst dieses gefährlichsten der chemischen Kampfstoffe aufzuheben.

Nachsitzung mit über 250 Teilnehmern im Restaurant Rheingold.

Sitzung am 15. April 1929, abends 7.30 Uhr, im Hofmannhaus, Sigismundstr. 4. Vorsitzender: Geh. Rat Prof. Dr. R. Pschorr. Schriftführer: Dr. A. Buß. Teilnehmerzahl: 197.

Dr. F. Thomas (Vereinigte Aluminiumwerke, Lautawerk): *„Aluminium und Aluminiumlegierungen"* (VIII. Vortrag der Reihe: Baustoffe der chemischen Betriebe)[1]).

Für die Verwendung des Aluminiums und seiner Legierungen in der Kälteindustrie ist es wichtig zu wissen, daß diese Leichtmetalle im Gegensatz zu Eisen und Stahl mit zunehmenden Kältegraden an Festigkeit und Dehnung selbst bei Temperaturerniedrigungen bis zu 200° ständig zunehmen.

Bei der Herstellung von Aluminium-Apparaten muß stets ein hochprozentiges und thermisch richtig behandeltes Blech verwendet werden. Bei der Konstruktion muß auch auf den großen Wärmeausdehnungskoeffizienten Rücksicht genommen werden, um Deformationen zu vermeiden. Bei der Aufstellung von sehr großen Apparaten ist zur Versteifung der Wandungen vielfach die Umkleidung mit einem Betonmantel nötig. Bei Einsetzen von Kupferschlangen in Aluminiumtanks im Gärungsgewerbe muß für zuverlässige Isolation gesorgt und vermieden werden, daß der sich im Laufe der Zeit auf dem Kupferrohr absetzende Schlamm nicht unmittelbar auf das Aluminium gelangt. Gefährlich ist auch die Verwendung von Quecksilberthermometern bei Aluminiumapparaten, weil beim Bruch des Thermometers und Auslaufen des Quecksilbers die Aluminiumgefäße sehr schnell zerstört werden können.

Dr. Thomas vergleicht das Kupfer, das seit dem Jahre 1927 eine ständig steigende Tendenz aufweist, mit dem Aluminium, dessen spez. Gewicht 3,3 mal geringer ist. Ein m^2 Kupferblech von 1 mm Stärke wiegt 8,9 kg und kostet heute 23,76 RM. Ein m^2 Aluminiumblech derselben Stärke wiegt 2,7 kg und kostet heute 6,95 RM., also noch nicht 30% des Kupferpreises. Ein m^2 Messingblech von 1 mm Stärke wiegt etwa 8,5 kg und kostet 20,60 RM. Ein m^2 Lautalblech derselben Stärke wiegt 2,75 kg und kostet 12,75 RM.

Es schloß sich an den Vortrag dann noch die Vorführung einiger Abschnitte aus dem Aluminiumfilm, den Dr. Buschlinger von der Aluminiumberatungsstelle erläuterte. Nachsitzung im Bayerhof. Mehr als 100 Teilnehmer.

[1]) Aus dem Vortrag werden hier nur einige Stellen referiert. Im übrigen vgl. Dornauf, Aluminium u. Aluminiumlegierungen in der chemischen und ihr verwandten Industrie. Ztschr. angew. Chem. 41, 993 ff. [1927].

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR. FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

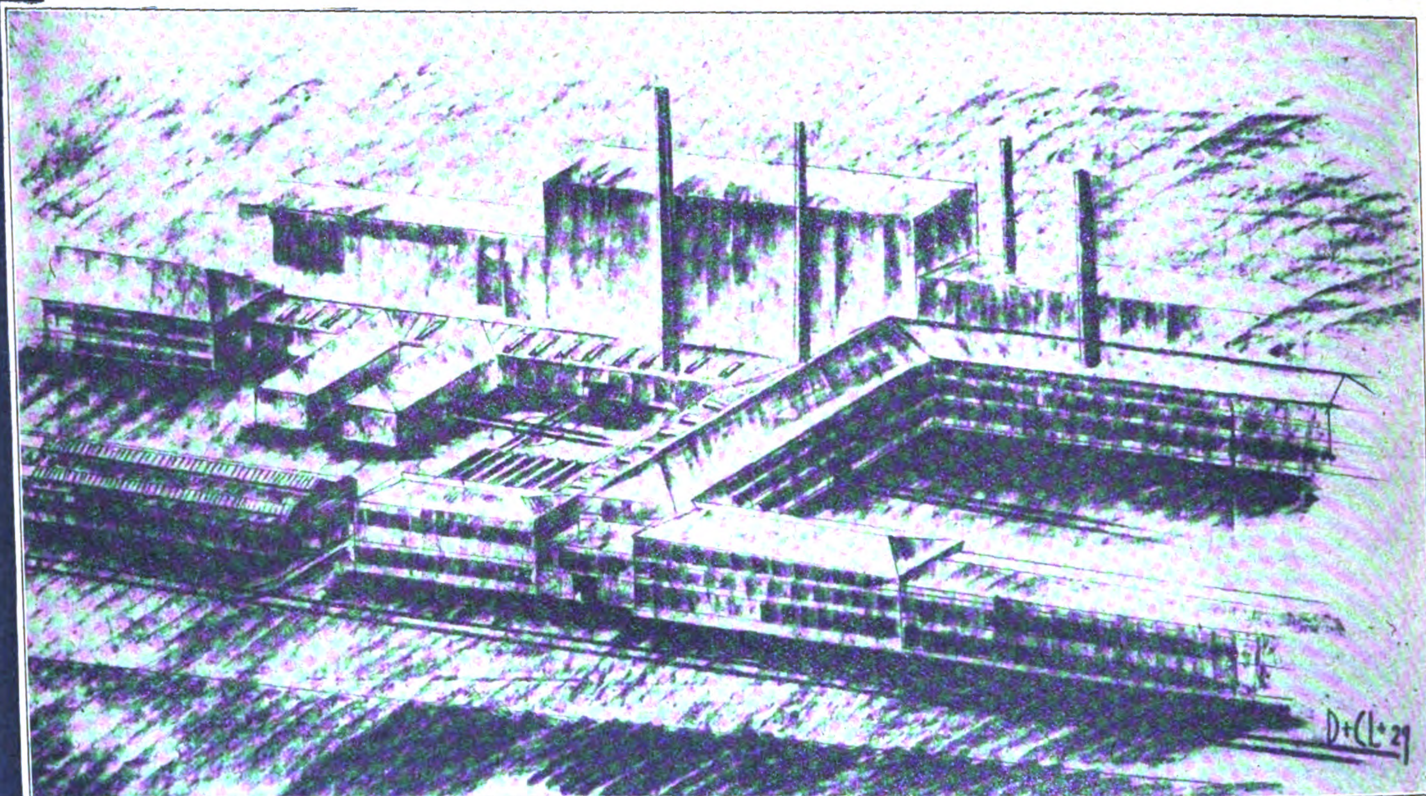
	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ 38.—	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ 28.—	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ 36.—	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ 66.—	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ 84.—	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 28 — 13. JULI 1929 * SEITE 729—744 — 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:



Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 729—744 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13 | 13. Juli 1929, Nr. 28

Die Bildung und Zersetzung von Ozon.

Von Prof. Dr. E. H. RIESENFELD.

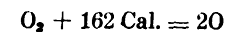
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

Vorgetragen in der Sitzung des Vereins Deutscher Chemiker, Bezirksverein Braunschweig, am Montag, den 25. Februar 1929.

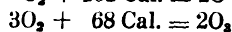
(Eingeg. 26. April 1929.)

Daß ein Element im Gaszustand in mehreren verschiedenen Molekülarten nebeneinander beständig ist, ist ein singulärer Fall, der nur bei Sauerstoff und Ozon vorkommt. Zudem existiert Sauerstoff in einer einzigen Isotope, so daß in den gasförmigen Systemen dieses Elementes allein die drei Molekülarten O, O_2 und O_3 enthalten sind. In wenigen chemischen Systemen wird daher die Zahl der Assoziationsmöglichkeiten kleiner sein als im vorliegenden.

Die energetischen Beziehungen zwischen diesen drei Molekülarten sind gegeben durch die Gleichungen:



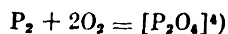
$$O_2 + 162\,\text{Cal.} = 2O$$



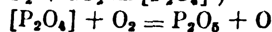
$$3O_2 + 68\,\text{Cal.} = 2O_3$$

Der Wert 162 ist den optischen Messungen von Brige und Sponer[1]) entnommen. Für die Bildungswärme des Ozons ist der von Jahn[2]) ermittelte Wert eingesetzt. Zur Bildung von Ozon aus Sauerstoff ist also eine Energiezufuhr erforderlich, die in verschiedener Weise erfolgen kann.

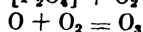
Am längsten bekannt ist seine Bildung bei der Oxydation des Phosphors an feuchter Luft. Die Beobachtung dieser Reaktion führte Schönbein 1839 zur Entdeckung des Ozons. Nach den Untersuchungen von van 't Hoff[3]) aktiviert 1 Atom Phosphor ½ Atom Sauerstoff, wobei der oxydierte Phosphor ein Gemisch mehrerer Oxyde, der aktivierte Sauerstoff aber quantitativ Ozon bildet. Für die Bildung von Phosphorpentoxyd läßt sich der Reaktionsverlauf beispielsweise durch folgendes Gleichungssystem beschreiben:



$$P_2 + 2O_2 = [P_2O_4]^{4)}$$



$$[P_2O_4] + O_2 = P_2O_5 + O$$

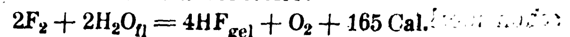


$$O + O_2 = O_3$$

Bei der Oxydation des Phosphors zu Pentoxyd werden pro Mol. Pentoxyd 370 Cal. frei, die Aufspaltung des Sauerstoffs verbraucht nur 81 Cal. Diese Reaktion liefert also reichlich die zur Bildung des atomaren Sauerstoffs erforderliche Energiemenge. Dasselbe gilt wahrscheinlich auch für die niedrigeren Oxyde des Phosphors, die sich gleichzeitig mit dem Pentoxyd bei dieser Reaktion bilden.

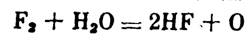
Das oben gegebene Reaktionsschema setzt voraus, daß ein Atom Sauerstoff nur ein Molekül Ozon zu bilden imstande sei. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen weit mehr Ozon entsteht. Denn der bei der Phosphoroxydation primär erhaltene atomare Sauerstoff ist energiereich genug, um beim Zusammenstoß mit anderen Sauerstoffmolekülen diese ebenfalls in Atome zu zertrümmern. Diese können mit anderen Sauerstoffmolekülen wieder zu Ozon zusammentreten. An Stelle der Sauerstoffatome können möglicherweise auch Sauerstoffmoleküle als Energieüberträger wirken. So kann durch die Phosphoroxydation eine Kettenreaktion ausgelöst werden, ähnlich denjenigen, die man zur Erklärung der Ozonzersetzung annehmen muß, und von denen später noch die Rede sein wird.

Ebenso reicht die bei der Einwirkung von Fluor auf Wasser frei werdende Energiemenge zur Spaltung des molaren Sauerstoffs aus, denn man erhält aus dem von v. Wartenberg[5]) gefundenen Werte für die Bildungswärme des Fluorwasserstoffs:

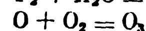


$$2F_2 + 2H_2O_{fl} = 4HF_{gel} + O_2 + 165\,\text{Cal.}$$

Man kann daher für die mit dieser Reaktion verbundenen, zuerst von Moissan beobachteten Ozonbildung den folgenden Reaktionsmechanismus annehmen:



$$F_2 + H_2O = 2HF + O$$



$$O + O_2 = O_3$$

Ob auch bei dieser Reaktion, ähnlich wie bei der Oxydation des Phosphors, für je 1 Mol. reduziertes Fluor 1 Mol. Ozon, ob mehr oder weniger gebildet wird, darüber liegen meines Wissens keine Untersuchungen vor. An sich besteht bei der Fluorreduktion ebenso wie bei der Phosphoroxydation die Möglichkeit der Bildung von Energieketten, sei es unter Annahme von atomarem, sei es unter Annahme von energiereichem, molarem Sauerstoff.

Anders liegt der Fall bei der dritten und letzten der bisher bekannten chemischen Ozonbildungsweisen, nämlich bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd. Hier reicht die frei werdende Energie von 23 Cal. pro Mol. Wasserstoffsuperoxyd zur Dissoziation des Sauerstoffs bei weitem nicht aus. Die durch diese Energie angeregten Sauerstoffmoleküle können auch nicht mit anderen Sauerstoffmolekülen zu Ozon zusammentreten, da auch hierzu die Energie nicht ausreicht. Es muß also eine Speicherung mehrerer Energiebeträge auf einem Molekül angenommen werden, das dadurch energiereich genug wird, entweder durch Spaltung von Sauerstoffmolekülen oder durch Anlagerung an andere Sauerstoffmoleküle Ozon zu bilden. Über die Anzahl Moleküle Ozon, die sich in dieser Weise pro Mol. zersetzendes Wasserstoffsuperoxyd maximal bilden können, läßt sich von vornherein nichts aussagen. Die günstigsten Ausbeuten, die bei dieser Reaktion bisher beobachtet wurden, sind etwa 1 Mol. Ozon beim Zerfall von 10 Mol. Wasserstoffsuperoxyd[6]).

Die Zersetzung von primär gebildetem Wasserstoffsuperoxyd ist auch verantwortlich für die Ozonbildung, die beim Zerfall von Superoxyden, Persäuren usw. oder bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf

[1]) Physical Rev. (2) 28, 259 [1926].

[2]) Kailan u. Jahn, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 68, 251 [1910].

[3]) Studien zur chemischen Dynamik, S. 85.

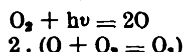
[4]) An Stelle der Bildung von P_2O_4 kann man auch die intermediäre Bildung irgendeines anderen Primäroxydes annehmen.

[5]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 151, 313 [1926]. Nach Berthelot und Moissan (LIEBIGS Ann. [6] 23, 570) würde dieser Wert nur 65 Cal. betragen, also zur Sauerstoffspaltung nicht ausreichen. Herr Prof. W. A. Roth hat mich auf diesen Sachverhalt bei der Diskussion freundlichst aufmerksam gemacht.

[6]) Diese Beobachtung wurde an Mikroflammen gemacht von Riesenfeld und v. Gündell, Ztschr. physikal. Chem. 119, 319 [1926], und Riesenfeld und Gurian, Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 139, 169 [1928].

diese Stoffe beobachtet ist, denn bei all diesen Reaktionen kann und wird sich voraussichtlich primär Wasserstoffsuperoxyd bilden. —

Bei der photochemischen Ozonbildung erfolgt die Energieaufnahme durch die Lichtabsorption des Sauerstoffs. Da Sauerstoff bei gewöhnlichem Druck erst im ultravioletten Gebiete von Wellen an, die kleiner als 193 mμ sind, merklich absorbiert, so ist von vornherein zu erwarten, daß nur ganz kurzwelliges Licht Ozonbildung veranlassen kann. Wenn diese Reaktion in der Weise erfolgen würde, daß die eingestrahlte Lichtenergie im Primärakt den Sauerstoff dissoziiert und die so gebildeten Atome mit molarem Sauerstoff zu Ozon zusammentreten, so können pro eingestrahltes Quant 2 Moleküle Ozon gebildet werden:

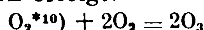


$$O_2 + h\nu = 2O$$
$$2 . (O + O_2 = O_3)$$

Da die Dissoziationswärme des Sauerstoffs 162 Cal. beträgt, so sollte zur Bildung des Ozons die Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 175 mμ erforderlich sein. Tatsächlich fand aber Lenard[7]), daß sich schon merkliche Mengen Ozon bilden, wenn man Sauerstoff mit Licht einer Wellenlänge von etwa 190 mμ bestrahlt.

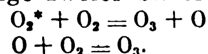
Im Einklang hiermit stehen die quantitativen Versuche Warburgs[8]), der ebenfalls bei der Bestrahlung mit Licht von längerer als der zur Dissoziation des Sauerstoffs erforderlichen Wellenlänge deutliche Ozonbildung beobachtete. Durch Licht der Wellenlänge 207 mμ wurden bei einem Druck von 125 kg/qcm pro absorbiertes Quant im Mittel 0,93 Moleküle, und bei einem Druck von 300 kg/qcm pro absorbiertes Quant noch 0,76 Moleküle Ozon gebildet. Die Abnahme der Ozonbildung bei Erhöhung des Druckes erklärt sich ohne weiteres dadurch, daß bei erhöhtem Druck infolge der größeren Nähe der Moleküle die Dissipation der Energie größer ist. Sogar Licht der Wellenlänge von 253 mμ brachte noch merkliche Ozonbildung hervor, nämlich bei einem Druck von 225 kg/qcm pro absorbiertes Quant 0,55 Moleküle, und bei einem Druck von 300 kg/qcm noch 0,29 Moleküle Ozon. Wurde der Sauerstoff mit Helium stark verdünnt, so wurden sogar vom Lichte der letztgenannten Wellenlänge noch 0,85 Moleküle Ozon pro absorbiertes Quant gebildet.

Diese Beobachtungen lassen sich durch die Annahme erklären, daß zur Ozonbildung nicht Sauerstoffatome, sondern nur angeregte Sauerstoffmoleküle erforderlich sind. Die Versuche Euckens[9]) sprechen ebenfalls für letztere Annahme. Dieser stellte nämlich eine starke Abhängigkeit der Ozonausbeute von der Temperatur fest. Bei je tieferer Temperatur die Bestrahlung erfolgte, um so besser war die Ausbeute. Er erklärte dieses Verhalten dadurch, daß die mittlere Verweilzeit (Lebensdauer) der angeregten Sauerstoffmoleküle mit ansteigender Temperatur abnimmt. Eucken läßt die Frage offen, ob die Ozonbildung durch die trimolekulare Reaktion erfolgt:



$$O_2^{*}\,^{10)} + 2O_2 = 2O_3$$

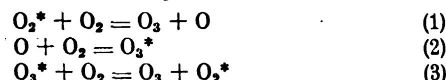
oder durch die Folge zweier bimolekularer, nämlich:



$$O_2^* + O_2 = O_3 + O$$
$$O + O_2 = O_3.$$

Energetisch sind zunächst beide Möglichkeiten gegeben.

Die durch Eucken gefundene Temperaturabhängigkeit der photochemischen Ozonbildung und die Beobachtung Warburgs, daß durch die Anwesenheit von Helium die Ozonausbeute erheblich vermehrt wird, weisen darauf hin, daß diese photochemische Ozonbildung ebenfalls eine Kettenreaktion ist. So wäre z. B. die folgende Reaktionskette möglich:



$$O_2^* + O_2 = O_3 + O \quad (1)$$
$$O + O_2 = O_3^* \quad (2)$$
$$O_3^* + O_2 = O_3 + O_2^* \quad (3)$$

Durch Zusammenstöße mit energiereichen Ozonmolekeln nach Gleichung (3) könnten sich auf einzelnen Sauerstoffmolekülen Energiebeträge speichern, die sie zu neuer Ozonbildung nach Gleichung (1) befähigen. Es wird also hier eine Energiekette mit spezifischer Energieübertragung angenommen, eine Annahme, die sich bei der thermischen Zersetzung des Ozons zur Erklärung der dabei beobachteten Erscheinungen als notwendig erwies. Sollte eine solche Kettenreaktion bei der photochemischen Reaktion wirksam sein, so ist zu erwarten, daß unter günstigen Versuchsbedingungen mehr als zwei Moleküle Ozon pro absorbiertes Quant gebildet werden. —

Die Ozonbildung durch elektrische Entladung[11]) wurde im Jahre 1857 von Werner v. Siemens entdeckt. Sie beruht darauf, daß man Sauerstoff ein elektrisches Wechselfeld passieren läßt. Dasselbe besteht im Prinzip aus zwei durch ein passendes Dielektrikum (z. B. durch Glasscheiben) getrennte Kondensatorplatten, an die man einen möglichst hochfrequenten Wechselstrom anlegt. In welcher Weise sich in diesem Wechselfelde durch Elektronenstoß die Ozonbildung vollzieht, ist im einzelnen noch nicht mit Sicherheit bekannt. Da durch die Wirkung des elektrischen Feldes gleichzeitig Ozonzersetzung erfolgt, so ist die mit dieser Anordnung maximal erreichbare Konzentration von Spannung und Stromstärke unabhängig und nur abhängig von den Dimensionen und dem Material des Ozonisators, von der Zusammensetzung des Gasgemisches, der Temperatur usw.

Eine andere elektrische Bildungsweise ist die bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen[12]). Bei Potentialen von über 1,7 Volt tritt der bei der Elektrolyse an der Anode primär entstehende atomare Sauerstoff teilweise zu Ozon zusammen. Selbst unter den günstigsten Bedingungen ist es freilich bisher nicht gelungen, die gleichzeitig auftretende Bildung von molarem Sauerstoff so weit zurückzudrängen, daß sich hauptsächlich Ozon bildet. Aber immerhin kann man auf diesem Wege direkt 20vol.%iges Ozon herstellen, während im Siemensrohre unter den günstigsten Verhältnissen 12vol.-%iges Ozon erhalten wird. Dafür ist aber die energetische Ausbeute bei der Herstellung von Ozon durch Elektrolyse wässeriger Lösungen viel geringer als bei der durch stille elektrische Entladungen. Sie beträgt im Optimum 7 g Ozon/kwstd, bei elektrischen Entladungen aber 40 g/kwstd.

Wenn also auch die Ozondarstellung im Siemensrohr die billigste aller bisher bekannten ist, so ist sie doch noch sehr verbesserungsfähig, denn im günstigsten Falle wird 5% der in den Apparat hineingesteckten Energie im Form von Ozon erhalten. Der Hauptverlust liegt im Dielektrikum, in welchem die elektrische Energie in Wärme verwandelt wird. Man hat daher versucht, die ursprünglich von Siemens benutzte Anordnung, die zwei Dielektrika vorsah, durch eine solche zu ersetzen, in der nur ein einziges Dielektrikum vor-

[7]) Ann. Physik (4) 1, 486 [1900].
[8]) Ztschr. Elektrochem. 26, 56 [1920].
[9]) Ztschr. physikal. Chem. 107, 436 [1923].
[10]) Mit O_2^* soll ein energiereiches (angeregtes) O_2-Mol. bezeichnet werden.
[11]) Die Literatur hierüber ist in Max Möller „Das Ozon", Braunschweig 1921, nahezu vollständig zusammengestellt.
[12]) Franz Fischer und seine Schüler, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 52, 202 u. 229 [1907]; 61, 12 u. 153 [1909].

handen ist. Es gelang jedoch nicht, die Energieausbeute auf diesem Wege wesentlich zu erhöhen, denn durch die katalytische Zersetzung, die das Ozon an der Metallwand erleidet, wird bei mittleren Ozonkonzentrationen der Energiegewinn kompensiert, bei hohen sogar überkompensiert. —

Da die Ozonbildung aus Sauerstoff unter Wärmeabsorption erfolgt, so verschiebt sich das Ozon-Sauerstoff-Gleichgewicht bei Temperaturerhöhung nach der Seite des Ozons hin. Durch Anwendung hinreichend hoher Temperaturen könnte man also den Sauerstoff vollständig in Ozon verwandeln, wenn nicht bei hohen Temperaturen die Dissoziation des Sauerstoffs einsetzte. Bei Temperaturen über 10 000° ist fast ausschließlich atomarer Sauerstoff beständig. Es existiert also eine Temperatur, bei welcher die Gleichgewichtskonzentration des Ozons einen Maximalwert erreicht. Bei einem Druck von 1 Atm. liegt dieses Maximum etwa bei 6000°, und der maximale, bei dieser Temperatur im Gleichgewicht erreichbare Ozondruck beträgt nur $4 \cdot 10^{-7}$ Atm.

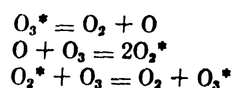
Bei der bei hohen Temperaturen beobachteten Ozonbildung am glühenden Nernststift (F. Fischer[13]) oder im Bunsenbrenner (Manchot[14]), bei welchen die Temperatur weit unterhalb 6000° liegt, aber Ozonkonzentrationen beobachtet wurden, die um viele Zehnerpotenzen höher sind als die bei rein thermischer Bildung maximal mögliche, kann es sich daher nicht um diese Bildungsweise handeln. Durch eingehende Untersuchungen gelang es v. Gündell[15]) und Gurian[16]) nachzuweisen, daß bei der Verbrennung von Wasserstoff und Methan, und dasselbe gilt auch für andere Kohlenwasserstoffe, primär kein Ozon entsteht. In allen diesen Fällen bildet sich in der Flamme zunächst nur Wasserstoffsuperoxyd, und erst bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds außerhalb derselben entsteht Ozon. Die Bildung von Ozon in der Bunsenflamme ist daher, wie schon v. Wartenberg vermutet hatte, den im Anfang aufgeführten chemischen Bildungsweisen zuzurechnen.

Der experimentelle Nachweis hierfür wird in der Weise geführt, daß man die Gase aus feinsten Quarzcapillaren herausbrennen läßt. Die so gebildeten Mikroflammen lassen sich außerordentlich rasch abkühlen, so daß sonst unbeständige Zwischenprodukte abgefangen werden. Je kleiner die Flamme wird, um so stärker wird zunächst die Ozonbildung, da man durch die schnelle Abkühlung das Ozon vor der Zersetzung bewahrt. Schreckt man aber solche Mikroflammen noch schneller ab, dadurch, daß man sie gegen einen wassergekühlten Quarzkühler brennen läßt, so nimmt die Ozonkonzentration wieder ab, während die Wasserstoffsuperoxydkonzentration weiter ansteigt. Dies erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daß die Ozonbildung in der Flamme durch Zersetzung des primär gebildeten Wasserstoffsuperoxyds erfolgt. Alle bisher bekannten, als thermisch bezeichneten Ozonbildungsweisen sind also chemischer Art.

Um die Lage des Sauerstoff-Ozon-Gleichgewichts bei hohen Temperaturen experimentell zu bestimmen, verfuhr Beja[17]) folgendermaßen: Er ließ konzentrierte Ozon-Sauerstoff-Gemische durch Zündung mit einem elektrischen Funken explodieren und bestimmte den Ozongehalt im zurückbleibenden Gas. Aus der Zersetzungswärme des Ozons und der spezifischen Wärme des Sauerstoffs läßt sich die bei der Explosion erreichte Maximaltemperatur berechnen. Die Ozonmenge im Endgas war in allen Fällen, in denen die Ozonkonzentration des Ausgangsgases unter 40% lag, unmeßbar klein. Bei 40—95%igem Ozon wurden gleichmäßig zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ und $2 \cdot 10^{-6}$ liegende Ozonkonzentrationen im Endgas erhalten. Es ist das diejenige Gleichgewichtskonzentration, die bei Berechnung nach dem Nernstschen Wärmesatz einer Gleichgewichtstemperatur von 2500° entspricht. Diese Temperatur wird entwickelt, wenn man 40%iges Ozon explodieren läßt. Die Messung an 40%igem Ozon bestätigt also diese Gleichgewichtsberechnung. Bei Temperaturen von über 2500°, die bei der Explosion von mehr als 40%igem Ozon entstehen, ist die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons schon so groß, daß sich trotz der schnellen Abkühlung der Explosionsgase beim Fallen der Temperatur das Ozon der sinkenden Gleichgewichtskonzentration entsprechend zersetzt. Erst bei 2500° friert das Gleichgewicht ein. Daher erhält man immer die gleiche, der Temperatur von 2500° entsprechende Gleichgewichtskonzentration. —

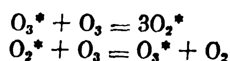
Mehr Interesse als das Studium der Bildung hat in den letzten Jahren das der Zersetzung des Ozons gefunden, weil man hierbei auf besonders einfache Gesetzmäßigkeiten zu stoßen hoffte. Wir kennen drei Arten der Zersetzung, nämlich die durch stille elektrische Entladungen, die durch Photolyse und die durch Erwärmung. Die bei der Zersetzung in Siemensröhren auftretenden Gesetzmäßigkeiten lassen sich nicht klar herausschälen, weil sich über die elektrische Zersetzung die photochemische und thermische überlagert, so daß die Ozonzersetzung in Siemensröhren eine sehr komplexe Erscheinung darstellt.

Klarer sind die Gesetzmäßigkeiten der photochemischen Zersetzung. Warburg[18]) studierte dieselbe in monochromatischem Licht bei 253 $m\mu$, was 112 Cal. entspricht, und fand im Sauerstoff eine Quantenausbeute von 0,28, im Stickstoff eine solche von 1,1 und im Helium von 1,7. Schon die Tatsache, daß die Ausbeute von der Natur des beigemischten Gases abhängt, deutet darauf hin, daß wir es auch hier mit Kettenreaktionen zu tun haben, die man folgendermaßen formulieren kann:



$$O_3^* = O_2 + O$$
$$O + O_3 = 2O_2^*$$
$$O_2^* + O_3 = O_2 + O_3^*$$

oder:



$$O_3^* + O_3 = 3O_2^*$$
$$O_2^* + O_3 = O_3^* + O_2$$

Die verhältnismäßig kleine Quantenausbeute im Sauerstoff erklären Stern und Volmer[19]) durch die Annahme, daß die aktivierten Ozonmoleküle beim Zusammenstoß mit Sauerstoffmolekülen ihre Energie dissipieren, daß aber beim Zusammenstoß mit Stickstoff- und noch mehr mit Heliummolekülen solche unelastischen Zusammenstöße seltener sind. Griffith und seine Schüler[20]) und Kistiakowsky[21]) dehnten diese Untersuchung auch auf andere Fremdgase aus und beobachteten dabei, daß die durch die gleiche Lichtenergie

[13]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 940, 2557 u. 3631 [1906]; 40, 443 u. 1111 [1907].

[14]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 133, 341 [1924].

[15]) Riesenfeld und v. Gündell, Ztschr. physikal. Chem. 119, 319 [1926].

[16]) Riesenfeld und Gurian, Ztschr. physikal. Chem. 139, 169 [1928].

[17]) Riesenfeld und Beja, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 132, 179 [1923].

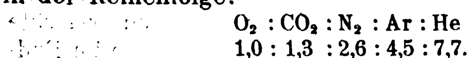
[18]) Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1913, 644.

[19]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 19, 275 [1920].

[20]) G. u. McWillie, Journ. chem. Soc. London 119, 1948 [1921], und G. u. McKean, Proceed. Farad. Soc. 21, 597 [1925].

[21]) Ztschr. physikal. Chem. 117, 337 [1925].

zersetzte Ozonmenge ansteigt. Für jede Gasart kann man einen Faktor aufstellen, der ihr Verhalten bei der Ozonzersetzung beschreibt. Diese Faktoren nehmen zu in der Reihenfolge:


$O_2 : CO_2 : N_2 : Ar : He$
1,0 : 1,3 : 2,6 : 4,5 : 7,7.

Kistiakowsky fand ferner, daß Ozon ebenfalls durch Bestrahlung mit rotem Licht (620 $m\mu = 46$ Cal.), wenn auch viel langsamer als durch solche mit ultravioletten Licht zersetzt wird. Für das Zustandekommen der ersten der beiden oben angenommenen Kettenreaktionen reicht bei Rotbelichtung die Energie nicht aus, wohl aber für das der zweiten.

Normalerweise wird die Ozonzersetzung nur durch eine der Lichtarten ausgelöst, welche durch Ozon absorbiert werden. Bei Anwesenheit von Chlor läßt sich Ozon, wie Weigert[22]) zuerst gefunden hat, auch durch das von Chlor absorbierte Licht zersetzen. Unter diesen Bedingungen werden nach Bonhöffer[23]) pro ein absorbiertes Quant zwei Moleküle Ozon zersetzt. Die vom Chlor aufgenommenen Energiequanten werden also beim Zusammenstoß mit Ozon an dieses abgegeben, und das auf diese Weise indirekt aktivierte Ozon zerfällt wahrscheinlich in der gleichen Weise wie das direkt durch Licht angeregte. —

Sorgfältiger als die Lichtreaktion ist der Dunkelzerfall des Ozons untersucht. Auch hierbei liegen die Verhältnisse recht kompliziert. Zunächst ist jedem auf diesem Gebiet Neutätigen die sehr große Schwierigkeit aufgefallen, reproduzierbare Zerfallsgeschwindigkeiten zu erhalten. Es liegt dies daran, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons stark durch die Gefäßwände katalysiert wird und man daher zunächst nur von den Verunreinigungen der Gefäßwände abhängige Zerfallswerte beobachtet.

Da die Wandreaktion nach der Formel einer monomolekularen Reaktionsgeschwindigkeit verläuft, und da bei allmählicher Zerstörung des Katalysators sich die Reaktion wie eine bi-, tri- und noch mehrmolekulare verhält, so kann der heterogene Ozonzerfall jede beliebige Reaktionsordnung vortäuschen. Bei hinreichender Reinigung der Gefäßwand und Anwendung hoher Ozonkonzentrationen erweist sich aber der Ozonzerfall als eine rein bimolekulare Reaktion. Daß es sich hierbei nicht um die Superposition von mono- und mehrmolekularen Reaktionen handelt, die zufällig annähernd nach der Formel der bimolekularen Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen, geht daraus mit Sicherheit hervor, daß unter diesen Bedingungen die Reaktionsordnung über ein großes Konzentrationsgebiet hinweg konstant ist. Auch haben verschiedene Forscher annähernd dieselben Geschwindigkeitskonstanten erhalten, obwohl das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sich bei ihren Versuchen in weiten Grenzen änderte, wie die folgende Zusammenstellung beweist.

Bimolekulare Geschwindigkeitskonstante in l/mol/Min. bei 100°.

Nach	Ungefährer Sauerstoffdruck mm Hg 1000	760	300	Oberfl. / Volumen
Warburg	7,6			20
Jahn	7,8	10,1	25,4	ca. 20
Permann u. Greaves		9,5	18,4	0,7
Griffith u. McKeown	8,3	10,3	18,1	1,7
Chapman u. Jones		12,1		
Tolman u. Wulf		10,2	28	1,2
Riesenfeld u. Bohnholtzer		8,9	17,8	7,7
Riesenfeld u. Waßmuth	7,9	9,5	19,6	0,8

[22]) Ann. Physik 24, 243 [1907].
[23]) Ztschr. Physik 13, 94 [1923].

Auch Schumacher[24]) konnte zeigen, daß der Wert der Reaktionskonstante von dem Verhältnis von Volum zu Oberfläche fast unabhängig ist.

Während, wie gesagt, bei Ozonkonzentrationen von etwa 10 Vol.-% ab der Ozonzerfall rein bimolekular verläuft, tritt bei fallender Ozonkonzentration allmählich eine monomolekulare Reaktion hinzu, bis schließlich bei sehr kleinen Ozonkonzentrationen die Reaktion rein monomolekular wird.

Die Untersuchungen von Schumacher haben bestätigt, daß dieses von Bohnholtzer[25]) zunächst für Sauerstoff-Ozon-Mischungen von ½—1 Atmosphärendruck gefundene Verhalten auch noch dann gilt, wenn der Gesamtdruck des Systems in der Größenordnung von 6—60 mm Hg liegt.

Daß die Auffindung dieser verhältnismäßig einfachen Gesetzmäßigkeit so spät erfolgte, lag daran, daß der Ozonzerfall durch beigemengte Gase beeinflußt wird. Zu diesen Gasen gehört auch das Reaktionsprodukt des Ozonzerfalls, der Sauerstoff. Einer der ersten Experimentatoren auf diesem Gebiete, Jahn[26]), glaubte gefunden zu haben, daß die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante dem Sauerstoffdruck umgekehrt proportioual ist. Von anderer Seite wurde dieses Ergebnis teils bestätigt, teils Unabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck gefunden. Die Untersuchungen von Bohnholtzer, Schumacher und Waßmuth[27]), die unter den verschiedensten Versuchsbedingungen angestellt wurden, haben gezeigt, daß der bimolekulare Ozonzerfall vom Sauerstoffdruck unabhängig ist. Die von anderen Forschern gefundenen, hiervon abweichenden Ergebnisse erklären sich dadurch, daß dieselben, soweit sie mit ozonisierter Luft arbeiteten, nicht die Beeinflussung durch Stickstoff beachtet, und daß sie den monomolekularen Ozonzerfall, der in diesem Konzentrationsgebiet nie ganz zu vermeiden ist, rechnerisch nicht berücksichtigt haben. Dieser aber ist, wie wir bald sehen werden, vom Sauerstoffdruck abhängig.

Zur Klärung des Sachverhaltes ist es erforderlich, die bei kleinen Ozonkonzentrationen vorherrschende monomolekulare und die bei hohen vorherrschende bimolekulare Zerfallsgeschwindigkeit, jede für sich, zu betrachten. Durch dieses Verfahren gelang es Waßmuth, nachzuweisen, daß man die Abhängigkeit der beiden Reaktionen von der beigemischten Gasart durch die Formeln beschreiben kann:

$$K_1 = A_1 + B_{1g} \cdot p_g$$
$$K_2 = A_2 + B_{2g} \cdot p_g$$

In diesen Gleichungen beziehen sich die Indices $_1$ auf die monomolekulare und die Indices $_2$ auf die bimolekulare Reaktion. K_1 und K_2 bedeuten die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten, A_1 und A_2 die Geschwindigkeitskonstanten bei Abwesenheit fremder Gase. B_1 und B_2 sind für jede Gasart g individuelle Konstanten, welche die Beeinflussung der mono- und bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten durch die beigemischte Gasart messen. p gibt den Gasdruck der beigemischten Gasart, gemessen in mm Hg an. In der folgenden Tabelle sind die aus den einzelnen Versuchsreihen ermittelten Werte für diese Konstanten zusammengestellt:

[24]) Riesenfeld u. Schumacher, Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 138, 268 [1928].
[25]) Riesenfeld u. Bohnholtzer, Ztschr. physikal. Chem. 130, 241 [1927].
[26]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 48, 260 [1906].
[27]) Erhard Waßmuth, Der Einfluß indifferenter Gase auf den thermischen Ozonzerfall, Dissertation, Berlin 1929.

Die monomolekularen und bimolekularen Reaktionskonstanten bei 90°.

Gasart	A_1	B_1	A_2	B_2
He	$8{,}3.10^{-3}$	0	2,3	0,0029
N_2	$7{,}0.10^{-3}$	$-0{,}0025.10^{-3}$	2,3	0,0041
O_2	$7{,}0.10^{-3}$	$-0{,}0056.10^{-3}$	2,4	0
Ar	$8{,}5.10^{-3}$	$-0{,}0058.10^{-3}$	2,3	0,0029
CO_2	$8{,}3.10^{-3}$	$-0{,}010\ .10^{-3}$	2,3	0,010
Mittel	$7{,}8.10^{-3}$		2,3	

Daß die Übereinstimmung der Werte von A_2 eine bessere ist als die von A_1 liegt daran, daß die Konzentrationsbestimmung in verdünntem Ozon schwieriger als in konzentriertem ist, und daß bei verdünntem Ozon, aus einem Grunde, der später noch besprochen wird, nicht so leicht reproduzierbare Werte zu erhalten sind. Immerhin reicht die Genauigkeit der Bestimmungen auch in diesem Falle zur Mittelwertbildung aus.

Die Konstanten B_1 sind durchweg negativ. Der monomolekulare Ozonzerfall wird also durch beigemischte Gase negativ katalysiert. Diese Reaktionshemmung steht im Verhältnis

$$He : N_2 : Ar : O_2 : CO_2$$
$$0 : 3 : 6 : 6 : 10.$$

Durch die Beimischung von Helium wird somit die monomolekulare Reaktion praktisch nicht beeinflußt. Kohlendioxyd hemmt den monomolekularen Ozonzerfall am stärksten. Die Reihenfolge der Gase erinnert sehr an die bei der photochemischen Zersetzung beobachtete[28]). Die Abweichungen in beiden Reihen können möglicherweise durch Versuchsfehler verursacht sein.

Der bimolekulare Ozonzerfall wird, wie der positive Wert der Konstante B_2 zeigt, durch beigemengte Gase beschleunigt. Bei Sauerstoff wird die Konstante null. Der bimolekulare Zerfall ist demgemäß, wie früher gesagt, vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig. Die Beschleunigungsfaktoren der einzelnen Gase stehen zu einander im Verhältnis

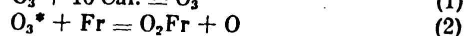
$$H_2 : He : Ar : N_2 : CO_2$$
$$0 : 3 : 3 : 4 : 10.$$

Während Kohlendioxyd von allen untersuchten Gasen den monomolekularen Zerfall am stärksten verzögert, wirkt dasselbe Gas auf den bimolekularen Zerfall am stärksten beschleunigend.

Bemerkenswert ist, daß die Temperaturkoeffizienten der monomolekularen und der bimolekularen Reaktion durch beigemischte Gase nicht merklich geändert werden. In dem untersuchten Gebiete ist also die Aktivierungswärme des Ozons von der Gasbeimischung unabhängig. Sie beträgt für die monomolekulare Reaktion pro Mol. Ozon 16 Cal.

Auf Grund dieser Beobachtungen kann man folgendes über den Mechanismus der monomolekularen Reaktion aussagen. Da die Bildungswärme von atomarem Sauerstoff aus molarem pro Sauerstoffatom — 82 Cal. beträgt und die Zerfallswärme des Ozons pro Mol. Ozon + 34 Cal., so sind für den Zerfall des Ozons in molaren und atomaren Sauerstoff 48 Cal. erforderlich. Da für die Aktivierungswärme aber nur ein Betrag von 16 Cal. gefunden wurde, so kann der Ozonzerfall nicht nach der Gleichung $O_3 = O_2 + O$ erfolgen. Hinzu kommt, daß die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch indifferente Gase nur dann erklärlich ist, wenn der Zerfall nicht nach der eben genannten einfachen Gleichung, sondern in einer Kettenreaktion erfolgt, worauf Christiansen und Kramers[29]) zuerst aufmerksam gemacht haben. Es ist auch, wie man leicht ausrechnen kann, unmöglich, daß der Zerfall in der Weise verläuft, daß eine Ozonmolekel beim Zusammenstoß mit einer indifferenten Molekel durch diese Stoßwirkung in molaren und atomaren Sauerstoff zerfällt. Die Zahl der in der Zeiteinheit im Höchstfalle möglichen günstigen Zusammenstöße liefert nur einen verschwindenden Bruchteil der tatsächlich beobachteten Zerfallsprozesse.

Die zur Zeit wahrscheinliche Annahme ist, daß der Primärvorgang, dessen Aktivierungswärme 16 Cal. beträgt, der Zerfall eines Ozonmoleküls durch eine Reaktion mit einem Fremdkörper ist. Diese Reaktion muß so beschaffen sein, daß sie mindestens die für die Bildung von atomarem Sauerstoff fehlende Energie von 31 Cal. liefert, und daß sich der Fremdstoff immer von neuem regeneriert. Also:


$$O_3 + 16\,\text{Cal.} = O_3^* \qquad (1)$$

$$O_3^* + Fr = O_2Fr + O \qquad (2)$$

$$O_2Fr = Fr + O_2 \qquad (3)$$

Der nach Gleichung (2) gebildete atomare Sauerstoff vermag nun eine Kette von Sekundärprozessen hervorzurufen, z. B.:

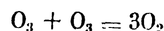

$$O + O_3 = 2O_2^* \qquad (4)$$

$$O_2^* + O_3 = 2O_2 + O \qquad (5)$$

Der nach (5) neu gebildete atomare Sauerstoff reagiert immer wieder nach (4). Der Einfluß der indifferenten Gase auf diese Reaktion läßt sich dann leicht durch die Annahme erklären, daß sie die Kette in spezifischer Weise abbrechen. Während Helium überhaupt keinen Einfluß hat, nimmt bei den anderen Gasen die hemmende Wirkung in der Reihenfolge N_2, O_2, Ar, CO_2, die der Reihenfolge der Molekulargewichte parallel geht, zu. Das Eingreifen der Gase in die Kettenreaktion ist ihrem Partialdruck proportional. Man kann dies dadurch erklären, daß die indifferenten Gase die Rekombination des atomaren zu molarem Sauerstoff durch Dreierstoß in spezifischer Weise begünstigen.

Über die Natur des Fremdstoffes, dessen Anwesenheit zur Erklärung des Reaktionsmechanismus angenommen werden muß, läßt sich vorläufig nichts aussagen. Es kann dies ein gasförmiger Stoff sein, ein schwebendes Staubkörnchen oder auch ein Teil der Gefäßoberfläche. Daß die monomolekulare Reaktion keine einfache heterogene Reaktion ist, ist dadurch bewiesen, daß ihre Geschwindigkeit in keinem einfachen Verhältnis zur Oberfläche der Gefäßwand steht. Nicht ausgeschlossen aber ist, daß die Reaktion durch aktive Bezirke der Gefäßwand, also etwa durch Phasengrenzlinien im Sinne von Schwab und Pietsch[30]) katalysiert wird. Hierfür spricht die Tatsache, daß die monomolekulare Zerfallsreaktion nicht in der gleichen Weise wie die bimolekulare reproduzierbar ist, und daß man, wie besonders Schumacher gezeigt hat, bisweilen ohne nachweisbare Ursache ein starkes Hervortreten oder Zurücktreten der monomolekularen Reaktion findet.

Auch der bimolekulare Ozonzerfall ist nicht erklärlich durch die Annahme, daß derselbe nur aus Primärvorgängen der Art:


$$O_3 + O_3 = 3O_2$$

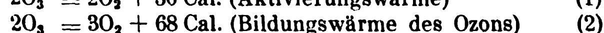
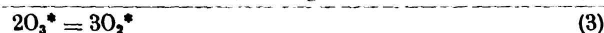
besteht. Dies ist durch die Bestimmung der Aktivierungswärme bewiesen, die 30 Cal. beträgt. Die gefundene Reaktionsgeschwindigkeit ist nämlich 1 Million mal größer als die Zahl der dieser Aktivierungswärme entsprechenden günstigen Zusammenstöße. Außer den Primärprozessen obiger Art, deren Anzahl durch den Temperaturkoeffizienten bestimmt ist, müssen also noch Sekundärprozesse stattfinden, für die man am besten

[28]) s. S. 6.

[29]) Ztschr. physikal. Chem. **104**, 451 [1923].

[30]) Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, **1**, 385 [1928].

wiederum eine Kettenreaktion annimmt. Da der Ozonzerfall stark oxotherm ist:


$$2O_3^* = 2O_2 + 30\ \text{Cal. (Aktivierungswärme)} \qquad (1)$$

$$2O_3 = 3O_2 + 68\ \text{Cal. (Bildungswärme des Ozons)} \qquad (2)$$

$$2O_3^* = 3O_2^* \qquad (3)$$

so stehen bei gleicher Verteilung der Energie auf die Reaktionsprodukte nach Gleichung (3) pro Mol. Sauerstoff 33 Cal. zur Verfügung. Diese Energie kann auf Ozon übertragen werden:


$$O_2^* + O_3 = O_3^* + O_2 \qquad (4)$$

An (4) schließt sich wieder (3) an. Dadurch, daß beim Zerfall von zwei Ozonmolekeln drei aktivierte Sauerstoffmolekeln entstehen, findet bei jedem Ozonzerfall eine dreifache Gabelung der Reaktionskette statt. Es genügt eine Kette von im Mittel 12 Gliedern, um 10^6 Moleküle zu zertrümmern. Nimmt man als Primärreaktion Dreierstöße, also das Zusammentreffen von zwei Ozonmolekeln mit einer indifferenten Molekel an, so müßte ein Explosionskern von 10^9 Reaktionen mit einer Kettenlänge von 19 Gliedern entstehen. Diese geringe Gliederzahl steht in Übereinstimmung mit der Wandunabhängigkeit der Reaktion.

Als einfachste Deutung des graduell verschiedenen Einflusses der indifferenten Gase erscheint auch bei der bimolekularen Reaktion die Annahme, daß sie mit ihren spezifischen Eigenschaften in die Sekundärprozesse eingehen. Die Tatsache, daß die Aktivierungswärme der Zerfallsreaktion von der beigemischten Gasart unabhängig ist, macht es nämlich wahrscheinlich, daß es sich in allen Fällen um denselben Aktivierungsprozeß handelt, und daß nur die Länge der Reaktionsketten von der Art des beigemischten Gases abhängt.

Für den Fall des reinen Ozonzerfalls tritt also nur der Sauerstoff als Energieüberträger in der Kette auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist deshalb vom Partialdruck des Sauerstoffes unabhängig, weil an der Art und Zahl der Ketten durch die Zugabe von Sauerstoff nichts geändert wird. Die aktivierten Sauerstoffmolekeln können ihre Energie entweder direkt oder durch Vermittlung anderer Sauerstoffmolekeln auf das Ozon übertragen. Da andere indifferente Gase die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen, so müssen sie als Energieüberträger noch geeigneter als Sauerstoff sein. Bei Kohlendioxyd ist die Energieübertragung am vollkommensten, die Dissipation also am geringsten. Durch Beimengung von Kohlendioxyd wird also die Kette von allen bisher untersuchten Fällen am meisten verlängert. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zumengung von Kohlensäure von Atmosphärendruck ist gegenüber der im Sauerstoff um ungefähr das Fünffache beschleunigt. Da sich die Reaktion weit verzweigt, braucht die Länge der Kette hierzu im Mittel nur um ein Glied verlängert zu sein.

Daß Gasbeimengung auf den monomolekularen Zerfall hemmend, auf den bimolekularen aber beschleunigend wirkt, erklärt sich dann zwanglos aus dem verschiedenen Charakter der Reaktionsketten: die monomolekulare Reaktion wird durch eine O-, die bimolekulare durch eine O_2-Kette fortgepflanzt.

Wenn sich also auch die Erscheinungen beim thermischen Ozonzerfall als viel komplizierter erwiesen haben, als anfänglich angenommen wurde, so konnten sie doch bis zu einem gewissen Grade geklärt und theoretisch gedeutet werden. Zur vollständigen Klärung fehlen vor allem Untersuchungen im Gebiete kleiner Drucke in sehr großen Reaktionsräumen. Es ist zu hoffen, daß unter diesen Bedingungen die Entscheidung erbracht werden kann, ob die monomolekulare Reaktion von aktiven Gebieten der Gefäßwand oder aktiven Zentren im Innern des Reaktionsraumes ausgeht. Auch harrt der Einfluß der Beimengung von Wasserdampf der Aufklärung. Die beim Studium des thermischen Zerfalls gewonnenen Erfahrungen werden dann die Untersuchungen der Photolyse und die der elektrischen Zerlegung des Ozons erleichtern. Erst wenn die Bedingungen, unter denen das Ozon zerfällt, hinreichend geklärt sind, wird es möglich sein, mit Erfolg an die quantitative Behandlung der Ozonbildungsreaktionen heranzugehen, da mit der Bildung stets ein Zerfall Hand in Hand geht. Dies kann zu einer Verbilligung der Ozondarstellung und damit neben dem theoretischen zu einem sehr wertvollen praktischen Ergebnis führen. —

Die Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft hat durch Überlassung von Apparaten die Durchführung dieser Untersuchungen unterstützt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. [A. 70.]

Anwendung von dispergierenden Mitteln bei durch hartes Wasser entstehenden Ausscheidungen.

Von Dr. F. Münz, Frankfurt a. M.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau, am 24. Mai 1929.

(Eingeg. 30. April 1929.)

Die Nachteile der Verwendung harten Wassers bei der Veredlung von Textilwaren sind allgemein bekannt. Sie sind hauptsächlich auf die Ausscheidungen zurückzuführen, welche die Kalk- und Magnesiasalze des harten Wassers mit verschiedenen unentbehrlichen Hilfsprodukten, auch mit zahlreichen Farbstoffen usw. geben.

Man kann diesen Schwierigkeiten zwar am besten durch sachgemäße Enthärtung des Betriebswassers begegnen, doch erfordert dieselbe eine ziemlich kostspielige Einrichtung und sachgemäße Wartung, läßt sich demnach bei den sehr großen Wassermengen, welche die einschlägige Industrie braucht, und bei den zahlreichen kleineren Betrieben, welche sie umfaßt, nicht allgemein durchführen.

Die auffallendsten und unangenehmsten Ausscheidungen, welche mit hartem Wasser entstehen, sind die bekannten Kalk- und Magnesiaseifen, da sie infolge ihrer klebrigen Beschaffenheit fest auf den Textilwaren haften und sie in ihrem Verkaufs- und Gebrauchswert wesentlich beeinträchtigen. In welcher Weise sich die Kalkseife selbst bei Wasser nur mäßiger Härte auf den Fasern festsetzt, zeigt die Abbildung einer häufig gewaschenen Leinenfaser (Abb. 1 und 2); sie erklärt auch, obwohl makroskopisch nicht ohne weiteres sichtbar, den bekannten wesentlich schnelleren Verschleiß der Wäsche bei Anwendung von hartem Wasser.

Löst man steigende Mengen von Seife in hartem Wasser, so beobachtet man selbst bei Wasser sehr beträchtlicher Härte, daß nicht unter allen Umständen flockige Ausscheidungen entstehen; in allen Bädern, welche Seife im Ueberschuß gegenüber den Kalk- und Magnesiasalzen enthalten — und nur solche können als

schäumende Seifenbäder Waschwirkung aufweisen — finden solche Ausscheidungen überhaupt nicht statt, sondern man kann in denselben nur Trübung bis Opalescenz beobachten. Selbst bei den nicht schäumenden Bädern flockt die Kalkseife bei nur geringem Überschuß der Kalk- und Magnesiasalze erst nach längerem Stehen aus, während stark verdünnte Seifenlösungen sofort bzw. nach kurzem Stehen quantitativ ausfallen. Die Abb. 3 und 4 veranschaulichen den Prozeß der Ausflockung bei

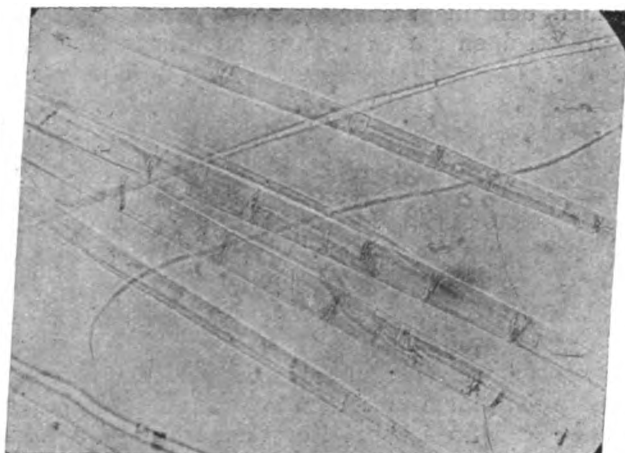


Abb. 1. Ungewaschene Leinenfaser.

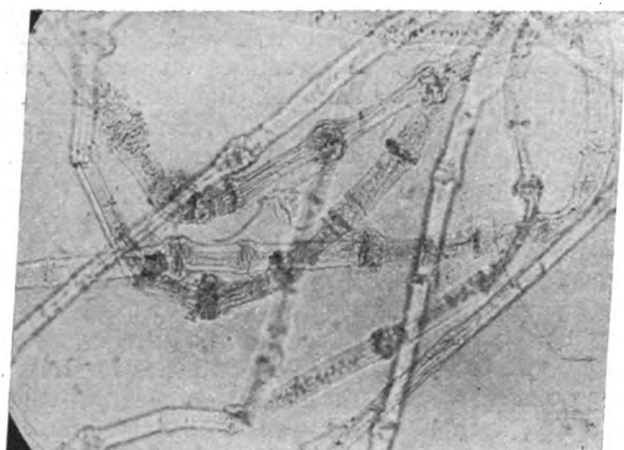


Abb. 2. Dieselbe Leinenfaser nach 50maliger Wäsche mit Wasser von etwa 8 bis 10 deutschen Härtegraden.

verschiedenen Seifenkonzentrationen bzw. bei zunehmender Verdünnung einer zunächst konzentrierten Seifenlösung. Mit diesem Umstand hängt die in der Literatur schon vielfach erwähnte, aber allgemein nicht bekannte Tatsache zusammen, daß die Verunreinigung der Textilwaren durch Kalkseife nicht im Seifenprozeß selbst, sondern erst beim Spülen entsteht.

Daß tatsächlich nur die ausgeflockte, nicht aber die äußerst fein verteilte, in trüber Lösung befindliche Kalkseife sich auf den Waren niederschlägt, kann durch einen einfachen Waschversuch bewiesen werden. Seift man einen Stoff mit hartem und spült ihn mit weichem Wasser aus, so erscheint er sauber, während umgekehrt derjenige, welcher mit weichem Wasser geseift und mit hartem gespült wurde, beträchtliche Mengen von Kalkseife enthält.

Offenbar übt der Überschuß an Seife eine schutzkolloide Wirkung auf das Zusammenflocken der im Entstehen begriffenen Kalkseife aus und dispergiert dieselbe so weitgehend, daß die Ausfällung vermieden wird. Praktisch kann die dispergierende Wirkung der Seife selbst naturgemäß nicht zur Wirkung gelangen, da beim Auswaschen der geseiften Waren schließlich immer wieder der Moment eintreten muß, wo die Seife so weitgehend verdünnt wird, daß sie auszuflocken beginnt. Hier entsteht wohl ohne weiteres die Frage, ob nicht auch andere, an sich kalkbeständige Substanzen ein Ausflocken der Kalkseife bei stärkerer Verdünnung zu verhindern vermögen. Tatsächlich zeigen mehrere bekannte Schutzkolloide — Leim, Sulfitablauge, gewisse alkylierte Naphthalinsulfosäuren — ein ganz bemerkenswertes Dispersionsvermögen für Kalkseifenfällungen. Immerhin sind recht beträchtliche Mengen dieser Pro-



Abb. 3. Seifenlösung verschiedener Konzentration in hartem Wasser.

1. Becherglas:	6 g Seife	pro Liter Wasser von 25 deutschen Härtegraden
2. „	4 g „	
3. „	3 g „	
4. „	2 g „	
5. „	1 g „	

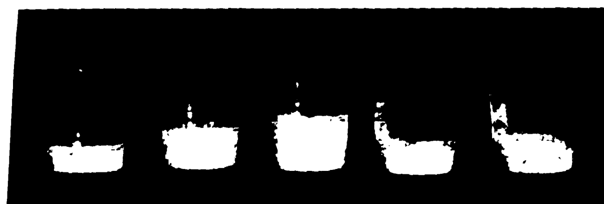


Abb. 4. Seifenlösungen bei zunehmender Verdünnung mit hartem Wasser.

2 g Seife gelöst in:

1. Becherglas:	200 ccm	Wasser von 25 deutschen Härtegraden
2. „	400 ccm	
3. „	600 ccm	
4. „	800 ccm	
5. „	1000 ccm	

dukte erforderlich, um ein Ausflocken unter ungünstigen Bedingungen zu vermeiden, wodurch ihre praktische Anwendbarkeit stark eingeschränkt wird.

Eine besondere Abart solcher Schutzkolloide bilden die sogenannten kalkbeständigen sulfierten Öle, als deren Typus die altbekannte Monopolseife gelten kann; ihre Kalkbeständigkeit beruht anscheinend selbst auf der schutzkolloiden Wirkung einzelner in Lösung befindlicher Bestandteile auf andere mehr oder weniger ausgeschiedene. Dafür spricht der Umstand, daß sie mit hartem Wasser nicht klare, sondern opalescente bis trübe Lösungen geben, mit sehr hartem Wasser auch teilweise ausflocken und zwar desto leichter, je geringer die Konzentration der Lösung ist. Ihre schutzkolloide Wirkung bei Kalkseifenfällungen ist trotzdem eine recht bemerkenswerte, und ich verweise in diesem Zusammenhange auf die Ausführungen des Dr. Ullmann in Melliands Textil-Berichten 1926, S. 940, 1021.

Ein Schutzkolloid von besonders hoher Wirksamkeit, dessen Wirkung die der anderen erwähnten um ein Mehrfaches übertrifft, wird seit kurzem unter der Bezeichnung Intrasol von der Firma Stockhausen in den Handel gebracht. Es handelt sich hier gleichfalls

um eine aus Ölen hergestellte Substanz, welche jedoch in ihrer Zusammensetzung insofern von sonstigen sulfierten Ölen abweicht, als sie nicht ausschließlich aus Schwefelsäureestern besteht, sondern als wesentlichen

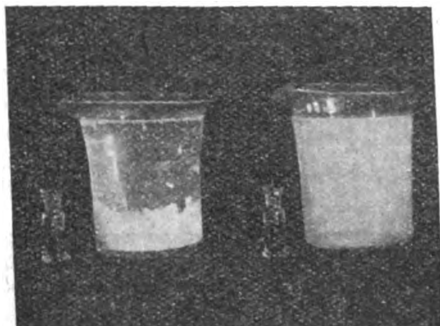


Abb. 5.
1. Becherglas: 1 g Seife pro Liter 25° harten Wassers.
2. Becherglas: Dasselbe unter Zusatz von 0,3 g Intrasol pro Liter.



Abb. 6. Baumwollfaser, 60mal gewaschen mit Wasser von 25 deutschen Härtegraden.

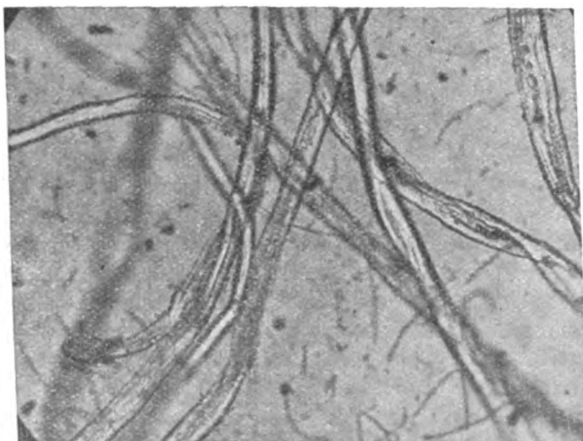


Abb. 7. Baumwollfaser, 60mal gewaschen mit Wasser von 25 deutschen Härtegraden unter Zusatz von 0,3 g Intrasol pro Liter zum ersten Spülbad.

Bestandteil echte Kohlenstoffsulfosäuren höherer Fettsäuren enthält. Das Produkt gibt für sich allein mit Wasser jeder praktisch vorkommenden Härte klare Lösungen; wie weitgehend schon sehr geringe Mengen die Ausflockung der Kalkseife zu verhindern vermögen, ist aus den Abb. 5, 6 und 7 ersichtlich.

Bei der Untersuchung verschiedener Schutzkolloide auf ihre Wirksamkeit erscheint auch eine Methode erforderlich, welche den relativen Wirkungsgrad verschiedener Dispersionsmittel wenigstens annähernd zu vergleichen gestattet. Man kann sich hierbei der Tatsache bedienen, daß unter sonst gleichen Bedingungen — Konzentration der Seifenlösung, Härte des Wassers und Temperatur — eine gewisse Minimalkonzentration jedes Schutzkolloids erforderlich ist, um innerhalb einer gegebenen Zeit die Ausflockung zu verhindern. Versetzt man dementsprechend eine größere Anzahl von Proben desselben harten Wassers zuerst mit steigenden Mengen des Schutzkolloids und dann mit immer der gleichen Menge der Seifenlösung, so läßt sich nach mehrstündigem Stehen leicht feststellen, welche Mengen des Schutzkolloids jeweils zur Erzielung der gleichen Wirkung erforderlich sind. Vorteilhaft wählt man eine sehr geringe Seifenkonzentration (etwa ½ g pro Liter), da man in diesem Falle scharfe Unterschiede schon nach kurzer Zeit erhält und diese Konzentration auch aus früher erwähnten Gründen tatsächlich diejenige ist, auf welche es praktisch ankommt.

Naturgemäß spielen Temperatur und Härte des Wassers bei jedem einzelnen Schutzkolloid eine wesentliche Rolle. So ist bei Kochtemperatur die Wirkung aller Schutzkolloide nur eine minimale, doch spielt dieser Umstand praktisch keine Rolle, da ein Spülen und Auswaschen der Seife kaum jemals bei Kochtemperatur vorgenommen wird. Bei verschiedener Härte sind die relativen Verhältniszahlen verschiedener Schutzkolloide annähernd gleich, wenn es sich um wirklich kalkbeständige Dispersionsmittel handelt. Eine Ausnahme bilden nur die erwähnten Ölprodukte von der Art der Monopolseife, deren Wirkung auch im Verhältnis zu den anderen Schutzkolloiden mit steigender Härte abnimmt.

Die Kalk- und Magnesiaseifen sind wohl die auffallendsten und schädlichsten, aber nicht die einzigen Ausscheidungen, welche mit hartem Wasser bei den Veredlungsoperationen der Textilindustrie entstehen können. Besonders häufig fällt kohlensaurer Kalk aus, schon beim Versetzen des harten Wassers mit Alkalien jeder Art; auch beim Erhitzen des harten Wassers an sich, soweit es temporäre Härte enthält. Bemerkenswert ist, daß auch Ausscheidungen dieser leicht kristallisierbaren Substanz durch geeignete Schutzkolloide weitgehend gehemmt werden. Versetzt man beispielsweise ein Wasser mittlerer Härte mit Soda und Natronlauge, so fällt beinahe sofort ein flockiger Niederschlag aus, während hartes Wasser, das geringe Mengen des oben erwähnten Intrasols enthält, stundenlang klar bleibt und auch nach sehr langem Stehen nur ein feinpulveriger, leicht abwaschbarer Niederschlag entsteht.

Auch bei kalkempfindlichen Farbstoffen und gewissen Zwischenprodukten, wie den kalkempfindlichen Aryliden der Beta-oxynaphthoesäure macht sich die dispergierende Wirkung geeigneter Schutzkolloide weitgehend bemerkbar. Allerdings darf dabei nicht übersehen werden, daß alle Dispersionsmittel nur unter gewissen Bedingungen wirksam sind, die von Fall zu Fall ausprobiert werden müssen.

Wie aus diesen Ausführungen ersichtlich, können durch hartes Wasser auf Textilwaren entstandene Ausscheidungen bei Anwendung geeigneter Schutzkolloide sehr erheblich vermindert werden, und es erscheint wohl angebracht, daß die Textilindustrie und die textile Forschung diesen Produkten weitgehende Aufmerksamkeit zuwenden. [A. 77.]

Über das Färbevermögen von Weißpigmenten und seine Beziehung zur Deckkraft.

Von Ing. F. Munk, Aussig.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau am 24. Mai 1929.

(Eingeg. 30. Mai 1929.)

Unter den technologischen Eigenschaften von Weißpigmenten steht die Deckkraft an hervorragender Stelle, und ihre schnelle und exakte Bestimmung ist eine der vornehmlichen Aufgaben jedes Farblaboratoriums. Als ein Maß für diese wichtige Größe wird nun von jeher dem sogenannten Färbevermögen besondere Aufmerksamkeit zugewendet, und namentlich in Verbraucherkreisen scheint sich die Bestimmung desselben, seiner vermeintlich schnellen und sicheren Durchführbarkeit wegen, allgemeiner Beliebtheit zu erfreuen.

Um die Eignung der Färbevermögensbestimmung als Deckkraftbestimmungsmethode festzustellen, wurden im Laufe einer technologischen Untersuchung über Weißpigmente Versuche über das Färbevermögen einbezogen, die zwar noch nicht abgeschlossen sind, als deren bisherige Ergebnisse aber das Folgende berichtet werden kann.

Was zunächst die Ausführung der Färbevermögensbestimmung betrifft, so hat sich gezeigt, daß die Literaturangaben darüber sehr schwanken und auch durchaus ungenügend sind, vor allem hinsichtlich der Art der Verreibung der Mischungsbestandteile. Diese muß mit größter Sorgfalt durchgeführt werden, um brauchbare, d. h. reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Dazu ist aber notwendig, daß man mit möglichst kleinen Mengen der Komponenten arbeitet, diese auf einer großen Glasplatte mit stets der gleichen Ölmenge zu einer möglichst dünnen Schicht ausbreitet und mit einem schweren Reiber so lange durchmischt, bis eine vollkommen homogene Mischung erreicht ist, was man an dem bei weiterem Verreiben unveränderlich bleibenden Farbton der Paste erkennt. Eine solche innige Vermischung ist aber mit Mengen von 20 g und mehr an Weißfarbe und einigen Gramm Buntfarbe oder gar Ruß[1]) praktisch nicht zu erzielen, namentlich nicht bei den hochdispersen Titanweißsorten, die sich einer homogenen Vermischung mit Buntfarben hartnäckig entziehen. Die Verwendung kleiner Mengen von Weißfarbe (1—3 g) bedingt natürlich wieder noch kleinere Zusätze von Buntfarbe oder gar Ruß (von diesem nur einige Milligramm), was für die Bestimmung des Färbevermögens unbedingt die Verwendung einer Analysenwaage notwendig macht. Die Vermischung von Titanweiß mit Ruß führt selbst bei Anwendung kleiner Mengen innerhalb einer praktisch brauchbaren Zeit zu keinem Endpunkt; günstiger liegen die Verhältnisse bei dem meistverwendeten Ultramarin. In der obenbeschriebenen Ausführungsweise führt die Bestimmung des Färbevermögens infolge ihrer großen Empfindlichkeit zu sehr genauen Resultaten; die Fehlerstreuung beträgt, einen geübten Beobachter vorausgesetzt, höchstens ±2%; die Methode ist aber ziemlich umständlich und zeitraubend und verlangt die genaueste Einhaltung der Arbeitsvorschrift, deren Außerachtlassung zu Versuchsfehlern bis zu 30% und mehr führen kann.

Was nun die Beziehung zwischen Färbevermögen und Deckkraft betrifft, so gehen auch hier die Angaben der Literatur weit auseinander und schwanken zwischen völliger Bezugslosigkeit beider Bestimmungsgrößen und ihrer vollkommenen Proportionalität.

Durch eingehende Untersuchungen habe ich nun gefunden, daß bei Verwendung von Ultramarin als färbendem Bestandteil von einer einfachen Beziehung zwischen Deckkraft und Färbevermögen nicht die Rede sein kann. Bei Verwendung von Ruß konnte ich in einigen Versuchen eine annähernde Proportionalität feststellen; andere Buntfarben sind noch nicht in den Kreis der Untersuchung gezogen worden, doch ist dies beabsichtigt und wird baldmöglichst durchgeführt werden. Aus den vorliegenden Befunden kann jedoch schon mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß die Ergebnisse der Färbevermögenbestimmung innerhalb weiter Grenzen schwanken werden, je nach dem Buntpigment, das man zur Bestimmung verwendet. Allein aus diesem Grunde erscheint eine allgemeine Proportionalität zwischen Deckkraft und Färbevermögen ausgeschlossen.

In den folgenden Tabellen seien nur einige Werte für die Deckkraft und das Färbevermögen einer kleinen Auswahl von Titanweiß und anderen Wißpigmenten wiedergegeben, welche die Abweichungen von der Proportionalität zwischen diesen beiden Größen zeigen sollen.

In Tabelle I ist das Färbevermögen einiger Weißpigmente von praktisch gleicher Deckkraft und in Tabelle II die Deckkraft einiger Weißpigmente von praktisch dem gleichen Färbevermögen zusammengestellt.

Tabelle I.
Proben gleicher Deckkraft bei verschiedenem Färbevermögen.

Bezeichnung	Deckkraft	Färbevermögen
Titanweiß	100	80
Titanweiß	99	100
Titanweiß	99	117
Titanweiß	103	122
Titanweiß	103	132
Lithopone	50	28
Zinkweiß	46	30
Lithopone	49	37
Titanweiß, Mischpigment	52	44
Titanweiß, Mischpigment	55	55

Tabelle II.
Proben gleichen Färbevermögens bei verschiedener Deckkraft.

Bezeichnung	Färbevermögen	Deckkraft
Titanweiß, peptisiert . .	114	80
Titanweiß	114	105
Titanweiß + 0,005 % Ruß	114	120
Titanweiß + 0,01 % Ruß	114	142
Titanweiß	83	83
Titanweiß	80	100

Die in den Tabellen angegebenen Deckkraftwerte sind mittels des Pfundschen Kryptometers bestimmt worden, welches absolute Zahlenangaben gestattet, die auch, wie wiederholte Versuche gezeigt haben, mit den Befunden der Praxis gut übereinstimmen.

Die Zahlen, die das Färbevermögen angeben, stellen natürlich nur Relativwerte dar. Sie wurden in der Weise ermittelt, daß eine Mischung von drei Gewichtsteilen Standard-Titanweiß[2]) mit einem Gewichtsteil

[1]) Solche Angaben kann man in der Literatur lesen.

[2]) Die Deckkraft dieses Standard-Titanweiß betrug 100 qcm/g.

Ultramarin und zwei Volumteilen gebleichten Sonnenblumenöls den Wert 100 erhielt. Das Färbevermögen der übrigen Pigmente wurde nun in der Weise bestimmt, daß man jene Ultramarinmenge suchte, die dem zu prüfenden Pigment denselben Blauton gab, den die Standardmischung aufweist; sind dazu für 3 g Pigment a g Ultramarin nötig, so ist 100×a unmittelbar das Maß für das Färbevermögen.

Über die Beziehungen zwischen Färbevermögen und Deckkraft kann heute bereits folgendes angegeben werden:

1. Das Färbevermögen erweist sich innerhalb der bei Weißpigmenten in Betracht kommenden Grenzen als völlig unabhängig von der Helligkeit des untersuchten Pigmentes, während die Deckkraft äußerst empfindlich auf Helligkeitsschwankungen reagiert, indem sie unter sonst gleichen Umständen mit abnehmender Helligkeit stark zunimmt. In Tabelle II ist an einem Beispiel gezeigt, wie durch geringen Rußzusatz die Deckkraft einer Titanweißprobe um etwa 40% erhöht werden kann, während das Färbevermögen vollkommen konstant bleibt.

2. Färbevermögen und Deckkraft sind beide abhängig von der Korngröße des Pigmentes, und zwar scheint die optimale Korngröße für das Färbevermögen bei erheblich niedrigeren Werten zu liegen als für die Deckkraft. Man kann z. B. Titanweiß durch Peptisation bis nahe an den kolloiddispersen Zustand überführen; ein solches Produkt zeigt eine deutliche niedrigere Deckkraft als das normale Titanweiß des Handels, während das Färbevermögen noch keine merkliche Erniedrigung erfahren hat.

3. Besonders starke Abweichungen zwischen Deckkraft und Färbevermögen zeigen sich bei Mischpigmenten. So hat z. B. Lithopone eine Deckkraft von 50 qcm/g und ein Färbevermögen von 28, d. h. Lithopone hat zwar die halbe Deckkraft von Titanweiß, aber nur etwa ein Drittel seines Färbevermögens. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Titanweiß-Blanc Fixe-Mischpigmenten. Die Ursache für diese Erscheinung scheint darin zu liegen, daß dem Blanc Fixe zwar noch eine merkliche Deckkraft, aber praktisch kein Färbevermögen zukommt, und daß ferner die Erscheinung, wonach Mischpigmente unter Umständen eine merklich höhere Deckkraft besitzen als der Additivität entspricht, bei dem Färbevermögen nicht auftritt.

Die angeführten Tatsachen dürften genügen, um zu erweisen, daß es äußerst bedenklich erscheint, aus dem Färbevermögen eines Pigmentes auf dessen Deckkraft zu schließen. Gerade dieser Schluß wird aber gegenwärtig oft gezogen; an sich hat es ja keinen Sinn, festzustellen, wie weit man mit einer teueren Weißfarbe eine teuere Buntfarbe aufhellen kann. Unter Umständen kann die Bestimmung des Färbevermögens in den Händen der Erzeuger ein nützliches Mittel sein, um die Gleichmäßigkeit der Produktion zu kontrollieren; ihre Anwendung zur vergleichenden Bewertung verschiedener Weißpigmente hinsichtlich ihrer Deckkraft unterliegt jedoch schweren Bedenken.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß die Bestimmung des Färbevermögens eine zwar sehr empfindliche, aber nur bei genauester Einhaltung der Arbeitsvorschrift eine exakte Prüfungsmethode darstellt; sie ist dann allerdings recht umständlich und zeitraubend.

Zwischen Färbevermögen und Deckkraft bestehen verwickelte, zurzeit noch nicht erkennbare Beziehungen, die jedenfalls von einfacher Proportionalität weit abweichen. [A. 93.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung zur Beratung von Fragen des Warenzeichenrechts. Deutscher Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums.

Berlin, 26. und 27. April 1929.

Vorsitzender: Patentanwalt Mintz, Berlin.

Justizrat Dr. Seligsohn, Berlin: „*Konzernzeichen und Markenübertragung.*"

Wenn vor einigen Jahren die Patente noch im Vordergrund des Interesses standen, so hat ihnen heute die Marke, das Warenzeichen, schon wegen der unbegrenzten Dauer des damit verbundenen Rechts den Rang streitig gemacht. Noch vor einem Jahr war man der Überzeugung, daß das deutsche System von der Unübertragbarkeit der Marke gut sei. Aber auf dem internationalen Kongreß in Rom tauchte die Frage der Übertragbarkeit auf. Nach deutschem Warenzeichenrecht führt die Übertragung eines Warenzeichens ohne Übertragung des Geschäftsbetriebes oder die Übertragung des Geschäftsbetriebes ohne Marke zum Erlöschen des Warenzeichens. Es kommt im wesentlichen auf folgende Punkte an: Soll das Warenzeichen völlig losgelöst werden von einem Geschäftsbetrieb? Im Fall der Bejahung: Soll für das Firmenzeichen eine besondere Regelung stattfinden? Im Fall der Verneinung, so daß es beim jetzigen System bleibt: Soll für das Konzernzeichen eine besondere Regelung erfolgen? und endlich: soll eine Übertragung von Lizenzen auf Warenzeichen zulässig sein, sofern nicht unlauterer Wettbewerb vorliegt? An die Ausführungen schloß sich eine angeregte Aussprache an. Patentanwalt Bing, Wien, vertrat die Meinung, daß die freie Übertragung geringere Nachteile bietet, wenigstens vom Standpunkt Österreichs gesehen. Der Vertreter des Reichsverbands der deutschen Industrie, Direktor Gerdes, erklärte, daß der heutige Stand des Gesetzes dem Bedürfnis der Industrie nicht mehr entspreche; der Reichsverband hält aber an der Anschauung fest, daß kein Bedürfnis für die Trennung zwischen Warenzeichen und Geschäftsbetrieb vorliege. Nach den Wünschen des Reichsverbandes soll der § 7 des Warenzeichengesetzes wie folgt ergänzt werden: „Ein Übergang des Geschäftsbetriebes liegt auch vor, wenn der Veräußerer den Erwerber in die Lage versetzt, die gleichen Waren herzustellen und zu vertreiben. Bei Warenzeichen, die zu einem ausländischen Geschäftsbetrieb gehören, genügt zur Übertragung der Übergang des inländischen Geschäftsbetriebes." Außerdem soll folgender neuer Absatz geschaffen werden: „Der Inhaber eines Warenzeichens kann einem Dritten gestatten, das ihm geschützte Warenzeichen zu benutzen, wenn zwischen seinen und des Dritten Waren oder zwischen deren Betrieben ein sachlicher oder technischer Zusammenhang besteht und eine Irreführung des Verkehrs ausgeschlossen ist." Direktor Dr. Weidlich von der I. G. Farbenindustrie setzte sich gleichfalls für die Anträge des Reichsverbandes der deutschen Industrie ein, denn die freie Übertragbarkeit der Marke bedeute gerade für die pharmazeutisch-chemische Industrie eine große Gefahr, weil das Publikum unter solchen Umständen leicht die Achtung vor der Marke verlieren würde. Prof. Dr. Hermann Isay betonte, daß die freie Übertragbarkeit auch aus andern Gründen als den vom Reichsverband der Industrie zur Begründung seines Antrags vorgebrachten notwendig sei. Es gebe viele Fälle, in denen der Antrag des Reichsverbandes den berechtigten Bedürfnissen nicht Rechnung trage. Reichsgerichtsrat Dr. Pinzger spricht sich gegen die freie Übertragbarkeit der Marke aus. In dem gleichen Sinne äußert sich Patentanwalt Heinemann. —

Prof. Dr. Jsay: *„Die Selbständigkeit des Rechts an der Marke.“*

Die heutige Handels- und Fabrikmarke hat sich einerseits aus der alten Hausmarke der Kaufleute, anderseits aus den Handwerkszeichen der verschiedenen Gewerbe entwickelt. Der Kaufmann, der seine Briefe, seine Wechsel mit seiner Marke zu zeichnen pflegte, zeichnete auch seine Waren bei der Versendung mit ihr. Entsprechend haben in vielen Handwerken schon die Meister des frühen Mittelalters ihre Waren mit einem Zeichen versehen müssen, das die Ursprungsstätte angab, so in den italienischen Stadtstaaten und Frankreich; in England die Gold- und Silberschmiede, die Wollen- und Leinenweber, in Österreich die Hammerschmiede; in Deutschland gebieten es viele Zunftordnungen. Alle diese Marken hatten keine selbständige Bedeutung, sie waren nichts anderes als der Hinweis auf die Herkunftsstätte. Diese Auffassung ist später, als das Recht der Marken gesetzlich geregelt wurde, in die Gesetzgebung der meisten Länder übergegangen. In Deutschland hat diese Auffassung ihren Niederschlag im Warenzeichengesetz vom 12. Mai 1894 gefunden. Prof. Dr. Jsay stellte als Berichterstatter die folgenden Anträge: 1. Der Grundsatz der starren Verbindung der Marken mit dem Geschäftsbetrieb entspricht weder mehr den Bedürfnissen des Wirtschaftslebens (Markenartikel, Konzernzeichen) noch den Bedürfnissen der Weltwirtschaft. 2. Daher ist die Übertragung der Marke ohne den Geschäftsbetrieb zuzulassen, soweit dadurch nicht eine Irreführung des Publikums erfolgt. 3. Eine solche Irreführung ist zu besorgen und daher eine Übertragung ohne Geschäftsbetrieb als unzulässig zu betrachten, wenn die Marke sich zum Kennzeichen des gesamten Geschäftsbetriebes eines Unternehmens entwickelt hat. Dasselbe gilt für den Fall der Einführung von Firmenzeichen für diese letzteren. 4. Da, wo die Übertragung ohne Geschäftsbetrieb unzulässig ist, soll die unzulässige Übertragung nicht das Erlöschen der Marke bewirken, sondern nur die Ungültigkeit der Übertragung. Diese Ungültigkeit kann nach Ablauf von fünf Jahren seit der Übertragung nicht mehr geltend gemacht werden. Patentanwalt Dr. Heinemann als Berichterstatter kam zu folgenden Anträgen: 1. Der Vorschlag, ein Konzernzeichen zu schaffen, ist noch nicht spruchreif. Die Beschlußfassung darüber ist zu vertagen. 2. An dem Zusammenhang zwischen Warenzeichen und Geschäftsbetrieb ist grundsätzlich festzuhalten. Es ist aber gesetzlich festzulegen, daß die Mitübertragung desjenigen Teiles des Geschäftsbetriebes (Herstellung oder Vertrieb derjenigen Waren) genügen soll, auf den sich das Warenzeichen bezieht bzw. für den es benutzt wird. Ist der Geschäftsbetrieb noch nicht eröffnet, so soll eine Übertragung des Warenzeichens dann zulässig sein, wenn die Veranstaltungen für seine Eröffnung bereits getroffen sind und mit übergehen. Als Veranstaltung in diesem Sinne gelten insbesondere auch: Der Erwerb von Rezepten und die Anmeldung von Schutzrechten (Patente, Gebrauchsmuster, Geschmacksmuster) für die Waren, auf die sich das Zeichen bezieht. 3. Die Übertragung eines Warenzeichens ohne den dazu gehörigen Geschäftsbetrieb bzw. Teilbetrieb soll nicht die Rechtsungültigkeit des Warenzeichens, sondern nur diejenige des Übertragungsgeschäftes zur Folge haben. —

Die Marke im Internationalen Verkehr.

Am zweiten Arbeitstag befaßte man sich mit der Frage, ob die Eintragung und der rechtswirksame Fortbestand einer ausländischen Marke abhängig oder unabhängig sein soll von der Eintragung und dem Fortbestand der Marke im Heimatsstaate, d. h. in dem Lande, aus dem die Ware, zu deren Schutz die Marke dienen soll, herrührt, also ob es notwendig ist, eine im Ausland einzutragende Marke vorher auch in Deutschland registrieren zu lassen. Das Referat erstattete Landgerichtsdirektor Dr. Daffis, Berlin. Er schlug vor, zunächst mit Einzelstaaten entsprechende Verträge abzuschließen, um sodann auf dem Wege über eine „union restreinte“ die internationale Anerkennung des von Deutschland vertretenen Standpunktes, wonach das ausländische Warenzeichen nicht abhängig sein soll, allmählich durchzusetzen. In der Aussprache sowie der Abstimmung kam die vollständige Übereinstimmung der Versammlung mit dem Referenten zum Ausdruck. Zu der Frage des Prüfungsverfahrens meinte der Vorsitzende, Patentanwalt Mintz, daß es in dieser Beziehung angebracht erschien, die Stellungnahme der Tagung festzustellen. Dem Antrage, das gegenwärtige Vorprüfungsverfahren, wie es durch das Warenzeichengesetz vorgeschrieben ist, beizubehalten, wurde einstimmig zugestimmt. —

Ausstattungsschutz — Namen, Firma, Warenzeichen.

Das Deutsche Warenzeichengesetz beruht im Gegensatz zu den Gesetzen anderer Länder auf dem Grundsatz der rechtsbegründenden Wirkung der Eintragung des Zeichens in die patentamtliche Zeichenrolle. Nicht eingetragene Zeichen genießen grundsätzlich nur dann Schutz, wenn sie sich im Verkehr durchgesetzt haben. Häufig geraten diese nicht eingetragenen Zeichen in Widerspruch und führen zu Streitigkeiten. Über diese wichtigen Fragen berichtete Dr. Wassermann, Hamburg. Folgender Beschluß wurde einstimmig gefaßt: Der Schutz der eingeführten Ausstattung, des Namens und der Firma gegenüber einem später angemeldeten Warenzeichen ist berechtigt, darf aber nicht in einer die Rechtssicherheit gefährdenden Weise überspannt werden. —

Warenzeichen und Warennamen.

Wenn eine Fabrik unter einer wortgeschützten Marke lange Zeit hindurch mit Aufwand von Reklame ein Erzeugnis von ständig gleichbleibender Beschaffenheit in den Handel bringt, so wird das Warenzeichen zum Warennamen. Diese Umwandlung benutzt gerne eine unlautere Konkurrenz als Vorwand, das berühmt gewordene Zeichen ihrerseits zu mißbrauchen. Gegen diese Versuche wendet sich der Berichterstatter Prof. Dr. Wassermann, Hamburg, indem er an der Hand der deutschen und ausländischen Rechtssprechung den Unterschied zwischen Warennamen und freien Warennamen darlegt. Neben dem Deutschen Reichsgericht, welches besonders strenge Grundsätze in dieser Hinsicht aufgestellt hat, ist der schweizerischen, italienischen, polnischen und tschechoslowakischen Rechtssprechung Anerkennung zu zollen. Auf Antrag von Prof. Dr. Wassermann wurde einstimmig beschlossen, diese Anerkennung und damit auch den Dank der beteiligten Wirtschaftskreise auszusprechen. —

Empfang durch den Präsidenten des Patentamtes.

In der Mittagsstunde empfing der Präsident des Reichspatentamtes, Herr Eylau, die Teilnehmer der Tagung in seinem Amte. Geheimrat Müller gab allgemeine Erörterungen über die Warenzeichenabteilung. Der Laie kann sich kaum eine Vorstellung von der Größe der Arbeit machen, die darin steckt, einen Bestand von ungefähr 400 000 Warenzeichen, zu denen alljährlich weitere 30 000 neue hinzutreten, zu registrieren und diese Überfülle des Materials stets noch darauf zu prüfen, ob nicht ein neu angemeldetes Warenzeichen einem bereits eingetragenen so ähnlich ist, daß es in die bestehenden Schutzrechte eingreifen würde. Es sind riesige Kartotheken mit Kartenmaterial vorhanden, nach einem System geordnet, das eine einigermaßen leichte Übersicht gestattet; um einige Beispiele zu geben, sind die Bildzeichen in verschiedene Klassen eingereiht, z. B. die Säugetiere, und hier finden sich wieder die Bilder mit Iltis, Kamel in Gruppen vereinigt. Die Menschenbilder sind untergeteilt nach Augen, Armen, Beinen und Händen. Die Wortzeichen sind nach dem Alphabet geordnet, aber so, daß die gleichklingenden Vokale kenntlich werden, also einsilbige Worte mit a, e, i, zweisilbige usw. Jede Warenklasse hat ihren eigenen Prüfer. Ganz besonders schwierig sind die Abteilungen der chemisch-pharmazeutischen Erzeugnisse, Weine und Zigaretten. Neben den rein deutschen Warenzeichen spielen die internationalen eine immerhin nicht unbedeutende Rolle, wird doch von der Möglichkeit der internationalen Eintragungen, die auf Grund des sogenannten Madrider Abkommens in Bern möglich ist, reichlich Gebrauch gemacht. 65 000 solcher internationaler Warenzeichen sind bereits registriert. Der Vorsitzende des Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums und der Warenzeichentagung, Patentanwalt Mintz, brachte den Dank der Teilnehmer gegenüber dem Präsidenten des Patentamtes zum Ausdruck und gab damit der wohlgelungenen Tagung einen ausgezeichneten Abschluß. —

Berliner Medizinische Gesellschaft.

Berlin, 5. Juni 1929.

Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. F. Krauß.

Prof. Dr. Zangemeister, Königsberg i. Pr.: *„Die serologische Bestimmung der väterlichen und mütterlichen Abstammung."*

Vortr. hat die Fällungserscheinungen, die beim Mischen von Blutserum verschiedener Personen eintreten, untersucht, und zwar unter Anwendung des Zeißschen Stufenphotometers mit Hilfe des Tyndal-Effektes. Vermischt man das Serum eines Neugeborenen mit dem Serum der Mutter, so tritt nach verhältnismäßig kurzer Zeit eine Trübung ein, die sich im Verlauf von einigen Stunden erhöht. Achtzig Fälle wurden hier untersucht, und zwar ständig mit positivem Ergebnis. Das Serum von Neugeborenen, vermischt mit dem Serum des Vaters, wurde in neunzehn Fällen geprüft und auch hier ständig mit positivem Ergebnis. Die Reaktion gelang auch bei Kindern bis zum Alter von dreißig Jahren, und zwar sowohl in der Reaktion zwischen Mutter und Sohn und Vater und Sohn. Versuche an Tieren haben bei Rind und Schaf gleichfalls ein positives Ergebnis gezeitigt, was für die Tierzucht vielleicht von Wert sein dürfte, ebenso auch für Vererbungsforschung. Um das Auge auszuschalten, wurde an seine Stelle eine Kerrzelle und die photographische Kamera gesetzt; auch hier zeigte sich stets das gleiche positive Ergebnis. Ebenso bei Anwendung von ultramikroskopischen Momentaufnahmen; hier konnte man deutlich feststellen, wie im Verlauf der Zeit sich stets größere Konglomerate bilden. Eine forensische Anwendung hat Vortr. abgelehnt, weil das bisher vorliegende Material ihm hierfür noch nicht ausreichend erschien. —

Österreichischer Ausschuß für Metallschutz.

Vortragsabend am 3. Mai 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. Wolf Johannes Müller.

Einleitend erörterte Dr. Adalbert Nemere die Ziele des Ausschusses, in welchem sowohl der Bund als auch die Landesregierungen, die Gemeinde Wien und mehrere Industrien vertreten sind; er betonte, daß alle Arbeiten des österreichischen Ausschusses im Einvernehmen mit dem Reichsausschuß für Metallschutz in Berlin (der seine nächste Hauptversammlung im Herbst 1929 in Wien abhalten wird) durchgeführt werden.

Stadtbaurat Dr.-Ing. Rudolf Schuhmann: *„Über neuzeitlichen Oberflächenschutz."*

Der Ausschuß hat sein Tätigkeitsfeld in drei Gruppen gegliedert, die den Schutz von Metallen, von Mauerwerk und von Holz studieren wollen. Die Gemeinde Wien wendet dem Oberflächenschutz schon seit langem ihr besonderes Augenmerk zu, was Vortr. an Hand zahlreicher Bilder erläuterte. Hierauf bespricht er eingehend die verschiedenen Betonschutz- und Rostschutzmethoden mittels metallischer und organischer Überzüge. Unter Hinweis auf die Verwendungsmöglichkeiten der in Österreich vorhandenen Eisenoxyde — insbesondere für den Rostschutz — schloß er seinen Vortrag.

Hofrat Prof. Dr. Rudolf Wegscheider, der seit über 25 Jahren Präsident des Vereins Österreichischer Chemiker ist und vorher jahrlang dessen Vizepräsident war, wurde in der außerordentlichen Vollversammlung des Vereins am 4. Mai 1929 auf Lebensdauer zum Ehrenpräsidenten des Vereins Österreichischer Chemiker gewählt.

Julius Vargha ist am 2. Mai 1929 im 76. Lebensjahre in Budapest gestorben. Er war Präsident der Ungarischen Akademie der Wissenschaften.

RUNDSCHAU

Internationaler Wettbewerb zum Nachweis von Gelbkreuzstoff (Yperit). Das Internationale Komitee vom Roten Kreuz[1]), angeregt durch das von ihm in Brüssel einberufene Expertenkomitee, eröffnet hiermit einen internationalen Wettbewerb zur Herstellung eines Reagens zur Erkennung des Dichlor-Schwefeläthyls (Yperite, Mustard-Gaz, Gelbkreuzstoff).

I. Technische Bedingungen. *Nachweis des Yperit.* Das Reagens soll, ohne daß irgendein Zweifel möglich ist, das Vorhandensein von Yperit in der Luft anzeigen. Das verlangte Reagens zur Erkennung des Vorhandenseins von Yperit soll sich speziell als solches charakterisieren, und der Erfinder muß genau angeben, ob diese Eigenschaft durch irgendeinen anderen, dem Yperit in den Kriegsmitteln beigemischten chemischen Stoff, beeinflußt wird. — *Eigenschaften des Reagens.* Das Reagens und die dazugehörigen Apparate müssen leicht hergestellt werden können auf industriellem Wege, in großer Menge und nicht zu teuer. Es müssen genaue Angaben gemacht werden, wie und wie lange das Produkt aufbewahrt werden kann. — *Empfindlichkeit des Reagens.* Die Empfindlichkeit des Reagens wird bei der Beurteilung in Betracht fallen. Das Reagens muß eine Höchstdichte (Grenzdichte) von 0,07 mg Yperit per Liter in der Luft nachweisen können.

II. Reglement des Wettbewerbes. Das Internationale Komitee vom Roten Kreuz stiftet für diesen Wettbewerb einen Preis von 10 000 Schweizer Franken. Je nach dem Wert der eingereichten Arbeiten kann das Schiedsgericht diese Summe ganz oder geteilt verteilen. Der Wettbewerb beginnt am 1. Juli 1929 und wird am 31. Dezember 1930 geschlossen.

Die Chemiker, die daran teilnehmen wollen, haben dem Sekretariat des Internationalen Roten Kreuzes in Genf vor dem 31. Dezember 1930 ihre Vorschläge in folgender Weise einzusenden: a) In versiegeltem Umschlag ihren Namen und ihre Adresse. Auf dem Umschlag ein „Motto" und die ehrenwörtliche Erklärung, daß das Reagens das Resultat ihrer persönlichen Arbeiten ist. b) In besonderem Umschlag, auf dem das „Motto" wiederholt ist, der ausführliche Vorschlag. Als Sprachen sind zugelassen: Französisch, Englisch, Deutsch und Italienisch.

Am 31. Januar 1931 wird das Internationale Komitee des Roten Kreuzes die Umschläge mit den Vorschlägen öffnen und diese ins Französische übersetzen lassen. Die Vorschläge werden nach ihrem Motto bezeichnet und nicht nach dem Namen ihres Urhebers. Sobald das Schiedsgericht versammelt ist, wird es Kenntnis von den Originalvorschlägen und deren Übersetzung nehmen, ohne den Namen der Urheber zu kennen. Am Schlusse des Bewerbes, wenn die Vorschläge geordnet sind, werden die Umschläge mit den Namen der Urheber geöffnet und das Resultat des Wettbewerbes publiziert werden. Das Reagens oder die Einrichtung (Anleitung), die den Preis erhalten, tragen den Namen des Erfinders und sind Eigentum des Internationalen Roten Kreuzes. (34)

[1]) Promenade du Pin 1, Genf (Schweiz).

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Ernannt wurden: Dr. L. Seidler, Berlin, zum Reg.-Rat an der Reichsregisterstelle für Futtermittel. — Dr. E. Tiede, nichtbeamteter a. o. Prof. an der Universität Berlin, zum Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut der Universität und zugleich zum planmäßigen a. o. Prof.

Dr. E. Pohland, Assistent am chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe, habilitierte sich als Priv.-Doz. für allgemeine, anorganische und analytische Chemie.

Gestorben ist: Dipl.-Ing. Dr. phil. R. Geipert, leitender Chemiker der Gasbetriebs-A.-G., Berlin, am 16. Juni in Heidelberg.

Ausland. Gestorben: J. A. Leffler, Prof. für Metallurgie des Eisens an Tekniska Högskolan, Stockholm, am 19. Mai im Alter von 59 Jahren.

Berichtigung.

Auf Seite 691 muß es auf der vierten Zeile der Personal- und Hochschulnachrichten „Franz Feist" statt „Friedrich Feist" heißen.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Ins Innere des Atoms. Von Hanns Günther. Bücher der Naturwissenschaft. 32. Band. Reclam, Leipzig, 1928. RM. 1.20, geb. RM. 2,—.

„Eine gemeinverständliche Darstellung der Elektronen- und der Quantentheorie" nennt der Autor sein Werk im Untertitel. Er versucht dieses für ein so kleines Büchlein sehr

hoch gesteckte Ziel dadurch zu erreichen, daß er rein dogmatisch Ergebnisse der modernen Physik an den Beginn stellt und dem Leser in der Einleitung nur den Trost mitgibt, er werde „wenn das Gebäude zum Teil vollendet ist, erkennen, welche Beziehungen es zur Wissenschaft seiner Schulzeit besitzt". Uns scheint, daß dem Leser doch etwas zu viel an schlechthin zu Glaubendem zugemutet wird, wenn ihm sofort in den ersten Kapiteln die Bohrsche Theorie des Atombaues — übrigens in einer längst überholten Form — vorgesetzt wird, bevor er irgend etwas über die Erscheinungen erfahren hat, auf Grund deren die Theorie aufgestellt worden ist. Dazu kommt noch, daß sich das Büchlein zwar scheinbar in seiner Schreibweise besonders bemüht, populär zu sein, daß aber nicht jedes aus dem täglichen Leben genommene Beispiel wirklich eine Verdeutlichung darstellt. So wird etwa das periodische System in einer eigenen Abbildung graphisch dargestellt in Form konzentrischer, geschlossene Kurven bildender, „Tische, an denen als Gäste die Elemente sitzen". Wer hat schon eine solche Tischordnung gesehen, bei der das Platznehmen an den inneren Tischen doch recht mühsam wäre? Und welcher Gastgeber hätte, eine solche Aufstellung der Tische zugegeben, jemals Wert darauf gelegt, daß die Gäste „mit ähnlichen oder gleichen Eigenschaften" auf radialen Strahlen sitzen? Da auch die sachlichen Angaben häufig zur Kritik Anlaß geben (nur ein Beispiel: In der „Erklärung der benutzten Fachausdrücke" steht bei „Absorptionsspektrum" „Ein Spektrum, das durch das Fehlen gewisser Strahlen zeigt, welche Strahlungen ein gewisser Stoff nicht aussendet"), so werden wir dieses Buch nicht als eine Bereicherung der populär-wissenschaftlichen Literatur über Atomstruktur ansehen können, um so mehr, als dem relativ geringen Preis auch eine sehr mäßige Wiedergabe der Tafeln entspricht. Um wieviel höher steht doch in jeder Beziehung das in einer früheren Besprechung[1]) genannte, den gleichen Gegenstand behandelnde Buch von Kramers und Holst! *F. Paneth.* [BB. 308.]

Die volumetrische Komplementbindungsreaktion. Von Prof. Dr. R. Torikata. G. Fischer, Jena 1928. 26,— M., geb. 28,— M.

Torikata gibt in seinem Buche eine zusammenfassende Darstellung über seine Arbeiten und die seiner Mitarbeiter. Nach der Angabe des Verfassers bezweckt sein Werk, „die antikomplementäre Wirkung der Substanzen, die homologe Komplementbindung, die Wassermannsche Reaktion und die durch Forssmansche Antigene und Antikörper herbeigeführte Komplementbindung zu erklären." Nach Torikatas Beobachtung kommt den Impedinerscheinungen eine große Bedeutung bei der Komplementbindung zu. Die Impedinwirkung wird definiert als eine Fähigkeit „der von den Erregern befreiten nativen mikrobiotischen Substanzen, immunisatorische Phänomene zu paralysieren". Die Grundlage für diese Anschauung bietet die Tatsache, daß unter Umständen die gekochten Antigene gegenüber den nicht gekochten Antigenen besondere Vorzüge aufweisen. Denn die Giftigkeit der Substanzen kann durch Erhitzen bedeutend abgeschwächt werden, ohne daß eine Reduktion der spezifischen Wirkung mit einherzugehen braucht. Bisweilen können sogar gekochte Antigene eine stärkere Antigenfunktion besitzen als die nicht gekochten. Torikata verallgemeinert nun diese Regel, die nach der bisherigen Auffassung nur für ganz spezielle Fälle Gültigkeit besitzt. — Die von dem Verfasser und seiner Schule angewandte Methodik, die volumetrische Präzisionskomplementbindungsmethode, ist ein Verfahren, bei dem die nicht gelösten Blutkörperchen auf das genaueste quantitativ bestimmt werden. Die außerordentliche Anzahl der einzelnen Versuche und die häufig eigenartigen Ergebnisse im einzelnen zu referieren, ist unmöglich. Zum Teil jedenfalls sind die Ergebnisse Torikatas identisch mit denen, die nach den üblichen und einfachen, nach der Auffassung Torikatas „noch nicht ganz wissenschaftlich" anzusehenden Methoden erhalten worden sind. Der für serologische Fragen Interessierte wird durch das mit einer großen Anzahl von Protokollen und Tabellen ausgestattete außerordentlich fleißige Werk manche Anregung erhalten. Er wird aber auch schon im Hinblick auf die Empfindlichkeit der angewandten Methodik nicht alle Schlußfolgerungen Torikatas ohne kritische Prüfung annehmen können. Der Verlag hat seine sicher nicht leichte Aufgabe bei der Herausgabe des vorliegenden Buches in ausgezeichneter Weise gelöst.

Witebsky, Heidelberg. [BB. 229.]

[1]) Ztschr. angew. Chem. 40, 1333 [1927].

„Das Steinzeug", von Dr. phil. Dr.-Ing. Felix Singer, Charlottenburg. 177 Seiten. Verlag Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig 1929. Leinenband RM. 38,50.

Zum 70. Geburtstag des Generaldirektors der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke A.-G. in Charlottenburg, Nikolaus B. Jungeblut, hat Dr. Felix Singer hier ein für weitere Kreise bestimmtes monumentales Buch herausgegeben, das in der Steinzeugindustrie Jungbluts Werk schildert. Das Buch hat dementsprechend den Charakter als Festschrift und drückt dieses durch einen würdigen Einband, schönes Papier, monumentalen Druck und vor allem durch 25 Wiedergaben von Handzeichnungen der Malerin Wetzel-Schubert aus. Das Buch schildert in einer jedem naturwissenschaftlich interessierten Leser verständlichen Form die geschichtliche Entwicklung, die wissenschaftlichen Grundlagen, den Werdegang, die Eigenschaften und die Anwendung des Steinzeugs. Mit berechtigtem Stolz konnte der Verfasser überall den hohen Anteil seiner Firma und der befreundeten Firmen an dem großartigen Entwicklungsgang schildern, den das Steinzeug vom Haushaltungsgegenstand des kleinen Mannes bis zum Groß-Isolator der Elektrotechnik und zum Säureturm der chemischen Industrie genommen hat. Ohne die einzigartige Steigerung sämtlicher chemischen und physikalischen Eigenschaften des Steinzeugs wäre die Entwicklung dieser Industrien schwerlich möglich gewesen.

Wir verfolgen in dem Buch den ganzen Werdegang des Steinzeugs von der Tongrube an bis zum Fertigprodukt und erhalten so auch einen Querschnitt durch die modernen Verarbeitungsverfahren, die in fast allen Punkten eine Umwälzung der alten Empirie bedeuten. Das gilt auch besonders für die bewußt abgeänderte chemische und physikalische Zusammensetzung der Steinzeugmassen, mit denen der Verfasser Werkstoffe von ganz neuartigen Eigenschaften herstellen konnte. Jeder Fachmann muß staunen, wenn er hier liest, daß man durch Änderung in der chemischen Zusammensetzung und durch Beseitigung der amorphen Masse im Steinzeugscherben die Festigkeiten steigern und den Ausdehnungskoeffizienten so weitgehend verkleinern kann, daß er nur die Hälfte des Ausdehnungskoeffizienten des Kieselglases beträgt. Andererseits gelingt es, die elektrische Durchschlagfestigkeit ganz erheblich zu steigern, so daß das Steinzeug in bezug auf mehrere seiner wertvollsten Eigenschaften an der Spitze aller Körper steht. Welche technischen Möglichkeiten und auch welche neuen Möglichkeiten für das Laboratorium liegen nicht in diesen Verfahren verborgen, die berufen sein dürften, im Steinzeuggewerbe die Empirie durch wissenschaftliche Betriebsmethoden abzulösen.

Über das alles hinweg, kann das Buch aber als ein Denkstein der Wiederaufbauarbeit der Steinzeugindustrie im besondern und unserer keramischen Industrie im allgemeinen bewertet werden. *Salmang.* [BB. 227.]

Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie. Von Dr. H. Bollenbach und Dr. E. Kieffer. VIII und 96 Seiten. 2. Aufl. Wilhelm Knapp, Halle (Saale). RM. 5,40, geb. RM. 6,90.

Wie die anderen Laboratoriumsbücher des Verlages, so erfreut sich auch das für die Tonindustrie allgemeiner Beliebtheit. In allen Abschnitten des Buches kommt die reiche praktische Erfahrung der Verfasser zum Ausdruck. Die Besprechung der verschiedenen Untersuchungsverfahren der keramischen Rohstoffe und Erzeugnisse erfolgt in gedrungener, aber klarer und leichtverständlicher Form, so daß das Buch auch in der neuen Auflage einen zuverlässigen Ratgeber für den Keramiker bilden wird. Irgendwelche Beanstandungen des Inhalts kommen kaum in Frage, vielmehr verdienen die Bemühungen der Verfasser volle Anerkennung, zumal auch die Forschungsergebnisse der neuesten Zeit weitgehende Berücksichtigung gefunden haben, soweit dies im Rahmen des Ganzen möglich war. Erhöht wird der Wert des Buches durch Hinweise, wie man durch gewisse praktische Maßnahmen Schwierigkeiten bei der Verarbeitung der Rohstoffe und fertigen Massen oder Glasuren überwindet. Bei Besprechung der

chemischen Analyse von Ton usw. hätte vielleicht noch ein Hinweis auf die Bestimmung der Tonerde mittels Ortho-Oxychinolins Platz finden können. Bezüglich des Aufschlusses bei der Alkalibestimmung in Silicaten nach Lawrence Smith, für dessen Ausführung die Verfasser am geeignetsten den Fingertiegel bezeichnen, möchte ich an eine ältere Arbeit von Th. Döring[1]) erinnern, der recht klare Anleitungen für die Vornahme dieses Aufschlusses im gewöhnlichen Platintiegel gibt. Die neueren Verfahren zur Bestimmung gewisser mechanischer Eigenschaften (Festigkeit, Abnutzbarkeit) fertiger keramischer Erzeugnisse haben die gebührende Berücksichtigung gefunden, nicht die zur Bestimmung der Transparenz und der elektrischen Eigenschaften des Porzellans, was ja wohl auch zu weit geführt hätte. Nützlich sind die am Schlusse des Buches gebrachten Mitteilungen über Laboratoriumsöfen für verschiedene Beheizungsarten. *W. Funk.* [BB. 329.]

Der chemisch-technische Brennereileiter. Handbuch der Spiritus- und Preßhefefabrikation. Von Ed. Eidherr. Sechste, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 102 Abbildungen. 23 Bogen, oktav. Chem.-techn. Bibl., Bd. 2. A. Hartlebens Verlag, Wien und Leipzig 1928. Geh. RM. 8,—, in Leinenband RM. 9,—.

Nach der vor kurzem in dritter Auflage erschienenen zweiten Abteilung, Wilfert: „Kartoffel- und Getreidebrennerei", dieses Handbuches der Spiritus- und Preßhefefabrikation aus der Chem.-techn. Bibliothek, liegt obiges Buch als erste Abteilung in Neuauflage vor. Diese sechste Auflage ist gegenüber der fünften Auflage einer den neueren Ansichten und Erfahrungen entsprechenden Durchsicht unterzogen worden.

Das Buch behandelt in 23 Abschnitten die Rohstofflehre, die Herstellung von Malz und Würze, die Lehre von den Gärungsvorgängen, die Betriebskontrolle, Ausbeuteberechnung und die Steuergesetzgebung für Deutschland und Österreich.

Die Gewinnung des Alkohols, die Vergärung der Würzen, die Melassebrennerei und das Gebiet der Hefenfabrikation werden nur in großen Zügen abgehandelt. Ausführlich sind diese Gebiete in dem oben angeführten Buch von Wilfert dargestellt worden, so daß beide Bände zusammen einen Überblick über das Gebiet der Spiritusfabrikation und Hefegewinnung bieten. Jeder Band jedoch behandelt das Gesamtgebiet und ist für sich abgeschlossen.

Der Verfasser wendet sich in erster Linie an den im praktischen Betriebe stehenden Brennereileiter und bemüht sich, in leicht verständlicher Darstellung und auf immerhin kurzem Raume die Vorgänge bei der Spiritusfabrikation und Hefegewinnung theoretisch und praktisch darzustellen.

Nach einem kurzen historischen Überblick über die alkoholische Gärung werden die Kohlenhydrate und die Rohstoffe besprochen. Der Darstellung des Malzes folgen die Aufschließung des Stärkemehles und die Maischebereitung. Hierbei ist zu bemängeln, daß die Vorgänge bei der Verzuckerung und vor allem die Verzuckerung durch die Diastase des Malzes zu kurz und zu allgemein behandelt worden sind, während merkwürdigerweise der hauptsächlich nur theoretisch interessanten, aber in der Praxis kaum angewendeten Verzuckerung stärkehaltiger Rohstoffe durch im Pankreassaft von Tieren enthaltene Enzyme ein breiterer Raum gewidmet ist. Bei der Herstellung der süßen Maischen neigen bezüglich der Konzentration die Ausführungen zur Hervorhebung der Dickmaischen, der man weniger zustimmen kann. In dem Abschnitt über die alkoholische Gärung sind die Biologie und Chemie dieses Vorganges in verhältnismäßig ausführlichem Umfange bearbeitet.

Bei Abschnitt 10, „Die Gärung der Hauptmaische", sind die modernen, geschlossenen Gärkessel zu kurz behandelt. Auch sind hier wie auch an anderen Stellen die Abbildungen teilweise veraltet.

Die von Eidherr als praktisch erreichbar angeführten Ausbeutezahlen aus 100 kg Stärke mit 57 bis 63 Ltr. Weingeist sind zu niedrig bemessen. Man rechnet heute je nach der Art des Betriebes mit 60 bis 66 Ltr.

Bei der Gewinnung des Alkohols und Rektifikation sind die neueren Verfahren zur Herstellung von absolutem Alkohol beschrieben.

Es folgen die Untersuchungsmethoden, die zur Betriebskontrolle notwendig sind. Leider finden sich hier mehrere Lücken, so daß die angeführten Methoden nicht als ausreichend angesehen werden können.

Nach kurzer Besprechung der Schlempe schließt das Buch mit den Steuervorschriften.

Wenn auch das Buch hinsichtlich verschiedener Verfahren gegenüber den deutschen Verhältnissen abweichende Darstellungen bringt, die wohl besonders die Betriebsweise österreichischer Brennereien berücksichtigen, so dürfte es doch dem deutschen Praktiker mancherlei Nutzbringendes und Anregendes vor Augen führen. *Lampe.* [BB. 345.]

Laboratoriumsbuch für die Brennerei-Industrie. Von Dr. Joh. Dehnicke. Mit 34 Abbildungen. Verlag Wilhelm Knapp, Halle 1928. Geb. RM. 19,70.

Eine selbständige Zusammenfassung der zahlreichen Untersuchungsmethoden des weitverzweigten Gebietes der Spiritusindustrie auf neuzeitlicher Grundlage fehlte bisher, und das neue Buch beabsichtigt, diesem Mangel für den Betriebschemiker und für das gärungschemische Untersuchungslaboratorium abzuhelfen. Sein Inhalt ist reichhaltig. Nach den einleitenden allgemeinen Kapiteln wird die quantitative Bestimmung der Kohlehydrate unter besonderer Berücksichtigung der verschiedenen Arten der Stärkebestimmung ausführlich behandelt. Daran schließt sich die Untersuchung der zucker- und stärkehaltigen Brennereirohstoffe, die bei Kartoffeln auch Pülpe und Kartoffelfabrikate mit umfaßt. Bei der folgenden Besprechung des Malzes ist unter den Methoden zur Ermittelung der diastatischen Wirksamkeit die Bestimmung der verflüssigenden Wirkung nach Lintner-Sollied zu vermissen, welche unseres Erachtens der Effrontschen Arbeitsweise vorzuziehen ist. Bei den Betriebsmaischen sind neben den gewöhnlichen Untersuchungsarten auch die elektrometrischen und Indikatorenmethoden zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration sehr eingehend berücksichtigt. Der Abschnitt über Untersuchung der Haupt- und Nebenerzeugnisse der Gärung schließt auch die wichtigsten Nachweismethoden von Methylalkohol, Vergällungsmitteln u. a. ein. Weitere Abschnitte behandeln Preßhefe, Obstbrennerei, besonders ausführlich die Sulfitlaugenbrennerei, ferner die Betriebswasseruntersuchung auf Reinheit und Härte und schließlich die Prüfung von Schmiermitteln, Brennstoffen, Desinfektionsmitteln u. a. Ein Anhang über Normallösungen, Indikatoren, Reagenzien sowie ein sehr reiches Tabellenmaterial vervollständigen das Buch, das somit eine sehr erschöpfende Zusammenstellung aller technischen und wissenschaftlichen Untersuchungsarten auf dem Brennereigebiet gibt. In zweckmäßiger Weise wird der eigentliche analytische Teil in den umfangreichen einleitenden Kapiteln durch grundlegende Ausführungen, auch über die Chemie der Kohlehydrate, sowie im weiteren Text durch viele Erklärungen von Reaktionsvorgängen usw. ergänzt. Für jeden, der mit Untersuchungen auf dem Brennereigebiet zu tun hat, ist das Laboratoriumsbuch ein wertvolles und in vielen Beziehungen anregendes Hilfsmittel. *Rüdiger.* [BB. 269.]

Rapport der Leinölkommission, eingesetzt durch die Vereeniging van Vernis- en Verffabrikanten en Handelaren in Nederland, betreffend **Rohes Leinöl.** 18 Seiten m. 1 Abb. Amsterdam-Centrum, Raadhuisstraat 34. 1927.

Dieser ausdrücklich als „vorläufig" bezeichnete Bericht hat den Zweck, diejenigen analytischen Zahlen für rohes Leinöl festzulegen, die einem für Malerzwecke verwendeten Leinöl billigerweise zukommen. Eine Bewertung des Leinöles hinsichtlich seiner anstrichtechnisch wichtigen Eigenschaften war zwar beabsichtigt, scheiterte aber an der unzureichenden Kenntnis der Bedingungen, die für ein gutes Malerleinöl wertvoll sind.

Die in dem Heftchen gegebenen **Spezifikationen für Leinöl** sind selbst für den vorliegenden Zweck **unzureichend,** teilweise auch ungenau, und bedürfen vor endgültiger Drucklegung sorgsamer Prüfung. So ist für die **Jodzahl** lediglich das Minimum 175, für alle andern Werte aber auch ein **Maximalwert** angegeben. Dieser beträgt für die Säurezahl **6,0%,** obwohl nach den „Begründungen" (S. 13) eine Säurezahl bis 10,0 ohne Bedenken ist. — Die Prüfungsmethoden sind beschrieben. Sie weichen teilweise von den in Deutschland

[1]) Ztschr. analyt. Chem. 49, Heft 3 u. 4.

üblichen ab, meines Erachtens ohne ausreichende Begründung. Erschwert wird die Lesbarkeit durch viele Druckfehler (S. 9 unter „Refraktion" ein falscher Wert für n_D, S. 11 muß die Dichte der Salzsäure 1,20 lauten usw.). — Anhangsweise wird der „Penetrator" beschrieben, eine mit feinen Löchern versehene, durch Gewichte zu belastende Metallscheibe, aus deren Sinkgeschwindigkeit in Firnissen und Pigmentanreibungen deren Verdickungsgrad festgestellt bzw. im Laufe der Zeit verfolgt werden kann. Wenn es gelingt, die Löcher immer tadellos sauber zu halten, kann der Apparat wohl verwendbar sein. — In der Bibliographie finden sich einige ältere und populäre Werke; die Bücher von Hefter, Ubbelohde und Wolff fehlen.

Bei der endgültigen Drucklegung ist mehr Sorgfalt und Kritik anzuwenden, damit nicht allein laudanda voluntas ist.

H. Heller. [BB. 11.]

Gerbereichemisches Taschenbuch, (VAGDA-Kalender). Herausgegeben von der Vereinigung akadem. Gerbereichemiker Darmstadt (Vagda). Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 37 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. 215 S. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929. RM. 7,50.

Man kann den praktischen Wert dieses Buches nicht objektiver kennzeichnen als durch die Mitteilung, daß es — kaum erschienen — bereits vergriffen war und nunmehr nach kürzester Zeit in einer 2. Auflage in etwas erweiterter Form erschienen ist. Es enthält in zierlichem, wahrem Taschenformat die Vorschriften für wohl sämtliche Analysenmethoden, die man, dem neuesten Stand der Praxis und der Forschung entsprechend, in gerbereichemischen Laboratorien und Betrieben für die Untersuchung und Prüfung der Hilfsstoffe, des Leders selber und für die Betriebskontrolle braucht. Als besonders erwünschten modernen Kapiteln sei die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration erwähnt, die für die speziellen Zwecke des Gerbereichemikers erschöpfend bearbeitet und durch Abbildungen erläutert ist. Für die qualitative Gerbstoffuntersuchung wird ein sehr empfehlenswerter, die Arbeit erleichternder, systematischer „Analysengang" mitgeteilt, für die Erkennung der künstlichen Gerbstoffe die Fluorescenzprobe beschrieben. Man findet die provisorische internationale offizielle Methode der quantitativen Gerbstoffanalyse, die Methoden von Baldracco, und Wilson-Kern. In den Abschnitten über die Chromgerbung erfreut ein Kapitel über die verschiedenen Ausdrucksweisen der Basizität und eine Umrechnungstafel für Basizitätszahlen. Ein schöner Abschnitt ist der mikroskopischen Untersuchung von Haut und Leder gewidmet.

Als Autor zeichnet Vagda, die Vereinigung akademischer Gerbereichemiker Darmstadt, hinter der das bekannte Gerberei-Institut der Technischen Hochschule in Darmstadt steht, eine Empfehlung, der kaum noch etwas hinzuzufügen ist.

O. Gerngroß. [BB. 74.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Sachsen und Anhalt. Halle, am 4. Mai 1929. Etwa 80 Teilnehmer.

Vortrag. Dr. Dolch: *„Neue Formen der Brennstoffuntersuchung, insbesondere im Hinblick auf die Untersuchung der Braunkohlen."*

Ausgehend von einer kurzen kritischen Besprechung der heute üblichen Methoden zur Brennstoffuntersuchung wird festgestellt, daß nicht allein die Mehrzahl der gebräuchlichen Methoden mit recht fühlbaren Unzulänglichkeiten behaftet ist, sondern daß es vor allem an der gemeinsamen Basis der verschiedenen Methoden fehlt, welche es gestatten würde, die nach ihnen gewonnenen Ergebnisse zusammenzufassen zur Kennzeichnung der Umsetzung des Brennstoffes im Betrieb.

Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, wird zunächst eine Zusammenfassung von Kurzanalyse und Schwelversuch, letzterer dabei übergehend bis zu einer Ausgarungstemperatur von 1000°, vorgeschlagen und im Versuch praktisch vorgeführt. Bei dieser neuen Form der Untersuchung werden folgende Feststellungen gewonnen:

1. Der Feuchtigkeitsgehalt des Brennstoffes. 2. Das Ausbringen von Konstitutionswasser. 3. Die Urteerausbeute. 4. Die bis 530° bzw. bis 750° zur Entbindung gelangenden Gase hinsichtlich Menge, Zusammensetzung, spez. Gewicht und Heizwert. 5. Die oberhalb der eben gegebenen Temperaturen bis 1000°, also bis zur praktisch vollständigen Ausgarung, übergehenden Gase hinsichtlich Menge, Zusammensetzung, spez. Gewicht und Heizwert. 6. Die Menge des hinterbleibenden Kokses, der als Mischung von fixem Kohlenstoff und den Aschenbestandteilen aufzufassen ist. 7. Aschengehalt des Kokses und daraus Aschengehalt der Kohle.

Damit ist eine Grundlage gegeben, auf welcher die Umsetzung des Brennstoffes rechnerisch genau zu erfassen ist, was auch an einem durchgerechneten Beispiel nachgewiesen wird.

Vortr. kommt weiter auf die in seinem Institut ausgearbeitete Methode zur exakten Wasserbestimmung in Brennstoffen zu sprechen und führt den Nachweis, daß sowohl die bisher übliche Trocknung als auch die Xyloldestillation als allgemeine Methoden nicht brauchbar sind und abgelehnt werden müssen.

Die kryohydratische Wasserbestimmung, welche die genaue Bestimmung des Wassers im Brennstoff innerhalb weniger Minuten gestattet, wird im Versuch vorgeführt. An Hand der Apparatur berichtet Vortr. dann über eine in seinem Institut ausgearbeitete Methode zur direkten Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Substanzen, die heute bereits so weit ist, daß genaue Übereinstimmung mit den theoretischen Werten erhalten werden konnte, und die im Wesen darauf beruht, daß die Verbrennung ohne Sauerstoffüberträger in reinem Sauerstoff vorgenommen wird, und zwar in einem geschlossenen System unter ständigem Umpumpen des Sauerstoffes und Messung des verbrauchten Sauerstoffes. Weitere Mitteilungen über die noch in Arbeit befindliche Methode werden in Aussicht gestellt.

Schließlich erwähnt Vortr. noch zwei für die Betriebsuntersuchung wichtige Methoden: einmal die Bestimmung des Blähgrades nach der von ihm ausgearbeiteten einfachen Methode und die Beobachtung der Schmelzvorgänge von Kohlenaschen im Kleinversuch mit anschließender Bestimmung des Aschenschmelz- bzw. Sinterungspunktes.

In der Zusammenfassung wird auf die Tendenz der Arbeiten im hiesigen Universitätsinstitut für technische Chemie verwiesen, welche darauf abzielen, zu einem Neuaufbau unserer Brennstoffuntersuchung, in erster Linie angepaßt den Bedürfnissen der Praxis, zu gelangen, und das bisher Erreichte nochmals kurz zusammengefaßt. —

Nachsitzung im „Hotel Stadt Hamburg" mit etwa 40 Teilnehmern.

Bezirksverein Oberhessen. Sitzung am Montag, dem 13. Mai 1929, abends 8½ Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Universitätslaboratoriums.

Dr. Hans Cauer, Gießen: *„Über die Verbreitung des Jodes in der Natur und seine Beziehung zum Kropf."*

Der heutige Stand der Jodforschung wurde dargelegt und an Hand einer Kropfkarte von Oberhessen, dem Hunsrück und anliegenden Gebieten der Zusammenhang der Kropfhäufigkeit mit der sozialen Lage der Bevölkerung und mit den Jodzahlen der Wässer, der Luft, der Erden und der Böden gezeigt. Hierbei mußte auf den Jodstoffwechsel eingegangen werden und auf die Bedeutung des Jodes in der Landwirtschaft für Tiere und Pflanzen. Nachdem auf die Gefahren, auch bei Kropf erster und zweiter Kategorie, wegen der aus Jodmangel bei Frauen leicht eintretenden Fehlgeburten hingewiesen war, wurde zum Schluß an Hand von Lichtbildern (Ortenberger, Isenheimer Altar, Rubensbilder usw.) gezeigt, daß es schon im 14. und 15. Jahrhundert viel Kropf gegeben hat.

Diskussion: Geheimrat Elbs, Prof. Meigen, Direktor Wrede, stud. chem. Arbeit, Prof. Sessous, Prof. Huntemüller, Apotheker Mayr, Dr. Löhr. Nachsitzung im Theatercafé Ernst Ludwig.

Bezirksverein Hamburg. Sitzung am 31. Mai 1929 im Großen Hörsaal des Chemischen Staatsinstituts.

Dr.-Ing. Gerhard Schmitt: *„Neuere Apparate zum Nachweis von Gasen und Dämpfen in Luft."*

Große Bedeutung ist der Prüfung von Gas-Luft-Gemischen beizumessen im Hinblick auf die Gefahren von Explosionen und Vergiftungen. Diese Gefahrenquellen bestehen nicht nur für die gaserzeugende Industrie und den Verbraucher, sondern in gleicher Weise auch für den Bergmann und sind ganz besonders

zu beachten in der Tankschiffahrt und überall da, wo leichtsiedende Brennstoffe und Lösungsmittel in größerem Maßstabe gebraucht werden. Seit langem dient die Davysche Sicherheitslampe dem Bergmann zur Erkennung von gefährlichen Gas-Luft-Gemischen. Neuerdings haben sich moderne Spezialapparate bewährt, so der Apparat von Redwood und der Union-Gas-Schreiber, ferner das handliche Zeisssche Gruben-Gas-Interferometer und der „Vulkan"-Gasprüfer, System Sewerin, der Gasanzeiger, System Callenberg, und der neueste amerikanische Benzindampfanzeiger von Williams und Johnson. Die genannten Apparate wurden durch Lichtbilder erläutert, kritisch besprochen und z. T. praktisch vorgeführt.

Bezirksverein Frankfurt a. M. Sitzung am 30. Mai 1929, abends 7½ Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität Frankfurt. Vorsitzender: Prof. Dr. F. Mayer.

Vortrag Prof. Dr. W. J. Schmidt, Gießen: „*Feinbau und Färbung tierischer und pflanzlicher Fasern auf Grund der Polarisationsoptik*" (mit Projektionen im polarisierten Licht). (Autoreferat.)

Man kann den submikroskopischen Bau der Fasern sowohl vom molekularen als auch vom mikroskopischen Größenbereich ausgehend erforschen. Der erste Weg ist der des Chemikers, und sein Hilfsmittel die Analyse der Röntgendiagramme; der zweite ist der des Biologen, und sein Werkzeug das Polarisationsmikroskop. Auf beiden Wegen ist man zu dem übereinstimmenden Ergebnis gelangt, daß die tierischen und pflanzlichen Fasern aus regelmäßig geordneten, submikroskopischen, kristallinen Bausteinen bestehen, aus Micellen im Sinne C. Nägelis. Die Polarisationsoptik der Fasern gibt Aufschluß über allgemeine Form (ob plattig oder stäbig) der Micelle, die Art ihrer Anordnung und ihre optischen Eigenschaften und Konstanten; die Röntgenanalyse kann darüber hinaus aussagen über die Größe der Micelle, ja über ihren inneren Bau. Wenn so das erste Verfahren dem zweiten an Eindringlichkeit der Aussagen nachsteht, so hat doch die polarisationsmikroskopische Analyse den Vorzug, daß sie an kleinsten, auch vielfältig zusammengesetzten Materialproben schnell durchgeführt werden kann. Daß es heute möglich ist, aus der Polarisationsoptik der Fasern Schlüsse auf ihren submikroskopischen Bau zu ziehen, ist das Verdienst von H. Ambronn, der die Doppelbrechung der Kolloide, insbesondere der Gele, eingehend erforscht hat; tierische und pflanzliche Fasern sind aber Gele mit geordneten Teilchen.

Zunächst führt Vortr. durch Mikroprojektion einer Anzahl von Präparaten im polarisierten Licht vor, daß tierische und pflanzliche Fasern, wie Wolle, Seide, Cellulose usw., doppelbrechend sind, Cellulosefasern etwa siebenmal so stark doppelbrechend wie Quarz. Dann erläuterte er an Lichtbildern (Schemata und Kurven) das Ambronnsche Imbibitionsverfahren der Fasern mit Flüssigkeiten von verschiedenen Brechungsindices, das erlaubt, die Formdoppelbrechung der Fasern von ihrer Eigendoppelbrechung zu trennen. Der Nachweis der ersten gestattet den Rückschluß auf regelmäßig angeordnete anisodiametrische Submikronen, der Nachweis der zweiten bezeugt die Kristallinität der Submikronen, ihren micellaren Charakter. Am Beispiel des Chitins wurden die optischen Vorgänge bei der Imbibition mit Flüssigkeiten von verschiedenem Brechungsindex durch Mikroprojektion von Präparaten erläutert, auch die Unterschiede natürlicher und künstlicher Chitinfäden diskutiert. Die Flüssigkeiten, die zur Imbibition verwendet werden, müssen chemisch indifferent sein, dürfen auch keine erhebliche Quellung herbeiführen, da sonst auch anders bedingte Änderungen der Optik eintreten. Wie frappant chemische Umwandlung der Micelle in der Polarisationsoptik sich äußern kann, wurde an acetylierten und nitrierten Cellulosefasern und an sumachgegerbten kollagenen Fasern vorgeführt. Acetylierung, Nitrierung und Gerbung sollten mehr, als das bisher in der chemischen Industrie geschieht, optisch kontrolliert werden.

Das optische Verfahren zur Untersuchung des micellaren Aufbaus kann nur auf Gele mit geordneten Submikronen angewendet werden, wie es bei den Fasern von Natur der Fall ist. Gele mit regellos gelagerten Teilchen oder Sole müssen erst geordnet werden, was bei den ersten durch Zug, Druck, Entquellung, bei den letzten durch Fadenziehen, Ausrichten der Micelle durch Strömen oder im elektromagnetischen Kraftfeld geschehen kann. Auch hierfür werden Beispiele an Lichtbildern erklärt.

Ein in der Technik bisher wenig bekanntes Phänomen gefärbter Fasern ist ihr oft erscheinender Dichroismus (Farbwechsel bei mikroskopischer Betrachtung über einem Nicol), dessen Analyse sowohl Aufschluß über den Bau der Fasern als den Färbungsvorgang gibt. Es beweist, daß die Farbstoffe in den Fasern (und zwar in den Intermicellarlücken) geordnet eingelagert werden, sei es als Moleküle oder submikroskopische Kriställchen. Die Erscheinungen wurden an einer Reihe von Präparaten vorgeführt und die verschiedenen Theorien über das Zustandekommen des Dichroismus (Formdichroismus, Eigendichroismus) erläutert.

Bezirksvereine Aachen, Niederrhein, Rheinland und Rheinland-Westfalen. Am Sonntag, dem 9. Juni 1929, hielten die Bezirksvereine Aachen, Niederrhein, Rheinland und Rheinland-Westfalen ihre 5. Gautagung in Krefeld ab. Die Tagung begann am Sonntag vormittag mit einer wissenschaftlichen Sitzung im Handelskammersaal, deren Leitgedanke war, die Zusammenhänge zu zeigen, die zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Bildungsweisen der Stoffe einerseits und der sichtbaren Gestalt der Körper andererseits bestehen*). Nach einleitenden Begrüßungsworten des 1. Vorsitzenden des Bezirksvereins Niederrhein, Dir. Dr. Keiper, Krefeld, sprach Prof. Dr. Kohlschütter, Bern, über das Thema: „*Vom Atom zur Gestalt.*" Er setzte auseinander, wie die Gestalt der festen Stoffe einerseits durch die Atome der in ihnen enthaltenen chemischen Elemente als Träger der Stoffeigenschaften, andererseits durch die bei ihrer Abscheidung aus flüssigem oder gasförmigem Zustand herrschenden Bedingungen beeinflußt wird. An sehr eindrucksvollen, durch zahlreiche Lichtbilder erläuterten Beispielen zeigte er, wie bestimmte Stoffe durch geeignete Auswahl ihre Herstellungsbedingungen in ganz charakteristischen Formen gewonnen werden, von denen manche an organisierte Lebewesen erinnern und deshalb vom Vortr. als „Somatoide" bezeichnet werden. Die große Bedeutung dieser Forschungen für die wissenschaftliche Chemie sowohl wie für ihre Nachbarwissenschaften und auch für die Biologie und die Technik ist einleuchtend.

Hieran anknüpfend zeigte Prof. Dr. Harrassowitz, Gießen, wie die chemischen Kräfte dem Antlitz der Erde einen stetigen Wechsel verleihen, und wie insbesondere die nach dem Sauerstoff auf der Erde am häufigsten vorkommenden Elemente Silicium, Aluminium und Eisen unter dem Einfluß chemischer Vorgänge Wanderungen unterworfen sind, aus Gesteinen fortgeführt werden und sich an anderen Stellen anreichern, so daß schließlich eine Scheidung der ursprünglich zusammen vorkommenden Stoffe in Form neuer Mineralien eintritt.

Dr. Grün, Düsseldorf, schilderte dann unter Vorführung zahlreicher interessanter Lichtbilder und gelungener Kinofilme die Nutzbarmachung der von der Natur im Laufe der Jahre abgeschiedenen Einzelstoffe für die Technik der Baustoffe. Am Beispiel des Betons setzte er den chemischen Aufbau, die beim Abbinden stattfindenden chemischen Reaktionen und die Widerstandsfähigkeit des erhärteten Baustoffs gegen Atmosphärilien auseinander.

Während der wissenschaftlichen Sitzung unternahmen die Damen der Teilnehmer eine Rundfahrt durch die Stadt und die Grünanlagen, der sich eine mit großem Beifall aufgenommene Besichtigung der Gewebesammlung der Webeschule und des Kaiser Wilhelm-Museums anschloß. Die Führung durch das letztere hatte in dankenswerter Weise Dir. Dr. Creutz selbst übernommen. Ein Mittagessen vereinigte etwa 160 Teilnehmer und ihre Damen im Festsaal der Gesellschaft Verein; auf die Begrüßungs- und Dankworte an alle am Zustandekommen der Gautagung beteiligten Stellen folgten Ansprachen der Herren Dr. Oehme, Köln, und Prof. Dr. Klages, Berlin, die die wissenschaftliche und gesellschaftliche Bedeutung der Gautagung für den Chemikerstand hervorhoben.

Sonderzüge der Straßenbahn führten am Nachmittag die Teilnehmer nach Uerdingen, wo sie auf Einladung der Stadt Uerdingen und der chemischen Industrie des Bezirks im Kasino in geselligem Beisammensein die in allem wohlgelungene Tagung beschlossen.

*) Die Vorträge werden ausführlich in dieser Zeitschrift erscheinen.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. A. Binz, Berlin. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.

Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 29 — **20. JULI 1929 * SEITE 745—784** — **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

[Zeitschr. für angew. Chemie, 42. J. 1929

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 745—784 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13 | 20. Juli 1929, Nr. 29

Zur Ausstellung „Gas und Wasser".

Die Technik des Gases begann mit der Destillation der Steinkohle und bedeutete durch die Verwendung der Nebenprodukte, insbesondere des Teers, den Anfang der organischen Großindustrie. Die damit erschlossenen Gebiete nahmen eine so gewaltige Ausdehnung an, daß die Bedeutung des Leuchtgases zeitweise zurücktrat, besonders als die elektrische Erzeugung von Licht und Kraft das Gas allmählich zu verdrängen schien.

Indessen boten in der Folge Theorie und Technik der Gasherstellung wichtige neue Möglichkeiten. Die Ausnutzung des Rohstoffes wurde ständig verbessert: bis zu 60% der Kohlenenergie lassen sich durch die Zerlegung in Gas und Koks als Wärme und Licht herausholen. Der Gasverbrauch der Haushaltungen für Heizzwecke, der Kommunen für die Beleuchtung, der Industrie für die Krafterzeugung ist gewaltig gestiegen; etwa die Hälfte der 15 Millionen Haushaltungen Deutschlands verbrauchten im Jahre 1928 Gas im Werte von schätzungsweise etwa 300 Millionen Mark; für die Straßenbeleuchtung Deutschlands wird zu 74% Gas verwandt.

Die deutsche Gasindustrie zeigt auf der Ausstellung „Gas und Wasser", Berlin, dem Verbraucher, welcher technischen Hilfsmittel er sich bei der Verwendung von Gas am besten bedient, vor allem aber, daß die Gastechnik noch sehr entwicklungsfähig ist.

Bei dieser Entwicklung wird weit mehr als früher der Chemiker eine Rolle spielen. Die Schriftleitung der „Zeitschrift für angewandte Chemie" widmet daher dem Gasfach in diesem Heft besondere Aufmerksamkeit.

Ein Aufsatz, der sich mit der Theorie der Verbrennung befaßt, wird vorangestellt, da erfahrungsgemäß gerade die theoretische Forschung die wesentlichsten Voraussetzungen für die größten technischen Fortschritte bietet. Die anschließenden Beiträge gehen auf die Ausstellung selbst, die Leuchtgaserzeugung und benachbarte Teilgebiete ein. Eine Abhandlung über die Frage der Gasentgiftung wird in einem der nächsten Hefte folgen.

Das Gebiet „Wasser" wurde in einzelnen Beiträgen nicht berücksichtigt, weil hier schon durch die Fachgruppe für Wasserchemie des Vereins deutscher Chemiker sehr viel geleistet worden ist. Die Arbeitsergebnisse der umfangreichen Fachgruppentagung anläßlich der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau werden mit ihren Vorträgen, Ausschußberichten und Aussprachen ihren Niederschlag im dritten Jahresband des „Buches vom Wasser" finden, das demnächst im Verlag Chemie erscheint.

Über Verbrennungs- und Explosionsvorgänge.

Von Geh. Rat Prof. Dr. F. Haber, Berlin-Dahlem.
(Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie.)

Vorgetragen in der 1. Allgemeinen Sitzung der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau, 22. Mai 1929.
(Eingeg. am 22. Mai 1929.)

Die Verbrennungsvorgänge sind als Quelle von Wärme und Arbeit unter den chemischen Prozessen der unbelebten Natur durch Lebenswichtigkeit und zugleich durch Einfachheit weit im Vordergrunde. Die Beschäftigung der Wissenschaft mit ihnen hat früh begonnen und eine außerordentliche Fülle gelehrter Bemühung im Verlauf der Jahrzehnte geweckt. Jede Generation kommt in unserem Fache unter neuen Gesichtspunkten auf ihr Studium zurück und findet in ihrem Kreise Beispiele und Belege für neue Grundvorstellungen und ein Anwendungsbereich für neue Methoden.

Unsere Zeit ist ausgezeichnet durch einen besonders raschen Fortschritt theoretischer Vorstellungen. Die Rutherfordsche Vorstellung vom Aufbau der Atome aus positiven Kernen und umgebenden Elektronen und Plancks Erkenntnis von der Notwendigkeit, quantenmäßige statt klassischer Beziehungen für den Zusammenhang von Energie und Materie einzuführen, haben einen ständig wachsenden Strom neuer Gedanken und Versuche entstehen lassen, der heute ein großes Bereich der Physik erfüllt und an verschiedenen wichtigen Stellen in die Chemie einbricht. Mehrere solche Einbruchsstellen treffen auf das Gebiet der Stoffe und Vorgänge der Verbrennung und bilden eine Einladung, die neuen Gedanken an Beispielen aus diesem Gebiete zu erläutern. Eine irgendwie erschöpfende Darstellung ist gleichwohl ausgeschlossen durch die Mannigfaltigkeit des Gegenstandes, durch die Unzulänglichkeit des augenblicklichen Standes der Sache und durch die Grenzen, in denen sich meine eigene Vertrautheit mit der Materie hält. Aber die sichere Erfahrungskenntnis, die jeder Chemiker von den gasförmigen Brennstoffen und den Erscheinungen besitzt, unter denen sie verbrennen, läßt mich hoffen, einige Gesichtspunkte am Beispiel dieser Vorgänge in der gebotenen Kürze verdeutlichen zu können.

Es sei mit der Bunsenflamme begonnen, in deren Innenkegel Luftsauerstoff in einem Überschuß brennbarer Gase (Wasserstoff, Methan, Kohlenoxyd, schwere Kohlenwasserstoffe) verbrennt. Er bildet eine Zone stehender Explosion, die durch einen auffallenden Unterschied in der Farbe und Stärke des ausgesandten Lichtes ebenso vom zuströmenden Frischgas wie von den Verbrennungsprodukten unterschieden ist. Diese Zone ist sehr dünn, schwerlich dicker als 0,1 mm, und wird in

einer Zeit durcheilt, die in die Größenordnung der Zehntausendstelsekunden fällt[1]). Aus diesem Innenkegel geht eine glühende Gasmasse, bestehend aus Kohlensäure, Wasserdampf, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff hervor, deren brennbare Bestandteile im Außenkegel mit der umgebenden Luft in erneuter Verbrennung zu Kohlensäure und Wasserdampf werden.

Vor 50 Jahren hat man die besondere Lichtemission des Innenkegels damit erklären wollen, daß er heißer als die Gase sei, die aus ihm hervorgehen. Diese Vorstellung, die weder experimentell noch theoretisch gehalten werden konnte, verschwand und hinterließ eine Leere, die lange Zeit nicht ausgefüllt werden konnte. Wohl gelang es, das Spektrum im sichtbaren und ultravioletten Gebiete gut aufzunehmen und drei Gruppen von Banden herauszuschälen, die als Wasserdampfbanden, Banden verbrennender Kohlenwasserstoffe und Swanbanden in alle literarischen und photographischen Darstellungen übergegangen sind. Aber man konnte diese Banden nicht deuten. Die Emission eines Spektrums verlangt eine emittierende Substanz, beim Linienspektrum ein Atom, beim Bandenspektrum ein Molekül. Geht ein Elektron, das zum Bestande des Bandenträgers gehört, von einem höheren auf ein niedriges Energieniveau, so wird eine Spektrallinie ausgesandt, aus deren Wellenlänge wir den Unterschied der beiden Energieniveaus ablesen. Bei den Bandenspektren tritt in der einzelnen Bande eine große Anzahl solcher Linien auf, weil die Rotationsenergie des mehratomigen Bandenträgers, die auf dem oberen und unteren Energieniveau mannigfaltige Werte besitzt, in den Energiesprung eingeht. Das gleiche gilt von der Schwingungsenergie und bedingt, daß bei der Ausstrahlung nicht nur eine Bande, sondern ein Bandensystem auftritt. Der neue Fortschritt besteht darin, daß wir die Banden mit zweiatomigen Bandenträgern und unter ihnen am genauesten und sichersten diejenigen nach ihrer Gesetzmäßigkeit aufzulösen gelernt haben, bei denen das eine der Atome ein Wasserstoffatom ist. Diese zweiatomigen Hydride bilden eine viel größere Gruppe von Verbindungen als wir uns noch vor wenigen Jahren haben träumen lassen[2]), und unter ihnen sind zwei Stoffe, die wir in den Flammen unserer üblichen Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Brennstoffe regelmäßig antreffen, nämlich das Hydroxyl OH (Wasserdampfspektrum) und das Methin CH (Spektrum verbrennender Kohlenwasserstoffe). Zu ihnen kommt als Drittes das Dicarbon CC (Swanspektrum). Sie sind die Träger der drei zuvor genannten Spektren, die wir seit langem kennen, und die uns nun zu unzweideutigen Zeugen für das Auftreten dieser drei vergänglichen Zwischenstoffe beim Verbrennungsvorgange werden[3]).

Die Belehrung durch die Spektren reicht aber weiter. Wenn das Bandensystem eine ausreichende Zahl von Einzelbanden liefert, so erkennen wir durch Beobachtung oder extrapolierende Rechnung, daß die Bandenfolge einem Grenzwert im kurzwelligen Gebiete zustrebt, dessen Wellenlänge kennzeichnend für die Trennungsarbeit der Atome des zweiatomigen Bandenträgers ist. Jede Bande hat vor der nächstlangwelligeren desselben Bandenträgers den Besitz eines Schwingungsquants voraus. Mit dem steigenden Inhalt an Schwingungsquanten wird der Bandenträger lockerer, bis er in seine beiden Atome zerreißt. Diese Auffassung der Erscheinung ist zu einem wichtigen Wege für die Ermittlung der Bindungswärme zweier homöopolar verknüpfter Atome zu einem Molekül geworden[4]). Ich will auch des länger bekannten Verfahrens gedenken, aus der zunehmenden Intensität eines Absorptionsspektrums mit steigender Temperatur die zunehmende Konzentration des absorbierenden Gebildes und daraus nach bekannten thermodynamischen Sätzen den Wärmeverbrauch des chemischen Vorganges abzuleiten, der das absorbierende Gebilde liefert. Die Anwendung dieses Verfahrens auf das Bandenspektrum des Hydroxyls[5]) hat uns im Vorjahre die qualitative und quantitative Kenntnis von dem neuen Zerfall des Wassers in molekularen Wasserstoff und Hydroxyl gebracht, nachdem jahrzehntelange Bemühungen den Zerfall des Wassers in Sauerstoffmoleküle und Wasserstoffmoleküle als die einzige Form der thermischen Spaltung ergeben zu haben schienen.

Wir wollen ein wenig bei dem Hydroxyl und seinem Spektrum verweilen, um an dem Beispiele dieses einfachen Flammenbestandteiles einen anderen Gesichtspunkt grundsätzlicher Art zu erläutern, dem die letzten Jahre besondere Bedeutung geliehen haben. Man wird schwerlich zweifeln, daß das Hydroxyl, das in jeder Flamme des Wasserstoffs oder wasserstoffhaltiger Substanzen auftritt, ein Zwischenprodukt der Verbrennung ist. Aber den genauen Mechanismus seiner Entstehung aus Sauerstoff und Wasserstoff und seines Übergangs in Wasser wissen wir darum noch nicht. Wir stehen an dieser Stelle offenbar gegenüber der Grundschwierigkeit, mit der die Chemie so lange zu tun hat, wie sie besteht. Wenn wir eine eingehende Kenntnis von der Zusammensetzung der Stoffe und von ihrem Reaktionsverhalten empirisch gesammelt, auch die Reaktionswärmen und die chemischen Gleichgewichte gemessen hatten, so blieb die Angabe, unter welchen Bedingungen eine chemische Reaktion eintrat, und mit welcher Geschwindigkeit sie verlief, immer eine Angelegenheit der reinen Erfahrung, die wir im glücklichen Falle mit unserem fachlichen Instinkte nach Analogien richtig beurteilen, aber nicht theoretisch mit Exaktheit ableiten konnten. Vom Standpunkt der praktischen Chemie war der bestehende Mangel bei den einfachen Substanzen am deutlichsten, weil die Zahl der ähnlichen Fälle kleiner ist als bei den komplizierten Gebilden. Vom Standpunkt der Theorie ist die Beschäftigung mit den einfachen Stoffen naturgemäß der vorgezeichnete Weg. Auf diesem Wege ist einiges zutage getreten, worauf an dieser Stelle einzugehen ist.

Da ist zunächst von einem Grundgedanken zu reden, der nichts enthält, was ihn der Wissenschaft bei einem früheren Stande unzugänglich gemacht hätte, den aber erst die neuere Zeit in das gebührende Licht gestellt hat. Er betrifft das Schicksal der Energie, die beim Umsatz in Freiheit gesetzt wird. Man hat sich früher vorgestellt, daß man der Rolle dieser Energie für den Reaktionsvorgang ausreichend durch die Annahme Rechnung trage, daß sie sich durch die Zusammenstöße der Moleküle gleichmäßig über die Masse des reagierenden Systems ausbreite und seine Temperatur steigere. Wurde die entstehende Wärme durch geeignete Vor-

[1]) F. Haber, Ztschr. physikal. Chem. 68, 728 [1910], u. 81, 591 [1912].

[2]) Mecke, Physikal. Ztschr. XXVIII, 482 [1927]. Mulliken, Physical Rev. 33, 730 [1929].

[3]) K. F. Bonhoeffer u. F. Haber, Ztschr. physikal. Chem. 137, 263 [1928].

[4]) J. Franck, Trans. Faraday Soc. 21, 2 [1925]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 445 [1928]. H. Sponer, Ergebn. d. exakten Naturwissenschaft. 1927, S. 75.

[5]) K. F. Bonhoeffer u. H. Reichardt, Ztschr. physikal. Chem. 139, 75 [1928].

richtungen nach außen abgeführt, so schien die Rolle der Reaktionsenergie ausgeschaltet. Bei der umkehrbaren Reaktion mochten die Reaktionsprodukte entsprechend dem Massenwirkungsgesetz ihre Gegenwirkung üben, aber im gewöhnlichen Falle des irreversiblen Reaktionsverlaufes waren sie bei ausreichender Abführung der Reaktionswärme vom Augenblick ihrer Entstehung ab ein toter Abfall. Dem tritt in unseren Tagen mit ständig wachsendem Gewichte die Überlegung entgegen, daß die beim Umsatz in Freiheit tretende Energie zunächst an den einzelnen Molekülen haftet, die aus dem Umsatz hervorgehen, und von diesen Primärteilchen, ehe sie Gelegenheit hat, sich über die ganze Masse des Reaktionsgemisches zu verstreuen, bei einem frühen Zusammenstoß mit einem geeigneten Molekül an dieses übergehen und es in einen chemisch verschiedenen Zustand überführen kann[6]). Das führt zu einer Fülle möglicher neuer Ereignisse. Das einfachste solche Ereignis werden wir dann antreffen, wenn der Stoß des energiereichen Primärteilchens in dem getroffenen Molekül ein Elektron auf ein höheres Energieniveau hebt, aus dem es freiwillig unter Lichtemission wieder auf das niedrige Niveau zurückfällt. Denn dies ist gerade der Fall, in dem eine Bande emittiert wird, und hier besitzen wir ein einfaches Unterscheidungsmittel, welches uns lehrt, ob der Sprung des Elektrons auf das höhere Energieniveau auf Kosten der Wärmeenergie erfolgt ist oder aus der Reaktionsenergie herstammt, die das Molekül von einem energiereichen Primärteilchen empfangen hat. Im zweiten Fall nämlich, und nur in diesem, vermag die Strahlung diejenige der gleichen Wellenlänge beim schwarzen Körper zu übertreffen, der sich auf der Temperatur des reagierenden Systems befindet. Wir können dies Merkmal auf die Hydroxyle anwenden, die bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Sauerstoff entstehen. Wir lassen einen Strahl heißen Sauerstoffs mit einem Strahl von Stickstoff sich kreuzen, der mit einem geringen Gehalte an Wasserstoff versetzt ist. Dann tritt an der Kreuzungsstelle Reaktion ein, begleitet von einer Temperatur, die wir thermoelektrisch messen und durch die Vorwärmung des Sauerstoffgases wie durch den Wasserstoffgehalt des Stickstoffstrahls nach Belieben regeln können. Mit dem Eintritt der Reaktion treten Hydroxyle auf. Ein Teil derselben macht durch Aufnahme von Energie den Elektronensprung durch, der, auf das Mol. bezogen, 92,8 kcal erfordert, und strahlt diese Energie in Gestalt der ultravioletten Bande aus, die für das Hydroxyl charakteristisch ist und bei 3064 Å ihren Ursprung hat. Prüfen wir jetzt das Spektrum des schwarzen Körpers bei derselben, etwa bei 900—1000° gelegenen Temperatur, so finden wir, daß es längst nicht bis zu dieser Wellenlänge reicht[7]). Die Strahlung des Hydroxyls in diesem ultravioletten Gebiet ist weitaus intensiver als die des schwarzen Körpers bei der gleichen Temperatur und mithin nicht thermischen Ursprungs, sondern aus dem chemischen Geschehen hervorgegangen. Das Hydroxyl leuchtet nach älterer Ausdrucksweise durch die Chemiluminescenz, die seit vielen Dezennien bekannt, jetzt aber nach ihrem Zustandekommen und nach ihren Energiebedingungen deutlich geworden ist.

Das ist nun ein Fall der Wirksamkeit von Primärprodukten, der nicht notwendig in die Chemie gerechnet werden muß. Zwar wenn etwas charakteristisch ist für den neuen chemischen Zustand eines Stoffes, so ist es sicherlich der Übergang eines seiner Elektronen auf ein anderes Energieniveau. Aber die Gesamtänderung bei dem Vorgang besteht schließlich nur in der Aussendung der Strahlung. So wollen wir ein anderes Beispiel bei den Verbrennungsvorgängen suchen. Ein solches bietet sich beim Studium des Leitvermögens der Flammen kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoffe. Hier ist von langeher bekannt, daß der Innenkegel, der je nach der Bemessung der Zufuhr von Primärluft in grüner oder blaugrüner Farbe strahlt, ein höheres Leitvermögen hat als die Gase, die aus ihm hervorgehen. Nun stammt das Leitvermögen der Flammengase daher, daß einer der Bestandteile eine elektrische Aufspaltung in positive Ionen und negative Elektronen erfährt. Wir fragen nach der Natur dieses Bestandteiles, und ob die elektrische Spaltung thermischen oder chemischen Ursprungs ist. Das war bis vor kurzem nicht zu beantworten, schon darum, weil die Antwort die Kenntnis der Energie voraussetzt, deren es zur Abspaltung eines Elektrons aus den Molekülen der verschiedenen Gase bedarf, die in den Innenkegel eintreten, und die aus ihm hervorgehen. Setzen wir zunächst willkürlich voraus, daß das Phänomen thermischen Ursprungs ist, so scheiden die Gase für die Beachtung aus, die aus dem Innenkegel hervorgehen; denn die Temperatur steigt auf dem Gasweg vom Innenkegel zum Außenkegel durch die Wärmeleitung vom Außenkegel her, der das heißeste Gebiet darstellt. Ein Leitvermögen, das von der thermischen Spaltung einer der im Innenkegel wie auch zwischen Innen- und Außenkegel anwesenden Molekülarten in positive Ionen und Elektronen beruhte, müßte wegen des Wärmeverbrauches des Spaltvorganges in dem heißeren Flammenraum zwischen beiden Kegeln größer und nicht kleiner als in der Zone der stehenden Explosion sein, die wir im Innenkegel vor uns haben. So bleiben für eine elektrische Dissoziation mit thermischem Ursprung die Bestandteile des Frischgases, die im Innenkegel verschwinden, also der Brennstoff und der Sauerstoff. Aber sie fallen aus einem anderen Grunde außer Betracht. Messen wir nämlich das Leitvermögen der Explosionszone, einmal wenn die Flamme mit Frischgas von gewöhnlicher Temperatur gespeist wird, und das andere Mal, wenn das Frischgas vorgeheizt ist, so können wir aus dem Unterschied den Wärmeverbrauch des elektischen Dissoziationsvorganges berechnen. Dabei ergibt sich ein Betrag, der weit unter dem experimentell bekannten Werte für die Abspaltung eines Elektrons aus dem Sauerstoffmolekül oder aus einem Brennstoffmolekül liegt. Dies ist auch theoretisch vollkommen einleuchtend. Die mittlere Energie, die die Gasmoleküle bei der Temperatur einer mit Luft gespeisten Kohlenwasserstoff-Flamme im Innenkegel erlangen, beträgt im elektrischen Maß den kleinen Bruchteil eines Volts, und es sind nahezu 10 Volt bei den Kohlenwasserstoffen und 13,5 beim Sauerstoffmolekül erforderlich, um ein Elektron abzureißen. Die Häufigkeit von Molekülen, deren Wärmeenergie eine so außerordentliche Abweichung vom Mittelwert hat, ist äußerst gering, und die Anzahl der Zusammenstöße, die ein Gasteilchen in der sehr kleinen Zeit erleidet, in der es den Innenkegel durchläuft, gibt ihm nur eine verschwindend kleine Chance, ein solches Teilchen von extremer thermischer Energie zu treffen. Untersuchen wir nun Flammen verschiedenen Ursprungs auf das Leitvermögen ihrer Innenkegel, so entdecken wir, daß dieses Leitvermögen

[6]) F. Haber u. W. Zisch, Ztschr. Physik 9, 302 [1922]. H. Kautsky und O. Neitzke, ebenda 31, 60 [1925]. H. Fraenz und H. Kallmann, ebenda 34, 924 [1925]. H. Beutler und B. Josephy, Ztschr. physikal. Chem. 139, 482 [1928].

[7]) Unpubliziert.

außerordentlich verschiedenen Betrag hat, je nachdem im Innenkegel die Swanbanden, die vom Dicarbon herrühren, und die Banden verbrennender Kohlenwasserstoffe, deren Träger das Methin ist, auftreten oder fehlen. Offenbar sind diese beiden Zwischenprodukte, die zur Emission ihrer Banden erheblich weniger Energie verlangen als andere Flammenbestandteile, auch durch geringeren Energieverbrauch bei der elektrischen Spaltung ausgezeichnet[8]). Wie klein dieser Aufwand auch sei, so kann er niemals auf den Wert herabgehen, der sich aus dem Unterschiede des Leitvermögens bei Benutzung kalten und vorgeheizten Frischgases berechnet. Denn dieser Betrag liegt unter der Anregungsenergie der Banden und ist kleiner als der Energiebedarf des ersten Elektronensprunges im Molekül, während erst der letzte Elektronensprung, der das Elektron ganz aus dem Molekularverbande löst, den Sachverhalt der elektrischen Dissoziation ergibt. So haben wir in der elektrischen Dissoziation im Innenkegel der Kohlenwasserstoff-Flammen ein zweites Beispiel für die Wirksamkeit von energiereichen Primärteilchen vor uns, die von der chemischen Reaktion herstammen und beladen mit der beim Umsatz freiwerdenden Energie mit anderen Teilchen zusammenstoßen. Aber auch das Energiepaket, das sie tragen und abgeben können, ist unzulänglich gegenüber dem Bedarf an Ionisierungsenergie bei den meisten Molekülsorten, die in der Zone der stehenden Explosion auftreten. Nur von den Molekülen der Radikale CC und CH gibt es eine bemerkenswerte Anzahl, die dadurch zur elektrischen Dissoziation gebracht werden. Vielleicht darf ich beim Verlassen dieses Gegenstandes einer Erscheinung gedenken, die wenig bekannt und verstanden ist[9]). Wenn man eine Flamme, die aus einem Metallschlitz brennt, durch diesen Schlitz zurückschlagen läßt, so erreicht man, je nachdem man den Schlitz weiter oder enger stellt, daß die Explosion durch den Schlitzkanal entgegen der Zuströmungsrichtung des Frischgases durchgeht oder zwischen den Metallwänden erlischt. Gibt man den einander gegenüberstehenden Metallwänden eine starke entgegengesetzte Ladung, so erlischt sie bei passend gewähltem Abstande der geladenen Wände, auch dann, wenn sie zwischen den ungeladenen Metallwänden bei gleicher Schlitzweite noch hindurchgeht. Der Versuch setzt ein bedeutendes Leitvermögen der Explosionszone zum Gelingen voraus, wie wir es z. B. bei Benzolluftmischungen mit Benzolüberschuß antreffen. Die positiven Ionen werden von dem elektrischen Feld gegen die negative kalte Metallfläche geführt, nehmen durch Reibung die ungeladenen Moleküle der Flamme mit und drücken sie gegen die kalte Wandung, an der wie in der Davyschen Sicherheitslampe die Verbrennung erlischt.

Die elektrische Spaltung einzelner Molekülarten in der Explosionszone steht unserem chemischen Interessenkreis wohl bereits näher als die Anregung einer Luminescenz. Aber wir werden uns eines Beispiels freuen, in welchem uns als Ergebnis ein gewöhnlicher chemischer Umsatz begegnet. Es scheint nun, daß sich auch dieser Fall bei dem einfachsten Verbrennungsvorgang, bei der Wasserbildung aus den Elementen, aufzeigen läßt, obwohl hier die natürliche Schwierigkeit besteht, daß wir nicht die bequemen elektrischen Hilfsmittel haben, die uns bei der elektrischen Dissoziation die Veränderung und ihren Umfang festzustellen erlauben. Hier müssen wir von der Vermutung ausgehen, daß die Atome des einen der beiden Reaktionsteilnehmer, des Sauerstoffs oder des Wasserstoffs, in dem Mechanismus der Reaktion eine Rolle spielen. Nun wissen wir mit voller Sicherheit, daß die Aufspaltung des Wasserstoffs in Atome weniger Energie fordert als die gleiche Aufspaltung des Sauerstoffs, und so werden wir unsere Vermutung auf eine Wasserstoffspaltung richten. Es hat aber das Studium des Verhaltens von atomistischem Wasserstoff die bemerkenswerte Einsicht geliefert, daß zwei Wasserstoffatome, die sich im Gasraum begegnen, keineswegs regelmäßig zu Molekülen zusammentreten[10]). Wir werden alsbald in anderem Zusammenhange darauf zurückkommen. Hier darf es genügen, festzustellen, daß sie sich an einer festen Wand sehr viel leichter vereinigen. Spielen die Wasserstoffatome die Rolle von Zwischenstoffen bei der Gasreaktion, so müssen Wände deren Ablauf nicht begünstigen, sondern stören. Das ist nun anscheinend mit den wohlbekanntesten Tatsachen unvereinbar; denn was wäre besser bekannt, als daß sich Knallgas an festem Platin bei einer Temperatur vereinigt, bei der Sauerstoff und Wasserstoff im freien Gasraum nicht in Umsatz treten. Aber der Schluß ist offenbar nicht richtig. Man muß den Einfluß der Wand auf die Gasreaktion nicht in dem Temperaturgebiet untersuchen, in welchem im freien Gasraum gar kein Umsatz erfolgt, sondern bei den etwas höheren Temperaturen zwischen 500 und 600°, bei denen er im freien Gasraum zu verlaufen beginnt. Dann aber findet sich in der Tat, daß der Ablauf in weiteren Gefäßen begünstigt und in engeren benachteiligt ist, ganz so wie man erwarten muß, wenn Wasserstoffatome für die Gasreaktion einen Zwischenkörper abgeben, und wenn feste Wände diesen Zwischenkörper durch Vereinigung zu Molekülen zerstören[11]). Es ist klar, daß man diese Erfahrung umkehren und schließen wird, daß Zumischung von Wasserstoffatomen zu Knallgas den Vorgang begünstigen sollte. Dies ist in der Tat der Fall. Wir beherrschen die Lebensbedingungen des atomistischen Wasserstoffs so weit, daß wir einen kleinen Gehalt desselben in Knallgas einführen können, ohne gleichzeitig eine fremde Zündursache, etwa in Gestalt einer Flamme, eines glühenden Drahtes oder eines Lichtbogens auf die explosible Mischung zur Wirkung zu bringen. Führen wir diesen Versuch aus, so setzt die Knallgasexplosion bei gewöhnlicher Temperatur ein, lediglich vermöge des kleinen Gehaltes an Wasserstoffatomen in der Mischung[12]). Läßt man das für einen Nachweis der Wasserstoffatome als Zwischenprodukte der Wasserstoffverbrennung gelten, und dies ist jedenfalls die nahegelegene und wahrscheinliche Vorstellung, so bleibt übrig festzustellen, daß es Knallgasexplosionen gibt, bei denen die Entstehung solcher Wasserstoffatome aus thermischen Ursachen nicht zu verstehen ist. Die Knallgasexplosion schreitet nämlich an der unteren Explosionsgrenze der Wasserstoff-Luft-Mischungen bei einer Flammentemperatur fort, die nur etwa 750° beträgt. Bei dieser Temperatur kann der Aufspaltungsvorgang in der kurzen Zeit des Durchgangs durch die Explosionszone

[8]) F. Haber, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin, 11. April 1929, S. 162.

[9]) A. E. Malinowski, Journ. Chim. physique 21, 469 [1924]. F. Haber, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin, 11. April 1929.

[10]) K. H. Bonhoeffer, Ztschr. physikal. Chem. 113, 199 [1924].

[11]) Hinshelwood u. Gibson, Proceed. Roy. Soc. London 119, 591 [1928]. Hinshelwood und Thompson, ebenda 118, 170 [1928].

[12]) F. Haber u. Graf H. D. v. Schweinitz, Sitzungsber. Preuß. Akad., Berlin 1928, S. 499.

wegen der hohen Spaltwärme des molekularen Wasserstoffs von 100 kcal nur in so winzigem Umfange ablaufen, daß die Spaltprodukte die für die Rolle der Zwischenprodukte erforderliche Konzentration in der Gasmischung nicht erreichen. Gibt es aber den chemischen Vorgang der Wasserbildung aus Hydroxylen und Wasserstoffatomen, der 115 kcal liefert, so werden die Primärteilchen des so gebildeten Wassers energiereich genug sein, um Wasserstoffmoleküle in Atome zu spalten.

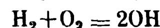
Die Reaktionshemmung bei Verbrennungsvorgängen, die sich davon herschreibt, daß Wasserstoffatome an festen Wänden miteinander vereinigt und dadurch dem Gassystem entzogen werden, für dessen weiteren Umsatz sie erforderlich sind, liefert eine glaubhafte Erklärung für die verbrennungshemmende Wirkung, die man bei Staubteilchen in Flammen, z. B. im Mündungsfeuer der Geschütze, beobachtet hat und mit den Antiklopfmitteln im Automobilmotor absichtlich herbeiführt.

Wenn wir die Hydroxyle und die Wasserstoffatome als Zwischenprodukte der Knallgasverbrennung ansehen, so bleibt damit doch immer noch der eigentliche Mechanismus dieses Vorganges undeutlich. Eine frühere Zeit pflegte solche Dinge nach dem Gesichtspunkt der „einfachsten Reaktion" zu behandeln, und sie sah Additionsvorgänge als die einfachsten Reaktionen an. Wenn Sauerstoff und Wasserstoff in einer Knallgasflamme, die auf Eis schlug, Hydroperoxyd bildeten, so hatten sich nach der einfachsten möglichen Reaktionsgleichung Sauerstoff- und Wasserstoffmoleküle durch Addition verbunden. Dieser Zustand unserer Vorstellungen hat eine wichtige Veränderung durch die unbequeme Überlegung erfahren, warum das Additionsprodukt bestehen bleibt; denn bei seiner Bildung wird ja gerade so viel Energie frei, als es zu seiner Rückwärtsspaltung benötigt. In der klassischen Theorie war diese Schwierigkeit nicht gleich wichtig. Die kinetische Energie und das Bewegungsmoment der beiden Komponenten bestimmten nach mechanischen Gesetzen die fortschreitende Bewegung des entstehenden Additionsproduktes, und sie bestimmten sie immer zu einem möglichen Werte. Alles andere blieb offen. Insbesondere ließ sich die Möglichkeit konstruieren, daß eine Rotation bei den Primärteilchen der Additionsverbindung auftrat, die sie zusammenhielt und ihnen Zeit ließ, ihre Reaktionsenergie zu zerstreuen. Mit den Quantenvorstellungen aber kamen für alle Energieformen die genau bestimmten diskreten Werte, die allein mit dem Bestande des Moleküls verträglich waren, und die Zwischenwerte dieser Beträge fielen aus. Jetzt war es nahezu ein Wunder, wenn zwei Moleküle sich unter solchen Bedingungen trafen, daß ihre Addition einen der möglichen diskreten Quantenzustände verwirklichte, sofern nicht ein drittes Molekül sich in der Nähe befand, auf das ein Teil der Energie übergehen konnte. So entstand die Lehre vom Dreierstoß als Bedingung für eine Additionsreaktion. Sie hat ihr einfachstes Beispiel in dem schon erwähnten Verhalten der Wasserstoffatome, von denen die Erfahrung zeigt, daß sie weit entfernt sind, sich bei der ersten Begegnung zu vereinigen, und bei denen die Rechnung lehrt, daß höchstens jeder Dreierstoß, also jeder Fall, in dem zwei Wasserstoffatome gleichzeitig miteinander und mit einem dritten Gasmolekül zusammentreffen, zur Bildung einer Wasserstoffmolekel zu führen vermag. Damit aber verliert die Additionsreaktion offenbar den Charakter des einfachsten Vorganges. Die Austauschreaktion, bei der zwei chemisch verschiedene Anfangsstoffe zwei neue Endprodukte liefern, rückt in den Vordergrund. Ein Chlormolekül und ein Natriumatom, die sich im Gasraum begegnen und ein Kochsalzmolekül und ein Chloratom liefern, führen niemals auf die quantentheoretischen Schwierigkeiten, die beim Additionsvorgange charakteristisch sind. Es braucht keines Dreierstoßes und keiner Energieabgabe an ein drittes Molekül, dessen Fähigkeit zur Aufnahme der Reaktionsenergie von seiner Beschaffenheit und seinem Abstande abhängen wird, sondern der Vorgang spielt sich lediglich zwischen den Reaktionsteilnehmern ab[13]). Aber ist die Entscheidung, was beim Zusammentreffen zweier Moleküle geschieht, damit gegeben? Auch nur insoweit gegeben, daß wir den Eintritt eines Austauschvorganges voraussagen können? Sehen wir das einfachste Beispiel aus der Chemie der Verbrennungsvorgänge, das Verhalten von Sauerstoff und Wasserstoff an! Die Addition liefert Hydroperoxyd, der Austausch zwei Hydroxyle; die Erfahrung aber zeigt, daß bei gewöhnlicher Temperatur weder das eine noch das andere erfolgt und die chemisch verschiedenen Moleküle praktisch unbegrenzte Zeiten unverändert im Knallgasgemisch bestehen. Es muß der endotherme Vorgang einer Aktivierung eintreten, der die eine Molekülsorte oder beide in eine reaktionsfähige Form bringt. Über das Wesen dieses Aktivierungsvorganges ließ sich noch vor einem Jahre kaum mehr sagen, als daß man sich zweierlei vorstellen konnte. Entweder mußte bei einem oder bei beiden Reaktionsteilnehmern durch einen Elektronensprung eine neue chemische Modifikation entstehen, die ein verschiedenes Reaktionsverhalten aufwies, oder es mußte mit der Zunahme der Schwingungsenergie im Molekül bei steigender Temperatur das Molekül lockerer und dadurch reaktionsfähiger werden. Inzwischen ist in einem merkwürdigen Zusammenhange die Wahrscheinlichkeit der zweiten Vorstellung wesentlich gewachsen.

Als die Quantentheorie einsetzte, war das Licht eine Schwingung des Äthers und der Äther ein Gebilde, das nach einem berühmten Worte erfunden war, um zu dem Verbum schwingen einen Nominativ zu haben. Die Materie aber bestand aus Massenteilchen, die sich nach den Gesetzen der Mechanik bewegten. In der Entwicklung der Quantentheorie bildeten zunächst die Gesetze der Mechanik die Stütze, auf der die Theorie zu fußen suchte, und das Licht wurde immer corpuscularer, je mehr man sich in seine Beziehung zur Materie vertiefte. Auf diesem Wege haben sich die Schwierigkeiten so lange gehäuft, bis man zu dem entgegengesetzten Verfahren der Wellenmechanik übergegangen ist, die, auf dem Boden der theoretischen Akustik erwachsen, die Zustände des einzelnen Massenteilchens für sich allein durch stehende Schwingungen interpretiert und alle Wechselwirkung zwischen Massenteilchen von der gegenseitigen Störung solcher Schwingungen herleitet. Die Grundlage dieser Vorstellung ist so abstrakt und die Entwicklung so jung, daß es schwerlich möglich ist, einen anschaulichen kurzen Weg zum Verständnis zu beschreiten. Aber es läßt sich nicht verkennen, daß große Chancen für die Förderung unserer chemischen Grundfragen in diesem Gedankengebäude enthalten sind. Seine stärkste Stütze zieht es für den Chemiker daraus, daß eine sehr merkwürdige Voraussage in den letzten Wochen eine glänzende experimentelle Bestätigung ge-

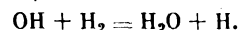
[13]) Vgl. die wichtige Untersuchungsreihe von M. Polanyi und seinen Mitarbeitern. Naturwiss. 13, 711 [1925]; 14, 164 [1926]; Ztschr. Physik 47, 379 [1928]; Ztschr. physikal. Chem. Abt. B., Bd. 1, S. 3, 21, 30 [1928]; u. die zugehörigen Untersuchungen von Ootuka u. Schay, ebenda, S. 62, 68 [1928].

funden hat. Wir haben alle den elementaren Wasserstoff für eine einheitliche Form des Elementes gehalten. Die wellenmechanische Betrachtungsweise hat ihn für ein Gemisch aus Ortho- und Parawasserstoff erklärt, das bei gewöhnlicher und höherer Temperatur im Gleichgewicht immer drei Teile des ersteren und einen Teil des letzteren enthält. Der Ortho-Wasserstoff enthält Rotationsenergie nur in ungeraden, der Parawasserstoff nur in geraden Quantenbeträgen. Bei tiefer Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht weiter und weiter nach der Richtung des Para-Wasserstoffs, und vom Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs abwärts ist im Gleichgewicht praktisch nur noch reiner Para-Wasserstoff vorhanden. Das Experiment hat bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs die Umwandlung des Gemisches in reinen Para-Wasserstoff unter der Kontaktwirkung von Kohle ergeben, und die Untersuchung des Para-Wasserstoffs hat hinsichtlich der spezifischen Wärme, der Wärmeleitung, der Linien des Bandenspektrums und der Rückverwandlung in das Gemisch beider Formen bei höherer Temperatur alle Voraussagen der Theorie bestätigt[14]). Das ist eine sehr bedeutsame Stütze für andere aus der wellenmechanischen Vorstellung gefolgerte Zusammenhänge, von denen uns hier einer besonders interessiert. Die Theorie scheint nämlich zu ergeben, daß zwei Moleküle, die grundsätzlich imstande sind, eine exotherme Austauschreaktion einzugehen, bei der Annäherung sich abstoßen, bis sie nahe genug gekommen sind. Es liegt ein Energieberg zwischen ihnen, den die kinetische Energie überwinden muß. Je größer die kinetische Energie ist, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß er überwunden wird. So wächst der Umsatz mit der Temperatur. Aber zugleich wird gezeigt, daß der Energieberg niedriger wird, wenn das Molekül Schwingungsenergie enthält, und so werden die Bedingungen für den Eintritt des Umsatzes ein zweites Mal durch die steigende Temperatur begünstigt. Das ist die Deutung, die die Aktivierungswärme erfährt[15]). Sie liefert in dieser Form noch nichts Quantitatives, bis auf eine wichtige Aussage für einen speziellen Fall. Sie lehrt nämlich, daß keine Aktivierungswärme erforderlich ist, wenn das eine Molekül zweiatomig, das andere einatomig ist, und dasselbe gilt, wenn es sich um den Umsatz eines zweiatomigen Moleküls mit zwei einzelnen anderen Atomen, also z. B. um den Umsatz des Sauerstoffmoleküls mit zwei Wasserstoffatomen handelt[16]). Dabei ist in beiden Fällen vorausgesetzt, daß aus dem Umsatz nicht ein Additionsprodukt, sondern zwei selbständige Massenteilchen exotherm hervorgehen. Wenn man diese Überlegungen dahin erweitern darf, daß von einem freien Radikal wie dem Hydroxyl dasselbe gilt wie von einem freien Atom, so läßt sich der Mechanismus der Wasserbildung aus den Elementen in einer plausiblen Form darstellen[17]). Den Anfang wird die Umsetzung eines Sauerstoffmoleküls mit einem Wasserstoffmolekül zu zwei Hydroxylen abgeben. Das ist ein Vorgang,



$$H_2 + O_2 = 2OH$$

der eine Aktivierungswärme fordert und darum erst bei erheblich gesteigerter Temperatur verläuft. Jedes Hydroxyl wird mit dem molekularen Wasserstoff, auf den es trifft, in einer Austauschreaktion ohne Aktivierungswärme ein Molekül Wasser und ein Wasserstoffatom liefern können, also



$$OH + H_2 = H_2O + H.$$

Zwei Wasserstoffatome werden mit einem Sauerstoffmolekül wiederum ohne Aktivierungswärme zwei Hydroxyle zurückbilden



$$H + O_2 + H = 2OH.$$

Dies liefert eine Reaktionskette, die so lange fortschreitet, bis ein Hydroxyl und ein Wasserstoffatom in der benachteiligten Additionsreaktion zu Wasser zusammentreten. In gleicher Weise wird eine Addition zweier Wasserstoffatome zu einem Wasserstoffmolekül eine Kettenfolge zum Abbruch bringen. Die Primärteilchen, die bei diesen Additionsvorgängen entstehen, mögen neue Wasserstoffatome durch Stoß hervorbringen.

Nach dem Stande der Sache wird man diese Zusammenhänge in vielem mehr als die Arbeitshypothesen wie als die Einsichten ansehen mögen, die wir besitzen. Wir sind des Fortschritts der jungen Theorie wie der Erweiterung des experimentellen Wissens von den Reaktionen der mehratomigen Moleküle mit Atomen und Radikalen gleich bedürftig. Wenn wir bei der Wasserstoffverbrennung z. B. Hydroperoxyd statt zweier Hydroxyle finden, so mögen wir vermuten, daß es sich um einen Vorgang an der Wand handelt, der anders als im freien Gasraum verläuft, und wenn wir bei Verbrennungsvorgängen Ozon beobachten, so können wir daran denken, daß es sich um einen Vorgang handelt, bei dem zwei Hydroxyle und ein Sauerstoffmolekül ein Ozonmolekül und ein Wassermolekül liefern. Aber das ist noch unwegsames Gelände.

Die Unsicherheit wird besonders fühlbar, wenn wir den Kohlenwasserstoffverbrennungen nähertreten.

Wir wissen noch recht unvollkommen über die Reaktionen der Wasserstoffatome mit den Molekülen der Kohlenwasserstoffe Bescheid, und über die Einwirkung der Hydroxyle auf diese Moleküle ist noch keine Erfahrungskenntnis gesammelt. Der Stand der Beobachtungen über die Wirkung der Wasserstoffatome auf Kohlenwasserstoffe gibt vorerst noch kein klares Bild[18]). Sie vertragen sich mit dem Methan, sie verschwinden beim Zusammenstoß mit anderen Kohlenwasserstoffen. Dabei wird Äthylen hydriert, Äthan und Acetylen sehr viel weniger verändert. Bei allen drei Stoffen tritt das Spektrum des Dicarbons und des Methins auf als ein Zeugnis, daß ein Abbau bis zu diesen zweiatomigen Molekülen in merkbarem Umfange vor sich geht. Lange aliphatische Ketten werden durch Wasserstoffatome unter Bildung der niedrigsten Glieder gespalten. Benzol geht

[14]) K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Naturwiss. **17**, 182 [1929], Zuschrift v. 24. 2. 1929; A. Eucken, ebenda, Zuschrift v. 5. 3. 1929. K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Sitzungsber. Preuß. Akad., Sitzung v. 28. 2. 1929, S. 102 u. 103.

[15]) Für die Darstellung dieser von London abgeleiteten Zusammenhänge glaube ich am zweckmäßigsten auf den (im Druck befindlichen) Vortrag hinweisen zu sollen, den London bei der diesjährigen Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie in Berlin [1929] soeben gehalten hat.

[16]) Die experimentellen Grundlagen für dieses Verschwinden der Aktivierungswärme verdankt man besonders M. Polanyi (l. c.) und seinen Mitarbeitern. Hingewiesen sei noch besonders auf L. Frommer u. M. Polanyi, Ztschr. physikal. Chem. Abt. A, Bd. 137, S. 201 und auf den Vortrag von M. Polanyi auf der soeben stattgehabten Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft in Berlin, vgl. diese Ztschr. **42**, 708 [1929].

[17]) Genauere Behandlung siehe bei K. F. Bonhoeffer u. F. Haber, Ztschr. physikal. Chem. **137**, 263 [1928].

[18]) Vgl. die Untersuchungen von Hugh S. Taylor mit Marshall, Journ. physical Chem. **29**, **1140** [1925]. u. mit Hill, Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, **2**, 449 [1929]; ferner Bonhoeffer u. Harteck, Ztschr. physikal. Chem. **139**, 64 [1928]; weiterhin H. v. Wartenberg u. G. Schultze, Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, **2**, 1 [1929]; A. Klemenc u. Franz Patat, Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, **3**, 289 [1929].

in Acetylen über. Wir werden einen späteren Zeitpunkt abwarten müssen, ehe wir diese Elementarvorgänge übersichtlich ordnen können. Für heute wird uns genügen müssen, daß auf dem Theater der chemischen Vorgänge, von dem Schönbein gesagt hat, daß wir nur das wissen, was vor dem Aufgehen und hinter dem Niedergehen des Vorhanges liegt, ein erster Eindruck des eigentlichen Stückes gewonnen ist. [A. 83.]

Deutsche Ausstellung „Gas und Wasser“ in Berlin.

Von Ing.-Chem. ADOLF BRÄUER und Patentanwalt Dipl.-Ing., Dr. phil., Dr. techn. JOSEF REITSTÖTTER.

(Eingeg. 13. Juni 1929.)

Die Ausstellung will in ihrer Abteilung „Gas“ zeigen, wie sich die Gasindustrie, worunter im folgenden die Leuchtgasindustrie verstanden werden soll, zu ihrer heutigen Höhe entwickelt hat.

Die Ausstellung bietet eine anschauliche und umfassende Darstellung der gesamten großen technischen Neuerungen dieses bedeutenden Industriezweiges und versucht, den Besucher über den Werdegang der Gastechnik und des Gasverbrauchs sowie über die Anordnung der Gaserzeugungsanlagen, wie sie sich im Laufe der Zeit herausgebildet haben, zu unterrichten. Ferner findet sich eine Sammlung der Rohstoffe, die zur Gaserzeugung dienen, als auch eine solche der zur Gaserzeugung erforderlichen Apparaturen, Maschinen, Reinigungsanlagen, sowie der Vorrichtungen zur Messung und Aufspeicherung des Gases. Eine weitere Abteilung zeigt die Nebenprodukte der Gaserzeugung, deren Trennung und Verwendung in den verschiedenen Industriezweigen. Schließlich ist auch noch hinzuweisen auf die Ausstellung der Zuführungselemente des Gases von der Herstellungsstätte an den Gebrauchsort, wie da sind: Guß- und Stahlrohre, Druckregler, Gasmesser usw.

Diese große Industrieschau bringt alle Neuerungen der Gaserzeugung, wie die Darstellung von Doppelgas, von automatischem Wassergas, die kontinuierliche Entgasung u. a. m. Auch was die Gasreinigung anlangt, werden, der heutigen Zeit entsprechend, die elektrische Entteerung, die Reinigung mit A-Kohle vorgeführt. Besondere Stände sind der Entgiftung und Entphenolung der Abwässer gewidmet, und auch die Ferngasversorgung findet die ihr gebührende Würdigung. Beachtenswert ist die Darstellung der projektierten Ferngasversorgung von Stuttgart über Karlsruhe und Frankfurt, die jährlich etwa 400 Millionen Kubikmeter betragen soll. Außerdem werden von verschiedenen großen Städten übersichtliche Darstellungen der Gasversorgung durch ihre Werke gebracht. Insbesondere die Berliner Städtischen Gaswerke führen in verschiedenen Modellen ihre Gaserzeugungsanlagen und die Gasverteilung über die Stadt, sowie die Anlagen zur Gewinnung der Nebenprodukte vor. Zahlreiche Bilder geben von den Kohlenverladungsanlagen bis zur Erzeugung des Gases und der Nebenprodukte Kenntnis. In vielen Diagrammen werden die Menge der Gaserzeugung, die Verteilung des Gases und die Gasabgabe dargestellt. Lübeck zeigt z. B. die Gasfernversorgung seiner Umgebung und die Verarbeitung der aus der Erdgasstelle in Neuengammen entnommenen Naturgase.

Schließlich wird der Besucher noch aufgeklärt über die volkswirtschaftliche Bedeutung der Gasindustrie in unserem heutigen Wirtschaftsleben.

In der Abteilung „Wasser“ der Ausstellung sieht man den Betrieb der Wasserversorgung, ihre technische und hygienische Durchführung und Durchbildung. Ferner wird in dieser Abteilung gezeigt, welche Bedeutung für das gesamte Wirtschaftsleben dem Vorkommen, der Entnahme, der Reinigung und Aufspeicherung des Wassers zukommt.

Gas.

Rohstoffe:

Es werden die verschiedenen Sorten oberschlesischer und westfälischer sowie auch englischer Kohle zur Schau gestellt, desgleichen auch Kohle aus dem Saar- und anderen Revieren. Interessante Stücke sind u. a. ein Stammstumpf aus der Braunkohlenzeit von einem Alter von etwa 5 Millionen Jahren und ein Siegelbaum aus der Steinkohlenzeit. In zahlreichen Koksproben wird sehr anschaulich die Qualität des Kokses demonstriert. Namentlich sind zu erwähnen die Kastenversuche, welche zur Bestimmung der Abhängigkeit der Koksqualität von der Korngröße, dem Schüttgewicht, dem Wassergehalt und dem Gehalt in flüchtigen Bestandteilen der Kohle dienen.

Großes Interesse erheischt neben der Gasgewinnung aus Kohlen in Großstädten die *aus Faulschlamm.*

Faulgas entsteht durch Zersetzung organischer Stoffe unter folgenden Bedingungen:

1. Zersetzung findet im Wasser oder bei Anwesenheit von Wasser unter Abschluß von Luft statt. 2. Der p_H-Wert der Wasserstoffionenkonzentration des faulenden Schlammes muß möglichst zwischen 7,3 und 7,6 gehalten werden. 3. Temperatur des Faulschlammes zwischen 6° und 50°, Bestwert der Faulgaserzeugung bei 25—28° (unter Umständen Erhöhung der Faulraumtemperatur durch künstliche Heizung).

Im Durchschnitt enthält das Faulgas: 70—80% Methan, 15—30% Kohlendioxyd, 0—8% Stickstoff, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd.

Eine moderne Kläranlage zur Faulgasgewinnung, insbesondere zur Methangewinnung zeigt Berlin, in Modellen und Schaubildern (Berlin-Waßmannsdorf). Die Gasentwicklung von Waßmannsdorf betrug im Jahre 1928 rund 1,4 Millionen Kubikmeter Methan bei einer Abwassermenge von 27,5 Millionen Kubikmetern.

Gaserzeugungsöfen:

Retortenöfen mit horizontaler, schräg liegender und vertikaler Anordnung der Retorten kommen heute für Großleistungen kaum mehr in Frage, dementsprechend sind vornehmlich nur Kammeröfen verschiedenster Bauart ausgestellt.

Die Heinrich Koppers A.-G. zeigt hier in großen Modellen den Aufbau von Gaswerksöfen aus den hierfür in Frage kommenden feuerfesten Steinen, insbesondere *Silica und Sillimanit.* Ferner ein Modell einer Koksofenanlage mit Kokslösch- und -verladeeinrichtung sowie eine Vertikal-Kammeranlage für stetigen Betrieb. Außerdem stellt diese Firma neue Zeichnungen von Generatoren mit kombinierter Hochdruck-Dampferzeugung aus.

Der Didier-Konzern führt in natürlicher Größe Regenerativ-Verbund-Koksöfen, Bauart Hinzelmann vor; ferner horizontale Kammeröfen, sowie in den sogenannten *Dessauer Vertikalkammerofen.* In sehr instruktiven Modellen werden

dargestellt: Kontinuierliche Vertikalkammeröfen, „Bauart Dresden“, sowie der Schrägkammerofen, „Bauart München“.

Die Firma Pintsch & Dr. Otto stellt Modelle von Großleistungs-Koksöfen aus. Beachtenswert ist ein großes Modell für einen Schmelzstichgenerator zur Erzeugung höchstwertigen Generatorengases, sowie ein großer Drehrostgenerator, ein Wassergasautomat mit automatischer Kokswaage, Koksbeschickung und automatischer Entschlackung, welcher eine automatische Gaserzeugung ermöglicht. In sehr instruktiven Bildern wird der Betrieb verschiedener Generatoren veranschaulicht.

Die Bamag-Meguin A.-G. zeigt in natura einen Wassergas-Hochdruck-Drehrost-Generator für eine tägliche Leistung von 60 000 m³ Gas. Erwähnenswert sei dann noch der Stand der Vergasungsindustrie A.-G., Wien, die ihr Doppelgasverfahren vorführt, sowie der große Ausstellungsstand der Firma Aug. Klönne, Dortmund, die in natürlicher Größe einen gemauerten Vertikal-Kammerofen zur Schau bringt.

Ofenbaustoffe.

Was diese anlangt, so ist zunächst zu erwähnen die Schaustellung von Bausteinen nach dem Scheidhauer u. Giessing-Verfahren, das es ermöglicht, mit einem Minimum von Bindeton auszukommen. Einige ausgeführte Vermauerungen zeigen die Möglichkeit der exakten Ausführung. Erwähnt sei, daß diese Steine, wie *Resistal*, *Mullital*, *Vitral* usw., auch in der chemischen Industrie zur Herstellung von Sulfat- und Glasöfen usw. hervorragende Anwendung finden können.

Ein ähnliches hochwertiges Siliciumcarbid bringen die Stettiner Chamottewerke unter dem Namen *Silikalit* zur Ausstellung, dessen hervorragendes Wärmeleitvermögen und große Belastungsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel in Verbindung mit hohem Schmelzpunkt dieses Materials für den Ofenbau ganz besonders geeignet erscheinen lassen.

Die feuerfeste Industrie zeigt weiter Proben der Rohstoffe für die Herstellung feuerfester Erzeugnisse, wie Quarzit, Ton, Kaolin, Zirkonoxyd und Zirkonerz. In sehr lehrreichen Diagrammen wird der Werdegang der einzelnen feuerfesten Erzeugnisse, Chamotte, Silicasteine und dergleichen, gezeigt. Die Sterchamolwerke G. m. b. H., Dortmund, zeigen in Diagrammproben und Modellen die Herstellung sowie das chemische Verhalten feuerfester Steine und anderer Wärmeisolierbaustoffe, besonders von *Sterchamol* und *Kristoballit*. Sehr anschaulich sind Maueraufbauten, die das hervorragende Wärmeisolierungsvermögen dieser Stoffe veranschaulichen. In dieser Abteilung werden auch noch die Untersuchungsapparate für die chemische und physikalische Untersuchung feuerfester Materialien vorgeführt, die dem Interessenten vieles Beachtenswerte bringen. Lehrreich sind ferner zahlreiche Proben und Diagramme, welche den Einfluß wiederholten Abschreckens auf feuerfeste Bausteine darstellen.

Gasreinigung:

Das aus dem Ofen abziehende Rohgas muß von den Verunreinigungen, Teer, Naphthalin, Ammoniak, Benzol und insbesondere Schwefelwasserstoff, befreit werden. Man sieht dementsprechend die bekannten Teervorlagen, Gaswäscher und Trockenreiniger in den verschiedensten Bauarten.

Neu sind die Gasreiniger, insbesondere Naphthalinabscheider, der Cheminova G. m. b. H., bei denen die sich abscheidenden Naphthalinkrusten nach gewisser Entwicklungsdauer aufgelöst werden. Das Lautawerk stellt einen Gaswascher mit *Lautamasse* in natürlicher Größe aus.

Anlagen zur Gasreinigung zeigt dann die Lurgi-Apparatebau G. m. b. H., Frankfurt a. M., die eine betriebsfähige Elektrofilter-Anlage mit einem 3-Phasen-Drehstrom-Gleichrichter ausstellt. Auch die Siemens-Schuckertwerke führen Elektrofilter vor. Die Allgemeine Vergasungsgesellschaft m. b. H. Theisen zeigt Gaswäscher eigener Bauart mit einer Tagesleistung bis zu 120 000 m³. Beachtenswert sind auch die an Stelle der Turmwäscher bevorzugten Schleuderwäscher der Walter Feld G. m. b. H., Essen, sowie der Schröder-Wäscher.

Gasbehälter:

Diese spielen in der Gastechnik eine nicht unwichtige Rolle, handelt es sich doch um die Speicherung des kontinuierlich erzeugten Gases für die wechselnde Entnahme. Man benutzt hierzu allgemein durch Wasser abgeschlossene, teleskopartig ausziehbare Eisenglocken.

Zu erwähnen ist ferner der Stand der Schweißtechnik Schneider G. m. b. H., welche Verfahren zur elektrischen Lichtbogenschweißung für Gasbehälter während des Betriebes besitzt. Sie hat in den letzten fünf Jahren 36 Behälter nach diesem Verfahren wieder instand gesetzt.

Die Firma August Klönne, Dortmund, zeigt das System eines *Trocken-Gasbehälters*, der ohne Dichtungsflüssigkeit arbeitet. Charakteristisch für diese Bauart ist ein Ring, der durch besondere Vorrichtungen dehnbar ist und mit einer elastischen Packung gegen die Behälteraußenwand gedrückt wird.

Armaturen und Rohre:

Druckregler und *Röhren* sind in sehr reicher Auswahl vertreten. Da es sich hierbei um feinmechanische und maschinentechnische Elemente handelt, werden hier nur kurz die wichtigsten, ausstellenden Firmen genannt, ohne auf Einzelheiten einzugehen. Erwähnt seien der Hochdruckregler der Ehrich & Grätz A.-G., die Regler der Askaniawerke, der Progasregler der Deutschen Gasgeräte G. m. b. H sowie die von der Bamag und der Allgemeinen Vergasungsgesellschaft. In zahlreichen Modellen werden auch *Gasmesser* ausgestellt. Beachtenswert sind die trocknen Gasmesser der Gasmesserfabrik Kromschröder A.-G., Osnabrück, die in jeder Beziehung anspruchsloser sind als nasse, wesentlich kleiner, leichter und handlicher aufzustellen, dabei keinerlei Wartung durch Nachfüllen und dergleichen bedürfen. Sehr schöne Modelle zeigt der Schweißrohrverband Mülheim, der Rohre in natürlicher Größe, vielfach auch im Schnitt, ausstellt. Sehenswert ist ein bandagiertes Rohr von 1124 mm ⌀ und 38 mm Stärke für 100 Atm. Betriebsdruck. Die Bandagen sind nahtlos und werden aufgeschrumpft. Der Deutsche Gasrohrverband Köln-Berlin stellt gußeiserne Druck-Muffelrohre bis zu dem größten Durchmesser aus.

Im Anschluß hieran sei auf die sehr beachtenswerte Ausstellung „Korrosion in Gaswerksbetrieben“ hingewiesen, auf die im einzelnen einzugehen hier zu weit führen würde. Von neueren Rostschutzmitteln, die von einzelnen Spezialfirmen ausgestellt werden, seien in erster Linie erwähnt Schades Schutzbinde der Chemie Produkte G. m. b. H., Berlin, sowie die verschiedenen Schutzanstriche der Firma Paul Lechler, Stuttgart.

Nebenprodukte der Gaserzeugung:

Die sogenannten Nebenprodukte der Gaserzeugung spielen heute wirtschaftlich zumindest die gleiche Rolle wie das Gas selbst; es sei hier nur erinnert an die Teerfarben- und pharmazeutische Industrie. Dem Rahmen der Ausstellung entsprechend werden diese Industriezweige jedoch nicht vorgeführt, vielmehr beschränkt man sich mit wenigen Ausnahmen auf die unmittelbare Gewinnung und Abscheidung der ersten Rohprodukte.

Phenolgewinung aus den Abwässern zeigt eine ganze Reihe von Firmen. In Präparaten und Diagrammen sieht man die Gewinnung von Phenol aus Teer und Abwässern, ferner die verschiedenen, aus dem Phenol gewonnenen Produkte, sowie die sehr beachtenswerte Phenolgewinnungsanlage, Bauart Cheminova. Beachtenswert ist auch das Modell einer Benzolgewinnungsanlage mit Vakuumdestillation nach Raschig. Sehr interessant ist die Ausstellung des Konzerns der Rütgerswerke, auf der u. a. in Schnitten die Wirkung der verschiedenen Imprägnierungsmittel auf die verschiedenen Hölzer gezeigt wird. Außerdem werden auch die das Holz zerstörenden Parasiten zur Schau gebracht. Die Bakelitgesellschaft zeigt in sehr großen, prächtigen Schaustücken herrlich gefärbte, teils klare, teils undurchsichtige Erzeugnisse aus ihren Kunstmassen. Während die Bakelitgesellschaft an Fertigprodukten vornehmlich solche des Kunstgewerbes zur Ausstellung bringt, zeigt die Haveg Röhren, Schalen, Platten sowie sonstige technische Gegenstände aus dem gleichen Material.

Martini & Hüneke stellen interessante Entphenolungsanlagen, Naphthalinabscheider und eine Benzolgewinnungsanlage, Bauart Cheminova, aus.

Beachtenswert sind dann die Ausstellungen der Continentalen Straßen-Teerungs-Gesellschaft m. b. H., Charlottenburg, und der Tegabit-G. m. b. H.

Die Siemens-Planiawerke A.-G. für Kohlenfabrikate in Berlin-Lichtenberg zeigen Originalelektroden für die verschiedensten Industriezweige, insbesondere für Herstellung von Calciumcarbid, Stahl- und Eisenlegierungen.

Rauch- und Gasschutz.

In dieser Abteilung werden die verschiedenen *Gasschutzmasken* gezeigt und die historische Entwicklung von den einfachen Rauchgasmasken und Rauchhelmen aus den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts bis zu den modernen Geräten der Gegenwart dargestellt.

Unter anderm sei darauf hingewiesen, daß z. B. in den Rauchmasken von Tyndell & Shaw für die Londoner Feuerwehr, die bereits im Jahre 1880 Verwendung fanden, Atmungshelme mit Filtern verwandt wurden, die in ihren Grundzügen durchaus den heutigen Gasmaskenfiltern entsprechen und als chemisch wirksame Substanz bereits Holzkohlestückchen enthielten.

Groß ist der Stand der Deutschen Auergesellschaft und sehr instruktiv die Gasübungsstrecke der Berliner Feuerwehr. Für den Chemiker interessant sind ferner die Handfeuerlöscher, wie Naß-, Trocken- und Schaumlöscher, die in einer Kollektivschau von auf diesem Gebiet tätigen Firmen und Behörden ausgestellt werden.

Wasser.

Die Industrie des Wassers, die Wasserwerks-, Wasserversorgungs- und -verteilungsanlagen zum Gegenstand hat, führt Pumpanlagen, Filter-, Wasserreinigungsverrichtungen u. dgl. vor.

Die Bamag-Meguin A.-G. zeigt einen Schnellfilter mit Verbundrohrboden, in welchem das Filter mit Wasser und Luft in regelbarer Menge durchspült wird. Beachtenswert sind dann noch eine Kläranlage zur regelbaren Dosierung des Wassers mit Chemikalien sowie eine Rohrschutzanlage, welche die Entfernung von Kohlensäure aus Trinkwasser bezweckt.

Interessante Schaustücke bringt die Hume-Röhren A.-G., Berlin, welche vornehmlich der Kanalisation und zur Druckrohrlegung dienen und, aus Eisenbeton ausgeführt, Dimensionen bis zu 2 m lichter Weite und 100 mm Wandstärke erreichen. Die Permutit A.-G. führt ihre bekannten Filter sowie die Roh-, Zwischen- und Endprodukte ihrer Fabrikate vor. Siemens & Halske A.-G. zeigen in einem großen Stand ihre Apparate zur Wasseraufbereitung, Förderung und Verteilung. Desgleichen die Wabag.

Die Ostgesellschaft für Industrieanlagen zeigt die mechanische KE-Industrie-Klär-, Schlammrückgewinnungs- und Trocknungsanlagen für Kohlewaschwasser, Kokslöschwasser und Abwässer aus Nebenproduktengewinnungsanlagen. Im Gegensatz zu den anderen Systemen wird in KE-Klärbrunnen der Schlamm unmittelbar an der Stelle, wo er sich abgenutzt hat, durch drehbare Saugrüssel kurz gelockert und unmittelbar abgesaugt, ohne Beunruhigung des Schlammes und des darüberstehenden Wassers.

Es führt für den Chemiker zu weit, hier auf alle Einzelheiten einzugehen. Erwähnt in diesem Zusammenhang sei z. B. u. a. nur eine sehr eindrucksvolle Darstellung der zunehmenden Verunreinigung des Rheinwassers durch chemische Stoffe bei seinem Lauf vom Bodensee bis zur Mündung. [A. 100.]

Die Entwicklung der Leuchtgasindustrie vom chemischen Standpunkt aus.

Von Dipl.-Ing. Dr. W. Bertelsmann,
Chefchemiker der Berliner Städtische Gaswerke A.-G.

(Eingeg. 22. Mai 1929.)

Die trockne Destillation der Steinkohle reicht in ihren Anfängen bis ins 18. Jahrhundert zurück und wurde, wenn man von gelegentlichen wissenschaftlichen Versuchen absieht, lediglich zur Herstellung von Koks angewandt. Die ersten Arbeiten zur Gewinnung eines für Leuchtzwecke geeigneten Gases führte Pickel in Würzburg 1786 aus und benutzte als Rohstoff Knochen, die er zur Darstellung von Salmiak trocken destillierte. Mit dem dabei entstehenden Gase beleuchtete er seine Apotheke.

Um die Wende des 18. Jahrhunderts wurden fast gleichzeitig und voneinander unabhängig Versuche zur Herstellung von Leuchtgas aus Steinkohle von Lampadius, Freiberg, Murdoch, Soho, Lebon, Paris, und Henfrey, Baltimore, aufgenommen, die aber nur in England mit seiner für jene Zeit am meisten fortgeschrittenen Technik zu einem praktischen Erfolge führten. 1814 eröffnete das erste Gaswerk, Peterstreet, Westminster, seinen Betrieb.

Als Rohstoff der Leuchtgaserzeugung diente anfänglich nur Steinkohle, doch erstand ihr ein Wettbewerber in Gestalt der Pflanzenöle, als Taylor 1815 entdeckte, daß diese bei der pyrogenen Zersetzung ebenfalls brennbares Gas, und zwar solches

von hoher Lichtstärke, lieferten. Bereits 1823 gab es in England 11 Ölgasanstalten, doch wurden sie sehr schnell in Kohlengaswerke umgewandelt, da die Ölpreise zu stark anzogen; in Schweden benutzte man vorübergehend Pechöl zur Gaserzeugung. Das Ölgas fiel dann der Vergessenheit anheim und kam erst in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts von neuem zur Geltung, nachdem man in den Gasölen der Schwel- und Petroleumindustrie einen billigeren Rohstoff zur Verfügung hatte. Es diente jedoch zunächst nur zur Eisenbahn- und Seezeichenbeleuchtung und gewann für die große Leuchtgasindustrie erst um 1900 eine Bedeutung, als man begann, dem Kohlengase Wassergas zuzusetzen, das seines geringen Heizwerts halber aufgebessert, „carburiert", werden mußte.

Außer den Ölen hat man als Kohlenersatz auch Harz, Torf und Braunkohle benutzt und noch verschiedene organische Abfallstoffe, wie Ölkuchen, Kammgarnabfälle und Fäkalien verwendet, sie erwiesen sich aber sämtlich als unzulänglich und vermochten die Kohle nicht zu verdrängen. 1850 beschäftigte sich Pettenkofer eingehend mit der Darstellung von Leuchtgas aus Holz und kam auch durch Anwendung geeigneter Temperaturen und Reduktion der Kohlensäure zu ganz annehmbaren Ergebnissen, doch hatte mittlerweile die Gaserzeugung aus Kohle so festen Fuß gefaßt, daß seine Arbeiten ohne praktisches Ergebnis blieben.

Anstatt nach neuen Rohstoffen zu suchen, begann der Gasfachmann schon frühzeitig, die Steinkohle zu studieren, um die geeignetsten Sorten für die Gasfabrikation ausfindig zu machen. Da man zu jener Zeit eine nur geringe Kenntnis von der Kohle überhaupt besaß, war das eine mühsame Arbeit. Zunächst traf man die Wahl nach den praktischen Betriebsergebnissen, die die Werke untereinander austauschten, und ging später zu systematischen Versuchen über, die insbesondere durch den Deutschen Verein von Gas- und Wasserfachmännern, eine Gründung aus dem Jahre 1859, gefördert wurden. In den 70er Jahren tauchte der Gedanke auf, von Vereins wegen ein Kohlenversuchsgaswerk zu errichten, der erst viele Jahre später in die Tat umgesetzt wurde, als schon große Gaswerke ihre eigenen Versuchsanstalten hatten. Durch die systematischen Untersuchungen wurde der Kreis der für die Gaserzeugung geeigneten Kohlen mehr und mehr eingeengt, und man verwandte schließlich nur noch die sogenannten Gas- und Gasflammkohlen, die bei einer großen Ausbeute an gutem Gas einen leicht brennbaren, aber ziemlich zerbrechlichen Koks gaben. Solange man das Gaslicht durch selbstleuchtende Flammen erzeugte, wurde neben der eigentlichen Gaskohle auch noch viel Cannel- und Bogheadkohle entgast, bitumenreiche Brennstoffe der Steinkohlenformation, die neben sehr wenig Koks viel Gas lieferten, das mit stark leuchtender Flamme brannte, und die ihrer Beschaffenheit nach zu derselben Gruppe zählen, der auch der Jet angehört. Nach der Einführung des Auerlichts, also nach 1895, spielte die Eigenlichtstärke des Gases keine Rolle mehr, weshalb man von diesen Zusatzkohlen absehen konnte.

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts trat ein neuer Rohstoff hinzu, und zwar der Koks, nachdem es gelungen war, das Wassergas in die Leuchtgastechnik einzuführen. Zwar kannte man das Wassergas schon sehr lange, denn bereits 1780 zeigte Felice Fontane, daß durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle ein brennbares Gas entstand, und um 1830 führte Donovan in Dublin die ersten größeren Versuche zur Wassergaserzeugung aus. Da aber das Wassergas keine Eigenleuchtkraft besitzt, dachte man an seine Verwendung für die Leuchtgaserzeugung so lange nicht, wie man ein Gas von hoher Eigenleuchtkraft brauchte.

Während eines ganzen Jahrhunderts liefen zwei eng verwandte Industrien der Kohlendestillation, die Gasindustrie und die Kokerei, nebeneinander her, ohne sich zu beachten. Erst im 20. Jahrhundert wandelte man die großen Gaswerke allmählich mehr und mehr in Kokereien um und suchte die bestehenden Kokereien für die Gasversorgung nutzbar zu machen. Dadurch wurde von neuem der Kreis der Rohstoffe erweitert, indem man nunmehr außer den Gas- und Gasflammkohlen auch die Fettkohlen, Kokskohlen und Eßkohlen mit einbeziehen konnte. Man erkannte ferner durch systematische Versuche, daß auch aus Gaskohlen ein brauchbarer, fester Koks herzustellen war, wenn man sie mit anderen gasarmen, für sich nicht kokenden Kohlen mengte, und lernte auf diese Weise, neben einem guten Gas auch Zechen- und Schmelzkoks in wettbewerbfähiger Güte herzustellen.

Neben der Rohstoffversorgung spielte die Frage der Gasreinigung von Anfang an eine große Rolle. Teer und Wasserdämpfe würden bei der Fortleitung Störungen verursacht haben, man entfernte sie durch Kühlung, die später noch durch Stoßkondensation ergänzt wurde. Neben dieser mechanischen Reinigung war aber auch noch eine chemische erforderlich. Das rohe Leuchtgas enthält etwa ½ Vol.-% Ammoniak, das zum Teil bei der Kühlung von dem sich kondensierenden Wasser aufgenommen, zum Teil durch Wasserwaschung beseitigt wird. Dieses alte Waschverfahren hat sich bis zum heutigen Tage gehalten. Die Auswaschung mit Ammoniumbisulfatlösung, wie sie vielfach auf den Kokereien betrieben wird, hat merkwürdigerweise im Gasfach keinen Boden gefunden, obgleich man verschiedentlich Anläufe in dieser Richtung genommen hat, und zwar zu einer Zeit, als die Kokereien noch ohne Gewinnung der Nebenprodukte arbeiteten.

Der Gehalt des Rohgases an Schwefelverbindungen ist weit höher als der an Ammoniak und kann bei schwefelreichen Kohlen bis zu 5000 g S in 100 m³ gehen. Etwa 95% dieses Schwefels sind als Schwefelwasserstoff vorhanden, während der Rest vorwiegend aus Schwefelkohlenstoff neben Merkaptanen und Merkaptiden besteht. In den ersten Jahren der Gasindustrie wusch man den Schwefelwasserstoff mit Kalkmilch aus (Clegg). Schon um 1830 wurde durch Reuben-Philips an Stelle der Kalkmilch festes Kalkhydrat empfohlen, das sich sehr schnell einbürgerte und noch vor 30 Jahren in England stellenweise angetroffen werden konnte. Es hat den Vorzug, daß das anfangs gebildete Schwefelcalcium auch einen Teil der organischen Schwefelverbindungen absorbiert, was für England mit seinen schwefelreichen Kohlen große Bedeutung hat. In Deutschland hielt sich das Verfahren nur bis 1865 und wurde dann durch die von Laming angegebene Absorption des Schwefelwasserstoffs mit eisenoxydhydrathaltigen Massen ersetzt. Diese Massen stellte man anfangs aus Eisenvitriol und gelöschtem Kalk her, man ging aber später zum Gebrauch natürlicher hydratischer Eisenerze über; neben diesen wurden zu Ende des 19. Jahrhunderts künstliche Massen eingeführt, wie sie bei der Bauxitverarbeitung in der Aluminiumindustrie abfallen. Noch heute sind beide Arten von Gasreinigungsmassen in Gebrauch. Doch scheint es, als wenn die künstlichen, die sogenannten Luxmassen, bevorzugt würden.

Vor der Kalkreinigung hat die mit eisenhaltigen Massen den Vorzug, daß die letzteren theoretisch unendlich lange brauchbar sind, weil das bei der Absorp-

tion entstehende Schwefeleisen sich durch Oxydation an der Luft unter Abscheidung elementaren Schwefels wieder in Eisenhydroxyd zurückverwandelt. In der Praxis läßt man die Massen sich bis zu 50% mit Schwefel anreichern und nimmt sie dann aus dem Betrieb heraus, um nicht den sich fortwährend vermehrenden Schwefelballast immer wieder in den Reiniger hineinschleppen zu müssen.

Während man früher die Wiederbelebung der Massen dadurch vornahm, daß man die Reinigerkästen entleerte und die Massen an der Luft unter Umschaufeln und Besprengen oxydierte, führt man nach dem Vorschlage von Valon aus dem Jahre 1888 heute diese Oxydation im unmittelbaren Anschluß an den Absorptionsvorgang aus, indem man dem zu reinigenden Gase sogleich die zur Oxydation erforderliche Luftmenge beifügt. Diese Luftmenge richtet sich nach dem Schwefelwasserstoffgehalt des Gases, entsprechend der Gleichung $H_2S + O = H_2O + S$, und beträgt im Durchschnitt 2½% des Gases. Der Sauerstoff verschwindet dabei, während man die restlichen 2% Stickstoff im Gas beläßt.

Im Laufe der Jahre erkannte man, daß es zweckmäßig ist, auch das im Gase stets vorhandene Naphthalin zu beseitigen, da dieses Rohrverstopfungen verursachen kann. Anfänglich versuchte man, des Naphthalins durch eine geeignete Führung der Kühlung Herr zu werden, erkannte aber, daß das in den meisten Fällen nicht genügt, und führte deshalb die Auswaschung mit Teerölen ein (Young und Glover, 1897). In Deutschland ist das Verfahren von Bueb technisch durchgebildet und mit gutem Erfolg eingeführt worden. Man bedient sich dazu des Anthracenöls, das bei gewöhnlicher Temperatur bis zu 40% Naphthalin aufnehmen kann. Die Gaswerke verzichten gewöhnlich auf die Wiederbelebung des Waschöls und geben dieses, wenn es ausgebraucht ist, wieder an die Teerdestillation ab oder fügen es ihrem Teer zu.

Die Beschaffenheit des Leuchtgases hat im Laufe der Jahre tiefgreifende quantitative Änderungen erfahren, während die qualitative Zusammensetzung stets dieselbe geblieben ist. Sieht man von den unvermeidlichen Verunreinigungen ab, so besteht das heutige Leuchtgas genau wie früher aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan und schweren Kohlenwasserstoffen. Doch hat sich der prozentuale Anteil dieser Komponenten sehr gegeneinander verschoben. In der ersten Zeit destillierte man die Kohle aus gußeisernen Tiegeln und ging dann später zur Anwendung gußeiserner Röhren über, die etwa bis 1850 in Gebrauch waren. Mit diesem Material erreichte man bestenfalls 900, vielleicht 1000° und bekam dadurch ein Gas, das arm an Wasserstoff und Kohlenoxyd, dagegen reich an Methan und schweren Kohlenwasserstoffen war. Dieses Gas hatte einen sehr hohen Heizwert, der meist 6000 WE. überschritt, und brannte mit stark leuchtender Flamme. Um die Mitte des vorigen Jahrhunderts begann man, Retorten aus Chamotte einzuführen, die die Anwendung höherer Temperaturen gestatteten, so daß die Gase der letzten Destillationsperiode, Wasserstoff und Kohlenoxyd, stärker als vorher vertreten waren; doch glich man ihre lichtvermindernde Wirkung dadurch aus, daß man die schon genannten Zusatzkohlen Cannel und Boghead mit verwendete. Immerhin ging der Heiz- und Leuchtwert des Gases schon herunter, so daß man annehmen kann, daß in den 40 Jahren von 1850—1890 allmählich ein Rückgang bis auf etwa 5600 kcal eintrat. Die Einführung des Gasglühlichts brachte eine große Umwälzung bezüglich der Beschaffenheit des Gases hervor, die aber sehr allmählich eintrat, weil die meisten Gaswerke durch Ortsstatut verpflichtet waren, ein Gas von einer bestimmten hohen Lichtstärke zu liefern. Die Bestrebungen, an Stelle der Lichtstärke den Heizwert der Bewertung des Gases zugrunde zu legen, setzten im Anfang dieses Jahrhunderts ein und erreichten ihr Ziel um etwa 1905. Der Erfolg bestand darin, daß man ein Gas mit 5200—5300 kcal als regelrecht ansah und auf die Lichtstärke gar keine Rücksicht mehr nahm. Infolge der Durchführung der Destillation bei 1100—1300° und infolge des Zusatzes von Wassergas stieg der Wasserstoffgehalt auf etwa 50%, der Kohlenoxydgehalt von 6 auf etwa 13%, der Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen ging von 6% auf etwa 3% zurück.

Eine sehr einschneidende Wandlung erfuhr das Gas durch den Krieg und die Inflationszeit. Infolge des Mangels an Kohlen mußten die Gaswerke dem Kohlengas bedeutend mehr Wassergas als früher oder, wo die Erzeugung von Wassergas nicht vorgesehen war, Rauchgas zusetzen und konnten nicht daran denken, dies zu carburieren, da es an Gasöl fehlte. Sie wurden im Gegenteil noch gezwungen, möglichst viel Benzol aus dem Gas auszuwaschen, um dem allgemeinen Mangel an Motortreibmitteln abzuhelfen. Viele Werke gingen dazu über, aushilfsweise Holz, Torf und Braunkohle neben der Steinkohle zu entgasen. Die Güte des Gases ging infolgedessen stark zurück, stellenweise betrug der Heizwert nur noch 3600 bis 3400 kcal/m³. Unter dem Zwange der Not lernte man jedoch, mit diesen armen Gasen zu arbeiten, nachdem es gelungen war, die Gasgeräte ihnen anzupassen. Dabei erkannte man, daß die Wärmeeinheit im armen Gas sich viel wirtschaftlicher ausnutzen ließ als die im reichen. Deswegen kehrte man nach Eintritt geordneter Verhältnisse und nach Behebung des Kohlenmangels nicht wieder zum reichen Vorkriegsgas zurück, sondern einigte sich auf ein Normalgas. Nach den Beschlüssen der Gaswerkschemiker vom Jahre 1921 ist ein Gas als normal anzusehen, wenn sein oberer Heizwert 4000—4300 kcal, sein spezifisches Gewicht nicht mehr als 0,5 beträgt und der Gehalt an inerten Bestandteilen 15% nicht übersteigt. Das Gas soll tunlichst aus Kohlengas und Wassergas bestehen und nur im äußersten Notfall mit Rauchgas gestreckt werden. Diese Richtlinien für die Beschaffenheit des Gases gelten noch heute, werden aber im allgemeinen dahin ausgelegt, daß man den oberen Heizwert höchstens bis 4200 kcal sinken läßt und den Gehalt an inerten Bestandteilen unter 10% zu halten sucht. Die modernen Gasgeräte sind sämtlich auf ein solches Gas zugeschnitten. Nach unserer heutigen Erfahrung haben sich die Richtlinien, die nach ihrem Entstehungsort als „Krummhübler Richtlinien" bezeichnet werden, recht gut bewährt. Zwar hat es nicht an Versuchen gefehlt und fehlt auch heute nicht daran, den Heizwert des Gases zu steigern; sie werden hauptsächlich von seiten der Kokereiindustrie unternommen, die ihr Koksofengas zu Fernversorgungszwecken absetzen will und es mangels der erforderlichen Anlagen nicht mit Wassergas strecken kann. Es wäre jedoch sehr zu bedauern, wenn diese Versuche gelingen würden, weil die jetzt sehr gut durchgebildeten Gasgeräte sämtlich geändert werden müßten und an Wirkungsgrad bestimmt verlieren würden.

Zum Schluß haben wir noch die Nebenproduktenindustrie zu betrachten, die gerade beim Leuchtgas eine große Rolle spielt. Das wichtigste Nebenprodukt ist heute zweifellos der Koks, er ist es aber keineswegs immer gewesen. Solange man mit eisernen

Retorten arbeitete, war er zu wenig fest, um einen brauchbaren Brennstoff darzustellen, erst nach Einführung der Chamotteretorten stieg seine Bedeutung. Zwar war der Gaskoks sehr porös und schwammig, war aber zum Betriebe der Generatoren, also zur Unterfeuerung der Öfen, und auch als Haushaltsfeuerung ganz brauchbar. Für die Industrie und den Betrieb von Zentralheizungen kam er jedoch erst in Frage, nachdem man die Retortenöfen durch Großraumöfen ersetzt hatte und neben der Gaskohle auch Kokskohle verarbeiten konnte. Der heutige Koks großer Gaswerke ist dem Zechenkoks durchaus ebenbürtig und wird selbst zu metallurgischen Zwecken verwandt. Sogar für die kleinste Sortierung, die sogenannte Koksasche, die früher als Wegebau- und Hinterfüllungsmaterial benutzt wurde, hat man heute ausgiebige Verwendung zum Generatorbetrieb und zur Kesselheizung. Der Bedarf ist so groß, daß man stellenweise zum Betriebe der Gaserzeuger mit Braunkohle übergegangen ist, um den Kleinkoks für wertvolle Zwecke freizumachen. Für den Koks der Gaswerke werden heute Preise gezahlt, die denen für Zechenkoks sehr nahe kommen, als Folge davon werden durch die Einnahmen aus dem Koksverkauf nicht selten 70% und mehr der Kohlekosten gedeckt.

Der Steinkohlenteer war anfangs ein ungemein lästiges Nebenprodukt der Gaswerke, dessen man sich nur schwierig entledigen konnte. Man verfeuerte ihn zusammen mit dem Koks zum Heizen der Retorten und fand später Absatz dafür zum Anstreichen von Holz u. dgl. sowie zur Dachpappenfabrikation. Nach Entdeckung der Anilinfarben wurde der Teer sehr begehrt, so daß er eine reichlich fließende Einnahmequelle der Gaswerke bildete. Infolge der Konkurrenz hielt das aber nicht lange an, zumal nachdem man auch auf den Kokereien Teer gewann, und heute spielt der Teer für die Gaswerke kaum noch eine Rolle. Er deckt etwa 10% der Kohlekosten. Von jeher haben sich die Gaswerke darauf beschränkt, ihn an Teerdestillationen abzuzugeben, und auf Selbstverarbeitung verzichtet, da die Mengen der einzelnen Werke zu klein sind, und man dem Gedanken an die Gründung von Genossenschaftsdestillationen niemals ernstlich nähergetreten ist.

Wie den Teer konnten die Gaswerke anfangs auch das Gaswasser nicht loswerden und mußten es in die Flüsse abführen oder in Brunnen versickern lassen, um es zu beseitigen. Erst in den siebziger Jahren lernte man das Gaswasser als Ammoniakquelle kennen und verwerten, und um 1880 begannen die Gaswerke, es auf Ammoniak und seine Salze zu verarbeiten. Zunächst destillierte man das Wasser aus Kesselapparaten im unterbrochenen Betrieb, ging aber schon frühzeitig zur Verwendung von Kolonnenapparaten mit ununterbrochenem Betrieb über. Meist wurden Aluminiumsulfat und konzentriertes Gaswasser, in seltenen Fällen auch Salmiakgeist hergestellt. Die Fabrikation des Sulfats geschah durch Sättigen von Schwefelsäure und Ausschöpfen des Salzes aus der schwachsauren Mutterlauge. Im Anfang dieses Jahrhunderts wurde auf diesem Gebiet durch die Arbeiten von Brunck, Koppers und anderen insofern Wandel geschaffen, als man den unterbrochenen Betrieb der Sättiger durch den ununterbrochenen ersetzte. Heute wird auf größeren Werken allgemein unter dauerndem Zufluß von Mutterlauge und Säure und unter Einleiten von Ammoniak zum geschlossenen Sättiger gearbeitet und der Salzbrei mittels Dampfstrahlpumpen dauernd in die Salzschleudern geschöpft. Man hält dabei die Badflüssigkeit auf 32° Bé, was 6—7% freier Säure entspricht. Das Verfahren selbst ist das alte geblieben, die Entwicklung betrifft nur die Apparatur. Während man auf den Kokereien dazu übergegangen ist, das Ammoniak mittels schwefelsaurer Sulfatlösungen direkt aus dem Gas auszuwaschen, hat sich dies Vorgehen auf den Gaswerken nicht einzuführen vermocht.

Die Gaswasserverarbeitung hat heute für die Gaswerke gar keine Bedeutung mehr, da die Preise sehr stark durch das synthetische Ammoniak gedrückt werden. Meist arbeitet die Ammoniakfabrik des Gaswerks mit sehr kleinem oder gar keinem Gewinn, so daß manche Werke ernstlich erwägen, das Gaswasser wieder wie in den Anfängen der Gasindustrie einfach fortlaufen oder versickern zu lassen.

Die ausgebrauchte Gasreinigungsmasse ist von den Gaswerken niemals selbst verarbeitet, sondern stets an chemische Fabriken verkauft worden. Sie war früher ein sehr begehrter Artikel, da sie fast den einzigen Rohstoff für die Cyanidfabrikation darstellte. Ihr Gehalt an Berlinerblau betrug 8—12%, solange man reines Steinkohlengas in Retorten herstellte und die Schwefelreinigung ohne Zusatz von Luft zum Gas ausführte. Seit Einführung der Großraumöfen ist der Cyanwasserstoffgehalt des Gases stark zurückgegangen, da bei diesen Öfen die Bedingungen für die Cyanbildung sehr ungünstig sind; durch die Zumischung von Wassergas wird er noch weiter herabgesetzt. Der Luftzusatz zum Gas verursacht bei der Einwirkung auf die Reinigungsmasse außerdem eine starke Rhodanbildung, daher enthalten die heutigen Massen selten mehr als 2—4% Berlinerblau. Sie werden wegen ihres Schwefelgehalts, der 50—55% beträgt, von Schwefelsäure- und Sulfitcellulosefabriken gekauft, bringen aber so wenig ein, daß die Schwefelreinigung der Gaswerke ein ausgesprochener Verlustbetrieb ist.

Knublauch und Bueb haben viel über die Auswaschung des Cyanwasserstoffs aus dem Gas mit Aufschwemmungen von Eisenoxydulhydrat gearbeitet, und dem Letztgenannten ist es gelungen, sein Waschverfahren auf vielen Gaswerken einzuführen. Im ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts wurden große Mengen Cyanschlamm in deutschen Gaswerken gewonnen und von chemischen Fabriken auf Gelbkali verarbeitet. Aber die oben genannten Umstände wirkten sich auch hier nachteilig aus, infolgedessen verschwand die Cyanwaschung schon vor dem Krieg wieder völlig aus dem Gaswerksbetrieb.

Statt ihrer wurde, wie bereits erwähnt, die Benzolgewinnung eingeführt, ein sehr einfaches, von der Kokerei übernommenes Verfahren, bei dem das Gas nach der Schwefelreinigung mit Teerölen gewaschen und das Benzol nebst seinen Begleitern mit direktem Dampf aus dem angereicherten Öl abdestilliert wird. Die Einführung dieses Verfahrens war eine Kriegsmaßnahme; heute bringt die Benzolgewinnung, sofern man keine reinen Produkte herstellt, den Gaswerken keinen Gewinn, es ist wirtschaftlicher, die Kohlenwasserstoffe im Gas zu belassen und entsprechend mehr Wassergas zuzusetzen. Manche Gasfachmänner vertreten allerdings den Standpunkt, die Benzolwaschung sei gleichzeitig eine ausgezeichnete Naphthalinwaschung, was bei naphthalinarmen Waschölen zweifellos zutrifft.

Von der einst so stolzen Nebenproduktenindustrie ist nicht viel übriggeblieben. Es hat Zeiten gegeben, in denen die Gaswerke ihre Kohlekosten bis auf wenige Prozent ausschließlich aus dem Verkauf von Teer und Ammoniak decken konnten, so daß Gas und Koks gewissermaßen als Nebenprodukte anfielen. Heute liegt

die Sache genau umgekehrt. Gas und Koks stehen im Vordergrund, während die übrigen Nebenprodukte keine große Bedeutung mehr besitzen. Könnte man den Teer wirtschaftlich restlos vergasen, so wäre das ein erheblicher Gewinn für die Gaswerke, da die Wärmeeinheit im Gas besser als im Teer bezahlt wird. Es würde wohl überhaupt als Gewinn zu buchen sein, wenn auf den Gaswerken nur Gas und keinerlei Nebenprodukte gewonnen würden. Als Monopolbetrieb hat das Gaswerk stets Absatz für sein Hauptprodukt innerhalb bekannter Grenzen, infolge der steigenden Verwendung des Gases für industrielle Zwecke wächst der Gasverbrauch dauernd und wird in Zukunft noch viel stärker zunehmen, da können Nebenprodukte mit schwankendem Markt nur belastend wirken. Die Wärmeeinheit wird im Gas stets am besten bezahlt, daher dürfte die restlose Vergasung des Rohstoffs die günstigsten Aussichten bieten. Allerdings muß man dabei ein Gas von 4300 kcal/m³ erzeugen, was bis heute bei restloser Vergasung ebensowenig möglich ist wie die Vermeidung des Teeranfalls. Diese Aufgabe wird noch zu lösen sein und mit ihr eine zweite von ebenso großer Wichtigkeit, nämlich die Herstellung eines kohlenoxydfreien, also ungiftigen Gases auf wirtschaftliche Weise; hat man für beide eine günstige Lösung gefunden, dann ist ein ungewöhnlicher Aufschwung der Gasindustrie zu erwarten. [A. 88.]

Beiträge zur Kenntnis des Koksofengases.

Von Dr. P. Schuftan, Höllriegelskreuth bei München.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau am 24. Mai 1929.

(Eingeg. 24. Mai 1929.)

Das Verfahren der Zerlegung von Koksofengas hat in sehr kurzer Zeit eine erhebliche wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Dabei bildet gerade die Koksofengaszerlegung eine besonders schwierige Aufgabe der Kältetechnik; es ist der Gesellschaft Linde gelungen, in verhältnismäßig kurzer Zeit durch systematische Arbeiten das Verfahren auszuarbeiten und ihre Anlagen auf einen hohen Grad der Vollkommenheit zu bringen. Damit war aber der Kreis der Aufgaben noch lange nicht erschöpft. Im Betrieb der Anlagen haben sich unerwartete neue Schwierigkeiten gezeigt, die besonders auf chemischem Gebiete lagen und der Gesellschaft Linde seit einer Reihe von Jahren viel Arbeit verursacht haben. Über eine solche Teilaufgabe soll hier Mitteilung gemacht werden.

Im Vorjahre[1]) berichtete ich über die Anwesenheit von Stickoxyden im Koksofengas; ein direkter Nachweis im Gas war damals noch nicht gelungen, doch machten sich die Stickoxyde durch einen geringen Nitritgehalt der bei der Abkühlung des Koksofengases entstehenden wässerigen Kondensate sowie durch die Bildung von organischen Nitrokörpern im Gaszerlegungsapparat bemerkbar. In der Zwischenzeit gelang es mir, die Stickoxyde im Gas nicht nur nachzuweisen, sondern auch deren Gehalt zu bestimmen. Die Versuche erfolgten zum Teil in dem Laboratorium der Gesellschaft Linde, Höllriegelskreuth, zum größten Teil aber in Koksofengas-Zerlegungs-Anlagen, und zwar besonders in der der Union Chimique Belge gelieferten Anlage in Ostende. Hier sei mit Dank der tätigen Mitarbeit dieser Firma an den Versuchen gedacht, die insbesondere von den Herren Leurquin und Macq sehr gefördert wurden.

Wie bereits früher berichtet, sollten die Stickoxyde nach den vorliegenden thermodynamischen Bedingungen auch bei Konzentrationen unterhalb 10^{-5} Vol.-% ausschließlich als NO_2 vorliegen, und so wurde auch zunächst versucht, diese Verbindung im Gase nachzuweisen. In verhältnismäßig sauerstoffreichen Gasen (0,5—1%) gelang der Nachweis mittels essigsaurer m-Phenylendiamin-Lösung als Bismarckbraun, wenn das Gas vorher von Schwefelwasserstoff befreit war, da dieser die Bildung des Farbstoffes verhindern und sogar rückgängig machen kann. Eine Entfernung des Schwefelwasserstoffs ohne gleichzeitige Entfernung des Stickstoffdioxydes, das ja sehr leicht in Wasser und Alkalien aufgenommen wird, ist aber nicht möglich; um so mehr überraschte es, daß in dem industriell vollständig von H_2S befreiten Gas nach der Druckwasser- und Laugewäsche überhaupt NO_2 gefunden werden konnte, während erwartungsgemäß in dem unkomprimierten Rohgas nach H_2S-Entfernung nur selten minimale Spuren von NO_2 nachgewiesen werden konnten.

Der Grund für dieses merkwürdige Verhalten wurde schließlich darin gefunden, daß die Stickoxyde im Koksofengas als NO vorliegen. In der Tat lehrt eine einfache Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $2NO + O_2 = 2NO_2$ mit den gut bestimmten Geschwindigkeitskonstanten[2]), daß selbst bei einem Gehalt des Gases von 1% Sauerstoff bei den in Frage kommenden geringen NO-Konzentrationen die Bildung von NO_2 im unkomprimierten Gas außerordentlich gering ist. Bei einem NO-Gehalt von 10 Volumenteilen pro 1 Million Volumenteile Gas[3]), entsprechend 10 ccm in 1 cbm oder 10^{-3} Vol.-%, können z. B. in 15 Minuten, d. h. in der Zeit, die das Gas von der Kokerei bis zum Trennungsapparat im allgemeinen unterwegs sein wird, nur etwa 2,5% des NO in NO_2 oxydiert werden, was einem NO_2-Gehalt von 0,25 p. M. oder $2,5 . 10^{-5}$ Vol.-% entspricht. (Vgl. auch Abb. 1, Kurve a.)

Zum Nachweis so geringer NO_2-Konzentrationen in Gegenwart von H_2S besteht kaum Aussicht. Erst nach der H_2S-Entfernung und besonders nach der Kompression des schwefelfreien Gases konnte einwandfrei und regelmäßig NO_2 gefunden werden; einerseits kann das Gas dann ohne Vorreinigung direkt in das Reagenz eingeführt werden, wobei NO_2-Verluste vermieden werden, andererseits aber ist die Geschwindigkeit der NO_2-Bildung unter Druck sehr viel größer, da sie proportional dem Quadrat des Druckes ist, im vorliegenden Falle also auf etwa das 150fache wächst. Auf diese Weise konnten in einem Koksofengas mit 1,6% Sauerstoff nach Kompression und Behandlung in der Druckwasser- und

[1]) Von den Kohlen und Mineralölen, Bd. I, S. 205 (Berlin 1928).

[2]) Bodenstein, Ztschr. Elektrochem. **1918**, 183—201, 381. Briner u. Mitarbeiter, Journ. Chim. physique **19**, 290 bis 309 [1921]; **20**, 173—200 [1923]; **21**, 25—50 [1924]. R. L. Hasche u. W. A. Patrick, Journal Amer. chem. Soc. **47**, 1207 [1925].

[3]) Dieser Ausdruck, der weiterhin ausschließlich gebraucht werden wird (Abkürzung p. M.), hat sich bei den in Frage kommenden kleinen Konzentrationen als weit zweckmäßiger erwiesen als die Angabe etwa in Vol.-%. Er ist auch einer Gewichtsangabe, etwa mg/m³, vorzuziehen, da eine solche infolge der Anwesenheit von NO und NO_2 nicht eindeutig ist.

Drucklaugewäsche, wobei natürlich wieder NO_2 verlorengeht, NO_2-Konzentrationen von 0,01—0,05 p. M. festgestellt werden.

Die Bestimmung erfolgte colorimetrisch, indem ein gleiches Quantum (etwa 3 ccm) unbehandelte essigsaure m-Phenylendiaminlösung so lange tropfenweise in einer 0,03%igen $NaNO_2$-Lösung versetzt wurde, bis sie den gleichen Farbton wie die zur Analyse verwendete Lösung erreichte. 1 Tropfen = 0,05 ccm der frischen Lösung enthält 10^{-3} mg bzw. $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ ccm NO_2. Da bei den extrem niedrigen NO-Konzentrationen, um die es sich hier handelt, eine Mitabsorption von NO in Form von N_2O_3 nach den Untersuchungen von B r i n e r, N i e w i a z s k i und W i s w a l d[4]) nicht zu erwarten ist, reagiert das NO_2 zur Hälfte zu Nitrit, zur Hälfte zu Nitrat, so daß man mit dem Nitrit-Reagens nur den halben NO_2-Betrag wiederfinden kann. Schon nach etwa 24 Stunden geht der NO_2-Titer des Vergleichsreagens auf etwa die Hälfte zurück[5]), um dann unverändert zu bleiben. Bei Verwendung solcher gealterter Lösungen wird also die Korrektur für die Nitratbildung bei der NO_2-Absorption kompensiert, und ein Tropfen des Vergleichsreagens entspricht tatsächlich $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ ccm NO_2. Die Fehlergrenze der Titration liegt etwas niedriger als $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ ccm NO_2. Es ist wesentlich, die titrierte Vergleichslösung etwa 20 Minuten stehenzulassen, da die Umsetzung der zugesetzten Nitritlösung zu Bismarckbraun nur sehr langsam erfolgt.

Zu erwähnen ist hier noch die im Bureau of Mines ausgearbeitete Bestimmung[6]) von geringen Stickoxyd-Mengen in der Grubenluft (aus Sprengstoffschwaden); diese erfolgt durch Oxydation mittels alkalischer H_2O_2-Lösung, worauf das gebildete Nitrat colorimetrisch mit Phenoldisulfosäure bestimmt wird. Die Methode würde sich an sich auch für die Untersuchung des Koksofengases eignen, doch wird die Empfindlichkeit nur zu 10 p. M. bei einer Genauigkeit von 5 bis 6 p. M. angegeben, was für den vorliegenden Fall bei weitem nicht genügt.

Bei der NO_2-Bestimmung in Koksofengas ist es zur Vermeidung von Verlusten wesentlich, das Gas auf dem schnellsten Wege in das Reagens zu bringen; als besonders zweckmäßig haben sich sehr feine Glascapillaren erwiesen, die direkt in die Hauptleitung des komprimierten Gases eingeführt werden. Auf diese Weise werden Unterwegszeiten von der Größenordnung von $^1/_{100}$ Sekunde erhalten. Bei längeren Unterwegszeiten beginnt das NO_2 u. a. heterogen mit Gasbestandteilen zu Nitroprodukten zu reagieren, die auf den Rohrwandungen nachgewiesen werden können. Auch tropfbares Wasser in der Analysenleitung fälscht oder verhindert sogar die NO_2-Bestimmung. So läßt ein feuchter Wattepfropfen tagelang kein NO_2 passieren.

Gelang so der Nachweis und die Bestimmung des NO_2 im Koksofengas, so war das Problem damit noch nicht gelöst; auch nach der Kompression beträgt die NO_2-Menge nämlich, wie sich herausstellte, nur einen kleinen Bruchteil der in Form von NO vorliegenden Stickoxydmenge. Gerade das NO aber bildet für die Trennungsapparate eine latente Gefahr, da es durch die Druckwasser- und Drucklaugewaschung nicht entfernt werden kann, andererseits sich aber während der Tiefkühlung des Gases mit immer wachsender Geschwindigkeit zu NO_2 umsetzt. Denn tatsächlich haben wir es ja bei der Oxydation von NO zu NO_2 mit dem ganz außergewöhnlichen Fall einer Reaktion zu tun, die einen negativen Temperatur-Koeffizienten besitzt, also bei Erniedrigung der Temperatur immer schneller verläuft. Es soll schon hier vorausgeschickt werden, daß jetzt Verfahren zur Verfügung stehen, um auch das NO als solches praktisch restlos aus dem zu zerlegenden Gase zu entfernen und so von den Gaszerlegungsapparaten fernzuhalten.

Als einfachste Methode zum Nachweis und zur Bestimmung auch minimaler NO-Konzentrationen ergab sich die Zumischung des gleichen Volumens hochprozentigen Sauerstoffs zum Gas, den man in einer etwa 10 l fassenden Glasflasche 15 Minuten einwirken läßt; dabei erfolgt eine teilweise Oxydation des NO zu NO_2, welch letzteres wie oben mit m-Phenylendiamin bestimmt wird. In der Abb. 1 zeigt die Kurve b den be-

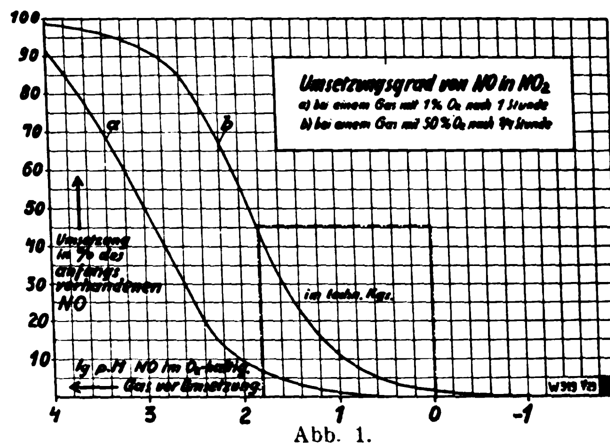


Abb. 1.

rechneten Umsetzungsgrad für die Verhältnisse der beschriebenen Analysenmethode, also für 50% Sauerstoff und 15 Minuten Reaktionsdauer; zum Vergleich stellt Kurve a den Umsetzungsgrad bei 1% O_2 in einer Stunde dar. Bei Anwendung von 100 l Gas, also einer Analysendauer von fünf Stunden, können so NO-Konzentrationen von etwa 1 p. M. mit 30—50% Fehler bestimmt werden. In Abb. 2 ist die Korrekturkurve für dieses Analysen-

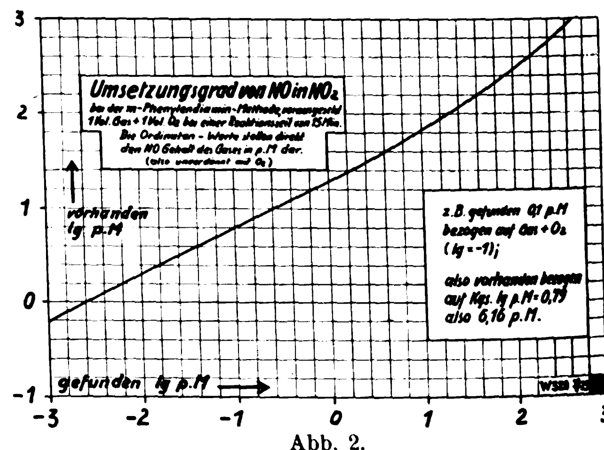


Abb. 2.

verfahren dargestellt, wobei als Koordinaten die logarithmischen NO-Konzentrationen der gefundenen und wahren Werte gewählt sind. Die sehr empfindliche Methode gibt also keine Absolutwerte, hat jedoch den großen Vorteil, daß sie ganz spezifisch ist und auch bei ungereinigten Gasen angewandt werden kann.

Neuerdings zeigte sich, daß man die Empfindlichkeit der Methode noch etwas vergrößern kann, wenn man dem Gas weniger Sauerstoff zusetzt. Wie die Kurve a in Abb. 3 zeigt, erreicht zwar der U m s e t z u n g s g r a d des NO in einem Gas von konstantem NO-Gehalt und bei

[4]) l. c., S. 300.

[5]) Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine Hydrolyse unter Nitrat- u. NO-Bildung; vgl. dazu A b e g g, Handb. anorg. Chem. III, 3, S. 145, 147.

[6]) V. C. A l l i s o n, W. L. P a r k e r u. G. W. J o n e s, Techn. Paper 249 des Bureau of Mines 1921.

konstanter Reaktionsdauer ein Maximum bei 50% Sauerstoffzusatz, und erst später macht sich der Verdünnungseffekt des Sauerstoffs geltend, aber die für die Empfindlichkeit der Analyse allein maßgebende, im Gas-Sauer-

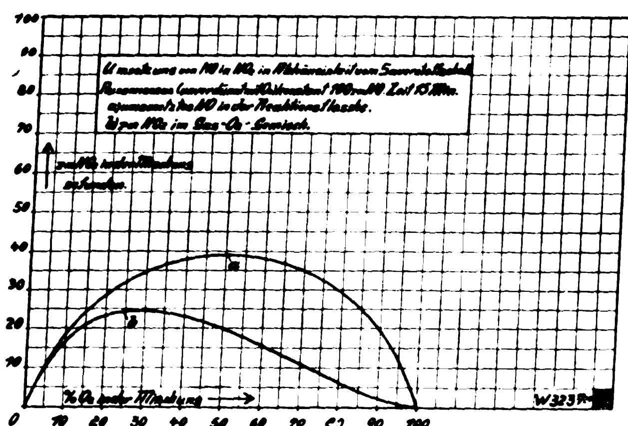


Abb. 3.

stoff-Gemisch zu erzielende NO_2-Konzentration bzw. die insgesamt in der Zeiteinheit gebildete NO_2-Menge durchläuft nach Kurve b ein flaches Maximum bei etwa 30% O_2 im Gemisch. Das heißt mit anderen Worten, daß sich für die Analyse oberhalb 30% O_2 der Verdünnungseffekt des Sauerstoffs stärker bemerkbar macht als die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Steigerung des Sauerstoff-Partialdruckes.

Die maximale Empfindlichkeit der Methode liegt also bei Sauerstoffgehalten des Gemisches zwischen 20 und 40%, und sie ist in diesem Gebiete praktisch unabhängig von dem Sauerstoffgehalt. Dabei ist natürlich immer vorausgesetzt, daß die Verweilzeit des Gemisches in der Reaktionsflasche konstant bleibt. (In dem durchgerechneten Beispiel 15 Minuten.) Arbeitet man in dem Gebiete zwischen 20 und 40% O_2, an Stelle von 50% O_2, so sind die Abszissenwerte der Korrekturkurve b in Abb. 2 um 0,1 zu vermehren. Mit der m-Phenylendiamin-Methode, die sich für den Betrieb gut eignet, konnten auf diese Weise NO-Gehalte zwischen 1 und 30 p. M. oder bis 0,003% im Koksofengase gefunden werden.

Zur Kontrolle der m-Phenylendiamin-Methode war eine direkte Absolutbestimmung des NO-Gehaltes im Koksofengas erwünscht. Als eine solche Methode kommt die Hydrierung des NO zu NH_3 nach Sabatier und Senderens[7]) in Frage. Besonders geeignet ist Kupfer als Katalysator bei 200—280°. Peinlichste Entfernung von NH_3, H_2S, HCN und den hochsiedenden Gasbestandteilen, wie Pyridin usw., aus dem zu untersuchenden Gas ist Vorbedingung. Trotzdem läßt die Wirksamkeit des Katalysators infolge Verschwefelung durch organische Schwefelverbindungen rasch nach. Gerade diese Störungen aber haben zu einem neuen Verfahren zur Entfernung des Stickoxydes geführt, über das ich hoffe bei anderer Gelegenheit berichten zu können. Nach Überwindung mannigfacher Schwierigkeiten ist es mit dieser Methode durch Parallelbestimmungen gelungen, die Gültigkeit der bei viel höheren Konzentrationen ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der NO-Oxydation auch für die Bedingungen der Phenylendiaminmethode nachzuweisen, bzw. die berechnete Korrekturkurve Abb. 2 innerhalb der durch die Methoden bedingten Fehlergrenzen von 30—50% zu bestätigen, was angesichts der extrem niedrigen Stickoxydgehalte als befriedigend angesehen werden kann und für die Praxis auch völlig ausreicht.

[7]) Compt. rend. Acad. Sciences **135**, 278 [1902].

Nachdem einmal Bestimmungsmethoden für das NO zur Verfügung standen, war es auch leicht, die Herkunft des Stickoxydes im Koksofengas eindeutig klarzulegen. Die früheren Beobachtungen wurden bestätigt, daß die zur NH_3-Entfernung dienende und oft $0{,}5—5 \cdot 10^{-3}$ Gew.-% NO_2 enthaltende Schwefelsäure des Handels nicht als Stickoxydquelle in Frage kommt. In allen bisher untersuchten Koksofengasen und auch bei völligem Ausschluß einer Einsaugung von Luft oder Rauchgas (Stickstoffgehalt von 3—6%) konnte bisher stets NO festgestellt werden, und zwar in Mindest-Konzentrationen von 1—3 p. M. Diese NO-Menge scheint also im Sinne meiner früheren Hypothese in der Kokskammer durch Umsetzung von NH_3 und CO_2 entstanden zu sein.

Andererseits aber zeigte sich eine auffallend starke Abhängigkeit des NO-Gehaltes vom Grade der Saugung, so daß in extremen Fällen bis zu 30 p. M. NO festgestellt werden konnten. Dabei braucht jedoch nicht eine NO-Synthese aus etwa durch undichte Kammertüren eingesaugter Luft angenommen zu werden, vielmehr ist zweifellos in dem durch undichte Kammerwände eingesaugten Rauchgas die Quelle für das Stickoxyd zu suchen. In der Tat wurden in dem Rauchgas Stickoxydgehalte in der Größenordnung von einigen Zehnteln Vol.-% gefunden. Das steht in gutem Einklang mit den thermodynamisch berechneten Werten. Dient zur Ofenheizung z. B. Koksofengas[8]), so berechnet sich bei Zugrundelegung einer Verbrennungstemperatur von 2100° C (Luftvorwärmung etwa 300° C) und unter Berücksichtigung der CO_2-Dissoziation[9]) bei Verbrennung ohne Luftüberschuß ein NO-Gehalt von 0,21%. Arbeitet man mit 10% Luftüberschuß, wobei eine Erniedrigung der Verbrennungstemperatur nicht angenommen wurde (vgl. Weise, l. c.), so ergibt sich eine Erhöhung des NO-Gehaltes auf 0,36%. Bei 30% Luftüberschuß (Verbr.-Temp. 2000° C) kommen wir zu 0,46% NO. Bei Beheizung mit Restgas, d. h. dem in der Gaszerlegung von Wasserstoff befreiten Koksofengase, werden die NO-Werte niedriger, doch hat hier der Luftüberschuß einen größeren Einfluß. Niedrigere NO-Gehalte ergeben sich bei Schwachgasbeheizung selbst bei starker Gas- und Luftvorwärmung. Außer der größtmöglichen Verringerung der Saugung sollte man also zwecks Erzielung eines möglichst NO-armen Koksofengases auch mit möglichst geringem Luftüberschuß bei der Beheizung arbeiten.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Gaszusammensetzung, die sich bei Mischung von einem Teil Rauchgas mit vier Teilen Koksofengas ergibt. Wir erkennen leicht in der Zusammensetzung des Mischgases eine Gaszusammensetzung wieder, wie sie bei starker Saugung tatsächlich häufig anzutreffen ist.

		daraus entstehendes	
	Koksofengas	Rauchgas	Mischgas
	%	%	%
CO_2	1,5	9,8	3,2
Olefine . . .	3	—	2,4
CO	6	—	4,8
H_2	57	—	45,6
CH_4	26,5	—	21,2
N_2	6	90,2	22,8

Legt man für die beiden Gase NO-Gehalte von 1 bzw. 1000 p. M. zugrunde, so ergibt sich der NO-Gehalt des Mischgases zu 200 p. M. So hohe NO-Gehalte konnten

[8]) 2% CO_2, 2% Olef., 6% CO, 50% H_2, 24% CH_4, 16% N_2.

[9]) Vgl. Haber u. J. E. Coates, Die Stickoxydbildung bei der Kohlenoxydverbrennung, Ztschr. physikal. Chem. **69**, 337—388 [1909]; E. Weise, Gas- u. Wasserfach **1929**, 73.

allerdings bisher noch nicht festgestellt werden, doch ist dabei zu berücksichtigen, daß die bisherigen Analysen erst nach der Kühlung und Teerscheidung erfolgten. Verschiedene Beobachtungen deuten aber darauf hin, daß schon dort ein großer Teil der Stickoxyde verlorengeht. Unter anderem sei schon heute die beobachtete Bildung der sogenannten Roussinschen Salze erwähnt, die durch Reaktion des NO mit FeS in Gegenwart von Alkalien entstehen. Über diese sehr interessanten Verbindungen hoffe ich bei anderer Gelegenheit berichten zu können.

Zusammenfassung.

In Fortsetzung der früheren Versuche ist es nunmehr gelungen, im Koksofengas direkt NO_2 nachzuweisen und zu bestimmen. Die Ausführung der colorimetrischen Methode mit m-Phenylendiamin wird beschrieben.

Neu festgestellt wurde NO im Koksofengas, das bei weitem den Hauptanteil der Stickoxyde ausmacht und, wie die Rechnung bestätigt, bei den in Frage kommenden minimalen Konzentrationen neben Sauerstoff überraschend lange Zeit im Koksofengas beständig ist. Nachweis und Bestimmung des Stickoxydes erfolgten nach teilweiser Umsetzung zu Stickstoffdioxyd mittels zugemischten Sauerstoffs; dabei ist der Umsetzungsgrad aus der angewandten Sauerstoffkonzentration und der Reaktionsdauer berechenbar (Korrekturkurve), da die Gültigkeit der Bodensteinschen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auch für die minimalen NO-Konzentrationen erwiesen werden konnte und zwar durch Parallelbestimmungen des Stickoxydes als NH_3 nach Hydrierung über Kupfer.

Durch systematische Versuche wurde der Ursprung des NO-Gehaltes des Koksofengases in der meist vorhandenen Beimischung von Rauchgas gefunden, das bei zu starker Saugung in die Kokskammern gelangen kann und einige Zehntelprozent NO enthält.

Die Bildung von komplexen Eisensalzen aus NO, FeS und Alkalien (Roussinsche Salze) wurde im Kokereibetrieb beobachtet. [A. 90.]

Zerlegung der Koksofengase und Ausnützung ihrer Einzelbestandteile.

Von J. BRONN, Ing.-Chem., Charlottenburg.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau am 24. Mai 1929.

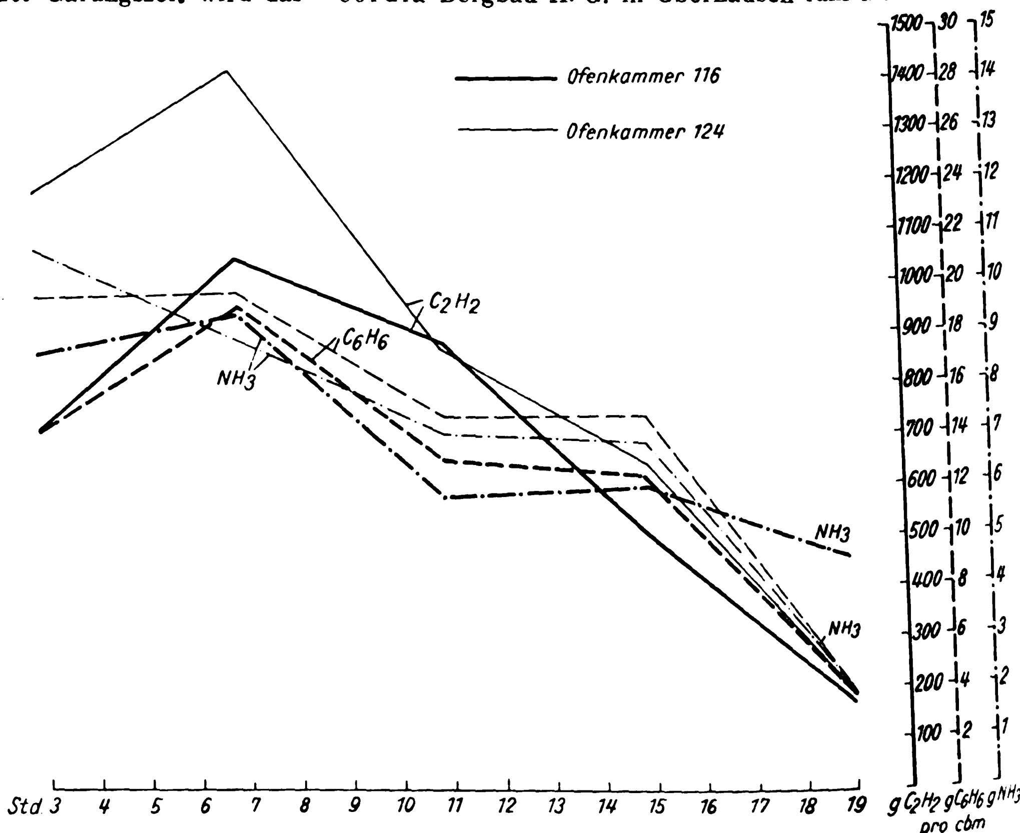
(Eingeg. 5. Juni 1929.)

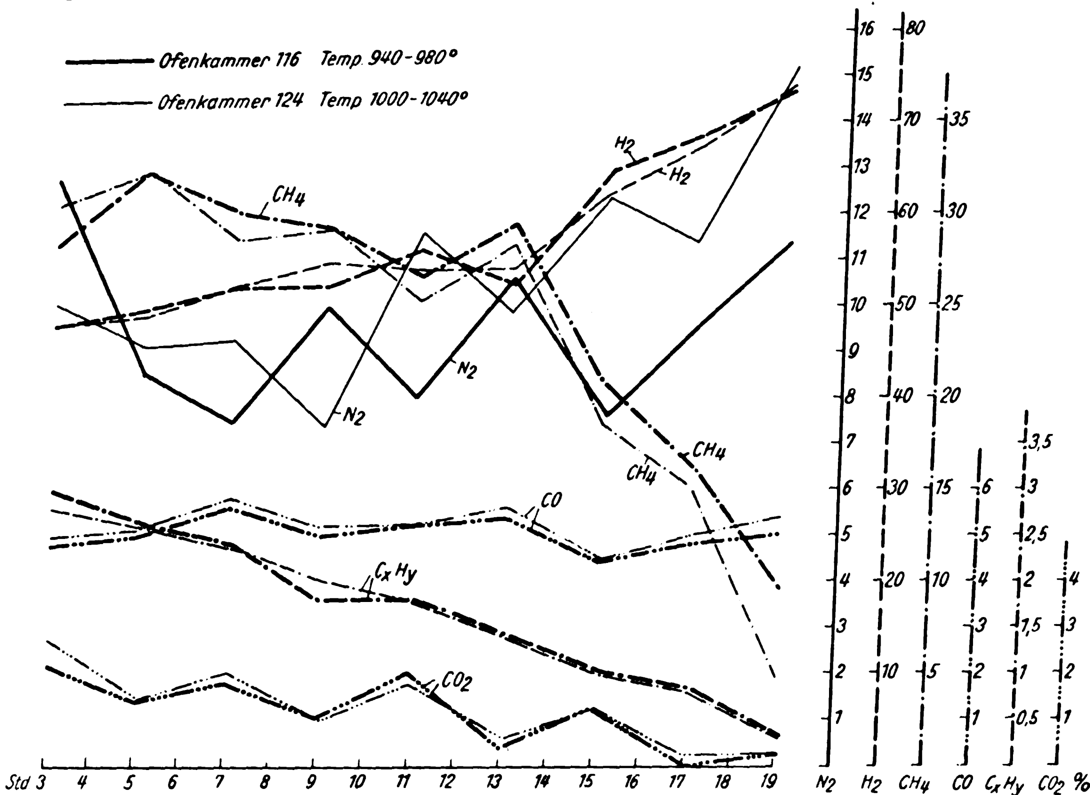
Inhalt: Änderung der Zusammensetzung der Koksofengase mit fortschreitender Garung; durchschnittliche Zusammensetzung der Koksofengase und das Verhalten der Einzelbestandteile bei tiefen Temperaturen. Starke Streuung der Verflüssigungstemperaturen, hingegen sehr tiefe Erstarrungstemperaturen der einzelnen Gasarten; die mit der Lindeschen Apparatur bis jetzt erreichten Ergebnisse in der Gewinnung der Einzelbestandteile. Bestrebungen, neben dem Wasserstoff (für die Ammoniaksynthese, Hydrierung, Fetthärtung) auch Äthylen und Methan ihren spezifischen Eigenschaften gemäß zu verwenden. (Polymerisation zu Ölen, Crackung; Verwendung als Triebstoff.)

Die bei der Verkokung der Steinkohle entweichenden Koksofengase ändern sich während der rund 20 Stunden dauernden Garungszeit fortwährend in ihrer Zusammensetzung. Im ersten Drittel der Garungszeit ist das entweichende Gas besonders reich an Kohlenwasserstoffen und nähert sich der Zusammensetzung der Schwelgase. Mit fortschreitender Garungszeit wird das Gas immer ärmer an Kohlenwasserstoffen und reicher an Wasserstoff.

Die Kurvenbilder nebst der Tabelle veranschaulichen die Änderung in der Zusammensetzung der Koksofengase, welche von zwei Kammern der gleichen Ofenbatterie entnommen wurden. Derartige Untersuchungen sind oft ausgeführt und auch wiederholt veröffentlicht worden. Leider fehlen in vielen Veröffentlichungen die Angaben über die Bauart, die Abmessungen und das Alter der Öfen, aus welchen die untersuchten Gase herrühren. Alle diese Momente beeinflussen jedoch die Verschiebung in der Zusammensetzung der Koksofengase recht erheblich: Je heißer der Ofen ist, und je enger die Kammern sind, um so größer dürfte das Herausbringen an Wasserstoff sein. Mit zunehmendem Alter des Ofens und bei stärkerer Absaugung der Gase steigt der Stickstoffgehalt stark an.

Die hier mitgeteilten Untersuchungen sind an Koksofengasen ausgeführt worden, welche einer neuerbauten Ofenbatterie der Firma Otto bei der Concordia-Bergbau A.-G. in Oberhausen fünf Monate nach





Acetylen ausgedehnt. Hierdurch sollte in erster Linie festgestellt werden, ob das Acetylen in den Koksofengasen primärer Natur ist, d. h., daß es direkt beim Destillieren bzw. beim Schwelen entsteht, oder ob es erst sekundär auftritt, etwa durch pyrogene Zersetzung von Benzolen und Teernebeln. Im ersten Falle müßte der Acetylengehalt ähnlich wie bei den übrigen Kohlenwasserstoffen mit der Garungsdauer abnehmen, im anderen Falle müßte es mit der Gahrungsdauer infolge des Ansteigens der Temperatur in der Kokskammer zunehmen.

Die Messungen ergaben, daß der Acetylengehalt in der ersten Hälfte der Garungszeit am höchsten ist; er fällt gegen Ende der Garung auf etwa ein Sechstel.

Ofenkammer N 116 (näher zum Rande der Batterie).

Stunden nach Füllen	g NH_3 pro m^3	g Benzol pro m^3	g C_2H_2 pro m^3	Gasanalyse in Vol. % CO_2	CxHy	O_2	CO	CH_4	H_2	N_2
3	8,65.	14,2	0,071	2,2	3,0	0,6	4,8	28,6	48,0	12,8
5	—	—	—	1,4	2,6	0,2	5,0	32,6	49,6	8,6
7	9,4	19,2	0,105	1,8	2,4	0,6	5,6	30,2	51,9	7,5
9	—	—	—	1,0	1,8	0,4	5,0	29,3	52,0	10,5
11	5,77	13	0,088	2,0	1,8	0,2	5,2	26,6	56,2	8,0
13	—	—	—	0,4	1,4	0,2	5,4	29,6	52,4	10,6
15	6,0	12,4	0,050	1,2	1,0	0,4	4,4	21,0	64,5	7,5
17	—	—	—	0,0	0,8	0,2	4,8	16,3	68,4	9,5
19	4.6	3,8	0,017	0,2	0,3	0,3	5,0	9,4	73,4	11,4
Ofenkammer N 124 (mehr zur Mitte der Batterie)										
3	10,7	19,5	0,118	2,8	2,8	0,6	5,0	30,7	48,0	10,1
5	—	—	—	1,4	2,6	0,4	5,2	32,5	48,8	9,1
7	8,9	19,7	0,142	2,0	2,4	0,6	5,8	28,8	51,1	9,3
9	—	—	—	1,0	2,0	0,4	5,2	29,2	54,8	7,4
11	7,0	14,7	0,087	1,8	1,8	0,4	5,2	25,4	53,8	11,6
13	—	—	—	0,6	1,4	0,4	5,6	28,2	53,9	9,9
15	6,8	14,7	0,064	1,2	1,0	0,4	4,4	18,6	62,0	12,4
17	—	—		0,2	0,8	0,2	5,0	15,0	67,4	11,4
19	2,0	3,9	0,019	0,2	0,3	0,3	5,4	4,6	74,1	15,1
Durchschnittsanalyse des Koksgases der ganzen Batterie:				1,0	1,6	0,4	5,0	26,4	51,8	13,8

der Inbetriebsetzung entnommen wurden. Es sind Öfen mit Kammern von 420/480 mm l. W. und 2500 mm nutzbarer Höhe. Das Gewicht der Füllung betrug 8,2 t Steinkohle bei 12% Feuchtigkeit. Die Höchsttemperatur der Kammer 124, welche mehr nach der Mitte liegt, betrug 1000 bis 1040°, und die der Kammer 116, welche nahe am Ende der Batterie liegt, war um etwa 60° tiefer.

Mit der fortschreitenden Garung nehmen die Kohlenwasserstoffe fast bis zum völligen Verschwinden ab, der Kohlenoxydgehalt ändert sich kaum, und der Gehalt an Wasserstoff steigt auf das 1½fache.

Diese Untersuchung[1]) wurde nun auf den jeweiligen Gehalt der Koksofengase an Ammoniak, Rohbenzol und

[1]) Diese an der Koksofenbatterie selbst vorgenommenen Untersuchungen sind unter Leitung von Dr. Georg Fischer ausgeführt worden.

Der Stickstoffgehalt zeigt ein gewisses Ansteigen, aber es muß dahingestellt bleiben, ob der höhere Stickstoffgehalt aus der Kohle herrührt oder etwa aus den mitangesaugten Rauchgasen. Da die Gase aus den Kokskammern dauernd abgesaugt werden, und da die Kohle mit fortschreitender Verkokung immer weniger Gas hergibt, so tritt die Saugwirkung der Pumpen gegen das Ende der Garungszeit viel stärker hervor.

Da auch die besten Koksofenbatterien nicht ewig jung bleiben, so soll hier als Grundlage für die weiteren Betrachtungen ein Koksgas gewählt werden, wie es gewöhnlich aus etwa drei Jahre alten Öfen erhalten wird.

In Deutschland, Belgien und Frankreich ist es die allgemeine Regel, und in den angelsächsischen Ländern ist es bereits ebenfalls üblich geworden, den Koksofengasen in den Nebenproduktengewinnungsanlagen die wertvollsten Bestandteile, also den Teer, Ammoniak und Benzol, zu entziehen. Nicht so allgemein verbreitet ist leider die Schwefelreinigung, trotzdem jetzt die Entschwefelung der Gase erheblich vervollkommnet ist*). Würde man überall auch den Schwefel gewinnen, so könnte mit diesem Schwefel der gesamte Bedarf der Kokereien an Schwefelsäure zur Bindung ihres Zechenammoniaks gedeckt werden.

Die Tabelle 1 veranschaulicht auf der rechten Seite die in der Nebenproduktenanlage gewinnbaren Erzeugnisse und auf der linken Seite die Zusammensetzung des nach der Nebenproduktengewinnung verbleibenden Gases. Die hier mitgeteilte Gaszusammensetzung wird bei manchen der Kollegen Kopfschütteln hervorrufen: Bekanntlich wird der Stickstoff durch die Differenz bestimmt; statt nun, wie üblich, den Gehalt an Stickstoff im m^3 Gas entsprechend der Gesamtdifferenz, im vorliegenden Falle also mit 122,2 l, zu bewerten, wird dieser hier nur mit 120 l bewertet und die Analyse mit der Summe 997,8 statt, wie es sich gehört, mit 1000 abgeschlossen. Damit soll lediglich angedeutet werden, daß eine vollständige Analyse bis jetzt kaum jemals durchgeführt worden ist. Theoretisch betrachtet, müssen von allen Bestandteilen der abgeschiedenen Nebenprodukte,

*) Vgl. die Arbeit von Lorenzen, S. 768.

allerdings bisher noch nicht festgestellt werden, doch ist dabei zu berücksichtigen, daß die bisherigen Analysen erst nach der Kühlung und Teerscheidung erfolgten. Verschiedene Beobachtungen deuten aber darauf hin, daß schon dort ein großer Teil der Stickoxyde verlorengeht. Unter anderem sei schon heute die beobachtete Bildung der sogenannten Roussinschen Salze erwähnt, die durch Reaktion des NO mit FeS in Gegenwart von Alkalien entstehen. Über diese sehr interessanten Verbindungen hoffe ich bei anderer Gelegenheit berichten zu können.

Zusammenfassung.

In Fortsetzung der früheren Versuche ist es nunmehr gelungen, im Koksofengas direkt NO_2 nachzuweisen und zu bestimmen. Die Ausführung der colorimetrischen Methode mit m-Phenylendiamin wird beschrieben.

Neu festgestellt wurde NO im Koksofengas, das bei weitem den Hauptanteil der Stickoxyde ausmacht und, wie die Rechnung bestätigt, bei den in Frage kommenden minimalen Konzentrationen neben Sauerstoff überraschend lange Zeit im Koksofengas beständig ist. Nachweis und Bestimmung des Stickoxydes erfolgten nach teilweiser Umsetzung zu Stickstoffdioxyd mittels zugemischten Sauerstoffs; dabei ist der Umsetzungsgrad aus der angewandten Sauerstoffkonzentration und der Reaktionsdauer berechenbar (Korrekturkurve), da die Gültigkeit der Bodensteinschen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auch für die minimalen NO-Konzentrationen erwiesen werden konnte und zwar durch Parallelbestimmungen des Stickoxydes als NH_3 nach Hydrierung über Kupfer.

Durch systematische Versuche wurde der Ursprung des NO-Gehaltes des Koksofengases in der meist vorhandenen Beimischung von Rauchgas gefunden, das bei zu starker Saugung in die Kokskammern gelangen kann und einige Zehntelprozent NO enthält.

Die Bildung von komplexen Eisensalzen aus NO, FeS und Alkalien (Roussinsche Salze) wurde im Kokereibetrieb beobachtet. [A. 90.]

Zerlegung der Koksofengase und Ausnützung ihrer Einzelbestandteile.

Von J. Bronn, Ing.-Chem., Charlottenburg.

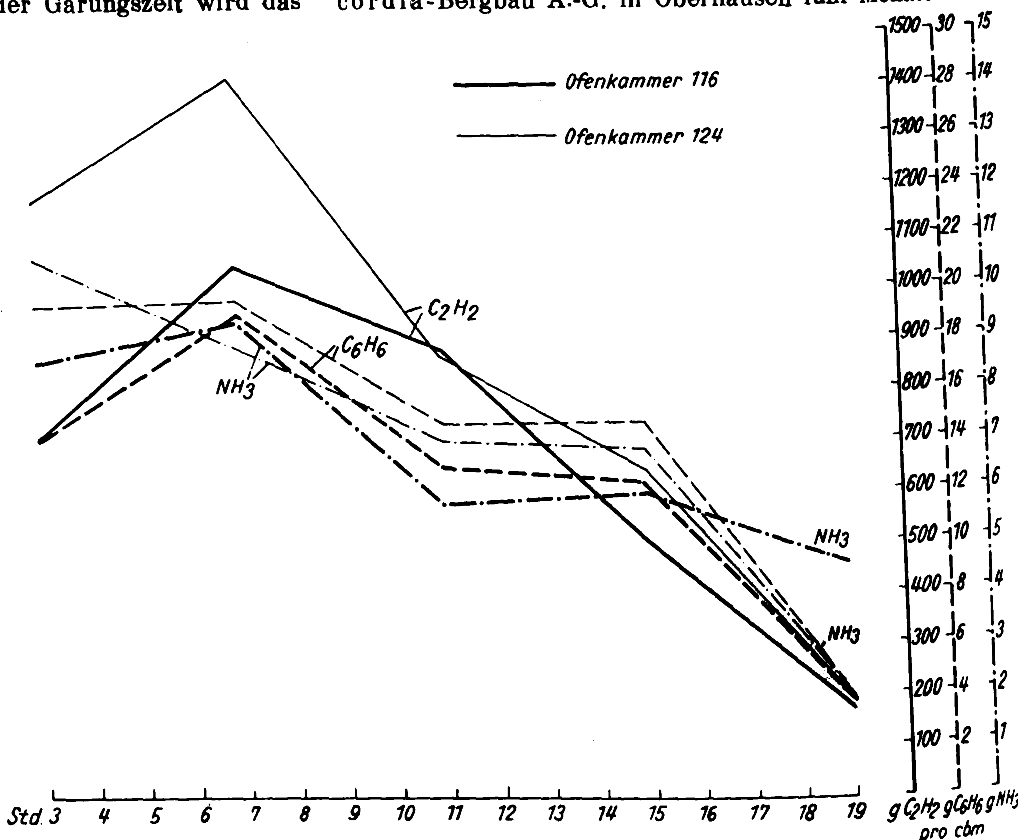
Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau am 24. Mai 1929.

(Eingeg. 5. Juni 1929.)

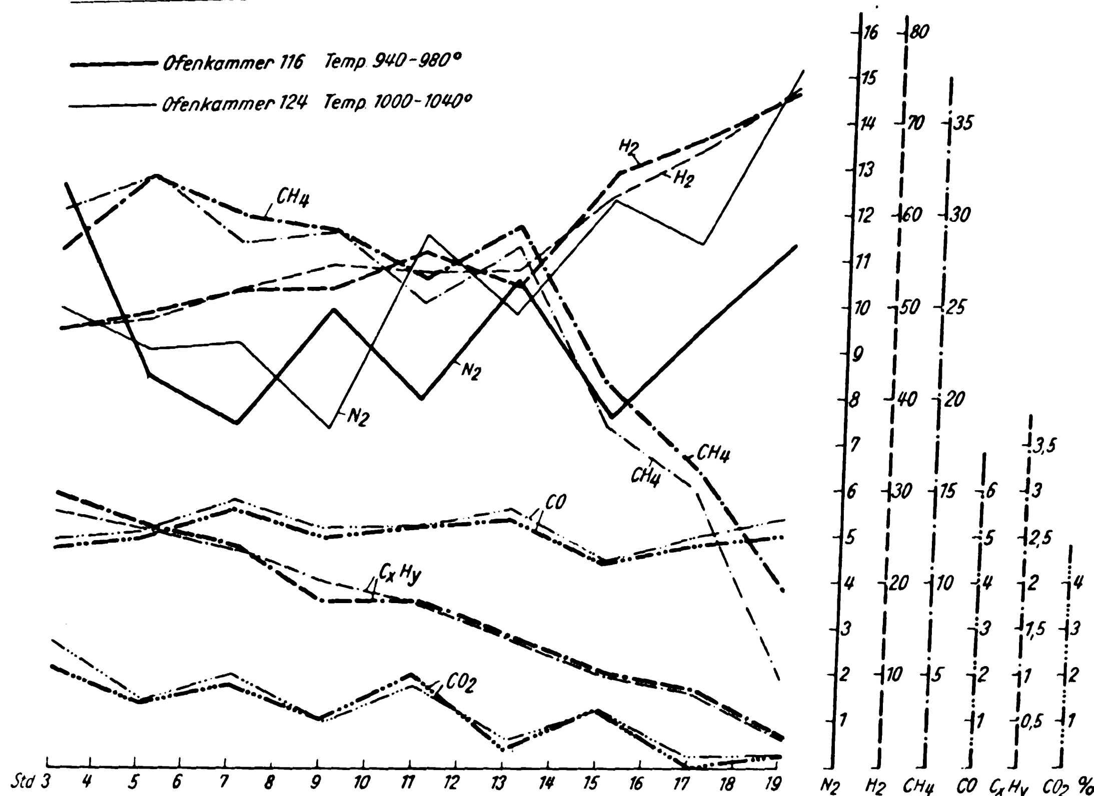
Inhalt: Änderung der Zusammensetzung der Koksofengase mit fortschreitender Garung; durchschnittliche Zusammensetzung der Koksofengase und das Verhalten der Einzelbestandteile bei tiefen Temperaturen. Starke Streuung der Verflüssigungstemperaturen, hingegen sehr tiefe Erstarrungstemperaturen der einzelnen Gasarten; die mit der Lindeschen Apparatur bis jetzt erreichten Ergebnisse in der Gewinnung der Einzelbestandteile. Bestrebungen, neben dem Wasserstoff (für die Ammoniaksynthese, Hydrierung, Fetthärtung) auch Äthylen und Methan ihren spezifischen Eigenschaften gemäß zu verwenden. (Polymerisation zu Ölen, Crackung; Verwendung als Triebstoff.)

Die bei der Verkokung der Steinkohle entweichenden Koksofengase ändern sich während der rund 20 Stunden dauernden Garungszeit fortwährend in ihrer Zusammensetzung. Im ersten Drittel der Garungszeit ist das entweichende Gas besonders reich an Kohlenwasserstoffen und nähert sich der Zusammensetzung der Schwelgase. Mit fortschreitender Garungszeit wird das Gas immer ärmer an Kohlenwasserstoffen und reicher an Wasserstoff.

Die Kurvenbilder nebst der Tabelle veranschaulichen die Änderung in der Zusammensetzung der Koksofengase, welche von zwei Kammern der gleichen Ofenbatterie entnommen wurden. Derartige Untersuchungen sind oft ausgeführt und auch wiederholt veröffentlicht worden. Leider fehlen in vielen Veröffentlichungen die Angaben über die Bauart, die Abmessungen und das Alter der Öfen, aus welchen die untersuchten Gase herrühren. Alle diese Momente beeinflussen jedoch die Verschiebung in der Zusammensetzung der Koksofengase recht erheblich: Je heißer der Ofen ist, und je enger die Kammern sind, um so größer dürfte das Herausbringen an Wasserstoff sein. Mit zunehmendem Alter des Ofens und bei stärkerer Absaugung der Gase steigt der Stickstoffgehalt stark an.



Die hier mitgeteilten Untersuchungen sind an Koksofengasen ausgeführt worden, welche einer neuerbauten Ofenbatterie der Firma Otto bei der Concordia-Bergbau A.-G. in Oberhausen fünf Monate nach



Ofenkammer N 116 (näher zum Rande der Batterie).

Stunden nach Füllen	g NH_3 pro m³	g Benzol pro m³	g C_2H_2 pro m³	Gasanalyse in Vol. % CO_2	CxHy	O_2	CO	CH_4	H_2	N_2
3	8,65.	14,2	0,071	2,2	3,0	0,6	4,8	28,6	48,0	12,8
5	—	—	—	1,4	2,6	0,2	5,0	32,6	49,6	8,6
7	9,4	19,2	0,105	1,8	2,4	0,6	5,6	30,2	51,9	7,5
9	--	—	—	1,0	1,8	0,4	5,0	29,3	52,0	10,5
11	5,77	13	0,088	2,0	1,8	0,2	5,2	26,6	56,2	8,0
13	—	—	—	0,4	1,4	0,2	5,4	29,6	52,4	10,6
15	6,0	12,4	0,050	1,2	1,0	0,4	4,4	21,0	64,5	7,5
17	—	—	—	0,0	0,8	0,2	4,8	16,3	68,4	9,5
19	4.6	3,8	0,017	0,2	0,3	0,3	5,0	9,4	73,4	11,4
Ofenkammer N 124 (mehr zur Mitte der Batterie)										
3	10,7	19,5	0,118	2,8	2,8	0,6	5,0	30,7	48,0	10,1
5	—	--	—	1.4	2,6	0,4	5,2	32,5	48,8	9,1
7	8,9	19,7	0,142	2,0	2,4	0,6	5,8	28,8	51,1	9,3
9	—	—	--	1,0	2,0	0,4	5,2	29,2	54,8	7,4
11	7,0	14,7	0,087	1,8	1,8	0,4	5,2	25,4	53,8	11,6
13	—	—	—	0,6	1,4	0,4	5,6	28,2	53,9	9,9
15	6,8	14,7	0,064	1,2	1,0	0,4	4,4	18,6	62,0	12,4
17	—	—		0,2	0,8	0,2	5,0	15,0	67,4	11,4
19	2,0	3,9	0.019	0,2	0,3	0,3	5,4	4,6	74,1	15,1
Durchschnittsanalyse des Koksgases der ganzen Batterie:				1,0	1,6	0,4	5,0	26,4	51,8	13,8

der Inbetriebsetzung entnommen wurden. Es sind Öfen mit Kammern von 420/480 mm l. W. und 2500 mm nutzbarer Höhe. Das Gewicht der Füllung betrug 8,2 t Steinkohle bei 12% Feuchtigkeit. Die Höchsttemperatur der Kammer 124, welche mehr nach der Mitte liegt, betrug 1000 bis 1040°, und die der Kammer 116, welche nahe am Ende der Batterie liegt, war um etwa 60° tiefer.

Mit der fortschreitenden Garung nehmen die Kohlenwasserstoffe fast bis zum völligen Verschwinden ab, der Kohlenoxydgehalt ändert sich kaum, und der Gehalt an Wasserstoff steigt auf das 1½fache.

Diese Untersuchung[1]) wurde nun auf den jeweiligen Gehalt der Koksofengase an Ammoniak, Rohbenzol und Acetylen ausgedehnt. Hierdurch sollte in erster Linie festgestellt werden, ob das Acetylen in den Koksofengasen primärer Natur ist, d. h., daß es direkt beim Destillieren bzw. beim Schwelen entsteht, oder ob es erst sekundär auftritt, etwa durch pyrogene Zersetzung von Benzolen und Teernebeln. Im ersten Falle müßte der Acetylengehalt ähnlich wie bei den übrigen Kohlenwasserstoffen mit der Garungsdauer abnehmen, im anderen Falle müßte es mit der Gahrungsdauer infolge des Ansteigens der Temperatur in der Kokskammer zunehmen.

Die Messungen ergaben, daß der Acetylengehalt in der ersten Hälfte der Garungszeit am höchsten ist; er fällt gegen Ende der Garung auf etwa ein Sechstel.

Der Stickstoffgehalt zeigt ein gewisses Ansteigen, aber es muß dahingestellt bleiben, ob der höhere Stickstoffgehalt aus der Kohle herrührt oder etwa aus den mitangesaugten Rauchgasen. Da die Gase aus den Kokskammern dauernd abgesaugt werden, und da die Kohle mit fortschreitender Verkokung immer weniger Gas hergibt, so tritt die Saugwirkung der Pumpen gegen das Ende der Garungszeit viel stärker hervor.

Da auch die besten Koksofenbatterien nicht ewig jung bleiben, so soll hier als Grundlage für die weiteren Betrachtungen ein Koksgas gewählt werden, wie es gewöhnlich aus etwa drei Jahre alten Öfen erhalten wird.

In Deutschland, Belgien und Frankreich ist es die allgemeine Regel, und in den angelsächsischen Ländern ist es bereits ebenfalls üblich geworden, den Koksofengasen in den Nebenproduktengewinnungsanlagen die wertvollsten Bestandteile, also den Teer, Ammoniak und Benzol, zu entziehen. Nicht so allgemein verbreitet ist leider die Schwefelreinigung, trotzdem jetzt die Entschwefelung der Gase erheblich vervollkommnet ist*). Würde man überall auch den Schwefel gewinnen, so könnte mit diesem Schwefel der gesamte Bedarf der Kokereien an Schwefelsäure zur Bindung ihres Zechenammoniaks gedeckt werden.

Die Tabelle 1 veranschaulicht auf der rechten Seite die in der Nebenproduktenanlage gewinnbaren Erzeugnisse und auf der linken Seite die Zusammensetzung des nach der Nebenproduktengewinnung verbleibenden Gases. Die hier mitgeteilte Gaszusammensetzung wird bei manchen der Kollegen Kopfschütteln hervorrufen: Bekanntlich wird der Stickstoff durch die Differenz bestimmt; statt nun, wie üblich, den Gehalt an Stickstoff im m³ Gas entsprechend der Gesamtdifferenz, im vorliegenden Falle also mit 122,2 l, zu bewerten, wird dieser hier nur mit 120 l bewertet und die Analyse mit der Summe 997,8 statt, wie es sich gehört, mit 1000 abgeschlossen. Damit soll lediglich angedeutet werden, daß eine vollständige Analyse bis jetzt kaum jemals durchgeführt worden ist. Theoretisch betrachtet, müssen von allen Bestandteilen der abgeschiedenen Nebenprodukte,

[1]) Diese an der Koksofenbatterie selbst vorgenommenen Untersuchungen sind unter Leitung von Dr. Georg Fischer ausgeführt worden.

*) Vgl. die Arbeit von Lorenzen, S. 768.

Tabelle 1.

1 m³ Koksofengas enthält nach dem Verlassen der Nebenproduktengewinnung

Liter		Heizwert (WE) je m³	Heizwert (WE) im m³ Koksgas	Heizwert (WE) in vH
485	Wasserdampf	3052	1480	31
240	Methan	9527	2290	48
120	Stickstoff	—	—	
70	Kohlenoxyd	3034	212	
20	Kohlendioxyd	—	—	
20	Wasserdampf	—	—	
11	Äthylen	14903	164	
11	Propylen und Homologen	23500	258	21
10	Äthan und Homologen	16000	160	
10	Sauerstoff	—	—	
0,5	Benzoldampf	34423	172	
0,3	Acetylen	13832	41	
997,8			4777 WE/m³	

Außerdem: Ammoniak, Naphthalin, Cyclopentadien, Diacetylen, Stickstoffoxyde u. a. m.

Auf 1 m³ Koksofengas entfällt bei der Nebenproduktengewinnung an kondensierbaren und auswaschbaren Bestandteilen

Gaswasser (trockene Kokskohle)	150 g
Gaswasser (Kokskohle m. 10 vH Wasser)	450 „
Teer	70 „
Rohbenzol	25 „
Ammoniak (NH_3)	10 „
Schwefel (gebunden)	10 „
Naphthalin	1 „
Cyanwasserstoff	1 „

und so auch des Teers, Spuren sich auch im Koksofengas auffinden. Mit Bestimmtheit konnte es hinsichtlich des Naphthalins, Cyclopentadiens, Diacetylens[2]), der Stickoxyde u. a. m. nachgewiesen werden.

Alle solche in Spuren mit den bisherigen Methoden der Gasanalyse kaum nachweisbaren Bestandteile erwiesen sich bei der weiteren Verarbeitung der Koksofengase bei tieferen Temperaturen von recht erheblicher Bedeutung. Ein kleines Rechenexempel besagt hier mehr als lange Erörterungen. Die jetzt meist üblichen Zerlegungsapparate für Koksofengas sind zur Behandlung von 5000 m³ Gas pro Stunde eingerichtet, so daß ein solcher Apparat in 24 Stunden 120 000 m³ Gas zerlegt. Enthält das Gas beispielsweise auch nur 0,001%, d. h. pro m³ Gas nur 10 cm³ eines leicht kondensierbaren Bestandteiles, so macht dies bei der innerhalb 24 Stunden verarbeiteten Gasmenge nicht weniger als 1200 l dieses gasförmigen Bestandteiles aus, was bei Polymeren des Acetylens 3 kg bedeutet. Ausscheidungen in solchen Mengen, wenn sie nicht verhütet werden, würden die Zerlegungsapparate schon nach dem ersten Betriebstage verstopfen.

Es hat sich überhaupt herausgestellt, daß die Gastrennung vermittels Verflüssigung hinsichtlich der Gasanalyse sich wie ein Mikroskop verhält, mit dem Unterschiede allerdings, daß das Mikroskop die darin betrachteten Objekte nur scheinbar vergrößert, wohingegen die Gaszerlegung, welche im Vergleich zur Gasanalyse mit billionenfachen Mengen arbeitet, die einzelnen Gasbestandteile in ihren wahren Mengen und in handgreiflicher Form aufweist.

Wie die Tabelle 2 zeigt, bestehen die Koksofengase aus etwa 50% Wasserstoff, dem 31% des Heizwertes zukommt, aus 24% Methan mit 48% des Heizwertes und aus etwa 4% anderer Kohlenwasserstoffe nebst 7% Kohlenoxyd, auf welche 21% des Heizwertes entfallen. Hieraus ist zu ersehen, daß, wenn man den Koksofengasen den Wasserstoff entzieht, ein Gas übrigbleibt, das einen viel höheren Heizwert je cm³ als das ursprüngliche Koksofengas aufweist, und zwar etwa 6500 W.E. gegen 4500 W.E. Durch Entziehung des Wasserstoffs wird den Koksofengasen nur ein Drittel ihres Heizwertes entzogen. Da zur Beheizung der Koksofenkammern nicht mehr als die Hälfte der Koksofengase nötig sind, so verbleibt auch nach Entziehung des Wasserstoffs genügend Heizgas übrig, außerdem lassen sich die Koksofenbatterien bekanntlich auch mit armen Generatorgasen beheizen. Dies zur Beruhigung der Kokereileiter.

Die Koksofengase stellen ein mechanisches Gemisch verschiedener Gasarten dar. Betrachtet man die in der Tabelle 2 eingetragenen physikalischen Eigenschaften

Tabelle 2.

Gehalt im Koksofengas in vH	Partialdruck in Atm.		Verflüssigung- bzw. Siedetemperatur des 100prozentigen Gases bei: Atmosphärendruck	jeweiligem Partialdruck	zehnfachem Partialdruck (Koksgas bei 10 Atm.)	Gefrierpunkt reiner Gase	Kritische Temperatur in °C	Kritischer Druck in Atm.
50	0,5	Wasserstoff	—252,7	—255	—246	—259,1	—240	12 80
13,5	0,135	Stickstoff	—195,8	—209	- 193	—210	—147	33,46
7,5	0,075	Kohlenoxyd	—189,1	—213	—195	—207	—138,7	49,71
0,8	0,08	Sauerstoff	—182,99	—212	- 202	—248,6	—118,7	49,71
25	0,25	Methan	—161,5	—176	—150	—184	— 82,5	45.7
1	0,01	Äthylen	—103.5	—155	—138	—169.4	+ 9,5	50,7
0,5	0,005	Äthan	— 89,2	—150	—133	—172,1	+ 34,5	50
0,03	0,0003	Acetylen	— 83.9			— 81,8	+ 35,9	61,6
1	0,01	Propylen	— 47,7	—120	— 90		+ 95,6	45
0,5	0,005	Propan	— 44	—123	—103	—189,9	+102	48,5
		Butan(norm.)	— 0,6	— 93	— 73	—135	+150,8	37,5

der einzelnen Komponenten der Koksofengase, so fällt es auf, daß die Verflüssigungstemperaturen sämtlicher Komponenten sich in drei Gruppen einteilen lassen.

Die Kohlenwasserstoffe mit zwei und mehr Kohlenstoffatomen verflüssigen sich spätestens bei —103°. Dann folgt ein Abstand von nahezu 60°, und zwischen —161 und —191° liegen die Verflüssigungstemperaturen von Methan, Kohlenoxyd und Stickstoff. In einem Abstande von weiteren 60° liegt die Verflüssigungstemperatur des Wasserstoffs (—252°), welch letztere für die Technik vorerst so gut wie unerreichbar ist. Auch war anzunehmen, daß, wenn das Herunterkühlen stufenweise vorgenommen wird, die Kondensation der Einzelbestandteile fraktionsweise vor sich geht. Es winkte daher die Möglichkeit, bei einem derartigen Verflüssigungsfraktionieren auch Methan und insbesondere Äthylen, nach welchem sich die Chemiker seit einem Jahrhundert sehnten, für sich zu gewinnen.

Der Grundgedanke der neuen Verarbeitung der Koksofengase besteht nun darin, die Koksofengase überhaupt in ihre einzelnen Komponenten zu zerlegen und diese getrennt zu verwerten. Hierzu müssen die Koksofengase so tief heruntergekühlt werden, daß sämtliche Bestandteile außer Wasserstoff und gegebenenfalls Stickstoff sich verflüssigen und der Wasserstoff allein bzw. zusammen mit Stickstoff gasförmig bleibt.

Die ersten[3]) Versuche fanden in Apparaten nach Abb. 1 statt. Schon dieser Apparat weist die wesentlichen Elemente der späteren großen Apparate auf, und da er übersichtlicher als ein großer Apparat ist, soll etwas näher darauf eingegangen werden: Das Koksofengas, welches aus der Nebenproduktengewinnung kam, strömte von rechts zuerst durch Kalilauge, darauf-

[2]) P. Schuftan hat hierüber und insbesondere über die Wege, die ihn zur Auffindung von Diacetylen in den Koksofengasen geführt haben, in der Sitzung der Fachgruppe für Brennstoffe und Mineralöle in Dresden 1928 ausführlich berichtet. Vgl. „Jahrbuch für Chemie und Technik der Brennstoffe und Mineralöle", I. Band, 1928.

[3]) Näheres hierüber vgl. Ztschr. kompr. flüss. Gase 25, Heft 5, 7 und 8.

hin durch Natronkalk, wodurch die Kohlensäure und auch der Wasserdampf absorbiert wurden. In der darauffolgenden Rohrschlange, welche durch ein Gemisch von Kohlensäure und Schnee auf etwa —70° heruntergekühlt war, fand noch die Abscheidung des Benzols in langen Kristallnadeln statt, woraufhin das Gas durch eine Rohrschlange nebst Abscheider, welche beide

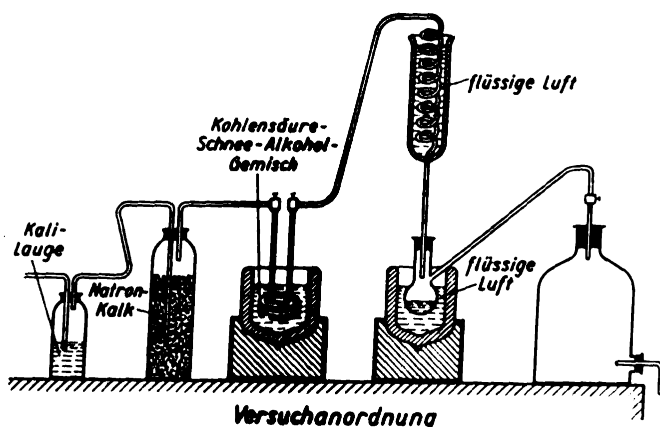


Abb. 1.

von flüssiger Luft umspült waren, geleitet wurde. Die sich im Abscheider sammelnde Flüssigkeit ergab nach dem Verdampfen 82,5% Methan und 14,5% schwere Kohlenwasserstoffe (hauptsächlich Äthylen). Trotzdem die abgeschiedene Flüssigkeit etwa —180° kalt war, enthielt der nicht kondensierte Teil das Gases neben Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd noch etwa 12% Methan und sogar 0,3% Äthylen. Durch Einschaltung eines zweiten Abscheiders, der ebenfalls in flüssige Luft eingetaucht war, ließ sich eine Methanflüssigkeit gewinnen, welche nun äthylenärmer war; aber auch dann noch enthielt das unkondensierte Gas 12 bis 17% Methan, trotzdem die Verflüssigungstemperatur des Methans mit Sicherheit unterschritten war. Für den Physiker ist diese Erscheinung eine Selbstverständlichkeit. Die sogenannten Verflüssigungs- oder Siedetemperaturen beziehen sich stets auf einzelne chemische Individuen, also z. B. auf Wasserstoff allein oder auf reines Methan oder reines Äthylen usw., und zwar in der Annahme, daß dieselben dem Atmosphärendruck ausgesetzt sind. Anders verhält es sich mit Gasgemischen. Wohl ist das Gasgemisch, im vorliegenden Falle also das Koksofengas, dem Atmosphärendruck ausgesetzt. Dieser Atmosphärendruck verteilt sich jedoch auf die Gesamtheit der Komponenten; an jede einzelne Komponente entfällt nur ein Teil des Atmosphärendruckes, der sogenannte Partialdruck, welcher dem prozentualen Gehalte des Einzelgases in dem Gasgemisch entspricht, wie dies aus der Spalte 2 der Tabelle 2 zu ersehen ist.

Jede einzelne Gaskomponente befindet sich daher unter einem partiellen Vakuum, und der Größe des Vakuums entsprechend wird auch die Siede- bzw. Verflüssigungstemperatur erniedrigt. Von welchem Einfluß dies ist, ersieht man beim Vergleich der in den Spalten 4 und 5 der Tabelle 2 angegebenen Werte über die Verflüssigungstemperatur bei Atmosphärendruck der reinen Einzelkomponenten einerseits und derselben Komponenten im Koksofengasgemisch bei dem dort herrschenden Partialdruck andererseits. So verflüssigt sich Methan für sich allein bei —161°. In den Koksofengasen, in welchen das Methan einen Partialdruck von 0,25 at aufweist, beträgt die Verflüssigungstemperatur —176°. Zumeist tritt dieser Unterschied um so stärker auf, je geringer der prozentuale Gehalt und somit der Partialdruck der betreffenden Gaskomponente ist.

Das in Mengen bis zu 1% in Koksofengasen vorkommende Propylen weist die Verflüssigungstemperatur von —120° gegenüber dem reinen Propylen mit —47,7° auf[4]). Man kann diesem entgegenwirken, indem man die Behandlung der Gasgemische nicht bei gewöhnlichem, sondern bei erhöhtem Druck vornimmt. Wird das Koksofengas, wie es jetzt zumeist der Fall ist, beispielsweise auf 10 at komprimiert, so erhöhen sich auch die Partialdrücke um das Zehnfache. Hierbei findet eine Erhöhung der Verflüssigungstemperaturen statt, so z. B. zeigt das sich verflüssigende Methan dann eine Temperatur von —150°.

Mit der eintretenden Verflüssigung der Komponente z. B. des Methans wird der Gehalt des verbleibenden Gasgemischteiles an dieser Komponente natürlich kleiner und deren Partialdruck dementsprechend geringer, so daß die Verflüssigung dieses Anteils der Komponente noch tiefere Temperaturen verlangt. Dies ist der Grund, weshalb selbst bei Anwendung der flüssigen Luft von —185° als Kühlmittel das entweichende Gasgemisch noch immer etwas Methan enthielt. Um eine weitergehende Abscheidung der einzelnen Komponenten zu erzielen, muß man also entweder noch viel tiefere Temperaturen oder erhöhte Drücke anwenden. Neben verschiedenen anderen Erwägungen ist dies mit ein Grund, weshalb die Kühltechnik vorzieht, mit komprimierten Gasen zu arbeiten.

Da über die Verwendungsmöglichkeit und Absatzfähigkeit des Wasserstoffs kein Zweifel bestand, wurde bei der zuerst 1921 in Betrieb genommenen Anlage das Hauptgewicht auf die Abscheidung des Methans und außerdem einer äthylenreichen Fraktion gelegt. Überraschenderweise arbeitete schon der erste von der Firma Linde gebaute und bei der Concordia-Bergbau A.-G. aufgestellte Apparat befriedigend, und die so überaus befürchteten Störungen blieben aus. Einige Zeit darauf wurde dieser Apparat durch einen vollständigeren ersetzt, in welchem auch der Wasserstoff in einer Reinheit von 98—99% abgeschieden wird. Die Tiefkühlung der Koksgase wird bei diesen wie auch bei den viel größeren späteren Apparaten vermittels eines Kältebades bewirkt, und diese indirekte Kühlung ist auch bis jetzt beibehalten worden.

Als Kälteflüssigkeit wird der flüssige Stickstoff benutzt, welcher einen um 12° tieferen Siedepunkt als verflüssigte Luft hat und außerdem aus Sicherheitsgründen unbedingt vorzuziehen ist. Infolgedessen muß die Zerlegung der Koksofengase mit einem Lufttrennungsapparat gekoppelt werden. Bei den ersten Anlagen wurde in den üblichen Lindeschen Lufttrennungsapparaten flüssiger Stickstoff erzeugt und dieser durch eine sehr kurze, gut isolierte Rohrleitung in den dicht daneben stehenden Lufttrennungsapparat übergeführt. Später ging Linde dazu über, den im Lufttrennungsapparat gasförmig gewonnenen Stickstoff auf hohen Druck zu komprimieren und diesen auf etwa 200 at komprimierten Stickstoff innerhalb des Koksgastrennungsapparates selbst durch teilweise Entspannung zur Verflüssigung zu bringen. Auf diese Weise wird das nötige Kältebad innerhalb des Gastrennungsappa-

[4]) Diese Art der Betrachtung der bei Tiefkühlung der Koksofengase sich abspielenden Vorgänge dürfte nach Ansicht des Verf. insbesondere angesichts des Umstandes, daß es sich hier mindestens um ein Fünf-Stoff-System handelt, für die meisten Fachgenossen mehr bieten als die Betrachtung der in der Diskussion erwähnten sogen. Balyschen (alias Lindeschen) Kurven.

rates selbst erzeugt. Das Koksofengas, welches nun in den Zerlegungsapparat gelangt, darf gar keinen Wasserdampf und gar keine Kohlensäure mehr aufweisen, und als erste Bedingung für die Behandlung von Gasen bei tiefen Temperaturen gilt daher die vorherige Entfernung dieser Bestandteile. Insbesondere das Kohlendioxyd, welches bei gewöhnlichem Atmosphärendruck bei etwa —80° festen Schnee bildet, würde die Apparatur sehr schnell zersetzen. In der Regel enthält das Koksofengas gegen 2% Kohlendioxyd, und es würde zu kostspielig sein, das ganze Kohlendioxyd auf chemischem Wege, beispielsweise durch Ätznatron, zu binden, selbst wenn man das Natron durch Kaustifizieren mit Ätzkalk immer von neuem gewinnen wollte. Die Entfernung des Kohlendioxyds geschieht vielmehr durch Auswaschen des Gases mit Wasser, und zwar unter dem gleichen Druck, unter welchem das Gas im Trennungsapparat behandelt wird; zumeist beträgt dieser Druck gegen 12 at. Da die Aufnahmefähigkeit des Wassers für Kohlensäure ungefähr proportional dem Drucke steigt, so kommt man bei dieser Anordnung mit etwa 10 m³ Wasser auf 100 m³ Gas aus. Dies würde ungeheure Wassermengen ergeben, glücklicherweise aber läßt sich das Wasser durch die Entlüftung regenerieren und immer von neuem verwenden. Man kann auf diese Weise die Kohlensäure bis auf etwa 0,1 bis 0,2% entfernen. Diese letzten Reste der Kohlensäure werden nun durch Natronlauge aufgenommen, und die entstehende Sodalösung wird durch Kaustifikation regeneriert. Das Wasser verläßt den Kohlensäurewaschturm mit dem vollen Gasdruck, beispielsweise von 12 at. Dies entspricht einem Wasserfall von 120 m Höhe. Man läßt daher das Wasser nicht frei auslaufen, sondern leitet es in eine Hochdruckwasserturbine, und auf diese Weise wird die zum Speisen des Waschturms mit Wasser unter Druck benötigte Kraft etwa zu zwei Dritteln wiedergewonnen.

Die Abb. 2 zeigt den Wasserturm und das auf einer gemeinsamen Welle montierte Aggregat, bestehend aus der Zentrifugalspeisepumpe, Wasserturbine und dem Transmissionsantrieb in der Anlage bei der Concordia Bergbau A.-G. (bei größeren Aggregaten wird Motorantrieb benutzt). Nur bei der Inbetriebsetzung hat der Motor die gesamte Energie zum Komprimieren des Wassers auf 12 at zu liefern. Sobald der Betrieb eingesetzt hat, fließt das Wasser in die Turbine und entlastet somit den Antrieb. Aus dem Wasserturm zieht das Gas durch Behälter mit Ätznatronlauge und von dort durch eine Reihe von Vorkühlern, wo es im Gegenstrom zu den aus den Trennungsapparaten abziehenden Einzelgasen vorgekühlt wird. Mit dem fortschreitenden Sinken der Temperatur kondensiert sich der im Koksofengas enthaltene Wasserdampf, mitunter auch etwas Benzol, falls die Nebenproduktengewinnung das Gas nicht genügend entbenzolt hat.

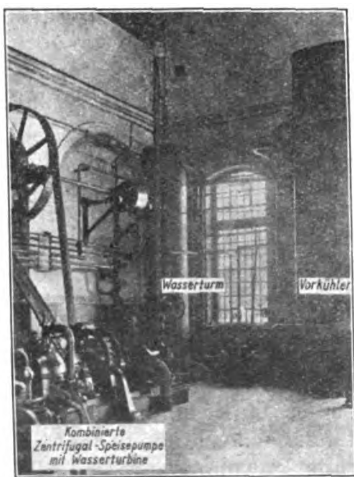


Abb. 2.

Das Gas tritt nun mit der Temperatur von 30 bis 50° unter Null in den eigentlichen Trennungsapparat. Hier wird das Koksofengas in den sogenannten Gegenströmen, welche aus Bündeln enger Rohre bestehen, den bereits getrennten Gasen und immer tiefer werdenden Temperaturen entgegengeführt. An geeigneten Stellen dieser Gegenströme sind eine Art „Säcke" oder Abscheider (kesselartige Behälter) angebracht, wo sich die kondensierenden Flüssigkeiten sammeln. Erst nachdem die zumeist in drei Fraktionen kondensierten Kohlenwasserstoffgase (Butan, Propan, Propylen, Äthan, Äthylen und Methan) so gut wie völlig abgeschieden worden sind und nur Wasserstoff, Stickstoff und ein Teil des Kohlenoxyds unkondensiert zurückbleiben (ein erheblicher Teil des Kohlenoxyds wird in den kondensierten Kohlenwasserstoffen gelöst zurückgehalten), gelangt dieses Gasgemisch in diejenigen Apparateteile, welche von flüssigem Stickstoff von außen umspült werden. Die Temperatur des siedenden Stickstoffs beträgt —196°. Auch wenn man berücksichtigt, daß der Stickstoff im beispielsweise auf 10 at komprimierten Koksofengas einen Partialdruck von etwa 1½ at (je nach dem Stickstoffgehalt der Koksofengase) hat, so ist das Temperaturgefälle von vielleicht 2 bis 3° zwischen dem Kühlbad und dem zu kondensierenden Stickstoff doch gar zu gering. Um dieses Temperaturgefälle und gleichzeitig damit auch die Wirkung des Kühlbades zu erhöhen, läßt man den Stickstoff im Kühlbade nicht frei, sondern unter hohem Vakuum verdampfen, wobei die Temperatur des Kühlbades nahezu auf den Gefrierpunkt des Stickstoffs, also etwa —209° sinkt. Hierbei kondensiert sich so gut wie der ganze in den Koksofengasen enthalten gewesene Stickstoff und erst recht der Rest des Kohlenoxyds, und der entweichende Wasserstoff weist einen Reinheitsgrad von 98 bis 99% auf.

Dieser Wasserstoff mit dem fast vollen ursprünglichen Kompressionsdruck von etwa 10 at wird direkt nach den Abfüllkompressoren geleitet, welche den Wasserstoff von 10 auf 150 at in Stahlflaschen komprimieren. Im Gegensatz zu dem elektrolytisch hergestellten oder aus Wassergas gewonnenen Wasserstoff enthält dieser hochkomprimierte, absolut schwefelfreie Wasserstoff auch gar keinen Wasserdampf. Dies ist bei der Benutzung des Wasserstoffs für Autogenzwecke von erheblicher Bedeutung, da mit Wasserdampf gesättigter Wasserstoff weniger heiße Schweißflamme erzeugt. Auch sonst bricht sich die Einsicht Bahn, daß für die autogene Metallbearbeitung der Wasserdampf der benutzten Gase von viel erheblicherem Einfluß ist als der Umstand, ob der benutzte Sauerstoff 99 oder 99,5%ig ist, worüber man sich eine Zeitlang heftig gestritten hat.

Die in den Abscheidern unter Druck sich sammelnden Kohlenwasserstoff-Flüssigkeiten werden nun in eine Art von Rektifikationssäulen aufgegeben und dort entspannt. Wird z. B. eine bei etwa —150° bei 12 at Druck entstehende Flüssigkeit, welche sich aus Methan und Äthylen zusammensetzt, in der Rektifikationssäule entspannt, so entweicht das sich schwerer verflüssigende Methan gasförmig, und eine äthylenreichere Flüssigkeit rieselt durch die Kolonne herunter. Um diese Flüssigkeit möglichst von Methan zu befreien, wird sie am Boden sogar etwas „erwärmt", indem man durch ein in dieser Flüssigkeit liegendes Schlangenrohr beispielsweise auf —100° vorgekühltes Koksofengas strömen läßt. Wie daraus ersichtlich, kann selbst ein Gas, welches die Temperatur von —100° hat, sogar als „Heizgas" für Verdampfungszwecke benutzt werden.

Die Abb. 3 veranschaulicht die gegenseitige Anordnung und auch die Größe des Lufttrennungsapparates

und des Gastrennungsapparates. Der Betrieb und die Überwachung der Gastrennungsapparate geschieht wie bei solchen der Lufttrennung vermittels von Steuerungen und unter Beobachtung von Manometern und Flüssigkeitsstandanzeigern. Durch diese Steuerräder werden die Ventile zwischen den einzelnen Gegenströmen, Abscheidern, Rektifikationskolonnen und den sogenannten Heizschlangen reguliert, und zwar auf Grund der Angaben der Manometer und der Flüssigkeitsstandanzeiger.



Abb. 3.

Die hier veranschaulichte Anlage der Concordia Bergbau-A.-G. in Oberhausen ist nicht nur ein Produktionsbetrieb, sondern zugleich auch ein Studienbetrieb. Aus diesem Grunde ist der Apparat mit sehr vielen Thermoelementen versehen, so daß man während des Betriebes ein genaues Bild über die Temperatur jedes einzelnen Punktes des Apparates bekommt. Nach diesem Vorbild ist auch die Anlage zur Wasserstoffgewinnung für die neue im Bau befindliche Berginisierungsanlage, in welcher vorläufig 30 000 t Steinkohle jährlich behandelt werden sollen, errichtet.

Bei der Gewinnung von Wasserstoff für die Ammoniaksynthese ist die technische Aufgabe eine etwas andere. Zur Ammoniaksynthese wird außerordentlich reiner Wasserstoff, der möglichst überhaupt kein Kohlenoxyd aufweist, benötigt. Andererseits wird für die Ammoniaksynthese der Wasserstoff, mit einem Drittel seines Volumens an Stickstoff vermengt, der Hochdruckkatalyse unterworfen. Da das Koksofengas erhebliche Mengen Stickstoff mitführt, so braucht daher dieser Stickstoff nicht erst vom Wasserstoff getrennt zu werden, wie es in der vorher beschriebenen Anlage der Fall ist. In der Regel enthält das Koksofengas gegen 10% Stickstoff, und ungefähr ebensoviel muß aus der Luft gewonnen und dem Wasserstoff zugesetzt werden.

Diese zwiefache Aufgabe der so gut wie absoluten Entfernung des Kohlenoxyds und der genauen Dosierung des benötigten Stickstoffs zu lösen, ist der Firma Linde in glänzender Weise durch folgende Anordnung gelungen: Das ungefähr auf die Temperatur des siedenden Stickstoffs abgekühlte komprimierte Koksofengas, aus welchem alle Kohlenwasserstoffe und auch ein Teil des Kohlenoxyds ausgefallen sind, und das nunmehr aus Wasserstoff, Stickstoff und wenigen Prozent Kohlenoxyd besteht, wird in eine innerhalb des Trennungsapparates befindliche Waschkolonne von unten eingeführt. Diese Waschkolonne enthält in ihrem oberen Teil eine Brause, welche mit flüssigem Stickstoff beschickt wird. Das Gas wird also mit dem flüssigen Stickstoff förmlich gewaschen, wobei das Kohlenoxyd quantitativ niedergeschlagen und zum Teil auch in flüssigem Stickstoff gelöst wird und so in flüssigem Zustande diese Waschkolonne verläßt. Durch Regulierung der aufzugebenden Menge flüssigen Stickstoffs läßt sich auch das gegenseitige Verhältnis zwischen dem entweichenden Wasserstoff und Stickstoff so regulieren, daß es, genau den Anforderungen der Synthese entsprechend, 3 : 1 aufweist. Diese letzte Regulierung geschieht beinahe auf eine halbautomatische Weise, indem das entweichende katalysenfertige Gemisch einen Dichteanzeiger betätigt, welcher direkt den Prozentgehalt des Stickstoffs im Wasserstoff anzeigt. Der Steuermann hat nur das betreffende Ventil so zu regulieren, daß der Zeiger dieser Vorrichtung auf etwa 24 bis 25% Stickstoff hinweist.

Die ganze Fabrikation des Wasserstoffs und der anderen damit zusammenhängenden Gase ist vollständig mechanisiert, und die gesamte Beförderung der Rohstoffe wie Fertigprodukte geht ausschließlich vermittels Kompressoren, Pumpen und Rohrleitungen vor sich. Der Bedarf an Personal ist daher außerordentlich gering, und die Bedienungsmannschaft hat lediglich den Trennungsapparat zu überwachen und für die Instandhaltung und Schmierung der Kompressoren und Pumpen zu sorgen.

Der Betrieb dieser Anlagen ist ununterbrochen und wird nach Möglichkeit auch an Sonn- und Feiertagen nicht abgestellt. Jede Außerbetriebsetzung bedeutet einen erheblichen Verlust an der in den Apparaten aufgespeicherten Kälte, und die Rentabilität des Betriebes könnte durch öfteres Außerbetriebsetzen stark leiden.

Bei den großen Einheiten, welche sich bis jetzt am besten bewährt haben, und von denen jede 5000 m³ Koksofengas pro Stunde zerlegt, wobei gegen 3000 m³ katalysenfertiges Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch gewonnen wird, werden die Apparate gewöhnlich jede drei Wochen außer Betrieb gesetzt. Dies hat sich als nötig herausgestellt, weil es sich bis jetzt doch nicht vermeiden ließ, daß, nachdem durch den Apparat in den drei Wochen gegen 2,5 Millionen m³ Koksofengas durchgejagt worden sind, in den engen Rohrbündeln der Gegenströme sich Abscheidungen (Verkrustungen) gebildet haben, welche dem Durchfluß des Gases hinderlich sind und vor allem die gute Wärmeübertragung stören. Der nach drei Wochen Betriebsdauer stillgesetzte Apparat wird daher „aufgetaut“, indem man irgendein vorgewärmtes Gas durchleitet, wobei die aufgetauten Verkrustungen sei es als Gas weggeführt, sei es als Flüssigkeit ausgeblasen werden. Hierauf wird der Apparat durch Kondensieren des hochkomprimierten Stickstoffs heruntergekühlt und von neuem in Betrieb genommen. Die ganze Betriebsunterbrechung des betreffenden Aggregates dauert in der Regel 24 bis 30 Stunden. Da die „Arbeitswoche“ bei solchen Apparaten dreimal länger als die übliche ist, so arbeitet der Apparat volle 325 Tage im Jahre, wobei durch jedes Aggregat im Jahre 39 Millionen m³ Gas durchgeschickt wird. Mit dem daraus gewonnenen Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch werden gegen 7½ Millionen kg, also 7500 t verflüssigtes Ammoniak bzw. 30 000 t Ammonsulfat hergestellt.

Worauf ist es nun zurückzuführen, daß trotz der stärksten Bedenken und Befürchtungen seitens der ersten Fachmänner der Welt das Verfahren sich verwirklichen ließ und all die befürchteten Störungen bei weitem nicht in dem erwarteten Maße eintraten bzw. vermieden werden konnten?

Wie bereits eingangs erwähnt, ist als Hauptstörung bei der Tiefkühlung der Gase das Auftreten von festen Abscheidungen als Schnee oder Eis zu befürchten, wodurch die Rohrbündel entweder gar zugestopft werden oder mit einer Eisschicht überzogen werden, wodurch der berechnete Wärmeaustausch nicht mehr eintritt. Betrachtet man die bereits wiederholt erörterte Tabelle 2 mit den physikalischen Eigenschaften der ein-

zelnen Komponenten, so ersieht man, daß die Verflüssigungstemperatur der einzelnen dort angeführten Kohlenwasserstoffe über ein Temperaturgebiet von 0° bis —160° zerstreut ist. Die Gefrierpunkte weisen jedoch keine derartige Streuung auf, sondern sie liegen alle mehr oder weniger zusammen, im wesentlichen zwischen —170 und —190°, nur das Acetylen weist eine ähnliche Gefriertemperatur wie die Kohlensäure von etwa —80° auf. Dadurch, daß die meisten Gefrierpunkte so tief liegen, tritt zuerst die Verflüssigung fast aller Kohlenwasserstoffgase ein. Trotz der sehr tiefen dort herrschenden Temperatur weisen diese verflüssigten Gase ein gewisses, wenn auch begrenztes gegenseitiges Lösungsvermögen auf, so daß diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche für sich allein bei der betreffenden Temperatur schon fest würden, in der Flüssigkeit der tiefer siedenden Kohlenwasserstoffe aufgelöst bleiben.

In den hier geschilderten Verhältnissen liegt auch wenigstens zum Teil die Erklärung, weshalb die vereinzelten früheren Versuche, städtisches Leuchtgas in der geschilderten Weise zu zerlegen, fehlschlugen. Das städtische Leuchtgas, namentlich aus der Vorkriegszeit, enthielt viel mehr von den Homologen und von aromatischen Beimengungen, welche die Verstopfungen herbeiführten.

Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß, trotz der Gutartigkeit der Koksofengase in dieser Beziehung, noch allerhand Schwierigkeiten zum Teil ganz unerwarteter Art zu überwinden waren. So z. B. stellte es sich heraus, daß bei der Verflüssigung des Stickstoffs aus den Lufttrennungsapparaten Ausscheidungen von Acetylen auftraten. Bei Nachforschungen über dieses Phänomen zeigte sich, daß bei den betreffenden Kokereien die atmosphärische Luft acetylenhaltig ist, was man sonst nur bei Kalkstickstoffbetrieben beobachtet hat[5]).

Bei dem Aufbau der Gaszerlegungsapparate kommen zweierlei Faktoren zur Geltung: Erste Voraussetzung ist die völlige Beherrschung aller beim Wärmeaustausch in Betracht kommenden Erscheinungen, wie die spezifische Wärme der einzelnen Gasarten in komprimiertem Zustande und bei sehr tiefen Temperaturen, die Verflüssigungs- und Verdampfungswärmen der einzelnen Gasarten, die Wärmeleitfähigkeit und Wärmeausdehnung der benutzten Baumaterialien bei den tiefen Temperaturen. Diese Größen lassen sich, wenn auch schwierig, berechnen. Außerdem muß der Apparat so gegliedert werden, daß die zum Ausfrieren neigenden Bestandteile so gut wie quantitativ in den sich abscheidenden Flüssigkeiten verbleiben und nicht in die Regionen ganz tiefer Temperaturen „verschleppt" werden. Dieser Teil der Aufgabe ist rechnerisch allein überhaupt nicht zu bewältigen, und es gehörten die einzigartigen bei der Zerlegung verschiedener Gasarten im Laufe von Jahrzehnten gesammelten Erfahrungen der Firma Linde dazu, um diesen Teil der Aufgabe so schnell und vollkommen zu lösen.

[5]) Vgl. F. Pollitzer, Ztschr. angew. Chem. 36, 262 [1923]. Über den Ursprung des Acetylens in der Luft der Kokereien fehlen noch sichere Anhaltspunkte. Es ist zu bedenken, daß, wenn auch die Koksofengase Acetylen enthalten, doch unverbrannte Koksofengase, wenigstens in ordentlich geleiteten Betrieben, in nur sehr geringem Ausmaße in die Luft gelangen, und die verbrannten Koksofengase dürften Acetylen nicht mehr enthalten. Eine Zeitlang rechnete der Verf. mit der Möglichkeit, daß beim Ablöschen des glühenden Kokses etwaige darin enthaltene Carbide Acetylen entwickeln. Einige dahin gehende Versuche haben bisher keine Bestätigung hierfür erbracht.

Durch diesen Teil der Leistung wird gewissermaßen der qualitative Erfolg gesichert, indem Betriebsstörungen vermieden und eine lange Laufzeit der Apparate erreicht wird.

Damit diese hohe qualitative Leistung mit nicht gar zu hohen Kosten erkauft wird, muß die bereits vorher erwähnte Beherrschung des Gegenstromprinzips und des Wärmeaustausches eine ausgezeichnete sein, denn, wie wir gleich sehen werden, ist sie für die Gestaltung der Erzeugungskosten maßgebend.

Von den Kosten des Koksofengases abgesehen, werden die Kosten für die Gastrennung so gut wie ausschließlich durch den Kraftaufwand zur Deckung der Kälteverluste durch Verflüssigung entsprechender Mengen Stickstoff verursacht. Nicht einmal die Kompression des Koksofengases darf der Gaszerlegung voll angerechnet werden, weil, wie wir gesehen haben, die Hauptkomponenten der Koksofengase, Wasserstoff und Stickstoff, während der Zerlegung gar nicht entspannt, sondern mit ihrem vollen Kompressionsdruck der Hochdrucksynthese zur Verfügung gestellt werden, wodurch bei der Hochdrucksynthese wie bei der Berginisierung das Komprimieren auf die ersten zwei bis drei Stufen erspart wird. So kommt es, daß der gesamte Kraftbedarf zur Erzeugung von 1 m^3 katalysenfertigem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch und unter Berücksichtigung des Kraftaufwandes für die Kohlensäureauswaschung und Wasserregeneration nicht mehr als eine 0,6-PS-Stunde beträgt.

Mit der Nutzbarmachung des in den Koksofengasen enthaltenen Wasserstoffs, für die Habersche Ammoniaksynthese für die Fetthärtung nach Normann, für die Kohlenverflüssigung nach Bergius ist jedoch nur die eine Hälfte der Aufgabe gelöst. Die neben dem Wasserstoff gewonnenen großen Mengen Kohlenwasserstoffe, von denen dem Methan und Äthylen besondere Beachtung zukommt, werden bei den großen Anlagen vorläufig lediglich als Heizgas benutzt. Angesichts des Umstandes, daß es sich hierbei um außerordentlich heizkräftige Gase handelt (beträgt doch der Heizwert des m^3 Methan 9500 W. E. und der des Äthylens beinahe 15 000 W. E.), und daß diese Gase absolut frei von Schwefel und jeglichen teerigen Bestandteilen sind, wird allgemein empfunden, daß die Beheizung mit derartigen Gasen eine Art Vergeudung darstellt. Aus diesem Grunde wird an dem Problem der besseren Ausnutzung des Äthylens und Methans an vielen Orten gearbeitet.

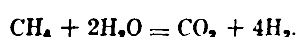
Die Möglichkeit, Äthylen in Alkohol und in andere Äthylabkömmlinge überzuführen, war einer der Beweggründe, weshalb die Chemiker von den Koksofengasen nicht ablassen wollten. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß bei der gegenwärtigen Einstellung der Reichsmonopolverwaltung es gar nicht darauf ankommt, den Alkohol möglichst billig zu erzeugen, sondern darauf, daß der Alkohol gerade in den landwirtschaftlichen Brennereien gewonnen wird, um auf diese Weise einerseits die nicht absetzbaren Mengen Kartoffeln zu verarbeiten und andererseits die dabei entfallende Schlempe für Viehaufzucht zu benutzen. Ob diese Einstellung die einzig richtige ist, und ob dieselbe sich auf die Dauer aufrechterhalten läßt, muß dahingestellt bleiben. Insbesondere sei darauf hingewiesen, daß ähnlich wie in Holland man auch hierzulande zur stärkeren Anwendung von Düngemitteln auch in der Wiesenbewirtschaftung übergehen wird, wodurch die Aufzucht des Viehes auch auf andere Weise gefördert werden kann. Die Verwendung des Äthylens für die Alkoholgewinnung wie auch die rationelle Methan-

verwertung würde natürlich verbilligend auf die Herstellung der Dünger wirken und somit ebenfalls der Landwirtschaft zugute kommen.

Das Äthylen und andere schwere Kohlenwasserstoffe sowie die Homologen des Methans, welche bei der Tiefkühlung der Koksofengase sich zuerst abscheiden, stellen ein ganz ähnliches Gasgemisch dar wie das von Blau seit mehreren Jahrzehnten durch Crackung von Ölen gewonnene „Blaugas", welches neuerdings auch zum Antrieb der Motoren der Zeppelinluftschiffe benutzt wird.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß man im Breslauer Kohlenforschungsinstitut recht aussichtsreiche Ergebnisse bei der Überführung von Äthylen und wahrscheinlich anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Koksofengase in hochwertige Schmieröle erhalten hat.

Von verschiedenen Seiten ist vorgeschlagen worden, Methan, sei es durch bloßes Erhitzen auf etwas über 1000°, sei es unter Zusatz von Wasserdampf und Benutzung von Katalysatoren, zu spalten, wobei, je nach den Arbeitsbedingungen, entweder unter Rußabscheidung oder unter Entstehung von Kohlensäure Wasserstoff gewonnen wird. Da das Molekül Methan 4 Atome Wasserstoff enthält, so erhält man, wenigstens theoretisch, aus 1 m³ Methan 2 m³ Wasserstoff: $CH_4 = CO_2 + 2H_2$. Bei Mitbenutzung von Wasserdampf soll es, wenigstens theoretisch, möglich sein, aus 1 m³ Methan sogar 4 m³ Wasserstoff zu erhalten:



$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2.$$

Zu berücksichtigen ist dabei, daß bei allen bis jetzt vorgeschlagenen Verfahren zu einer derartigen Spaltung des Methans niemals reiner Wasserstoff, sondern nur ein sehr wasserstoffreiches Gasgemisch erhalten wird, welches stets Kohlenoxyd und Methan mitführt. Dieser Wasserstoff kann daher nicht direkt für die Synthese verwendet werden, sondern muß noch immer, sei es chemisch, sei es durch Tiefkühlung, von den Nebenbestandteilen, insbesondere vom Kohlenoxyd, befreit werden.

Es ist auch nicht zu bestreiten, daß in unserer durch die Hydrierungen eingeleiteten neuen Epoche in der chemischen Technik es einen gewissen Widerspruch in sich bedeutet, wenn man einen ausgebildeten Kohlenwasserstoff lediglich zu dem Zwecke spaltet, um aus ihm „rohen", d. h. mit verschiedenen schädlichen Beimengungen beladenen Wasserstoff zu gewinnen, um dann womöglich diesen Wasserstoff auf dem Wege der Berginisierung wieder an die Kohle anlagern zu lassen.

Neuerdings sind Verfahren bekanntgeworden, Methan in flüssige Triebstoffe direkt umzuwandeln. Nach Angaben von Franz Fischer vom Mülheimer Kohlenforschungsinstitut bestehen diese Verfahren darin, daß das Methan der bereits vorher erwähnten Spaltung durch Erhitzen unterworfen wird. Es soll möglich sein, diese Spaltung so abzubrechen, daß nur 1 bis 2 Atome Wasserstoff von dem Methanmolekül abgespalten werden und die zurückbleibenden Molekülreste (CH_2 — bzw. CH_3 —) sich miteinander zu flüssigen Kohlenwasserstoffen verbinden.

Nach weiteren Feststellungen seitens Franz Fischers und Peters gelingt es, durch Einwirkung von Glimmentladungen auf Methan dieses in Acetylen und Wasserstoff, unter Vermeidung der Rußabscheidung, überzuführen. Der hierfür notwendige Aufwand an elektrischer Energie soll nicht übermäßig groß sein, so daß Hoffnung besteht, daß das auf diese Weise erzeugte Acetylen mit dem aus Calciumcarbid gewonnenen wettbewerbsfähig sein wird.

Es scheint nicht allgemein bekannt zu sein, daß das Methan als solches ein außerordentlich heizkräftiger, gutartiger Triebstoff für Fahrzeugmotoren ist. Da das durch Zerlegung der Koksofengase bei tiefen Temperaturen gewonnene Methan (physikalisch betrachtet) in absolut reinem Zustande, also frei von jeglichem Staub und Teer, zur Verfügung gestellt wird, so ist auch jegliche Verstopfung von Düsen und Ventilen ausgeschlossen. Selbstverständlich fallen bei mittels Methan angetriebenen Motoren auch die Vergaser weg. Die dahin gehenden mit Automobilen verschiedener Systeme angestellten Versuche haben ergeben, daß ein gewisser Gehalt an Äthylen und Äthan die Zündfähigkeit des komprimierten Methan-Luft-Gemisches in den Zylindern der Motoren erhöht. Die hierfür benötigten Mengen von Äthylen und Äthan entsprechen den in den Koksofengasen enthaltenen Mengen, so daß man zum Antrieb der Motoren zweckmäßigerweise die Gesamtmenge der sich bei der Tiefkühlung der Koksofengase verflüssigenden Kohlenwasserstoffe benutzt, ohne sie voneinander zu trennen.

In letzter Zeit wurde häufig die Beeinträchtigung der Luft durch die Auspuffgase der Automobile, welche bekanntlich zumeist 4 bis 6% Kohlenoxyd enthalten, erörtert. Bei Benutzung von Methan sind die Auspuffgase frei von Kohlenoxyd, gleichviel ob es sich um Leerlauf, Mittel- oder Vollbelastung handelt.

Da die Behälter für das gasförmige Methan viel größeres Gewicht als die üblichen Benzinbehälter haben, so kommt das Methan zwar für gewöhnliche Automobile nicht in Betracht, wohl aber dort, wo eine Mehrbelastung des Wagens mit 200 bis 300 kg so gut wie nichts ausmacht. Dies ist z. B. bei den meisten Lastkraftwagen, bei den schweren Autobussen und bei den Automobilen der Postverwaltung der Fall. Da alle diese Wagen zumeist nur zwischen den Endpunkten bestimmter und nicht sehr langer Strecken hin und her fahren, so gestaltet sich auch das Tanken der Wagen außerordentlich einfach, indem die Wagen, an ihrem Endpunkt angelangt, die zwei oder drei leergewordenen Stahlflaschen abgeben und ebensoviel gefüllte Stahlflaschen erhalten. Der Anschluß der Stahlflaschen an die Gaszuleitung des Motors geschieht vermittels einer einzigen Anwurfsmutter.

Auch in Frankreich ist man unter Leitung der dortigen militärisch aufgezogenen Automobilklubs seit mehreren Jahren bemüht, Methan für den Autobetrieb einzuführen, um wenigstens zum Teil mit eigenen Betriebsstoffen auszukommen. Etliche mit Methan betriebene Automobile von Peugeot sollen bereits viele tausende Kilometer zurückgelegt haben. Neuerdings sollen auch zwei Autobusse dort mit Methan betrieben werden.

Von welcher Bedeutung dies für jedes Land, welches auf Einfuhr fremder Betriebsstoffe angewiesen ist, sein kann, zeigt die folgende kurze Überlegung:

Die in den letzten drei Jahren allein in Deutschland in Betrieb genommenen Apparate zur Zerlegung von Koksofengasen verarbeiten stündlich gegen 60 000 m³ Koksofengas und ergeben mithin stündlich 15 000 m³ Methan. Dies entspricht einer Jahreserzeugung von 100 Millionen m³ Methan, welche ihrem Triebvermögen nach 100 000 t Benzin, also dem sechsten Teil der gesamten deutschen Benzineinfuhr 1927, gleichwertig ist. Hierbei werden nur 5%, also nur der zwanzigste Teil des allein im Ruhrgebiet erzeugten Koksofengases zerlegt.

Wie hieraus zu ersehen ist, harren noch die Aufgaben der zweckmäßigsten Nutzbarmachung des bei der Zerlegung der Koksofengase verbleibenden Methans und Äthylens ihrer endgültigen Lösung. Dies gilt nicht nur hinsichtlich der Steinkohle, sondern auch der Braunkohle; gewinnt doch die Verschwelung der Braunkohle dauernd an Bedeutung, und die dabei entfallenden Schwelgase sind reich an Methan und Äthylen.

Um welche Energievorräte, also um Werte, es sich hierbei handelt, besagt der Hinweis, daß die in Deutschland jährlich erzeugten Koksofengasmengen fast ein Drittel der Gesamtmenge an Naturgas (Erdgas) ausmachen, welche in den zwanzigmal so ausgedehnten Vereinigten Staaten Nordamerikas 1927 gewonnen wurde. Nachdem nun die Möglichkeit vorhanden ist, die Einzelbestandteile getrennt für sich zu gewinnen, liegt es an uns, jeden der Einzelbestandteile dieses riesigen Energievorrates, der sich im Gegensatz zu den sonstigen Naturschätzen stets erneuert, seiner geeignetsten Verwendung zuzuführen. [A. 98.]

Entschweflung von Gasen und Nutzbarmachung des Schwefels.

Bemerkungen über den derzeitigen Stand der Frage.

Von Dipl.-Ing. Gerhard Lorenzen, Bochum,

leitendem Chemiker der Fa. Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H., Bochum.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau am 24. Mai 1929.

(Eingeg. 6. Juli 1929.)

Das neuerliche Bestreben, das Verwendungsgebiet des Koksofengases zu erweitern, hat dazu geführt, daß der Frage der Entschweflung dieser Gase in der letzten Zeit erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt wurde. Auf verschiedenen Wegen hat man die Lösung dieses Problems versucht und ist dabei so weit fortgeschritten, daß es angezeigt erscheint, in ähnlicher Weise, wie dies Müller[1]) vor einem Jahre hinsichtlich des Standes der Frage der Steinkohlenveredlung getan hat, auch für die Entschweflung zusammenzufassen, was bisher erreicht ist, und einen Ausblick auf die Zukunft zu halten. Bei der großen Fülle der hierüber in letzter Zeit erschienenen Arbeiten und Patente kann natürlich nur ganz kurz einiges über die wichtigsten Verfahren gesagt werden, welche schon im großen ausprobiert sind.

Schwefelgehalt von Kohlen.

	g S/kg Kohle	g H_2S/m^3 Gas	g org. S/m^3 Gas	g NH_3/m^3 Gas
Ruhrkohle:				
Kokskohle	11,0	8,5	0.4	8,5
Gaskohle	14,9	13,5	0,7	8.5
Saarkohle	6,3	11,0	0,3	5,5
Oberschles. Kohle . .	8,0	7,8	0,2	9,0
Niederschles. Kohle .	11.4	6,8	0,3	9.9
Sächsische Kohle . .	13,3	14,7	0,6	7,0

Abb. 1.

Aus der vorstehenden Tabelle einer Übersicht über den Schwefelgehalt verschiedener Kohlen und über den Schwefelgehalt der aus ihnen entstehenden Gase ersieht man, daß nur etwa 30—50% des Gesamtschwefels sich im Gas befinden. Es ergibt sich ferner, daß etwa 95—98% des Schwefels als Schwefelwasserstoff im Gase vorhanden sind und nur der Rest aus organischem Schwefel besteht.

Insgesamt werden in Deutschland jährlich 35 bis 40 Millionen t Kohle entgast und daraus etwa 11 Milliarden m³ Gas erzeugt, die bei einem durchschnittlichen Schwefelgehalt von nur 7 g/m³ 80 000 t Schwefel enthalten. Im Vergleich mit der Welterzeugung an Schwefel, die im Jahre 1927 2½ Milliarden t betrug, ist diese Menge nicht von großem Belang, und die vielfach geäußerten Befürchtungen, daß die Nutzbarmachung des Schwefels aus dem Gase den Weltmarktpreis des Schwefels erheblich beeinflussen könnte, ist infolgedessen abwegig. Dagegen betrug die Einfuhr von Schwefel in Deutschland im Jahre 1925 105 000 t Schwefel; man könnte also mit dem Schwefel des Gases einen sehr erheblichen Teil dieser Einfuhr ersetzen. Es ist daher zunächst verwunderlich, daß man erst jetzt daran geht, diesen Schwefel des Gases nutzbar zu machen. Da indessen dieser Schwefel in seinem Rohstoff mit nur etwa 0,5 Vol.-% vorhanden ist, so müssen die Aufbereitungskosten verhältnismäßig hoch sein, und aus diesem Grunde hat man den Schwefel aus dem Gase bisher ebensowenig gewonnen, wie z. B. den zutage liegenden Brennstoff unserer Moore — den Torf —, der im rohen Zustand mit 90% Wasser vermengt ist; oder, wie der Hüttenmann arme Erze nicht verhüttet, weil die Verhüttungskosten durch den Preis des gewonnenen Metalls nicht gedeckt werden.

Man hat bisher den Schwefel aus dem Gase nur dann herausgeholt, wenn der Verwendungszweck des Gases mehr oder minder große Schwefelfreiheit erforderte. Das war zunächst beim Leuchtgas der Fall, weil die beim Verbrennen entwickelten Dioxydmengen nicht in die Wohnräume gehen durften; dagegen war es nicht erforderlich bei den sehr großen Mengen von Gasen, welche industriellen Feuerungen zugeführt wurden, weil hier das Schwefeldioxyd unschädlich durch die Kamine entweichen konnte. Erst in neuerer Zeit, wo Kohlengase in großen Mengen zu katalytischen Prozessen verbraucht werden, wurde es notwendig, auch diese zu entschwefeln, und jetzt erst wurde die Frage wieder aufgegriffen, ob es möglich ist, den Schwefel in rationellerer Weise aus dem Gase herauszuholen, als dies bei dem auf den Gaswerken eingebürgerten Verfahren möglich war. Ebenfalls erst jetzt ist man darauf gekommen, bestimmte Forderungen dahin zu stellen, wie weit die Gase eigentlich schwefelfrei sein müssen. Die wichtigste Norm ist wohl die von Bunte[2]) vor einiger Zeit aufgestellte Forderung für Stadtgas: nicht mehr als allerhöchstens 2 g Schwefelwasserstoff in 100 m³ und nicht mehr als höchstens 35 g organischer Schwefel in 100 m³.

Die Forderung ist also beim Schwefelwasserstoff schärfer als beim organischen Schwefel; doch liegt dies nicht etwa daran, daß der eine gefährlicher als der andere ist, sondern man streckt sich hier nach der Decke. Mittel, den Schwefelwasserstoff weitest gehend zu entfernen, sind der Technik bekannt, und die Kontrolle der Wirkungsweise dieser Mittel durch Bleiacetatpapier ist außerordentlich bequem. Dagegen bereitet der Nachweis und die Entfernung des organischen Schwefels größere Schwierigkeiten. Man entschied sich also hier einmal wieder für das sogenannte kleinere Übel und beließ den organischen Schwefel im Gase

[1]) Von den Kohlen und Mineralölen, Bd. I, 1 [1928].

[2]) Gas- u. Wasserfach 70, 797 [1927].

Anders ist es jedoch bei der Verwertung technischen Gases auf katalytischem Wege. Eine Reihe von Katalysatoren ist außerordentlich empfindlich gegen Schwefelverbindungen, und hier muß natürlich auch der organische Schwefel entfernt werden. Es gibt im wesentlichen zwei Methoden, den organischen Schwefel aus dem Gas herauszuholen: Die eine wird in Amerika vielfach ausgeführt und beruht darauf, daß man das Gas mit bestimmten Petroleumölen wäscht, welche Schwefelkohlenstoff lösen. Die andere Methode beruht darauf, den organischen Schwefel auf katalytischem Wege in Schwefelwasserstoff überzuführen. Hier sind zahlreiche Wege vorgeschlagen. Erwähnt seien z. B. die von Carpenter[3]) und Evans[4]) in Amerika und Franz Fischer[5]) und Tropsch in Deutschland. Die weitere Entfernung des nunmehr entstandenen Schwefelwasserstoffes geschieht nach denselben Methoden, die auch für den übrigen Schwefelwasserstoff im Gase eingeschlagen werden, und diese sollen im folgenden besprochen werden.

Man muß drei Gruppen von Verfahren für die Entfernung des Schwefelwasserstoffs unterscheiden:

1. die einfache Entfernung ohne Verwertung des Schwefels,
2. die Entfernung des Schwefels mit einer gewissen Nutzbarmachung desselben,
3. die Verfahren, welche darauf ausgehen, den Schwefel nicht nur zu entfernen, sondern auch restlos in verkaufsfähigen Produkten zu gewinnen.

Die Verfahren der ersten Gruppe müssen so einfach sein, daß ihre betrieblichen Vorzüge die Unkosten gegenüber den beiden anderen Gruppen wettmachen. Hier sind nur zwei Verfahren wichtig:

Einmal das Behandeln der schwefelhaltigen Gase mit Alkalilösungen, was z. B. schon in dem britischen Patent von Belton und Davis im Jahre 1892[6]) vorgeschlagen ist. Das Verfahren wurde aber erst lebensfähig, als Petit in den Jahren 1911—1913 eine Regeneration der Waschflüssigkeit auf dem einfachen Wege der Luftfrischung angab[7]). Durch die Störungen des Krieges, unter denen auch das neutrale Holland, in welchem Petit lebte, zu leiden hatte, wurde die Anwendung des Petitschen Verfahrens im großen zunächst verzögert, und erst nach dem Kriege ist u. a. eine Versuchsanlage auf den holländischen Staatsminen errichtet. Das Petitsche Verfahren beruhte darauf, daß das Gas mit Soda gewaschen und die Sodalösung in einem zweiten Wäscher mit großen Mengen Luft behandelt wurde, welche den Schwefelwasserstoff wieder austrieb. Das Verfahren hatte den Nachteil, daß während dieser Frischung ein Teil des Schwefels oxydiert wurde und nun als Thionat, Thiosulfat oder, bei Anwesenheit von Cyan auch als Rhodan, Alkali verbrauchte, und zwar etwa 1 kg Soda auf 10 kg Schwefel. Außerdem mußte man zur Regenerierung der Flüssigkeit sehr große Mengen Luft gebrauchen, sonst gelang es nicht, die Flüssigkeit so weit zu regenerieren, daß auch nur von einer annähernd quantitativ ausreichenden Auswaschung die Rede sein konnte. Das Verfahren bedurfte also nicht unerheblichen Kraftaufwandes für das Gebläse. Petit hat aus diesem Grunde sein Verfahren später wesentlich geändert. Dagegen ist das Verfahren von der amerikanischen Koppers Comp. weiter entwickelt worden und wird in Amerika unter der Bezeichnung „Seaboard-Prozeß“ häufig angewandt. Das aus dem Regenerierer entweichende Gemisch von Schwefelwasserstoff und Luft kann man in Amerika zum Teil unbekümmert in die Atmosphäre entlassen, und wo man es nicht kann, schickt man es als Verbrennungsluft unter die Kesselanlage. Nach Angaben von Ramsburg[8]) werden mit dem Seaboard-Prozeß etwa 90% des Schwefelwasserstoffs aus dem Gase entfernt, und wenn diese Reinigung nicht genügt, muß eine kleine Trockenreinigungsanlage nachgeschaltet werden.

Ein anderes Verfahren ist das Auswaschen des Schwefelwasserstoffs unter Druck mit Wasser. Es wird in solchen Fällen, wo Gas sowieso komprimiert wird, angewandt; unter diesen Umständen ist das Verfahren billig. Auch hier ist aber das Schmerzenskind des Verfahrens die Frage, was man mit dem Schwefelwasserstoff, welcher bei der Entspannung des Wassers frei wird, anfangen soll. Der Vorgang erfolgt überdies nicht quantitativ und muß entweder durch Nachwaschen mit Alkali oder in anderer Weise ergänzt werden.

In der zweiten Gruppe, Verfahren, in welchen der entfernte Schwefel wenigstens teilweise verwertet wird, gibt es natürlich nichts grundsätzlich Neues, denn jedes neue Verfahren hat selbstverständlich das Bestreben, Halbheiten zu vermeiden. Dagegen gehört hierher das alteingebürgerte Trockenverfahren mit Raseneisenerz, das nach Gluud[9]) in Deutschland seit 1865 in Gebrauch ist und die älteren Verfahren der Schwefelreinigung mit Kalk inzwischen ganz verdrängt hat. Es ist heute noch fast ausschließlich in Gebrauch und wird sich auch schwer aus seiner führenden Rolle verdrängen lassen, denn das Verfahren hat neben seinen Nachteilen immerhin eine Reihe von bestechenden Vorzügen:

Das Gas wird bis zu jeder gewünschten Vollkommenheit vom Schwefelwasserstoff gereinigt; das ist, wie bereits aus dem bisher Gesagten ersichtlich, durchaus nicht bei allen anderen Verfahren der Fall.

Das Trockenreinigungsverfahren ist betriebssicher, denn es arbeitet mit ruhenden Massen und so gut wie gar keinem Verschleiß.

Aber das Verfahren hat auch schwerwiegende und bisher unüberwindbare Nachteile: Zunächst ist man nicht vollkommen gegen die Möglichkeit von Explosionen gesichert, wenn man nicht sehr sorgfältig arbeitet, denn die angereicherte Masse erhitzt sich beim Zutritt von Luft verhältnismäßig schnell und kann etwa vorhandene Gemische von Luft und Gas zur Entzündung bringen. Ferner ist es notwendig, die Masse mehrfach zu regenerieren, ehe sie vollkommen gesättigt ist. Die Regeneration wird entweder außerhalb des Verfahrens vorgenommen und kostet dann wegen des Transportes der Masse nicht unerhebliche Löhne. Man kann die Masse auch innerhalb der Kästen dadurch regenerieren, daß man dem Gas eine gewisse Menge Luft zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs zusetzt, muß dafür aber in Kauf nehmen, daß man ungefähr doppelt so viel Stickstoff in das Gas hineinbekommt, als man Schwefelwasserstoff herausnimmt.

Wegen der Reaktion des Gases mit festen Körpern muß man für große Berührungsflächen und lange Berührungszeiten sorgen. Die Kästen müssen also sehr groß werden, was das Anlagekapital erheblich beeinflußt.

[3]) Gas Age Record 62, 787 [1928].
[4]) Journ. Soc. chem. Ind. 34, 9 [1915].
[5]) D. R. P. 448 298.
[6]) Brit. Patent 6062.
[7]) Belg. Patent 255 993. Het Gas 43, Mai-Nummer (Stavorinus, Het natte Gaszuiveringssysteem van Petit) [1923].
[8]) Gas Age Record 63, 205 [1929].
[9]) Handbuch der Kokerei, Bd. II, S. 89 [1928]. Es sei an dieser Stelle noch besonders auf die sehr ausführlichen Beschreibungen der Entschweflungsverfahren in diesem Werke hingewiesen.

Die Masse wird durch andere Stoffe, die im Gase sind, z. B. Teer und Naphthalin, verunreinigt und büßt ihre Wirksamkeit vorzeitig ein. Man wird infolgedessen im allgemeinen die Masse nicht weit über 40% im Schwefel anreichern können. Die Verunreinigungen, insbesondere die Teerbestandteile, verhindern auch die an sich naheliegende Nutzbarmachung des Schwefels in der ausgebrauchten Masse durch Extraktion; denn man extrahiert dabei die Teerbestandteile mit und erhält einen unreinen Schwefel, der auch durch nachfolgende Destillation schwer von den bei denselben Temperaturen siedenden Teerresten zu reinigen ist. Durch diese Schwierigkeiten bei der Verwertung der ausgebrauchten Masse stellt sich ihr Verkaufspreis derart niedrig, daß es im allgemeinen nicht einmal gelingt, aus dem Erlös die Kosten für den Bezug der erforderlichen frischen Masse zu decken, ja es gibt Anlagen, wo der für die Masse erzielte Preis gerade die Verladungskosten deckt. Jedenfalls kann diese einzige Einnahmequelle die Gesamtunkosten des Verfahrens, den Kapitaldienst, die Lohnkosten und die Kosten für den Bezug frischer Masse nicht decken. Die Reinigung des Gases kostet daher je nach der Größe der Anlage und ihrer Einrichtungen und besonderen Umständen zwischen 0,25 Pf. und 0,12 Pf.[10]) und dürfte nur selten bei dem Zusammentreffen besonders günstiger Umstände unter diesen Betrag sinken.

Die Nachteile der Trockenreinigung haben infolgedessen dazu geführt, nach anderen Wegen der Entschweflung zu suchen. Diese neuen Verfahren fallen unter die dritte Gruppe, denn sie alle haben das Bestreben, den Schwefel irgendwie nutzbar zu machen.

Dazu sind zwei grundsätzlich verschiedene Wege eingeschlagen worden. Einerseits ist versucht worden, mit dem Gasschwefel das Ammoniak des Gases zu binden, und auf diese Weise sind eine Reihe von Kombinationsverfahren entstanden. Andererseits versuchte man, den Schwefel als solchen zu gewinnen, unabhängig von der Behandlung des Ammoniaks.

Die Frage, welches Verfahren zu wählen sei, ist von grundsätzlicher Bedeutung, läßt sich aber nicht allgemein beantworten, da die örtlichen Verhältnisse hier entscheidend mitsprechen. — Der große Vorteil der Kombinationsverfahren liegt darin, daß der Bezug von Schwefelsäure von fremden Werken wegfällt. Nachteilig für die Kombinationsverfahren ist, daß die vorhandenen Anlagen zur Gewinnung von Ammoniak stillgelegt werden, und dafür neue Anlagen gebaut werden müssen, in welchen das Kombinationsverfahren ausgeübt wird. Als Endprodukt entstehen bei diesen Verfahren zwangsläufig Ammoniumsalze, Kokereien sind also nicht in der Lage, der Konjunktur entsprechend auch ihr Ammoniak in anderer Form, z. B. als Ammoniakwasser, abzusetzen.

Die Kombinationsverfahren sind erfolgreich nur dann anwendbar, wenn das Verhältnis von Schwefel zu Ammoniak ungefähr 1 : 1 ist, anderenfalls fällt entweder noch freier Schwefel als Nebenprodukt an oder freies Ammoniak. Wie aus der Tabelle auf Seite 768 ersichtlich, trifft dies Verhältnis nicht bei allen Kohlen zu, meist überwiegt der Schwefel gegenüber dem Ammoniak. Doch ist z. B. bei den schlesischen Kohlen das Verhältnis umgekehrt. Diese Voraussetzung ist also stets vorher zu prüfen, und es ist auch zu überlegen, ob diese Gehalte sich im Laufe der Jahre nicht — z. B. beim Anschneiden eines anderen Flözes — ändern können.

[10]) Gluud, Handbuch der Kokerei, Bd. II, 96.

Auf die Verfahren, welche Ammoniak mit Gasschwefel binden, soll nur kurz eingegangen werden. Am wichtigsten sind die beiden Verfahren von Burkheiser und von Feld, die schon vor dem Kriege ausprobiert sind. Hierüber ist eine umfangreiche Literatur[11]) entstanden. Insbesondere hat Terres[12]) in der letzten Zeit die Angelegenheit von der wissenschaftlichen Seite untersucht und festgestellt, daß die Ideen von Burkheiser und von Feld an und für sich auf theoretisch durchaus gesunder Grundlage stehen. Die beiden Erfinder haben die Weiterentwicklung ihrer Verfahren nicht mehr erlebt. Aus Patentanmeldungen und Patenten jedoch kann man ersehen, daß auf diesem Gebiet eifrig weitergeforscht wird. So ist das Polythionatverfahren von Feld bei der I. G. Farbenindustrie weiterbearbeitet worden[13]) und das Problem scheint dadurch gelöst worden zu sein, daß man die Waschung stufenweise erfolgen läßt; d. h. also, man wäscht beispielsweise zunächst aus dem Gas das Ammoniak heraus, wäscht dann in einer anderen Stufe einen Teil des Schwefelwasserstoffs aus und arbeitet in der letzten Stufe quantitativ, indem man sich das notwendige Molekularverhältnis $NH_3 : H_2S = 2 : 1$ dadurch herstellte, daß man dem Gasstrom die nötige Menge Ammoniak gasförmig wieder zusetzt. Veröffentlichungen über die Bewährung dieses Verfahrens sind bisher nicht erfolgt. Auf der anderen Seite hört man, daß nach Ideen von Hansen eine Versuchsanlage auf dem Gaswerk in Minden betrieben wird, über die ebenfalls bisher noch nichts veröffentlicht worden ist. Soweit aber neuere britische Patente[14]) erkennen lassen, handelt es sich auch hier um die alten Feldschen Ideen, zum Teil in Kombination mit Burkheiserschen Gedanken.

Diese beiden Verfahren unterscheiden sich grundsätzlich von einem anderen Verfahren, das ebenfalls jetzt mit der I. G. Farbenindustrie zusammenhängt, dem Verfahren von Bähr, dadurch, daß der Oxydationsvorgang des Schwefels auf andere Weise vorgenommen wird. Bei Burkheiser und Feld muß man drei verschiedene Oxydationsstufen unterscheiden:

1. $H_2S + O = S + H_2O$
2. $S + 2O = SO_2$
3. $SO_2 + O = SO_3$

Der Vorgang 1 erfolgt bei beiden Verfahren innerhalb der Waschflüssigkeit, beim Burkheiser-Verfahren durch Frischen mit Luft, beim Feldschen Verfahren durch Umsetzung mit Schwefeldioxyd, so daß indirekt hier die Gleichung $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$ vor sich geht. die zweite Oxydationsstufe vom Elementarschwefel zum Dioxyd müssen beide Verfahren außerhalb des eigentlichen Ganges dadurch vornehmen, daß der in der Stufe 1 gebildete Schwefel herausgenommen wird und in einem besonderen Röstofen zu Dioxyd verbrannt wird, welches dann wieder in dem eigentlichen Gang des Verfahrens weiter zum Trioxyd oxydiert wird; beim Feld-Verfahren z. B. auf dem Umweg über die Polythionate.

Dieses Herausnehmen des Schwefels zur Oxydation vermeidet das Verfahren von Bähr[15]). Dieser vermischt das Gas mit einer Sauerstoff- bzw. Luftmenge, welche zur Oxydation des Schwefelwasserstoffes zum

[11]) Glückauf 60, 835 [1924]; s. a. Gluud, Handbuch der Kokerei, Bd. II, S. 100 ff. [1928].

[12]) Gas- u. Wasserfach 70, 309 ff., 725 ff. [1927].

[13]) D. R. P. 476 382.

[14]) Brit. Patent 299 302, 299 765, 301 061.

[15]) Gas- u. Wasserfach 71, 169 [1928]; Teer 25, 401 [1927].

Dioxyd erforderlich ist, leitet dann das ganze Gas über Katalysatoren, die so gewählt sind, daß sie den Schwefel oxydieren, ohne daß gleichzeitig eine Oxydation der ebenfalls vorhandenen Kohlenwasserstoffe und des Wasserstoffes selbst eintritt. Die gebildete schweflige Säure verbindet sich mit dem Ammoniak des Gases zu Ammoniumsulfit, das als festes Salz im Gasstrom ausfällt und in Kühlern bzw. durch elektrische Entstaubungsanlagen zu gewinnen ist.

Das Sulfit ist kein Endprodukt, es muß vielmehr weiter aufgearbeitet werden, und Bähr selbst schlägt vor, daß Ammoniumsulfit zu verdampfen und über Katalysatoren zu Salpetersäure und Schwefelsäure zu oxydieren. Mit der entstehenden Mischsäure kann anderes Ammoniak direkt zu sogenanntem Leunasalpeter gebunden werden. Dieses Verfahren dürfte sich gerade in den Händen der I. G.. sehr gut weiterentwickeln, denn die besagten Prozesse sind chemischen Fabriken nicht ungewohnt. Dagegen würden sie Kokereien und Gaswerksbetriebe mit einem komplizierten Nebenbetrieb belasten, der sich namentlich, wenn nur kleine Mengen zu verarbeiten sind, nicht leicht rentabel gestalten läßt. Ueberhaupt benötigen diese Kombinationsverfahren für die gleichzeitige Verarbeitung des Gasschwefels mit dem Ammoniak ziemlich komplizierte Apparaturen und verlangen, daß innerhalb des Betriebsgasstromes bestimmte Zustandsbedingungen aufrechterhalten werden müssen. Beides ist für den Betrieb von Kokereien und Gaswerken schwierig, weil der Ofenbetrieb sich möglichst schnell veränderten Betriebsverhältnissen, z. B. Schwankungen im Durchsatz oder in der Gasabgabe, Verkoken verschiedener Kohlensorten u. dgl., anpassen muß und dabei nicht auf einen komplizierten Nebenbetrieb Rücksicht nehmen kann.

Aus dieser Erkenntnis heraus sind die folgenden Verfahren zu werten, die sich zugunsten betrieblicher Einfachheit darauf beschränken, nur den Schwefel aus dem Gase zu entfernen und ihn als solchen nutzbar zu machen.

Auch hier gibt es wieder zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren, nämlich das Verfahren mit aktiver Kohle und die nassen Verfahren.

Die Entschweflung mit aktiver Kohle ist von Engelhardt bei der I. G. Farbenindustrie ausgearbeitet worden[16].

Da der Schwefelwasserstoff selbst ein verhältnismäßig niedriges Molekulargewicht hat, wird er von aktiver Kohle schlecht aufgenommen, und das Verfahren ließ sich nur dadurch entwickeln, daß man auch hier wieder dem Gas vor der Adsorption so viel Luft zusetzte, als zur Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Schwefel erforderlich ist. Leitet man dann das Gas unter gewissen Bedingungen über aktive Kohle, so oxydiert sich der Schwefelwasserstoff zu Schwefel, und dieser schlägt sich auf der aktiven Kohle nieder. Wenn die aktive Kohle sich mit Schwefel gesättigt hat, wird der Schwefel mit Ammoniumsulfidlösung extrahiert. Das Verfahren ist nach neueren Berichten[17] bei der I. G. in großem Maßstab in Gebrauch. Auf Kokereien und Gaswerken hat es dagegen bisher noch nicht recht Fuß fassen können.

Dafür haben sich hier mit einem gewissen Erfolg einige Naßreinigungsverfahren entwickelt. Meistens wird dabei der Schwefelwasserstoff mit alkalischen oder ammoniakalischen Lösungen aus dem Gase ausgewaschen, also ähnlich wie die alten Petit- oder Seaboard-Verfahren, nur daß man die Bildung von Thionaten beim nachmaligen Regenerieren der Flüssigkeit durch Luft zu vermeiden sucht, indem man den Schwefel in der Waschflüssigkeit nur primär an das Alkali, sekundär aber an ein Schwermetall bindet. Man versetzt die alkalischen bzw. ammoniakalischen Lösungsmittel mit Schwermetallsalzen, z. B. des Nickels, Mangans usw., oder mit Aufschwemmungen von Eisenoxyd. Dadurch wird der Schwefelwasserstoff zunächst in Schwermetall-Sulfid umgewandelt. Beim Regenerieren der Flüssigkeit mit Luft wird dieses wiederum zersetzt in Schwefel und Metalloxyd; der Schwefel selbst scheidet sich schaumartig auf der Flüssigkeit ab, kann abgezapft und zentrifugiert werden. In dieser Weise arbeiten die amerikanische Koppers-Comp.[18]), welche alkalische Lösungen verwendet, und Gluud und Still[19]), welche ammoniakalische Lösungen verwenden.

Über eine in Betrieb befindliche Gluud-Still-Anlage im Waldenburger Revier ist vor einiger Zeit von Ferber[20]) berichtet worden. Allerdings wird hier im Gegensatz zu Gluuds ursprünglichen Vorschlägen alkalisch und nicht ammoniakalisch gearbeitet. Ferber errechnet, daß der Preis für die Reinigung des Gases ohne Kapitaldienst auf ungefähr 0,153 Pfg./m³ kommt, also auf eine Zahl von derselben Größenordnung, wie die der Trockenreinigung mit Kapitaldienst. Dieses an sich bestechend einfache Verfahren stellt sich wahrscheinlich deshalb in der Praxis so teuer, weil der sich ausscheidende Schwefelschaum stets Teile der Waschflüssigkeit einschließt und darum nicht in einer Reinheit anfällt, die einen guten Verkaufspreis für Schwefel erzielen läßt, und weil außerdem der Sodaverbrauch — 4 kg auf 10 kg Schwefel — verhältnismäßig groß ist.

Interessant ist das Verfahren von Fischer[21]), der anknüpfend an frühere Arbeiten vorschlägt, das Gas mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung zu waschen, wobei Ferrocyankalium und Schwefel entstehen. Der Schwefel soll abgeschöpft und das Ferrocyankalium elektrolytisch wieder zu Ferricyankalium oxydiert werden. Dabei werden allerdings etwa 3,4 kWh auf 1 kg Schwefel verbraucht, und das Verfahren ist damit sehr stark abhängig vom Strompreis. Bei einem Strompreis von 0,5 Pfg., der für den erforderlichen Gleichstrom nicht ungewöhnlich wäre, würde daraus bereits ein Preis von 0,136 Pfg./m³ Gas allein für Elektrizität entstehen.

Zu erwähnen ist noch das in Amerika neuerdings propagierte sogenannte Thylox-Verfahren[22]). Hier wird der Schwefel mit einer Lösung ausgewaschen, von der nur bekannt ist, daß sie praktisch neutral ist. Der Schwefelwasserstoff wird absorbiert und durch Frischung mit Luft vom Schwefel abgeschieden. Der Schwefel soll sehr fein anfallen.

Im Gegensatz zu den bisher genannten neuen Naßverfahren, welche alle mit Schwermetallen in Lösung oder Aufschwemmung arbeiten, steht das neue Carbonatwaschverfahren von Petit. Dieser hat die reinen alkalischen Lösungen als Waschmittel beibehalten, führt aber die Regeneration der Lösung jetzt in anderer Weise durch.

---

[16]) Gas- u. Wasserfach 71, 290 [1928].
[17]) Ebenda 72, 442 [1929].
[18]) D. R. P. 469 021.
[19]) Gluud, Handbuch der Kokerei, Bd. II, 109 [1928].
[20]) Gas- u. Wasserfach 71, 1133 [1928].
[21]) Brennstoff-Chem. 8, 122 [1928].
[22]) Gas Age Record 63, 205 [1929].

Wie bereits erwähnt wurde, ist bei den alten Waschverfahren von Petit bzw. Seaboard der Übelstand aufgetreten, daß nicht aller Schwefel durch die Luft wieder als Schwefelwasserstoff ausgetrieben wird; ein Teil des Schwefels wird vielmehr zu höheren Oxydationsstufen fortoxydiert, und außerdem bindet sich elementarer Schwefel an die in der Flüssigkeit vorhandene Blausäure unter Bildung von Rhodan, was beides mit einem erheblichen Alkaliverbrauch verbunden ist. Petit hat daher in seinem neuen Verfahren auf die Regeneration mit Luft verzichtet und das Verfahren so ausgebildet, daß die Waschflüssigkeit mit Sauerstoff überhaupt nicht mehr in Berührung kommt. Das Verfahren ist in Abb. 2 schematisch dargestellt.

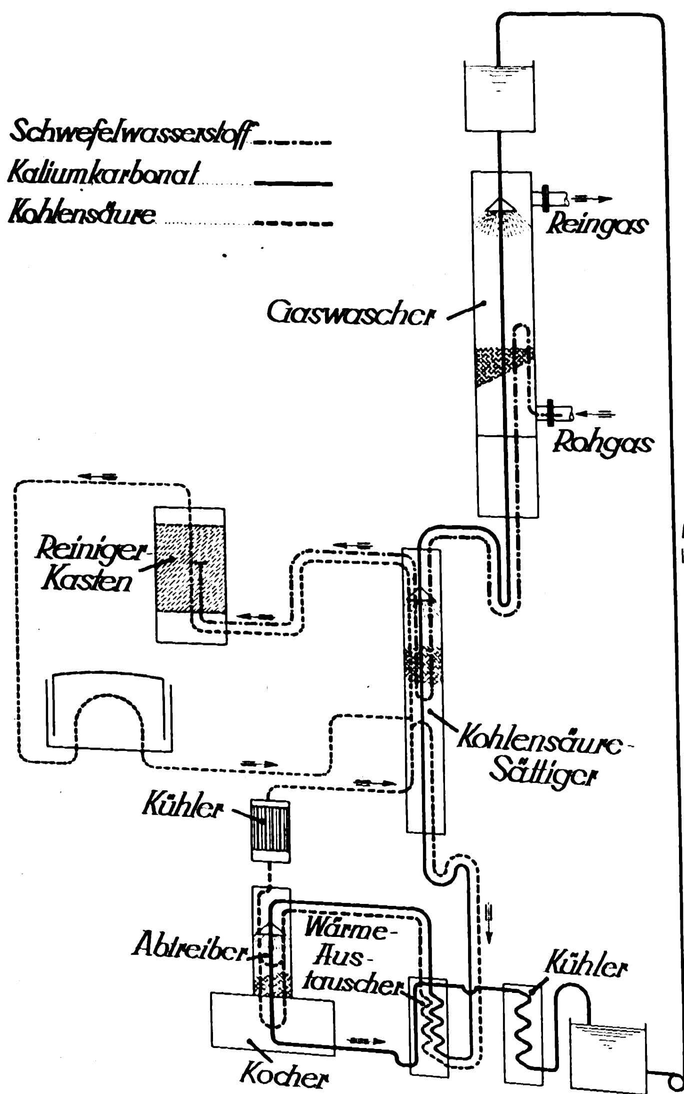
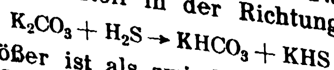


Abb. 2.

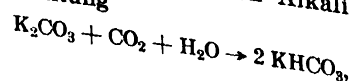
Das Gas wird in einem Gaswascher mit einer Lösung von Alkalicarbonat gewaschen, welche so gemessen ist, daß sie den Schwefelwasserstoff des Gases quantitativ absorbiert.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Alkali und Schwefelwasserstoff in der Richtung



$$K_2CO_3 + H_2S \rightarrow KHCO_3 + KHS$$

bedeutend größer ist als zwischen Alkali und Kohlensäure in der Richtung



$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2\,KHCO_3,$$

kann man durch die Auswahl bestimmter Abmessungen der Wäscher, der Flüssigkeitsmenge und der Gasmenge erreichen, daß die Absorption des Schwefelwasserstoffes quantitativ vor sich geht, dagegen nur ein kleiner Teil der im Gas vorhandenen Kohlensäure absorbiert wird.

Eine interessante Nebenreaktion ist dabei die Absorption von organischem Schwefel, da sich Schwefelkohlenstoff bekanntlich in Kalium-hydrosulfidlösung unter Bildung von Kalium-thiocarbonat löst und letzteres sich seinerseits mit Wasser im Laufe des Prozesses wieder zu Carbonat und Schwefelwasserstoff umlagert. Es ist im Betriebe gelungen, trotz der geringen Reaktionsgeschwindigkeit dieser Prozesse nicht unerhebliche Mengen organischen Schwefels, etwa 60—80% der Gesamtmenge, aus dem Gase herauszuholen.

Die mit Schwefelwasserstoff angereicherte Carbonatlösung wird nun zur Regeneration in einen zweiten Wascher geschickt, welcher von unten mit Kohlensäure durchstrichen wird. Die Kohlensäure verwandelt das gesamte Carbonat in Bicarbonat und ebenfalls das Hydrosulfid in Bicarbonat; aus dem oberen Teil des Waschers entweicht also ein Gemisch von überschüssiger Kohlensäure mit reinem Schwefelwasserstoff. Die abfließende Flüssigkeit enthält jetzt nur noch Bicarbonat.

Die Bicarbonatlösung läuft durch den Wärmeaustauscher einem Kocher zu, wird durch Erhitzen von Kohlensäure befreit und in Monocarbonat zurückverwandelt, das aufs neue als Waschflüssigkeit für die Wascher verwendet wird.

Der Kohlensäurestrom durchstreicht einen Kühler, um vom Wasser befreit zu werden, und geht alsdann in den zweiten Wascher, den sogenannten Kohlensäuresättiger, zurück. Die weitere Verwertung des aus dem Sättiger entweichenden reinen Schwefelwasserstoffes ist auf verschiedene Weise möglich. Es ist bisher für das einfachste gehalten worden, diesen Schwefelwasserstoff in Schwefel zu verwandeln dadurch, daß man den Schwefelwasserstoff durch Kästen mit Raseneisenerz streichen läßt, in denen er als Eisensulfid gebunden wird, und den restlichen Kohlensäurestrom wieder in das Verfahren zurückschickt. Im Gegensatz zu dem älteren Trockenreinigungsverfahren, wie es vorher geschildert wurde, fallen jetzt die Nachteile dieses Systems weg, also die große Grundfläche, die hohen Löhne, die Verunreinigung durch Teer und damit die Gewinnung nur unreinen Schwefels; seine Vorteile jedoch, quantitativ absorbierender, einfacher und sicherer Betrieb, bleiben bestehen.

Die Kästen selbst sind beim Petit-Verfahren außerordentlich klein, sie brauchen keine Horden mehr, weil die Masse nicht mehr durch Teer zusammenbackt, sondern stets pulvrig bleibt und infolgedessen bis zu 3 m aufgeschichtet werden kann. Die Kästen brauchen auch deshalb nur klein zu sein, weil sie mit einem verhältnismäßig konzentrierten Schwefelwasserstoff und nur geringen Gasmengen in Berührung kommen. Auch die Regeneration ist wegen der geringen Mengen an Masse einfach und schnell durchzuführen. Wichtig ist es auch, daß die Masse, die ja hier nur mit reinen Gasen in Berührung kommt, viel länger aktiv bleibt und bis zu 60% und mehr mit Schwefel angereichert werden kann. Es ist leicht, eine so reiche Masse wirtschaftlich zu extrahieren, zumal nun auch bei der Extraktion der Schwefel von vornherein sauber anfällt und unmittelbar zu hohem Preis als Reinschwefel verkauft werden kann. Die Masse selbst ist nach der Extraktion wieder verwendungsfähig und kann dem Verfahren wieder zugeführt werden.

Dieses Verfahren ist zunächst mehrere Jahre lang in einer kleinen Versuchsanlage für einen Tagesdurchsatz von 1000 m³ eingehend studiert worden. Zurzeit ist eine Versuchsanlage für den Durchsatz von 10 000 m³ pro Tag seit einigen Monaten in einwandfreiem Betrieb. (Abb. 3.)

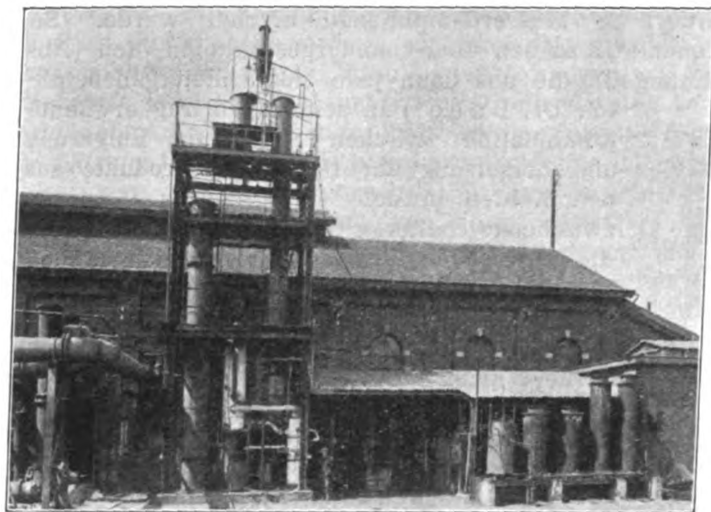


Abb. 3.

Das geschilderte Verfahren trägt seine Kosten durch die Einnahme aus dem gewonnenen Reinschwefel. Je nachdem, ob das Gas viel oder wenig Schwefelwasserstoff enthält, sind die Reinigungskosten infolgedessen auf den Kubikmeter positiv oder negativ. Sie sind ungefähr Null bei einem Schwefelgehalt von etwa 7—8 g/m³. Sind die Gase schwefelreich, so wird der Schwefel ein gewinnbringendes Nebenprodukt.

Zusammenfassung.

Die Frage der Entschweflung von Kohlendestillationsgasen ist in letzter Zeit zu erhöhter Bedeutung gelangt, weil durch die Verwendung solcher Gase zu katalytischen Zwecken größere Mengen als bisher zu entschwefeln und auch die Ansprüche hinsichtlich der Reinheit gesteigert worden sind.

Es werden die wichtigsten Entschweflungsverfahren der Gegenwart besprochen und folgende Gruppen unterschieden:

1. Entfernung des Schwefels, ohne ihn nutzbar zu machen. Solche Anlagen müssen selbst bei geringen Anlagekosten und einfachem, billigem Betrieb immer Unkostenbetriebe sein.

2. Das alte Trockenreinigungsverfahren, das durch den Verkaufserlös aus der angereicherten Masse wenigstens einen Teil seiner Unkosten zu decken sucht.

3. Verfahren, welche darauf ausgehen, den Schwefel nutzbar zu machen, und zwar entweder als Bindemittel für Ammoniak oder als Reinschwefel. Von diesen beiden Möglichkeiten sind die Reinschwefelanlagen wegen der größeren Einfachheit der stattfindenden Umsetzungen vom Standpunkt der Betriebssicherheit vorzuziehen.

Ein neues Reinschwefelgewinnungsverfahren, das Carbonatverfahren nach Petit, wird zum Schluß eingehender behandelt. [A. 118.]

Gas aus Braunkohle.

Von Prof. Dr. Fritz Frank, Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau am 24. Mai 1929.

(Eingeg. 21. Juni 1929.)

Über die technologische Seite der Darstellung von Gebrauchsgas aus Braunkohle ist verschiedentlich in der letzten Zeit berichtet worden[1]). Besonders wertvolle Angaben, die sich inzwischen in allen Teilen bestätigt haben, hat Bube[2]) gemacht; und wenn Spilker[3]) zu diesen Ausführungen meinte, daß Braunkohlengas erst erzeugt werden müsse, während Steinkohlengas bereits vorhanden sei, so ist dieser Gesichtspunkt richtig und unrichtig, je nachdem, von welchem Standpunkt aus man die Angelegenheit betrachtet. Braunkohlengas hat es bereits früher gegeben. Die Arbeitsinteressen der Braunkohlen bearbeitenden Industrie haben aber dann eine andere Richtung genommen. Wie Bube ausführte, überwog die Herrschaft des Bergmannes im Braunkohlenbergbau, und für Chemiker, Ingenieure und Physiker war es schwieriger, einen Stollen in dies Arbeitsgebiet zu treiben, welches bis dahin nur dem Bergbau als einer angewandten Naturwissenschaft zugänglich war.

Ich möchte nun zusätzlich zu dem Bericht von Bube die Ergebnisse mitteilen, die laboratoriumsmäßig die Fundamente für die Weiterarbeit gegeben haben und geben. Mit der Gesellschaft zur Förderung der Braunkohlengaserzeugung und später von A. Fischer und mir allein wurde eine große Reihe von systematischen Arbeiten ausgeführt, die einwandfrei den Beweis erbrachten, daß die Ausstehzeit der Braunkohle, besonders der trockenen Kohle, im Ofen eine außerordentlich kurze ist. Bei dieser Ausstehzeit kann ein Mischgas gewonnen werden, so wie es in den Gasanstalten aus Steinkohle nach dem Krummhübler Beschluß des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachleuten[4]) heute schon in der Mehrheit der Fälle erzeugt wird. Dieses Mischgas enthält als Komponenten reines Schwelgas oder Destillationsgas, Gas, welches aus den Braunkohlen nach der Schwelperiode bei hohen Temperaturen abgeschieden wird, sogenanntes Seidenschnur-Gas, Wassergas, welches nach Art des Goffinprozesses — der nicht ganz berechtigt den Namen Goffins führt, denn die Erfindung hat tatsächlich nichts Neues gebracht, sondern nur ein Ausführungsbeispiel — durch Einblasen von Dampf während des Gasungsprozesses gewonnen wird, und eventuell Verbrennungs-Abgas.

Neben diesen Produkten, die bereits einen hohen Gasgehalt gewährleisten, hat man es nun in der Hand, die Schwelprodukte, nämlich die Teere, mehr oder weniger in Gas umzusetzen. Diese Umsetzung kommt ganz eindeutig für alle diejenigen Kohlen in Frage, aus denen wir sonst nur die hochsauerstoff- und harzhaltigen Teerprodukte erhalten werden. Es ist hier nicht der Platz, um die Wirtschaftlichkeit zu beleuchten, es läßt sich aber durch einfache Berechnung zeigen, welche Bedeutung eine solche Auswertung der sogenannten

[1]) Bube, Beiträge zur Verschwelung und Vergasung von Braunkohle. Braunkohle 1928, S. 717.

[2]) Bube, Jahrbuch, Von den Kohlen und den Mineralölen. Verlag Chemie, 1928.

[3]) Ebenda, S. 25.

[4]) Gas- u. Wasserfach 1921, 857; 1925, 610; 1929, 169. Vgl. auch Bertelsmann, S. 755 dieser Zeitschrift.

Schwel- und Vergasungsprodukte hat. Was dann schließlich bei solcher Umsetzung noch an Teerprodukten direkt und katalytische Gasumsetzung zur Abscheidung kommt, sind aromatischer Teer und leichte Kohlenwasserstoffe. Diese letzteren haben meist Benzolcharakter.

Apparatur.

Um zu diesen Ergebnissen zu kommen, war es nötig, eine Apparatur zu konstruieren, die es laboratoriumsmäßig ermöglichte, die Vorgänge im einzelnen zu verfolgen. Zunächst haben wir einen stehenden elektrischen Ofen angewendet, in dem wir nur Schwel- und Entgasungsversuche machten (Abb. 1). Alle Einzelteile der Arbeitsergebnisse wurden genauesten Messungen zugänglich gemacht. Neben der reinen Schwelung und Entgasung konnten wir mit dieser Anordnung jede Art von Spülgasen, sowohl solche, die in den Entgasungsprozeß eingreifen, wie Wasser, Öl, Teer, Dampf und ähnliches, wie solche, welche inert sind, anwenden. Da die Dosierung der Gase Schwierigkeiten machte, besonders bei der Anwendung von Wasserdampf, so wurde, einem Vorschlage unseres damaligen Mitarbeiters, Dr. Burkhardt, entsprechend, ein elektrischer Ofen vorgelegt, in welchem aus genau dosiertem Wasserstoff durch Leiten über erhitztes Kupferoxyd die genau erforderliche Wasserdampfmenge erzeugt wurde. So kamen wir zu den übereinandergeschalteten Öfen (Abbildung 2), die uns dann jede Möglichkeit gaben, die von Dr. Bube[5]) in seinem Vortrag erwähnte Kombination zwischen Schwelung, Entgasung und Zersetzung der Destillationsprodukte aus den Kohlen in dem als Zersetzer (Cracker) zwischengeschalteten Ofen herbeizuführen. Auf diese Weise ließ sich dann auch die Reaktionsfähigkeit von Schwelkoks gegenüber den verschiedenen Gas- und Schwelprodukten festlegen. Leider war es im Laufe der Arbeit bisher nicht möglich, auch die Reaktionsgeschwindigkeit im einzelnen kennenzulernen. Wir können nur sagen, daß für die Aufspaltung und Umsetzung der gas- und dampfförmigen Produkte die Reaktionszeiten ein außerordentlich wichtiges Moment sind. Wenn ich beiläufig sage, daß diese Reaktionszeit überhaupt bei dem ganzen Ab- und Aufbau der Kohlenwasserstoffe auf thermischem Wege auschlaggebend ist, so glaube ich, nichts Neues zu sagen. Es ist demgegenüber nicht uninteressant, daß dauernd für die Anwendung derartiger Arbeitsbeobachtungen durch Blockierungsschutzrechte die Wege für den schaffenden Chemiker zu verbauen versucht werden.

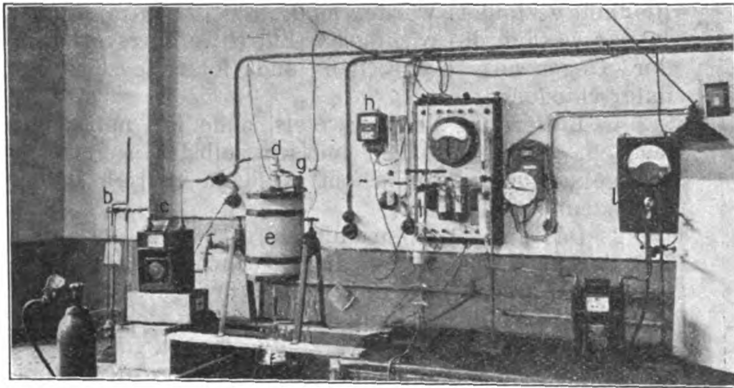


Abb. 1. Anordnung des Schwelversuches beim Spülen mit Kohlensäure.

a) Kohlensäurebombe mit Reduzierventil
b) Rotameter
c) trockene Gasuhr
d) Schwelrohr
e) elektrisch geheizter Schwelofen
f) Kühlvorlage
g) Thermoelement
h) elektrischer Zähler
i) Thermoregler
k) trockene Gasuhr für abstreichende Gase
l) Galvanometer

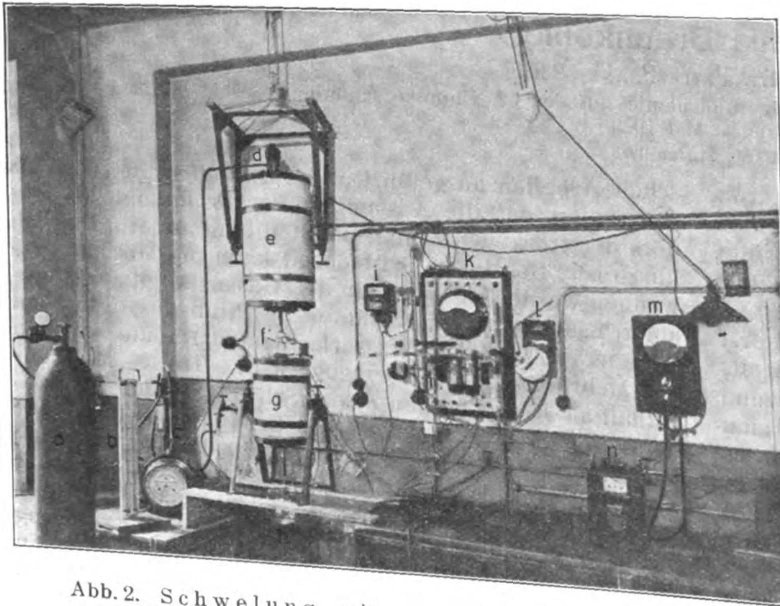


Abb. 2. Schwelung mit synthetisch erzeugtem Wasserdampf.

a) Wasserstoffbombe
b) Capomesser
c) nasse Gasuhr
d) Rohr für Kupferoxyd
e) elektrischer Ofen für Erzeugung des Wasserdampfes
f) Rohr mit Kohle oder Koks
g) zugehöriger Ofen
h) erstes Auffangegefäß für die Schwelprodukte
i) Elektrizitätszähler
k) l) m) Elektro-Regulierapparate
n) Gasmesser

Die Endgase, die wir bei unseren Arbeitsweisen erhielten, werden so viel als möglich von kondensierbaren Kohlenwasserstoffen befreit. Es war, wie aus Abb. 3 hervorgeht, nicht leicht den Weg dazu zu finden. Nachdem aber jetzt die Apparatur vorliegt, ist das Problem in jedem Laboratorium leicht zu lösen. Wir bauten einen elektrostatischen Gasreiniger[6]), für dessen Glimmentladungen ein gleichgerichteter Strom von 10 000 V vollkommen genügend war. Die Leistungsfähigkeit desselben ist ausreichend bis zu 3000 l stündlichem Gasdurchgang. In den Fällen, in denen wir viel Schwelprodukte hatten und mit großen Geschwindigkeiten arbeiteten, haben wir nur den elektrischen Gasreiniger verlängert. Er besteht aus verchromten Eisenrohren, durch die ein Glimmdraht führt, der die Hochspannungsladung empfängt. Wir verwendeten als Glimmdraht einen einfachen Klavierdraht. Die Wand des Metallrohres wurde geerdet, und so war der Apparat in einer einfachen und netten Form dargestelt und kann leicht für wissenschaftliche Zwecke nachgebaut werden[7]). Als Gleichrichter wurde eine uns von Prof. Meißner gütigst zur Verfügung gestellte Gleichrichterlampe verwendet. Dem elektrostatischen Reiniger wurde dann ein Gefäß für die Adsorption der dampfförmig gebliebenen Kohlenwasserstoffe nachgeschaltet. Die üblichen weiteren Reiniger, wie Eisenreiniger usw., wurden ver-

[5]) l. c., oben unter 2.

[6]) Vgl. Fischer, Chem. Fabrik 2, 101 [1929].

[7]) Für Betriebsarbeiten ist die Verwendung des Glimmdrahtes der Lurgi Metallges., Frankfurt a. M., geschützt.

wendet; das Gas war dann in reiner und einwandfreier Form zu erhalten. Es hatte, je nach den verwendeten Stoffen, natürlich eine verschiedenartige Zusammensetzung.

Interessieren wird hier vielleicht aus den bisher vorliegenden Arbeiten die Umsetzungsmöglichkeit der einzelnen Stoffe bei verschiedenen Temperaturen bei Anwendung von Braunkohlenkoks als Reaktionssubstanz und als Reaktionsüberträger. Hierbei ist es wichtig, festzustellen, daß in dem Braunkohlenkoks eigentlich die Mehrheit der Katalyten vorhanden ist, die von den verschiedenen Erfindern angegeben werden für die Herbeiführung thermischer Kohlenwasserstoff- und Alkoholreaktionen. Die Katalyten werden in einer so fein verteilten und so reaktionsfähigen Form besonders im frischen Koks dargeboten, wie man sie sich gar nicht idealer denken kann. Natürlich sind die Katalyten in den verschiedenen Kohlensorten verschieden, und mit aus diesem Grunde ist die Reaktionsfähigkeit, die Reaktionstemperatur und die Reaktionswirkung eine variable.

Ganz allgemein kann gesagt werden, daß Kohlensäure über Schwel- oder Grudekoks bereits bei 600° in erheblichem Maße reduziert wird; bei 800° schwanken die Ergebnisse zwischen 80 und 90%, je nach der Gasgeschwindigkeit. Bei 1000° ist selbstverständlich die Reduktion restlos durchführbar. Es ist bei dieser Reduktion vollkommen gleichgültig, ob die Kohlensäure verdünnt ist oder nicht, ob indifferente oder differente Gase mitgeführt werden. Nur bei den reaktionslustigen Gasen ist die Nebenreaktion mit verfolgbar. Methin und Carbon blieben auch hier bisher unfaßbar, aber das Vorhandensein ist nach den Reaktionsprodukten sehr wohl anzunehmen.

Außerdem wurden angewendet an Reingasen: Kohlenwasserstoffe, Methan, Äthan und weitere Homologe, so wie sie aus den Gasen durch das Bronn-Linde-Verfahren gewonnen werden können, Wasser- und Teerdampf, sowie Schwelgas mit und ohne Abscheidung der Teerdämpfe. Bei Methan ist die Reaktionsfähigkeit bei 600° relativ klein, sie steigt dann sehr schnell bei 700° und erreicht bei 800° eine sehr weitgehende Umsetzung, während selbstverständlich bei höheren Temperaturen eine vollkommene Zersetzung herbeigeführt wird in Kohlenstoff und Wasserstoff. Hierbei wird der Braunkohlenkoks vollkommen silbergrau und bekommt die Beschaffenheit des Steinkohlenkokses. Ist Sauerstoff irgendwie verfügbar aus dem Koks oder aus irgendwelchen Begleitstoffen, so wird nicht aller Kohlenstoff aus Methan usw. niedergeschlagen, sondern es bilden sich auch Kohlenoxyd und sauerstoffhaltige Verbindungen. Aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen in beachtlichem Maßstabe aus den Methanhomologen nach partieller Aufspaltung bei Temperaturen, die um 800° und höher liegen. Wir befinden uns hier in einem ähnlichen Reaktionsgebiet wie dem, über welches Dr. Hagemann gesprochen hat[8]). Es ist interessant, daß in unserem Fall die thermische Reaktion fast quantitativ verfolgt und in den einzelnen Phasen erfaßt werden kann. Über Einzelheiten aus diesen Beobachtungen wird bei vollkommenem Abschluß der Beobachtungen berichtet werden. Einige Kurven möchte ich hier wiedergeben über die Gasveränderung, so Abb. 4, Versuche über das Cracken von Teerdämpfen durch Übertreiben über erhitzten Grudekoks.

Hier seien nur noch einige Zahlen angegeben aus den Versuchen, bei denen Schweldämpfe und Schwelgase gemeinsam über Schwelkoks in Gas umgesetzt wurden. Bei 750° z. B. wurden bei sehr großen Gasmengen, die einen mittleren Heizwert von 4361 W. E. bei 3,2% Kohlensäure und allerdings rund 20% Kohlenoxyd haben, etwas weniger als 50% der zu erwartenden Teerausbeute in Form von in der Hauptsache aromatischen, leicht siedenden Kohlenwasserstoffen erhalten. Um die Ausbeuten möglichst quantitativ und die Teerbildungen möglichst schnell und intensiv zu erhalten, wurde mit Spülgas gearbeitet, bei einem stündlichen Umlauf in dem kleinen, in der obigen Abbildung dargestellten Apparat von 1500 l. Wurde die Gasgeschwindigkeit erhöht, so war die Leichtölausbeute noch etwas höher, und die Gasmengen waren entsprechend etwas geringer. Immerhin blieb die Gasausbeute bei diesen Versuchen, die ohne Wasserdampfzusatz ausgeführt worden sind, zwischen 400 und 700 m³/t stündlich. Etwa die mittleren Werte zwischen beiden angegebenen Zahlen sind die normal erhaltenen.

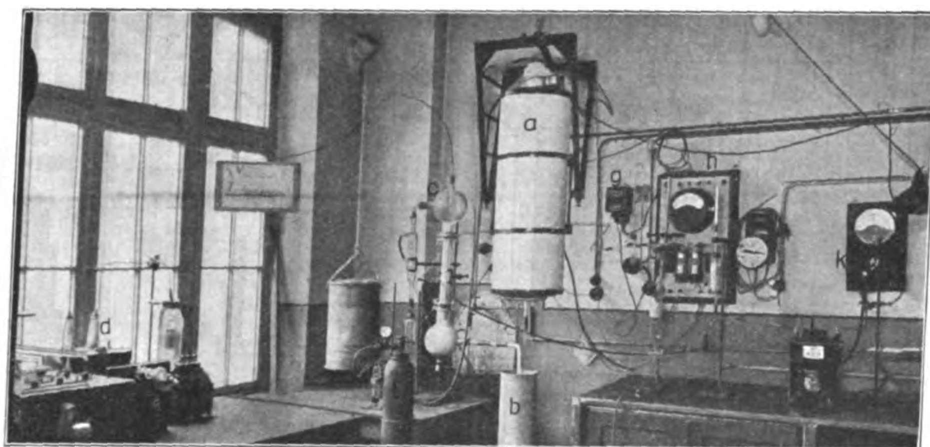


Abb. 3. Schwelung mit elektrostatistischer Entteerung der Schwelgase.

a) Schwelofen mit Schwelrohr
b) Kühler
c) elektrostatischer Entteerungsapparat
d) Transformator 220/10000 Volt
e) Gleichrichterlampe
f) Heiz-Transformator für die Gleichrichterlampe
g) h) k) Elektroregulierapparate
i) Gasuhr
l) Stickstoffbombe

Wir haben auch direkt Rohteer, den wir entsprechend vorwärmten, durch den Ofen gelassen und seine Zersetzung herbeigeführt und im einzelnen beobachtet. Wir hielten dabei die Teervorlage und den Ofen unter gleichem Druck.

Nachdem festgestellt ist, daß die Braunkohle in richtiger und angepaßter Vortrocknung in mehreren Ofensystemen mittlerer Abmessung in außerordentlich kurzer Zeit, berechnet auf die Heizflächeneinheit, quantitativ entgast und von den flüchtigen Anteilen befreit werden kann, und daß die Destillationsprodukte insgesamt durch Überleiten über glühenden Koks in einer ausgegarten Retorte technisch und wirtschaftlich in Gebrauchsgas umgesetzt werden können, wird nur noch die Frage offen bleiben, ob und inwieweit die Anwesenheit von Kohlenoxyd zugelassen werden kann. Eingeatmetes Gas wird immer betäubend wirken, auch wenn es wirklich wirtschaftlich gelingen sollte, das ganze Kohlenoxyd in Methan umzuwandeln.

[8]) Ztschr. angew. Chem. 1929, 355 u. 503.

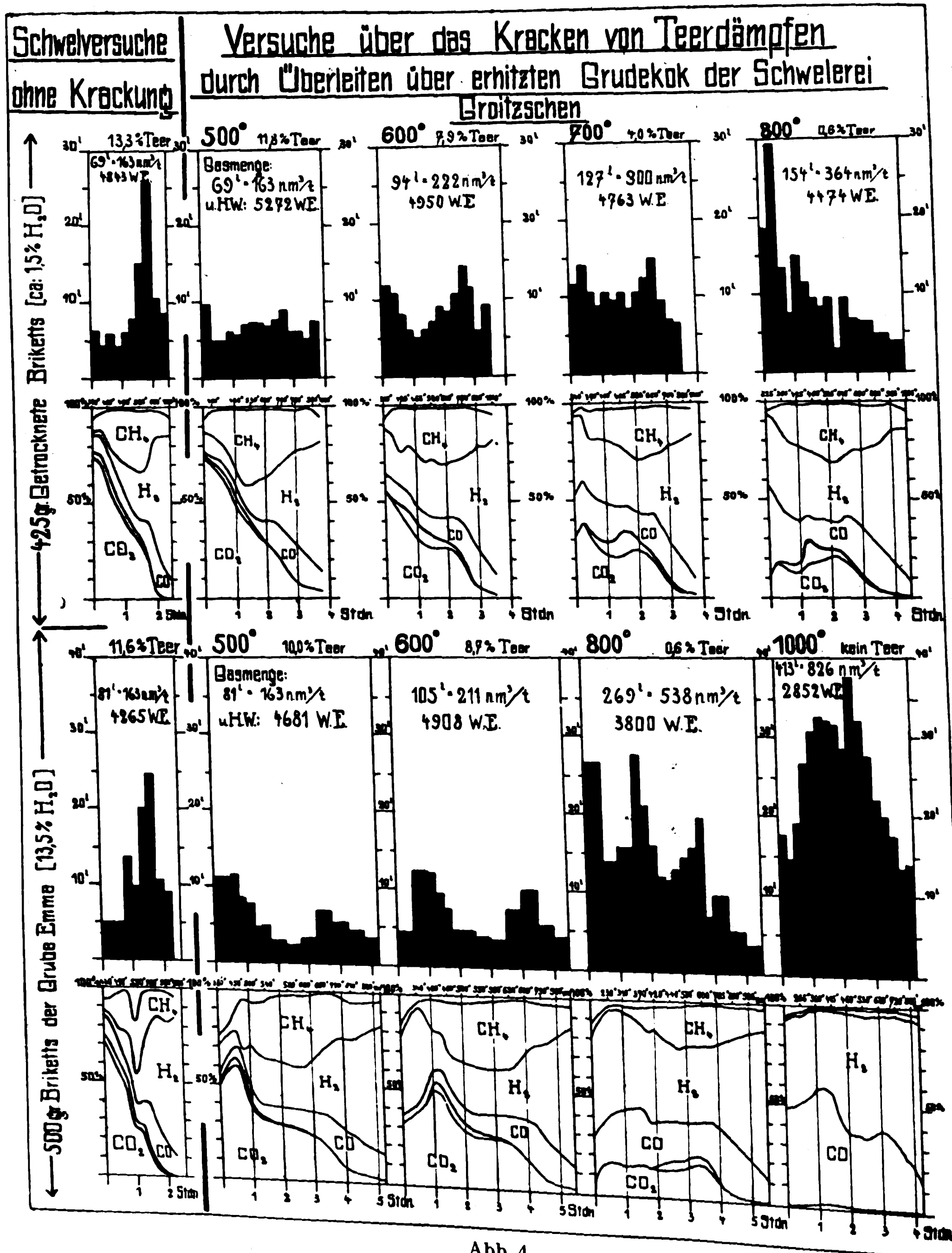


Abb. 4.

Für die Synthese von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen, die als Treibstoffe verwendet werden können, ist bei der eben dargestellten Arbeitsweise eine Möglichkeit in weitgehendem Maßstabe gegeben. 40—50% der sonst als Teer anfallenden Destillationsprodukte können in Form von Treibstoffen gewinnbar gemacht werden. Der wissenschaftlichen Arbeit ist noch ein großer Raum gelassen. Die Technik wird die Braunkohlendestillation ohne weiteres übernehmen können. Als Arbeitsaggregate sind vertikale Retorten mit Gas- und Destillationsproduktenumwälzung, mit oder ohne Wasserdampfzusatz, mit oder ohne Spülgas anwendbar. Großkammeröfen mit kontinuierlichem Abzug werden die Möglichkeiten der Gasherstellung aus Braunkohle vergrößern und bei sicher zu erwartender Anpassung auch möglicherweise in einem Aggregat die Umsetzung von Spülgas und Braunkohlendestillationsprodukten neben der Entgasung der Kohlen durchführen. Übrigens ist die Schwelung der Braunkohle trotz der direkten Verflüssigung noch durchaus nicht überholt worden.

Es ist gut, daß sich auf diesen Gebieten die Arbeit des Ingenieurs und Chemikers so vielfach treffen konnten und in paritätischer Arbeit das Ziel zu erreichen suchen.

[A. 105.]

Reihenversuche mit Natriumsuperoxyd-Atemgeräten.

(Zur Kenntnis der Wirkungsweise von Natriumsuperoxyd-Atemgeräten I.)

Von Dr. G. Stampe und Dr. E. Horn.
Chemisches Laboratorium des Drägerwerks, Lübeck.

(Eingeg. 18. April 1929.)

Inhalt: Durch systematische Versuche mit Natriumsuperoxydpatronen unter ganz gleichartigen Bedingungen wird bei gegebenem Superoxydpräparat das Optimum des Patronenaufbaus ermittelt.

Nachdem das 1904 von Bamberger und Böck konstruierte und von der Firma O. Neupert Nachf. in Wien unter dem Namen „Pneumatogen" in den Handel gebrachte Alkalisuperoxydgerät bald seine Schwäche gezeigt hatte, ist durch Umkonstruktion immer wieder versucht worden, die scheinbar so einfache Umsetzung des Alkalisuperoxyds mit Kohlendioxyd und Wasserdampf zu Alkalihydroxyd, -carbonat und Sauerstoff zum Aufbau eines Atemgerätes zu verwerten. Alle bisherigen Konstruktionen zeigten aber, daß man sie noch nicht als endgültige Lösung des „chemischen Atemgerätes" ansehen konnte.

Besonders ist schon bei den ältesten Versuchen mit Superoxydgeräten aufgefallen[1]), daß aus ganz unerklärlichen Gründen bei ein und demselben Gerätetyp mit gleicher chemischer Füllung sehr gute Verwendbarkeit mit Versagen abwechselte. Es sollte deshalb durch eine große Zahl von Versuchen festgestellt werden, wie weit konstruktive und geringfügige chemische Änderungen der Atempatrone ihre Brauchbarkeit und auch die Sicherheit ihrer gleichartigen Verwendung beeinflussen.

[1]) M. Bamberger u. Fr. Böck, Ztschr. angew. Chem. 17, 1426 [1904].

Über einen Versuch, auf dem Wege der Erforschung der Eigenschaften von Natriumsuperoxyd-Wasser-Verbindungen zur Kenntnis des Vorganges in der Atempatrone vorzustoßen, wird in kurzem berichtet werden.

Die vorliegende Versuchsreihe hatte zunächst den Zweck, die Unterlagen für die Beurteilung eines Atemapparates mit dem gegenwärtig fabrikatorisch hergestellen Superoxyd-Präparat zu liefern.

Das verwandte Material stammte von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt,



Abb. 1.

vorm. Rößler, in Frankfurt/Main und wird unter dem Namen „Proxylit" in den Handel gebracht.

Die untersuchten Patronen wurden alle in gleichgebauten Apparaten benutzt, nämlich dem Drägerogengerät 18/26 mit einer 7×14×22 cm großen Patrone mit 1,76 l Inhalt und hufeisenförmigem Atemsack (Abb. 1). In diesem Gerät durchstreicht die Luft bei Ein- und Ausatmung die Patrone, aber in entgegengesetzter Richtung (Pendelatmung). Zur Inbetriebsetzung wird das Gerät vollständig mit Ausatmungsluft vollgeblasen. Um ein Verkleben beim Gebrauch zu verhindern, war das Material in der Patrone nicht lose aufgeschüttet, sondern es wurde in den Falten von Sieben getragen, wie sie auch für den Innenaufbau der Dräger-Kalipatrone mit gutem Erfolg benutzt werden (Abb. 2). Auf diese Weise ließen sich etwa 950 g Proxylit in der Patrone unterbringen. Es wurde frisch hergestelltes Material verwandt.

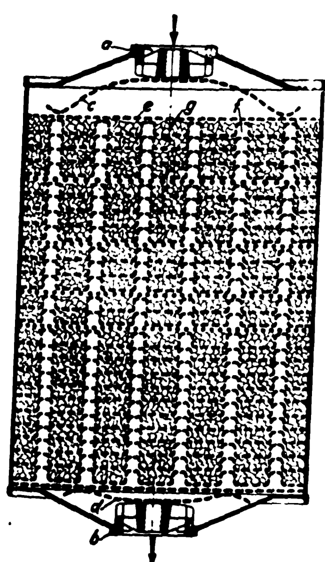


Abb. 2.

Alle Versuche fanden unter gleichen Arbeitsbedingungen und Leistungen statt. Als Übungsraum diente ein Gang im Laboratorium, der eine durchschnittliche Temperatur von etwa 18° besaß. Die Arbeit der Versuchspersonen bestand im Gehen (120 Schritte in der Minute) entsprechend einem Sauerstoffverbrauch von etwa 0,9 l/min. (nach Haldane). Gemäß älteren Erfahrungen, die lehrten, daß die Patronen bis zur Sauerstofflieferung eine gewisse Zeit brauchten, wurde mit dieser Arbeit erst begonnen, nachdem das Gerät eine kurze Zeit in Ruhe beatmet war. Diese Frist ist als Anspringzeit bezeichnet.

Während des Versuches wurde alle zehn Minuten (später im Beginn der Geräteatmung häufiger, vgl. Abb. 5) eine Probe der Einatmungsluft auf ihren Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt hin untersucht. Bei der Probenahme wurde auch stets die Temperatur der Einatmungsluft gemessen.

Als Gebrauchsdauer ist diejenige Zeit angesehen worden, die vom Augenblick des Abschlusses der Versuchsperson von der Außenluft bis zu dem Zeitpunkt verstrich, in dem die Einatmungsluft weniger als 15% Sauerstoff oder mehr als 3% Kohlensäure enthielt, oder bei dem der Versuch aus sonstigen physiologischen Gründen abgebrochen werden mußte.

Die Versuche wurden in folgenden Serien zur Entscheidung bestimmter Fragen angestellt:

Serie Nr.	Fragestellung	Anzahl der Versuche
1.	Wie groß sind die Schwankungen im Versuchsverlauf bei gleichen Bedingungen? .	12
2.	Ist die Funktion des Proxylits durch Bestreuen der Körner mit gewissen Substanzen beeinflußbar?	27
3.	Wie wirkt teilweise Trocknung der von der Patrone zu verarbeitenden Luft?	37
4.	Welche Patronenhöhe wirkt am günstigsten?	14
5.	Welcher Wassergehalt im Proxylit ist am günstigsten?	15
		105

Die Ergebnisse einer Serie wurden bei den folgenden Versuchen ausgenutzt, indem der Patronenaufbau usw. entsprechend der günstigsten Wirkung geändert wurde. Die Einzelergebnisse sind weiter unten zusammengestellt.

Dabei sind die Mittelwerte M arithmetisch gebildet; zugleich ist bei allen Mittelbildungen der mittlere Fehler der Einzelmessung $f_m = \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{n}}$ in Klammern angegeben. Hier bedeutet f die Abweichung des Ergebnisses von M und n die Anzahl der Messungen.

Serie I. Wie groß sind die Schwankungen im Versuchsverlauf bei gleichen Bedingungen?

Die Tabelle 1 stellt ebenso wie Abb. 3 und 4 sämtliche Versuche dar, die zur Entscheidung dieser Vorfrage angestellt wurden. Die Patronenfüllung bestand aus fabrikfrischem Proxylit mit 6% Wasser. Die Kurvenbilder zeigen das auch für die folgenden Versuche typische Verhalten der Patrone.

Die Gebrauchszeit ist für W im Mittel 64 Minuten, für P nur 58 Minuten. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der größeren Schwerfälligkeit von W, der die vorgeschriebene Anzahl von 120 Schritten in der Minute meist nicht erreichte; deshalb hielt der gelieferte Sauerstoff länger vor. Die Erschöpfung des Gerätes wurde allemal von den völlig ungeübten und nicht instruierten Versuchspersonen selbst bemerkt.

Die Schwankungen in der Wirkungsdauer des Gerätes sind also bei derselben Versuchsperson unter

Tabelle 1 (vgl. Abb. 3 und 4).

Serie I: Versuch Nr.	Serie I: Versuchsperson	Serie I: Anspringzeit Min.	Höchster O_2-Gehalt: nach Min.	Höchster O_2-Gehalt: %	O_2-Mittel %	CO_2-Mittel ‰	Höchsttemperatur °C	Gebrauchszeit Min.	Grund des Endes des Versuches
1	W	2	—	—	—	9	51	70	Luftmangel
2	W	2	—	—	—	23	48	51	„
3	W	2	—	—	—	7	53	67	„
4	W	2	—	—	—	7	51	61	„
5	W	2	—	—	—	11	51	64	„
6	P	2	35	55	46	6	46	61	„
7	P	2	30	64	54	8	50	50	„
8	W	2	20	55	48	11	53	60	„
9	W	2	28	55	50	7	53	61	„
10	P	2	10	58	50	13	46	56	„
11	W	2	30	45	41	8	53	60	„
12	P	2	20	57,5	49	9	51	64	„
Mittelwerte:			25 (7,9)	56 (5,3)	48 (1,2)	10 (1,4)	50,5 (2,3)	61 (3,5)	

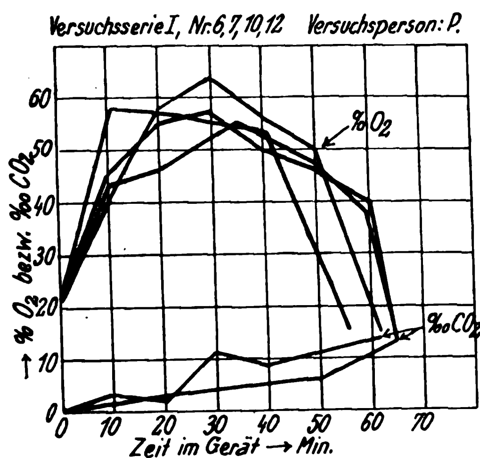


Abb. 3.

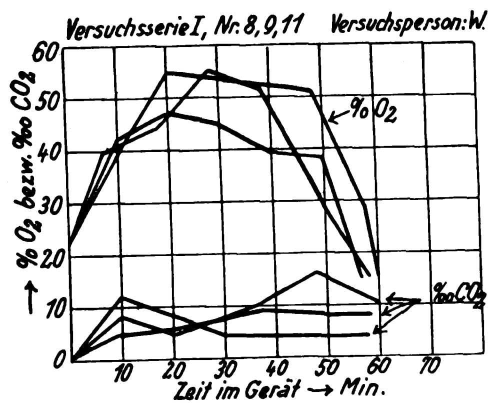


Abb. 4.

sonst gleichen Bedingungen so gering, daß man aus drei bis vier gleichartigen Versuchen mit einer Versuchsperson sich schon ein Urteil über das Verhalten eines Apparates unter den betreffenden Bedingungen bilden kann.

Daß auch die Versuchs**person** für das Ergebnis nicht allein verantwortlich zu machen ist, zeigt Tabelle 2, auf der Versuche verschiedener Art zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

Einfluß der Versuchsperson.

Versuchsperson	Versuchsserie und -gruppe: I	II,1	II,2	II,3	III,1
W . . .	64	74	72	67	64
P . . .	60	76	74	63	68

Serie II. Ist die Funktion des Proxylits durch Bestreuen der Körner mit gewissen Substanzen beeinflußbar?

Versuche und frühere Erfahrungen ließen eine solche Wirkung vermuten. Es wurden also verschiedene Substanzen im Verhältnis 1 : 1000 dem Proxylit zugesetzt. Die Resultate der zahlreichen Versuche faßt Tabelle 3 zusammen.

Die Durchsicht dieser Tabelle 3 lehrt zunächst, daß jedes Bestreuen mit einem „Katalysator" das Versuchsergebnis unsicher macht: die Fehler sind im allgemeinen größer als bei der in der letzten Zeile in der Tabelle mit aufgenommenen Versuchsserie I. Andererseits aber ist besonders die Wirkungszeit der Patrone und seltsamerweise auch ihre CO_2-Aufnahme gesteigert. Der Effekt in der gebildeten Sauerstoffmenge ist nicht groß; die Sauerstofflieferung geht nur schneller vonstatten.

Serie III. Wie wirkt teilweise Trocknung der von der Patrone zu verarbeitenden Luft?

Der große Sauerstoffüberschuß, der während des größten Teiles der Gebrauchszeit herrscht, legt den Gedanken nahe, ihn einzudämmen und damit seine Vergeudung zu hindern. Da zu vermuten war, daß die Sauerstoffentwicklung mit der Wasseraufnahme zusammenhängt, wurde versucht, den gewünschten Effekt durch Einfügen von trocknenden Schichten aus Calciumchlorid in die Patrone zu erzielen. Tabelle 4 zeigt, was damit erreicht wurde. Der Versuch Nr. 109 ist zugleich durch Abb. 5 dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist für die ganze Versuchsgruppe charakteristisch und gibt eine gute Darstellung der Luftverhältnisse in einer richtig arbeitenden Patrone mit Proxylit. Besonders

Tabelle 3.

Serie II: Versuchs-Gruppe	Serie II: Versuchs-Nr.	Patroneninhalt	Versuchsperson	Anspringzeit Min.	Höchster O_2-Gehalt: nach Min.	Höchster O_2-Gehalt: %	O_2-Mittel %	CO_2-Mittel ‰	Höchsttemp. °C	Gebrauchszeit Min.	Abgebrochen wegen	Bemerkungen
1	13—18	Proxylit 6% H_2O mit 1‰ MnO_2	W, P	2	37(6,3)	63(4,0)	54(11)	5,4(3,5)	56(9,1)	75(3,4)	Luftmangel	sehr heiße Luft, untermischt mit kratzendem Nebel
2	19—23	Proxylit 6% H_2O mit 1‰ CuO	„	2	31(10,6)	57(3,1)	45(13)	3,5(1,3)	52(5,5)	71(6,1)	O_2-Mangel	angenehmes Atmen
3	24—28	Proxylit 6% H_2O mit 1‰ MnO_2 + 1‰ CuO	„	2	26(3,7)	60(4,1)	52(7,5)	4,1(2,2)	59(10,7)	65(7,0)	Luftmangel	—
4	39—40	Proxylit 6% H_2O mit 1‰ Co_8O_4	„	2	45(5,0)	57(6,0)	47(13)	5,2(0,9)	49(4,0)	78(5,0)	„	—
5	51—54	Proxylit 6% H_2O mit 1‰ Co_2O_3	C, P	2	25(7,5)	52(6,1)	45(8)	3,1(1,3)	48(2,0)	67(2,5)	„	—
6	91—101	Proxylit 6% H_2O mit 1‰ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Sch, L, P	1—2	22(4,0)	61(3,6)	52(4,7)	4,0(1,3)	53(3,6)	73(5,0)	O_2-Mangel	gut atembar
Ser. I	1—12	Proxylit 6% H_2O	W, P	1—2	25(7,9)	56(5,3)	48(1,2)	10,0(1,4)	50,5(2,3)	61(3,5)	„	—

deutlich ist das Sinken des Sauerstoffgehaltes der Geräteluft beim Arbeitsbeginn zu sehen. (In den Versuchen zu Abb. 3 und 4 sind keine Messungen in den ersten Minuten gemacht worden.)

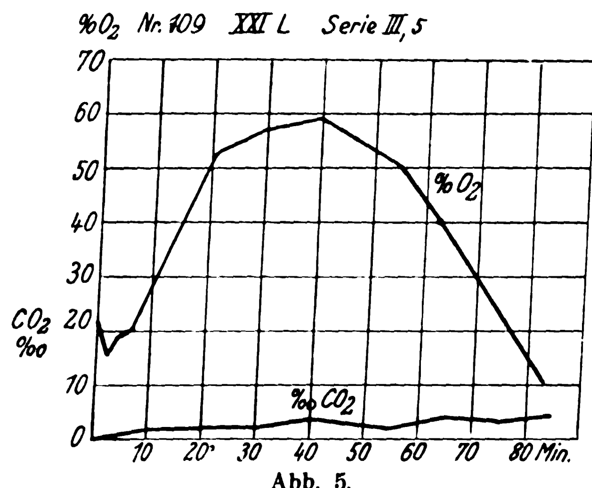


Abb. 5.

Schon ein oberflächlicher Blick auf die Tab. 4 lehrt, daß das Trockenmittel nicht oben in der Patrone sitzen darf; unten ist es am besten unterzubringen. Bei geeigneter Wahl von Menge und Anordnung läßt sich tatsächlich eine recht lange Arbeitszeit bei nicht übermäßigem Sauerstoffüberschuß erreichen.

Serie IV. Welche Patronengröße wirkt am vorteilhaftesten?

Nachdem so klargestellt war, wie der Patroneninhalt am vorteilhaftesten anzuordnen wäre, schien eine Auskunft über die günstigste Patronengröße wünschenswert. Da durch den Atemapparat der Querschnitt der Patrone festgelegt war, konnte nur noch ihre Höhe geändert werden. Die Patronenfüllung entsprach derjenigen der Versuche unter Serie II, Gruppe 3. Die normalen Patronen sind 22 cm hoch und haben einen Hohlraum von 1760 ccm. Die in Tabelle 5 zusammengestellten Daten zeigen deutlich, daß die bereits eingeführte Patronenhöhe ein Optimum darstellt.

Serie V. Welcher Wassergehalt im Proxylit ist am günstigsten?

Zur Entscheidung dieser Frage wurde für den Versuch Proxylit mit 2 und 8% Wasser besonders hergestellt. Das in der Gerätetechnik eingeführte Präparat hat 6% Wasser. Es zeigte sich sehr deutlich, daß 2% Wasser nicht ausreichen, um die Patrone unter den Einfluß der Ausatemluft überhaupt zur Umsetzung anzuregen, während bei 8% Wassergehalt die Masse zwar gut arbeitete, aber schnell zerfloß und die Patrone undurchgängig machte.

Bei frisch hergestelltem Proxylit mit 6% Wassergehalt sind bei gleichförmiger Atemleistung des Geräteträgers und günstigstem Patronenaufbau gut 60 Minuten Aufenthalt unter dem Gerät möglich. Dieses günstige Urteil erfährt aber eine wesentliche Einschränkung, wenn man auch Proxylit, das schon länger (mehr als zwei Monate, die z. B. die mitgeteilten Versuche in Anspruch nahmen) gelagert hat, in die Betrachtung mit einbezieht. So war beispielsweise ein Material, das im Juli 1928 frisch hergestellt war und ähnlich den oben angegebenen Zahlen wirkte, im Dezember desselben Jahres kaum noch zum Anspringen zu bringen. Die Erscheinung wurde bei fabrikfrisch gelagertem Proxylit beobachtet; ein Einfluß des „katalysierenden" Mittels kann also nicht vorgelegen haben. Wenn auch diese Alterserscheinungen nicht immer so ungünstig sind, kann man mit einer ungeschwächten Wirkung der Patrone nach mehr als sechs Monaten nicht rechnen.

Die beschriebenen Versuche lassen vermuten, daß das Proxylit bei ihnen nur zu einem sehr geringen Teil ausgenutzt sein konnte. Dies ist tatsächlich der Fall. Über diese Erscheinung soll noch Näheres mitgeteilt werden.

[A. 65.]

Tabelle 4.

Serie III										
Versuch-Gruppe	Nr.	Patroneninhalt	Versuchsperson	Anspringzeit Min.	Höchster O_2-Gehalt n. Min.	Höchster O_2-Gehalt %	O_2-Mittel %	CO_2-Mittel ‰	Höchsttemperatur °C	Gebrauchszeit Min.
1	29—33 34—38	Proxylit 6% H_2O 75 g $CaCl_2$ in den unteren Schichten der Patrone	W, P	1	31 (6,4)	61,5 (5,9)	55 (9,8)	3,9 (1,7)	51 (5,35)	67 (5,7)
2	41—50	Proxylit 6% H_2O 75 g $CaCl_2$ in den oberen Schichten der Patrone	W, P, C	nicht auszuwerten, da 2 Versager						
3	67—70, 72	Proxylit 6% H_2O mit MnO_2 125 g $CaCl_2$ in der Mitte der Patrone	L, Sch, P	1—3	25 (5,9)	55 (8,4)	46 (14,5)	3,6 (1,4)	51 (1,7)	56 (5,3)
4	102—106	Proxylit 6% H_2O mit $CuSO_4$ 100 g $CaCl_2$ unten in der Patrone	L, Sch, P	1—2	22 (7,2)	57 (4,8)	45 (11,7)	4,7 (1,9)	53 (1,6)	64 (6,8)
5	109—112 u. 192, 193	Proxylit 6% W m. $CuSO_4$: ob. Schicht Proxylit 6% W m.: mittlere Schicht 50 g $CaCl_2$: unt. Schicht	L, Sch	1—2	30 (7,6)	56 (4,4)	38 (15,6)	3,4 (1,3)	59 (5,2)	68 (8,6)

Tabelle 5.

Serie IV											
Versuch-Gruppe	Nr.	Versuchsperson	Höhe der Patrone cm	Hohlraum cm^3	Anspringzeit Min.	höchster O_2-Gehalt n. Min.	höchster O_2-Gehalt %	O_2-Mittel %	CO_2-Mittel ‰	Höchsttemperatur °C	Gebrauchszeit Min.
1	76—78 88, 89	L, Sch, P	23,5	1880	1	27 (5,5)	57 (6,8)	47 (15,0)	2,5 (1,1)	50 (4,4)	69 (6,7)
2	90—94	L, Sch, P	15	1200	1—2	18 (2,8)	45 (5,1)	36 (9,5)	9,7 (1,8)	47 (5,7)	42 (1,0)
3	83—86	L, Sch	10	800	1—2	8 (2,6)	31 (2,4)	27 (5,4)	18,4 (4,2)	54 (1,7)	24 (1,4)

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung des Deutschen Gas- und Wasserfachs.

Berlin, 19. April 1929.

Der Vorsitzende der Vereinigung der Fabrikanten im Gas- und Wasserfach e. V., Direktor Spaleck, wies in seinen Begrüßungsworten auf den Zweck der Tagung hin: einem weiten Kreis führender Persönlichkeiten Einblick zu geben in die Entwicklung der Gas- und Wasserversorgung im Rahmen unserer Volkswirtschaft, der Deutschen Gesundheitstechnik, der Deutschen Energie- und Wärmewirtschaft. Während die Bedeutung einer mit allen Hilfsmitteln der Wissenschaft und Technik ausgebauten Wasserversorgung allgemein anerkannt wird, sind die Anschauungen in den Fragen der Gasversorgung noch nicht einheitlich. Zur Frage, wie wir am besten und wirtschaftlichsten unsere auf Kohle gegründete Energie- und Wärmewirtschaft betreiben, muß betont werden, daß Gas und Elektrizität, die beiden Hauptträger einer rationellen Energie- und Wärmeerzeugung, jedes ihre Sondergebiete haben. Das Grenzgebiet des Wettbewerbs ist verhältnismäßig schmal und weder für Elektrizität noch für Gas daseinswichtig.

Dipl.-Ing. Zur Nedden, Berlin (Geschäftsführer der technisch-wirtschaftlichen Ausschüsse des Reichskohlenrats): *„Die Bedeutung des Gases im Rahmen der deutschen Energie- und Wärmewirtschaft. Rückblick und Ausblick."*

69% aller Wohnungen, 83% aller Straßen Berlins, 74% aller Straßen Deutschlands sind zur Zeit mit Gas beleuchtet. Deutschland erzeugt jährlich rund 40 Millionen Gasglühstrümpfe, England 50 Millionen, die Welt mindestens 150 Millionen. Gas steht als Kraftspender noch vor einer unabsehbaren Zukunft. Über 1¼ Millionen PS an Gasmotoren arbeiten heute in Deutschland mit Koksgas, Hochofengas, Leuchtgas und teilweise Generatorgas. Aber seine größte gegenwärtige Bedeutung hat das Gas als Wärmespender. 85% aller Berliner Haushalte kochen mit Gas. Rund die Hälfte der 15 Millionen deutscher Haushaltungen gebrauchen Gas im Gesamtwert von etwa 300 Millionen Mark im Jahr. Die deutschen Gaswerke setzen jährlich rund 2 Milliarden cbm, d. h. reichlich die Hälfte ihrer Gaserzeugung im Haushalt ab. Die Zahl der mit gasbeheizten Warmwasserapparaten versorgten Haushaltungen ist seit 1914 von etwa 300 000 auf 1 Million gestiegen. Und doch ist die Absatzmöglichkeit für Haushaltgas in Deutschland noch sehr erweiterungsfähig. Dazu tritt ein gewaltiges Feld des Gasabsatzes für Wärmezwecke in Gewerbe und Industrie. Auch hier stehen wir in Deutschland erst in den Anfängen. In Amerika hat sich der Verbrauch von Gas in der Eisen- und Metall-, der Glas-, der keramischen und vielen anderen Industrien in den letzten zwei Jahrzehnten verdreißigfacht, und trotz des billigen und hochwertigen Erdgases, mit dem Amerika gesegnet ist, sind Kokerei- und Gaswerksgas an diesem Aufschwung mit rund 40% beteiligt. Über 20 Milliarden cbm aus Kohle hergestelltes Gas wurden 1928 in der amerikanischen Industrie verbraucht. Es gibt keine volkswirtschaftlich bessere Verwendung der Kohle als ihre Ent- und Vergasung. Die neuentstandenen und entstehenden Verfahren zur synthetischen Überführung von Kohle in flüssige Treib- und Schmierstoffe, in Methanol, Synthol, Gasöl, Benzin, Schmieröl — diese Verfahren, die uns von ausländischer Öleinfuhr und Ölpolitik unabhängig zu machen versprechen —, sie führen fast ausnahmslos über Kokereigas, Leuchtgas, Generatorgas, Wassergas. Die Zerlegung der Kohle in Gas und Koks stellt bis zu 60% der Kohlenenergie in Form von Licht, Kraft und Wärme zur Verfügung, dazu Teer und Amoniak. Seit 1900 hat sich der Gasabsatz der deutschen Gaswerke trotz der starken Zunahme des Elektrizitätsverbrauches verdreifacht. In dem industriereichsten Lande der Welt, Amerika, wird gleichzeitig je Kopf der Bevölkerung 3½mal soviel Strom, 26mal soviel Treiböl, doppelt soviel Kohle und etwa 4mal soviel Gas verbraucht als bei uns. Die Erfahrung, die z. B. England mit der sogenannten „gleitenden Skala" gemacht hat, zeigen den Weg, den Finanzertrag bei sinkendem Finanzzuschlag je cbm zu steigern. Die gleitende Skala bietet, sinngemäß angewandt, das Mittel zum Abbau der Gaspreise auch in Deutschland und damit zu rasch zunehmender Gasverwendung. Nach der gleichen Richtung wirkt der Gedanke der Gasfernversorgung. —

Dipl.-Ing. H. Lang, Direktor des Wasserwerks Düsseldorf: *„Die Wasserversorgung, ihre gesundheitliche und volkswirtschaftliche Bedeutung."* —

70. Hauptversammlung des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern.

Berlin, 9. bis 12. Juni 1929.

Vorsitzender: Dir. Dr. Schütte, Bremen.

Der Vorsitzende teilte in seiner Begrüßungsansprache mit, daß Vorstand und Hauptausschuß des Vereins beschlossen haben, die internationalen Beziehungen des Gasfaches wieder in vollem Umfange dadurch aufzunehmen, daß die Präsidenten der hier vertretenen ausländischen Vereinigungen als Mitglieder des Deutschen Vereins ehrenhalber geführt würden. Er begrüßte auch in dieser Eigenschaft die ausländischen Vertreter. An weiteren Ehrungen gab er bekannt: die Auszeichnung des Geh. Reg.-Rates Prof. Dr. Beninde, des Leiters der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, durch Verleihung der Bunsen-Pettenkofer-Ehrentafel sowie die einstimmige Wahl des Geschäftsführers des Deutschen Vereins, Direktor Karl Lempelius, zum Dr.-Ing. E. h. durch die Abteilung Maschinenwesen der Technischen Hochschule Braunschweig. —

Oberbaudirektor Ludwig, technischer Leiter der Berliner Städt. Gaswerke A.-G.: *„Was bringt uns die Ausstellung im Gasfach?"*

Die deutsche Gasindustrie, die in der Gasverwendung zwar erst an dritter Stelle stehe (England verbraucht 2,5, Amerika 3,5 mal so viel Gas auf den Kopf der Bevölkerung), hat sich doch seit der letzten großen deutschen Gasausstellung im Jahre 1914 erheblich weiterentwickelt. Die Kurve des Gasverbrauches ist von 45 Millionen Kubikmeter im Jahre 1859 auf 1,3 Milliarden Kubikmeter in 1900, 2,5 Milliarden Kubikmeter in 1911, 2,9 Milliarden Kubikmeter in 1921 und 3,66 Milliarden Kubikmeter in 1928 gestiegen. Der Umsatz von 128 Millionen Mark Arbeiterlöhnen in den Gaswerken zeigt den Umfang und die Bedeutung des Gases für den deutschen Arbeitsmarkt. Dabei wird das Gas, gemessen am Kaufwert des Geldes, beinahe überall etwa zum Vorkriegspreise verkauft. Die Ausstellungen einzelner Gaswerke (Wien, München, die Hansastädte usw.) weisen aus, daß der Übergang von der Hauptgasabgabe für Beleuchtung zur Hauptgasabgabe für Kochzwecke in den letzten fünfzehn Jahren vollzogen ist. Die Zukunft der Gasverwendung liegt auf dem Gebiete des Kochens, Heizens, kurz der Wärmeerzeugung. Um den Aufgaben dieser Gebiete unbedingt gerecht werden zu können, beschäftigen sich die Gaswerke in letzter Zeit eingehend mit dem verteilungstechnischen Problem. Dabei zeigt sich, daß zurzeit in den Wohnvierteln der mittleren und einfacheren Bevölkerungsschichten das Leuchtgas seine zahlreichsten Anhänger hat. —

Betriebsdirektor Dr.-Ing. Emmerich Czakö, Frankfurt a. M.: *„Braunkohlenverschwelung in Oberhessen in Verbindung mit Erzeugung von Gas und Elektrizität."*

Vortr., der an Stelle des erkrankten Generaldirektors Tillmetz, Frankfurt a. M., sprach, ging davon aus, daß die Verwendung von Braunkohle zur öffentlichen Elektrizitätserzeugung, die 1914 nur 23% betrug, sich inzwischen auf etwa 60% erhöht hat. Hand in Hand mit dieser Entwicklung geht ein steigender Ölbedarf und damit eine geradezu sprunghafte Entfaltung der Braunkohlenverschwelungsindustrie. Es gibt insgesamt etwa zweihundert Schwelverfahren, von denen jedoch nur eine geringe Zahl praktisch anwendbar ist. Das Braunkohlenschwelkraftwerk der Gewerkschaft Friedrich in Hungen und das Schwelkraftwerk der „Hefrag", Braunkohlen-Schwelkraftwerk Hessen-Frankfurt a. M. A.-G. in Wölfersheim, sind die ersten Schwelkraftwerke, die eine vollständige Veredlung der Braunkohle am Ort der Gewinnung durchführen und keinen Schwelkoks, sondern nur Teer und elektrische Energie auf den Markt bringen. Hier handelt es sich um eine fachlich besonders interessante Lösung der wärmewirtschaftlichen Kuppelung von Schwelwerk, Gaswerk und Elektrizitätswerk, wie sie seither weder im In- noch im Ausland zu finden ist. Die auf Korngröße von 20 bis 25 mm gebrochene und von groben Holzbestandteilen gereinigte Kohle wird von 50 bis 60% Wassergehalt auf rund 15% Wassergehalt in Dampftrocknern, die mit

dem Abdampf der Gegendruckturbinen des Kraftwerks beheizt werden, getrocknet, hierauf in der Entstaubungsanlage vom feinen Puderstaub befreit und dann bei 500° C verschwelt. Das anfallende Schwelgas wird durch stufenweise Kühlung und Kondensation von dem Schwelteer befreit, die im Schwelgas noch verbliebenen Leichtöldämpfe werden in der Benzinfabrik ausgewaschen, und so wird das Braunkohlengasbenzin gewonnen. Das teer- und benzinfreie Schwelgas dient entweder für Heizzwecke innerhalb des Schwelkraftwerks, die Hauptmenge als Unterfeuerung zur Beheizung der Schwelöfen, der Gasüberschuß als Zusatzfeuerung bei den Kesseln des Kraftwerks oder aber er wird für die Zwecke der Gasversorgung verwendet. In diesem Falle erfolgt die Beheizung der Schwelöfen durch Generatorgas aus Braunkohle, womit ebenfalls eine Teergewinnung verbunden ist. Als Rückstand der Schwelerei fällt der Braunkohlenschwelkoks an, welcher in die Mahlanlage des Werkes gelangt und hier zu feinem Brennstaub vermahlen, zusammen mit dem bei der Entstaubung der Kohle gewonnenen Trockenkohlenstaub in die Brennkammern der staubbefeuerten Hochdruckkessel eingeblasen und auf diese Weise restlos für die Dampferzeugung ausgenützt wird. Zum Schluß kam Vortr. noch kurz auf ein ebenso interessantes wie aktuelles Problem, die Verwendung des Braunkohlenteers für die Carburation von Wassergas im Crackgenerator zu sprechen. Der Betrieb eines solchen Generators ist im Prinzip genau derselbe, wie der eines normalen Wassergasgenerators. Der einzige Unterschied besteht darin, daß fein zerstäubter Teer mit Wasserdampf gemischt in den Generator eingeblasen wird. Durch Einregulierung der Teerdüsen kann jeder gewünschte Heizwert bis 5000 WE. erzielt werden. Der Verbrauch an Teer für die Karburation von Wassergas auf einen Heizwert von 4200 WE. ist sehr gering. Im übrigen ist der Verbrauch an Koks, Dampf usw. derselbe wie bei Wassergasgeneratoren. Das karburierte Wassergas hat dieselben brenntechnischen Eigenschaften wie gutes Steinkohlengas. Welche Bedeutung einem solchen Gaserzeugungsverfahren an Koks und Teer zukäme, ersieht man daraus, daß bei der Verarbeitung der in den beiden oberhessischen Schwelanlagen erzeugten Teermengen jährlich weit über 100 Millionen cbm karburiertes Wassergas hergestellt werden können, von den anfallenden Schwelgasmengen ganz abgesehen.

In der Aussprache hob Dr. Sander, Berlin zunächst die Vorteile der Vorschaltung eines Schwelwerks hervor. Wichtiger noch ist jedoch die Frage, wie sich Schwelanlage und Gaserzeugung kuppeln lassen, noch wichtiger die Frage der Vergasung des deutschen Schwelkokses. Die letztere soll durch ein Verfahren der I. G. gelöst sein, auch von anderer Seite ist die Gewinnung von Wassergas aus Braunkohlenschwelkoks in Angriff genommen. Über das Schwelgas als Stadtgas hat Dr. Sander im Vorjahre auf der Hauptversammlung in Hamburg gesprochen und betont, daß dieses bei einem Gehalt von 30% CO_2 und 10% SH_2 einer gründlichen Reinigung bedarf.

Direktor Worbs, Bergedorf: *„Bau und Betrieb von Hochdruck- und Niederdruckgasrohrnetzen.“* —

Jahresbericht des Gasinstitutes in Karlsruhe. — Jahresbericht der Abteilung Gas, Wissenschaft und Forschung.

Der Ausschuß hat Ermittlungen über die Genauigkeit folgender Bestimmungen vorgenommen: I. des Heizwertes, a) Heizwertbestimmung von Hand mit dem Junkers-Calorimeter, b) registrierende Calorimeter, Junkers und Union, c) andere Calorimeter; II. des spezifischen Gewichts; III. des Sauerstoffgehaltes. —

Dr. W. Bertelsmann, Chefchemiker der Berliner Städt. Gaswerke A.-G.: *„Die Untersuchung der Kohle im Klein- und Großbetrieb.“*

Wie alle anderen Rohstoffe, wird auch die Kohle zunächst auf Reinheit geprüft, und zwar durch Bestimmung der Feuchtigkeit und des Aschegehalts. Von mindestens ebenso großer Wichtigkeit ist die Ermittlung darüber, wie sich die Kohle bei der trocknen Destillation verhält, also die Prüfung der Kohlensubstanz. Aus ihr ergibt sich, welche Ausbeuten an Gas und Koks wir im Betrieb erwarten dürfen und von welcher Beschaffenheit diese beiden Hauptprodukte sein werden. Die Gaswerke haben je nach Größe für die ständige Kohlenkontrolle verschiedene Apparaturen und Arbeitsvorschriften entwickelt, um so die wirtschaftliche und technische Eignung des Rohmaterials zu prüfen. Der Redner beschreibt die wichtigsten Systeme. —

Dr.-Ing. Harald Kemmer, Berlin, Leiter der betriebswissenschaftlichen Abteilung der Berliner Städt. Gaswerke A.-G.: *„Die Frage des Kohlenoxyds in Gasen.“*

Für die technisch-wissenschaftliche Lösung des Problems der Entgiftung des Leuchtgases kommen in Frage: 1. die Absorptionsverfahren, 2. die katalytischen oder sogen. Kontaktverfahren und 3. die Tiefkühlung. Die Absorption des Kohlenoxydes erscheint als die einfachste und nächstliegende Lösung. Im wesentlichen kommen zwei Lösungsmittel in Frage: entweder ammoniakalische Kupferchlorür- bzw. -formiatlösungen oder Ätznatron. Im praktischen Betrieb ist die Absorption des Kohlenoxydes mit ammoniakalischer oder mit salzsaurer Kupferchlorürlösung mit Schwierigkeiten verknüpft. Die Materialschwierigkeiten lassen sich allerdings durch die Verwendung einer ammoniakalischen Kupferformiatlösung beseitigen, und die Badische Anilin- und Soda-Fabrik arbeitet nach diesem Prinzip bereits in großem Maßstab, um die restlichen Kohlenoxydanteile in Höhe von 1—2% aus dem zur Ammoniaksynthese dienenden Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch zu entfernen. Diese Kohlenoxydentfernung ist zu kostspielig, um praktische Verwendung zu finden. Die Lösung des Problems der Entgiftung des Gases ist auch an die Bedingung geknüpft, daß die brenntechnischen Eigenschaften des Gases gar nicht oder nur wenig geändert würden. Durch die Kohlenoxyd- und Kohlensäureausscheidung würde beim Mischgas ein Energieverlust von 11% bewirkt werden, doch könnte man leicht durch die Streckung mit etwa 10% inerten Gasen ein dem ursprünglichen Gas sehr ähnliches Gas erhalten. Als weiteres Absorptionsverfahren sei die Absorption des Kohlenoxydes durch Alkalien erwähnt, es bilden sich Formiate oder Carbonate. Die gewaltigen Formiatmengen, die aus dem Kohlenoxyd des Leuchtgases erzeugt werden können, würden niemals Absatz finden, denn der gesamte Verbrauch an Ameisensäure beträgt jährlich in Deutschland nur 5000 t, während in Berlin aus dem Kohlenoxyd des Gases schon allein 125 000 t erzeugt werden könnten. Bei den katalytischen oder sogen. Kontaktverfahren wird das Kohlenoxyd mit Hilfe von Katalysatoren entweder durch Wasserstoff reduziert oder mit Wasserdampf zu Kohlensäure und Wasserstoff oxydiert. Über die praktische und wirtschaftliche Ausgestaltung des Verfahrens läßt sich z. Z. noch nichts aussagen. Als letztes Verfahren kommt die Entgiftung des Leuchtgases auf physikalischem Wege durch Verflüssigung und fraktionierte Destillation der vom Kohlenoxyd befreiten Gase und des Kohlenoxyds in Frage. Nach diesem Lindeschen Prinzip sind bereits mehrere größere Anlagen ausgeführt, die entweder reinen Wasserstoff aus Koksofen- oder Wassergas für die Ammoniaksynthese erzeugen oder die Koksofengase zerlegen, um mit den in besonderen Verdampfern abdestillierten heizkräftigen Fraktionen ein sogen. Reichgas zu erzeugen, welches für die Ferngasversorgung verwendet werden soll. Durch Mischung mit inerten Gasen kann man nahezu die gleichen brenntechnischen Eigenschaften des Gases erreichen, wie sie vorher das Mischgas gehabt hat. Vortr. gibt die Gesamtkosten der Kohlenoxydverflüssigung je Kubikmeter verarbeiteten Gases mit 1,78 Rpf. an. Die Kohlenoxydverflüssigung scheint das zweckmäßigste und wirtschaftlichste Verfahren zu sein. —

In der Aussprache erklärt Prof. Dr. Bunte, daß die Arbeit in der Stille geleistet worden sei, um nicht in der Öffentlichkeit zu früh Hoffnungen zu erwecken. Besonders müsse noch bei einem solchen Verfahren die Forderung aufgestellt werden, daß es überall, auch bei den kleinen Werken, anwendbar sei. Oberbaudirektor Ludwig teilte mit, daß nach seinen Ermittlungen nach dem Verfahren der Lindegesellschaft täglich 4½ Millionen Kubikmeter Gas verflüssigt würden; große Städte, so Wien, beabsichtigen, der Frage gründlich nachzugehen. Meyer, Dresden, weist auf die Vorteile hin, die sich auch durch die Entfernung des Wassers aus dem Gas ergäben, denn eine große Zahl Rohrbrüche sei durch die Eisbildung hervorgerufen worden. Durch die Entgiftung dürfte auch die Konzentration in der Gaswirtschaft gefördert werden. Dr. Bertelsmann bemerkt zur Frage, ob das entgiftete Gas geruchlos sein werde, daß dies nicht der Fall sein dürfte, da ja gleichsam nur Kohlen-

oxydfraktion ausgeschieden würde, während die Mercaptane mit den Kohlenwasserstoffen dem Gas wieder zugeführt würden. Auch wirtschaftlich ist er durchaus optimistisch, weil ja mehr Wassergas zugesetzt werden könne. —

Oberbaudirektor Ludwig, Berlin: *„Bericht über Ventilgasmesser."*

Vortr. stellt fest, daß es möglich sei, Ventilgasmesser zu schaffen, die billiger seien als die bisher verwendeten Messer und die groß genug seien, um auch Badeöfen anzuschließen. In der Aussprache verweist Baudirektor Meyer, Dresden, auf Versuche vor zweieinhalb Jahren, die in Dresden ausgeführt wurden, die ergaben, daß Ventilgasmesser genügend dauerhaft, sicher und meßgenau seien, um an Stelle der Membrangasmesser verwandt zu werden. —

Prof. Dr. Bunte, Karlsruhe: *„Garantien für Gaserzeugungsöfen und Normen für Abnahmeversuche."* —

Dipl.-Ing. Schneider, Karlsruhe: *„Über Meßgenauigkeit der Gasuntersuchungsmethoden."*

Die Berechnung des Heizwertes des Gases aus dem Heizwerte der einzelnen Bestandteile ist fehlerhaft, daher ist zu seiner genauen Ermittlung eine experimentelle Bestimmung erforderlich. —

Dr. R. Nübling, Stuttgart: *„Der Stand der Gastariffrage."* — Direktor Schäfer, Ingolstadt: *„Richtlinien zur Verhütung von Gasentweichungen im Rohrnetz."* — Ingenieur Rodde, Stettin: *„Über Geräte zur Aufsuchung von Gasundichtigkeiten."* — Direktor Vollmar, Dresden: *„Die Talsperrenwasserversorgung von Mittelsachsen."* —

Direktor Dipl.-Ing. Koenig, Magdeburg: *„Neuerungen auf dem Gebiet der chemischen Trinkwasserreinigung und Bericht über die jetzige Anwendung von aktiver Erde und aktiver Kohle."*

Die Ergebnisse seiner Versuche faßt Vortr. wie folgt zusammen: 1. Chlorung des Rohwassers und ihre Auswirkung auf den Stufenfiltern zeigt Verminderung der Chlorzahl, des Permanganatverbrauches, der Eisen- und Mangansalze, ferner erhebliche Abtötung der Bakterien und infolge Salzsäurebildung Erhöhung der Chloride. Der im Rohwasser vorhandene unangenehme Geruch und Geschmack wird nicht beseitigt, sondern erfährt nur eine Umwandlung, wobei die Phenole und die Wassertemperatur stark mitsprechen. Der einzige Vorteil liegt in der Verlängerung der Filterlaufzeit der Stufenfilter und der damit verbundenen Reinigungskosten. Eine Steigerung des Chlorungseffektes kann indessen durch Zwischenschaltung eines entsprechenden Beckens erreicht werden. Überchlorierung verursacht Wassertrübung und Störung der biologischen Filtervorgänge.

2. Die Duamine und Duppelamine stellen unlösliche organische Körper von 50% wirksamem Chlor dar. Ihre Wirkung ist zu Beginn ziemlich heftig, läßt aber nach gewisser Zeit erheblich nach. Im Gegensatz zur Chlorgasbehandlung tritt bessere Reduktion der an Humussäuren gebundenen Eisen- und Mangansalze ein. Von den vier Präparaten ist das Kupferprodukt der annähernd gleichmäßigen Hypochloritabgabe zufolge als das günstigste anzusprechen. Für kleinere und mittlere Wasserversorgungen sowie zur Abwässerbehandlung ist dieses Präparat von Bedeutung.

3. Fällmittelfolge von a-Kohle, Alaun und Marmorkalkhydrat ergab Einhüllung der Kohleteilchen durch entstehende Hydroxydflocken, die Koagulation der lästigen Huminstoffe und gewisse Beseitigung der physikalischen Wassereigenschaften.

4. Bei einer Chemikalienfolge: a-Kohle, Kalk, Tonerdesulfat werden die organischen Stoffe, die Bakterien und färbenden Huminverbindungen nicht genügend reduziert. Hohe Betriebskosten, verbunden mit kurzer Filtrationsperiode, lassen beide Anwendungsarten nicht rentabel erscheinen.

5. Alaun allein wie auch in Kombination mit Schwefelsäure beseitigt zwar Eisen zufriedenstellend und Mangan fast restlos, aber Geruch und Geschmack bleiben unverändert. Eine Steigerung der Fällmittelzusätze ist unzweckmäßig, da die Kosten nicht im Verhältnis zu dem dadurch erzielten Erfolge stehen.

6. Bei der Fällmittelanwendung: Schwefelsäure, a-Kohle und schwefelsaure Tonerde wurden die nämlichen Erscheinungen, wie unter 5 beschrieben, beobachtet.

7. Rohwasserchlorierung mit anschließender Aluminiumsulfat- und Kalkzugabe bewies, daß Chlorgas gerade diejenigen Stoffe zur Lösung brachte, die durch die beiden Koagulationsmittel gefällt werden sollten. Tonerde-Ersparnis trat nicht ein. Durch die entstehenden kleinen Flocken waren sämtliche nachgeschalteten Vorfilter innerhalb kurzer Zeit „tot" gearbeitet. Die günstigsten Ausflockungsbedingungen wurden bei einem pH-Wert von 5,2 bis 5,5 und 6,7 bis 6,9 gefunden.

8. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Versuchen gelangt man bei der Behandlung des Wassers mit Filteralaun, Bleicherde und a-Kohle zu ziemlich guten Resultaten. Aus dem gewonnenen farblosen, praktisch geruch- und geschmacklosen Filtrat sind die organischen Substanzen zur Hälfte, Eisen und Mangan fast ganz herausgeschafft. Gute Durchmischung von Rohwasser und Fällmittel ist allerdings hierbei unbedingt erforderlich, wobei dann auch eine Absitzzeit von 2 Stunden bereits genügt. Das Verfahren hat sich bei den vielseitigen Versuchen als das wirtschaftlich beste herausgestellt, weil durch die a-Erde die anderen Chemikalienmengen wesentlich verringert werden konnten und der Reinigungserfolg am besten war. Die Kohle wurde hierbei als Belag auf den Langsamfiltern verwendet.

9. Die Versuche mit der a-Kohle, die hauptsächlich auf die Geruch- und Geschmacksbeseitigung abzielten, wurden außer in den erstgenannten Anwendungsweisen noch in Aufschwemmung nach der Vorreinigung, also im Zulauf zu den Langsamfiltern, benutzt. Versetzungen der Rohrleitungen und zu schnelles Absinken am Einlauf der Filter veranlaßten, die a-Kohle als Belag auf den Langsamfiltern anzuwenden. Der Kohlepreis ist erheblich und daher jede Verminderung des Verbrauchs wichtig. Dies wird durch die a-Erde herbeigeführt. Die Kombination dieser beiden Adsorptionsmittel wirkt sich sehr vorteilhaft sowohl in der Wirkung als auch in der Wirtschaftlichkeit aus. Sie hat jedoch den Nachteil, daß die a-Kohle bei der Reinigung der Nachfilter nicht zurückgewonnen werden kann.

10. Es wurde daher zwecks Wiedergewinnung der teueren a-Kohle solche in gekörnter Form in geschlossenen Behältern verwendet, die in die Druckleitung nach der Stadt eingeschaltet waren und somit vollständig gereinigtes Wasser erhielten, also nur hinsichtlich der Geruchs- und Geschmacksverbesserung zu dienen hatten. Nach 24stündiger Betriebsdauer zeigte sich hierbei ein Durchbruch der Geruch und Geschmack hervorbringenden Stoffe, so daß eine Reaktivierung durch Dampf vorgenommen werden mußte. Eingetretene Korrosionen zwangen ferner zur Auskleidung des Filterrohres. Um wieviel vorteilhafter sich diese Anwendungsart erweisen wird, bleibt abzuwarten, da die diesbezüglichen Versuche noch nicht vollkommen abgeschlossen sind.

In der Aussprache meinte Adler, Aussig, daß weder Kohle noch aktive Erde zur Wasserreinigung geeignet sein dürften, sofern es sich um ein wirtschaftliches Verfahren handle. Die aktive Kohle werde nach einiger Zeit unwirksam, ihre Regeneration dürfte dann fast ebensoviel kosten wie die Verwendung neuer. Er habe ein neues, für den Großbetrieb geeignetes Verfahren ausgearbeitet, das auf der Anwendung größerer Chlormengen basiere. Prof. Haupt, Bautzen, hat die Versuche Koenigs nachgeprüft. Die Bleicherde hat ganz ausgezeichnet gearbeitet, er empfiehlt, die Versuche Koenigs weiter zu verfolgen. Kruschke berichtet im Anschluß an die Bemerkungen Adlers, daß es in Aussig gelungen sei, durch Anwendung von 3 mg Cl pro Kubikmeter das Elbwasser völlig zu reinigen; auch Phenole — es wurden künstlich bis zu 2 mg pro Kubikmeter zugesetzt — konnten so restlos beseitigt werden. —

Reg.-Baumeister Wichmann: *„Zur Frage des Phenolabwassers."* (Bericht über die bisherigen Versuche der Emschergenossenschaft in Essen. Vortr. sprach an Stelle des erkrankten Dr.-Ing. Prüß.)

Die Abwässer der Kokereien, die im Ruhrgebiet in riesigen Mengen anfallen, enthalten noch ölige (Phenol-) Bestandteile, die den Fischen einen so schlechten Geschmack geben, daß sie ungenießbar werden, und die namentlich, wenn solche Gewässer durch Chlorung zu Trinkwässern aufbereitet werden, auch außerordentlich nachteilige Geschmacksveränderungen dieser

Wässer herbeiführen. Man hat versucht, durch Koksablöschung mit Ammoniakwasser die Phenolverunreinigung der Gebrauchswässer zu verhindern. Indes ist dieses Verfahren für Arbeiter und Umwohnende so schädlich, daß es in Deutschland nicht eingeführt wurde. Es wird nur in Amerika angewandt. Ein anderes Verfahren war die Züchtung von Bakterien aus städtischen Abwässern, die systematisch an die physiologische Verarbeitung von Carbolsäure gewöhnt wurden und somit als Kläranlage wirkten. Dieses Verfahren ist relativ recht teuer. Schließlich hat man an der Ruhr die Phenole mittels Benzol aus dem Gasrohrwasser ausgewaschen. Die Trennung der Phenole vom Waschbenzol ist entweder durch Abdestillieren des Benzols oder durch Auswaschen mit Natronlauge möglich. Das Verfahren ist wirtschaftlich. Ob und wie weit die Verfahren für Braunkohlenschwelgas anwendbar sind, muß sich erst zeigen, ihre Durchbildung ist für die Braunkohlenschwelerei zu einer Lebensfrage geworden. Außer den in Lösung befindlichen sauren Phenolen werden noch andere schädigende Abgänge aus den Nebenproduktenanlagen der Kokereien im Schlamm mitgeführt, die für die Geschmacksveränderung der Fische im Rhein verantwortlich zu machen sind. Darum wurde mit einem Kostenaufwand von über 3 Millionen Mark in den letzten zwei Jahren die größte mechanische Kläranlage der Welt gebaut, die das gesamte Emscherwasser vor dem Eintritt in den Rhein reinigt und im Jahr rund 250 000 m³ stichfesten Schlamm aussondert. Dieser Schlamm soll getrocknet und wegen seiner guten Brennfähigkeit im staubförmigen Zustand zur Unterfeuerung von Dampfkesseln verwendet werden, wodurch es möglich sein wird, in einer elektrischen Zentrale, die in der Nähe der Kläranlage errichtet wird, jährlich etwa 100 Millionen kWh Strom zu erzeugen. —

Dr. G. Wiegand, Berlin: „*Über Inkrustierung von Brunnen und deren Beseitigung auf chemischem Wege.*"

Gerade das gute Grundwasser, das für die Wasserversorgung der Städte von größter Bedeutung ist, hat die nachteilige Eigenschaft, durch chemische Bestandteile die Brunnenfilter allmählich mit Kruste zu überziehen, so daß dadurch die Arbeitsleistung der Brunnen schließlich völlig verhindert wird. Man kann die Verkrustung der Brunnen auf mechanischem Wege durch Absaugung mittels Mammutpumpen bekämpfen, erfolgreicher aber mittels Salzsäurelösung, welche die Krusten auflöst. Die chemische Reinigung von Tiefbrunnen kostet kaum ein Zehntel dessen, was die Neuanlage von Brunnen erfordern würde und hat daher für den wirtschaftlichen Betrieb der Wasserwerke die größte Bedeutung. —

Tagung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene.

Berlin, den 13. bis 15. Juni 1929.

Vorsitzender: Oberbürgermeister Dr. Eichhoff.

Direktor Kühne (Berliner Städt. Wasserwerke): „*Technische Fragen der Wasserbeschaffung, Wasserreinigung, Wassernutzung.*"

Die Frage, welche der verfügbaren Wassergattungen, Grundwasser, Oberflächenwasser, Quellwasser, Talsperrenwasser, speziell für die Trinkwasserversorgungen zu bevorzugen ist, wird seit Jahren erörtert. Am liebsten hätte man nur Grundwasser, und zwar solches von mittlerer Härte. Andererseits wünschen wiederum die Kesselbesitzer weiches Wasser, ja, die modernen Kessel verlangen eins ohne Härte. Aber bei dem immer steigenden Wasserverbrauch je Kopf muß man mit dem Zeitpunkt rechnen, an dem die Grundwasservorräte, die nicht unerschöpflich sind, an der Grenze angekommen sein werden, wo mit Rücksicht auf die Interessen der Allgemeinheit, der Landwirtschaft, der Forstwirtschaft, der Gartenwirtschaft den Wasserwerken die Entnahme weiterer Wassermengen nicht mehr wird zugestanden werden können, wofür die seit etwa 15 Jahren eingeführte Wassergesetzgebung die Handhabe bietet. Dann wird die Notwendigkeit eintreten, sich dem Oberflächenwasser mehr zuzuwenden. Was die Gesundheitszuträglichkeit oder -schädlichkeit anlangt, wird darauf hingewiesen, daß es gerade in den letzten Jahren Wasserversorgungen mit Grundwasser oder Quellwasser gewesen sind, die den offenbaren Anlaß zu Epidemien, insbesondere Typhus, gegeben haben. Es wird daher empfohlen, grundsätzlich die Wasser in ihrem Werte nur zu schätzen nach ihrer tatsächlichen Beschaffenheit in chemischer, bakteriologischer und biologischer Hinsicht, nicht nach gewählten Bezeichnungen, die man nicht einmal als unbedingt zutreffend anerkennen kann. Chemisch kann man heute jedes Wasser geeignet machen. Das Thema Wasserreinigung wird in seinen vielen Abarten getrennt nach Reinigung für Wasser für den menschlichen Genuß und Wasser für gewerbliche und industrielle Zwecke in kurzen Zügen behandelt, wobei Vortr. insbesondere die Vorzüge der Langsamfiltration betont. Man wird die offene Enteisenung gegenüber der geschlossenen bevorzugen müssen, weil bei der letzteren die Gase, besonders Schwefelwasserstoff, im Wasser und in den Rohrleitungen verbleiben. Für die Entkeimung des Wassers ist im Chlor ein Bundesgenosse vorhanden, doch steht fest, daß man das Chlor dort nicht braucht, wo man über eine genügend gute Filteranlage verfügt. Das Chlor hat das Ozon und die Anwendung der ultravioletten Strahlen verdrängt, und oft wird Chlor vorgeschrieben, wo es nicht erforderlich, ja unerwünscht ist. Neuerdings haben Versuche gezeigt, daß zur Verbesserung des schlechten Geschmacks auch die α-Kohle für große Wassermengen verwendet werden kann. Vorläufig stehen dem aber noch die hohen Preise und die Schwierigkeiten der Regenerierung entgegen. Bei der Enthärtung erscheint für die Zukunft besonders aussichtsreich das elektroosmotische Verfahren. Besonders schwierig ist die Entölung, auch sie ist elektrolytisch möglich.

Prof. Dr. Bernhard Bürger, Direktor der bakteriologisch-hygienischen Abteilung de Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene: „*Die Aufgaben der Wasserhygiene und die praktische Durchführung der gesundheitlichen Überwachung der Wasserversorgungsanlagen.*" — Dr. L. W. Haase, Mitglied der chemischen Abteilung der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene: „*Korrosions- und Wasserreinigungsfragen im Licht neuer elektrischer Forschungen.*" — Direktor Langbein (Stadtentwässerung von Berlin): „*Praktische Entwässerungs- und Abwasserreinigungsfragen der Gemeinden.*"

Prof. Dr. H. Stooff, Berlin-Dahlem: „*Über die Beschaffenheit und Beseitigung der Abwässer aus den Braunkohlenbetrieben.*"

Die Grubenbrikettwässer bedürfen im wesentlichen nur einer gründlichen mechanischen Reinigung. Die Verwendung von Chemikalien als Fällungsmitteln ist meist zu kostspielig, wird aber notwendig, soweit es sich um sehr saure Grubenwässer handelt. Hier braucht aber die Entsäuerung nicht restlos zu sein. Als Fällungsmittel kommen Kalk, Asche und Waschberge in Frage. Die Abwässer aus den Rolleöfen enthalten Stickstoff, Schwefel, Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen, an Stickstoff etwa 0,06%, und zwar zum größten Teil als Ammoniak, zum geringeren Teil als Pyridin, Schwefel 1—2,5%. Die Kohlenstoffverbindungen der Schwelwässer sind Alkohole, Aldehyde, Ketone, Essigsäure, Phenole. Im Gegensatz zur Steinkohle handelt es sich aber hierbei meistens um Kresole oder Kreosote, Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin. Alle diese bilden in Gegenwart von Wasser und Alkali durch Polymerisation Verharzungen, die sich durch ihren Geruch kenntlich machen. Diese Abwasser schaden durch ihren starken Sauerstoffentzug der Tier- und Pflanzenwelt. Für Forellen, Hechte und Karpfen sind schon 10—15 mg pro Liter tödlich, das gleiche gilt auch für die Kresole, die, abgesehen von Blausäure, zu den stärksten Fischgiften gehören. Erheblich weniger giftig sind Rhodanverbindungen, schon ein Milligramm im Liter führt zu dem bekannten Carbolgeschmack der Fische. Die Geschmacksbelästigung wird noch verstärkt durch Chlor. Die neueren Schwelöfen lassen größere Mengen Schwelwasser anfallen, ihr Gehalt an Stickstoff beträgt 0,1 bis 0,2%, davon 95% als Ammoniak, ihr Phenolgehalt 0,4 bis 0,8%. In normalen Drehrostgeneratoren entstehen angereicherte Abwässer, die großen Schaden anrichten. Bei der Urteergaserzeugung erhält man bei Verwendung von Briketts Abwässer, die denen der neuen Schwelöfen ähnlich sind. Nur bei dem Vergasungsverfahren der Allgemeinen Vergasungsgesellschaft Halensee ist von vornherein Rücksicht auf die Abwässer genommen. Die Abwässer werden entschieden vernichtet durch Verdampfung, die aber nur mit Abfallwärme wirtschaftlich durchführbar ist, wobei noch eine starke Geruchsbelästigung auftritt. Bei einem Verfahren

der I. G. wird der Zusatz von Natronlauge entsprechend dem Phenolgehalt vorgeschlagen, und dann das Wasser wieder in den Betrieb geleitet. Eine Sickerung ist in Wolfen ausgeführt und kommt nur nach vorhergehender Behandlung mit Asche in Frage. Die Entphenolung ist nur wirtschaftlich möglich, wenn der Gehalt größer als 2 g im Liter ist. Dieses Verfahren scheidet also für alle Rolleöfen aus. Das Auswaschen der Phenole mit Benzol und Anilin läßt 75% der Phenole zurückgewinnen, es entsteht jedoch die Frage, ob sich hierfür der nötige Absatz finden wird. Für die Zerstörung der Phenole gibt es verschiedene biologische Verfahren, so das von Dr. Bach, die aber mit erheblichen Kosten verbunden sind und für die Braunkohle vorläufig nicht in Frage kommen, schon deshalb nicht, weil hier die zur Vermischung notwendigen häuslichen Abwässer meist nicht zur Verfügung stehen werden. Die biologischen Verfahren werden also erst dann für die Braunkohle anwendbar sein, wenn die Werke von größeren kanalisierten Städten umgeben sind. Es bleiben also für die Reinigung der Braunkohlenabwässer nur die physikalisch-chemischen Verfahren übrig, die auf Absorption durch Asche usw. beruhen. Bei Aschefiltration zeigten neuere Anlagen gute Wirkung. Für die Absorption kommt ferner noch die α-Kohle in Frage, wobei eine Wiedergewinnung von Phenolen möglich ist. Ein solches von Lurgi durchgearbeitetes Verfahren erscheint für Rolleöfen geeignet. —

Direktor Erdmann (Straßenreinigung und Müllbeseitigung): *„Gegenwartsfragen bei der Straßenreinigung und Müllbeseitigung."*

Die Frage des Asphalts und seiner Gefahren für den Automobilverkehr hatte in der letzten Zeit die Gemüter stark erregt. Die Interessenten behaupteten, die Gefahren seien mehr eine Frage der Säuberung als der Eigenschaften dieses Pflasters. Aber die Straßenreinigung kann mit den heutigen Methoden keine Abhilfe schaffen, denn auf einem Quadratmeter Straßenasphalt befinden sich etwa 1—3 g Schmutz, und diese Menge kann nur ganz unwesentlich verringert, die Schleudergefahr also auch nicht beseitigt werden. Die Forderung, unmittelbar nach jedem Regen oder nach jedem Sprengen Kies zu streuen, ist unerfüllbar. Man hat demnach beschlossen, den Stampfasphalt in Zukunft nicht mehr zuzulassen. Die übliche Kehrmaschine ist technisch rückständig, sie schiebt den Kehricht beiseite, der dann durch die folgenden Sprengwagen den Gullis zugeführt wird. Schwierig ist auch die Entfernung des Gullischlammes. Schwierig ist die Staubbekämpfung wegen des großen Wasserbedarfes. Man hat deshalb versucht, die Wasserwirkung durch Zusatz von hygroskopischen Mitteln zu erhöhen. Hier kommen in Frage die Endlaugen der Kaliindustrie und die der Stickstoffabriken. Die Wirkung war bisher im Hochsommer nicht besonders groß, wichtig aber ist, daß sie bei Temperaturen unter 0° anwendbar sind. Zellstoffablaugen wirken durch ihre Klebefähigkeit und haben Erfolge erzielt. Für Schotterstraßen haben auch Erdölprodukte gut gewirkt. Die Entwicklung auf dem Gebiet der Müllbeseitigung in den letzten Jahren ist gekennzeichnet durch die Reformen bei der Müllsammlung und -abfuhr. Bis vor ganz kurzer Zeit haben selbst in namhaften Großstädten Deutschlands die Einwohner das Müll in den primitivsten, behelfsmäßigen Gefäßen auf die Straße gestellt und die Müllabfuhrmänner haben den Inhalt dieser Gefäße unter beträchtlicher Staubaufwirblung in offene Müllwagen verladen. Heute sind überall dicht schließende Behälter aus verzinktem Eisenblech und moderne Kraftfahrzeuge mit staubdichten Einschüttvorrichtungen eingeführt. —

Dipl.-Ing. Schilling, Berlin: *„Das Abdeckereiwesen vom technischen Standpunkt aus behandelt."*

Die maschinelle Beseitigung der Kadaver erfolgt nach dem thermochemischen Verfahren. Es wird dabei Dampf von 5 at Druck benutzt, um auch die Milzbrandsporen zu beseitigen. Hierbei schmilzt zunächst das Fett der Kadaver, das für die Seifenfabrikation Verwendung findet, die Gewebe und Knochen kommen als Tierkörpermehl, die Leimbrühe als Leimgallerte zur Verwendung. Bei dem System Podewill wird der Kadaver durch ein Mannloch in eine große Trommel gebracht, sodann wird Dampf eingeleitet. Es bilden sich hierbei die drei Produkte übereinander, zunächst wird das Fett abgezogen, und der Dampf dann in die Doppelwände der Trommel geleitet. Auf diese Art werden dann die weiteren Bestandteile getrocknet und durch Rotieren der Trommel zermahlen. Im Jahre 1928 hat Hartmann eine Anzahl Apparate für die Walfischausnutzung ausgearbeitet, die kontinuierlich arbeiten und auch für die Tierkörpervernichtung geeignet sind. —

Stadtmedizinalrat Prof. Dr. v. Drigalski, Berlin: *„Erfahrungen und Fragen auf dem Gebiet des Badewesens."*

Prof. Seligmann, Berlin: *„Rechtfertigen sich vom gesundheitlichen Standpunkt aus nach den bisherigen Erfahrungen die für die Schädlingsbekämpfung gemachten Aufwendungen?"*

Daß die Bekämpfung der Gesundheitsschädlinge (Ratten, Mäuse, Fliegen, Wanzen, Läuse usw.) als kommunalhygienische Aufgabe vom gesundheitlichen Standpunkt zu fordern ist, bedarf keiner besonderen Begründung. Es ist höchstens zu prüfen, ob Aufwendung und Erfolg in richtigem Verhältnis zueinander stehen. Der bisherige Erfolg der in Berlin und anderen Städten durchgeführten Maßnahmen gegen Ratten, Stechmücken, Läuse ist als günstig zu bezeichnen. Die Kosten waren relativ gering. Die Bekämpfung der Mückenplage in Berlin hat 1926/27 120 000 RM. erfordert, 1927/28 156 000 RM., so daß auf den Kopf der Bevölkerung 2½ Pf. kamen. —

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Die Technische Hochschule Karlsruhe hat auf Antrag der Abteilung für Chemie Prof. Dr. A. Binz, Berlin, zum Dr.-Ing. E. h. promoviert, „den ausgezeichneten Forscher, den trefflichen Kenner und geistvollen Schilderer chemischer Technik, in besonderer Würdigung der Verdienste, die er sich um die deutsche Chemie und um die wissenschaftliche Fortbildung unserer technischen Chemiker als Schriftleiter der ‚Zeitschrift für angewandte Chemie' erworben hat".

Ernannt wurde: Dr. H. Strauß, Chefparfümeur und Leiter der wissenschaftlichen Abteilung der Leo-Werke A.-G., Dresden, zum technischen Direktor.

Geh. Rat Dr. phil. h. c., Dr.-Ing. E. h., Dr. med. h. c. A. Haeuser, Frankfurt a. M., wurde von der Universität Freiburg i. Br. die Würde eines Ehrensenators verliehen, in Erinnerung daran, daß er vor fünfzig Jahren an der Universität Freiburg i. Br. immatrikuliert wurde, und in der Absicht, die vielfache Unterstützung, welche die I. G. Farbenindustrie den chemischen Instituten an deutschen Hochschulen und besonders auch dem Freiburger Universitätslaboratorium hat angedeihen lassen, durch Ehrung eines der führenden Männer der I. G. Farbenindustrie dankend anzuerkennen.

Geh. Rat Prof. Dr. M. Beninde, Präsident der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem, wurde von dem Deutschen Verein von Gas- und Wasserfachmännern für seine Verdienste um die Förderung des Wasserversorgungswesens die Bunsen-Pettenkofer-Ehrentafel verliehen.

Dr. G. von Skrbensky, Chemiker, Berlin, ist als Sachverständiger für das Kammergericht und die Berliner Landgerichte allgemein vereidigt worden.

Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. F. Körber, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Eisenforschung, Düsseldorf, ist der Lehrstuhl für Stoffkunde und Elastizitätslehre an der Technischen Hochschule Stuttgart, verbunden mit der Leitung der Materialprüfungsanstalt, Stuttgart, angeboten worden.

An der Technischen Hochschule Aachen habilitierten sich: Dr. phil. H. Schmidt für das Lehrgebiet „Technische Physik" und Dr. phil. H. Breddin für das Lehrgebiet „Geologie".

Prof. Dr. O. Stern, Hamburg, hat den Ruf auf den Lehrstuhl der physikalischen Chemie an der Universität Frankfurt a. M. abgelehnt[1]).

Gestorben ist: E. Jurgens, Leiter der Deutschen Jurgens-Werke A.-G. und der Bahrenfelder Margarinewerke A. L. Mohr G. m. b. H., am 8. Juli in Hamburg.

Ausland. Mag. pharm. Dr. H. John, Leiter der Chemischen Abteilung des Hygienischen Instituts der Deutschen Universität Prag, wurde als Priv.-Doz. für pharmazeutische Chemie an der naturwissenschaftlichen Fakultät zugelassen.

Gestorben: Ing. L. Kelemen, Generaldirektor der Ungarischen Gummiwarenfabriks-A.-G., am 7. Juli in Budapest.

[1]) Chem. Fabrik **2**, 191 [1929].

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein . . .	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

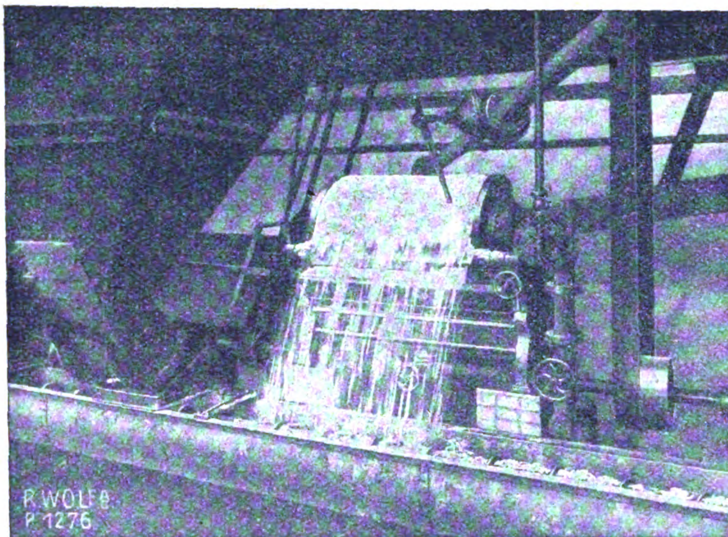
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 30 | **27. JULI 1929 * SEITE 785—800** | **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Säurefest —



ist das R. Wolf-Zellenfilter
ein unentbehrlicher Apparat in der chemischen Industrie geworden.

Material: Gußeisen gummiert, Schmiedeeisen homogen verbleit, aus Silumin, Holz oder Kupfer. Verlangen Sie den Besuch eines unserer Filter-Sachverständigen.



MASCHINENFABRIK BUCKAU R. WOLF A.-G.
MAGDEBURG

Neue bestens bewährte Hilfsmittel für das Laboratorium

Analysenwaage
mit Drehgewicht und neuartiger Luftdämpfung
Liste Nr. 115

Wasserbäder
Tiegeldreiecke, Tiegelzangen aus nichtrostendem Stahl
Liste Nr. 117

Schlämmapparat
nach Schulze-Harkort zur Bestimmung des Feinheitsgrades keramischer und anderer Stoffe
Liste Nr. 107

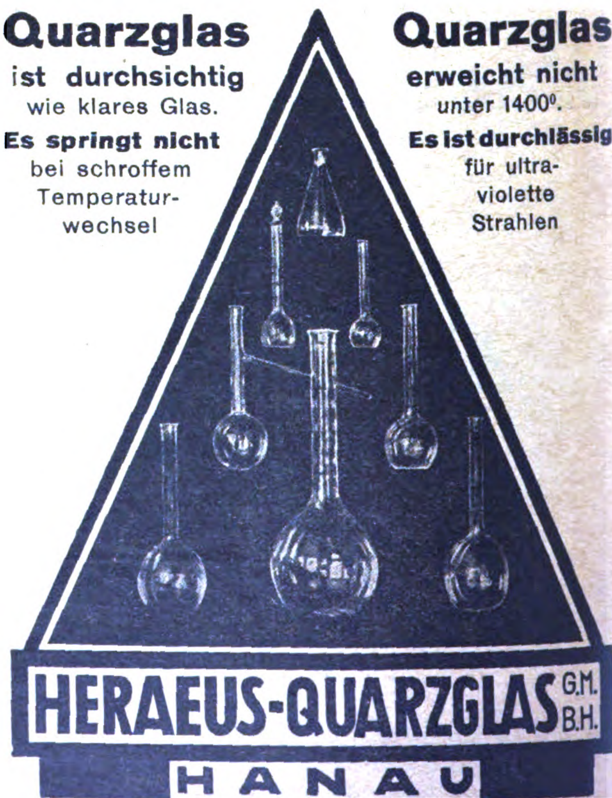
Saugflasche
zur quantitativen Analyse nach Kühl
Liste Nr. 116

Ampullenfüller „Steril"
zur keimfreien, schnellen Füllung von Ampullen
Liste Nr. 108

Chlortestkoffer
mit allen Geräten zur Kontrolle des gechlorten Trinkwassers
Liste Nr. 114

Zusendung der angeführten Sonderlisten erfolgt bereitwilligst.

Bartsch, Quilitz & Co.
Berlin NW 40



Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen durch
Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W10, Corneliusstrasse 3

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 785—800 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 27. Juli 1929, Nr. 30

William Küster

1863—1929

Von Prof. Dr. P. PFEIFFER, Bonn.

(Eingeg. 22. Juni 1929.)

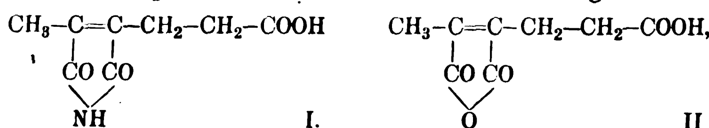
Mit William Küster*), der ganz unerwartet am 5. März d. J. mitten aus der Arbeit heraus dem Leben entrissen wurde, hat die deutsche Chemie einen ihrer erfolgreichsten Forscher verloren, dessen Wirken sich tief in die Geschichte der Chemie eingegraben hat. Kühn zupackend, wählte er als junger Tübinger Chemiker auf Anraten seines Lehrers Hüfner als Arbeitsgebiet die Konstitutionsaufklärung des Blutfarbstoffs und Gallenfarbstoffs. Mit welchem Erfolg er auf diesem so überaus schwierigen Gebiete tätig war, zeigten gleich seine ersten Veröffentlichungen, die einen überraschend tiefen Einblick in die Konstitution und gegenseitigen Beziehungen dieser physiologisch so wichtigen Farbstoffe gewährten. Nun folgten Arbeiten auf Arbeiten, die sich bald auf wichtige Einzelfragen dieses Farbstoffgebiets, bald auf Probleme mehr synthetischer Art bezogen, bis er schließlich in genialer Intuition eine Konstitutionsformel für den Blutfarbstoff aufstellen konnte, welche durch die vor kurzem veröffentlichte meisterhafte Häminsynthese Hans Fischers fast restlos bestätigt worden ist[1]). Die letzten Lebensjahre W. Küsters sind ebenfalls der Erforschung des Hämins und Bilirubins gewidmet, doch kommen jetzt auch Arbeiten über Lignin, Eiweißkörper und Kohlehydrate hinzu, deren Ausreifung Küster aber nicht mehr vergönnt war.

Als Küster im Jahre 1896 seine Arbeiten über den Blutfarbstoff begann, wußte man bereits, daß das Hämoglobin des Blutes eine Vereinigung des Eiweißkörpers Globin[2]) mit einem eisenhaltigen roten Farbstoff ist, der sich in Form des chlorhaltigen Hämins (mit dreiwertigem Eisen) isolieren ließ; man schrieb ihm die Formel $C_{32}H_{31}O_3N_4Fe$ zu. Dieses Hämin ist, wie wir heute wissen, ein Kunstprodukt; die eigentliche Farbstoffkomponente des Hämoglobins, das Hämochromogen, enthält zweiwertiges Eisen. Das aus dem Hämin mit Alkali entstehende chlorfreie Hämatin erhielt damals die Formel $C_{32}H_{32}O_4N_4Fe$ und das eisenfreie Umwandlungsprodukt dieser Verbindung, das Hämatoporphyrin —es bildet sich mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung —, die Formel $C_{16}H_{18}O_3N_2$.

Es hat langjähriger, mühevoller Arbeit bedurft, an der William Küster ruhmvollen Anteil hat, bis durch die Untersuchung und Analyse zahlreicher Derivate und Umwandlungsprodukte für diese hochmolekularen Farbstoffe empirische Formeln aufgestellt werden konnten, die wohl als der endgültige Ausdruck ihrer Zusammensetzung anzusehen sind. Hämin, Hämatin und Hämatoporphyrin besitzen nach unseren heutigen Kenntnissen die Formeln: Hämin $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$, Hämatin $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe(OH)$, Hämatoporphyrin $C_{34}H_{38}O_6N_4$, nach denen die Herausnahme des Eisens aus Hämin und Hämatin (Ersatz von FeCl bzw. FeOH durch 2H) mit der gleichzeitigen Anlagerung von zwei Molekülen Wasser verbunden ist.

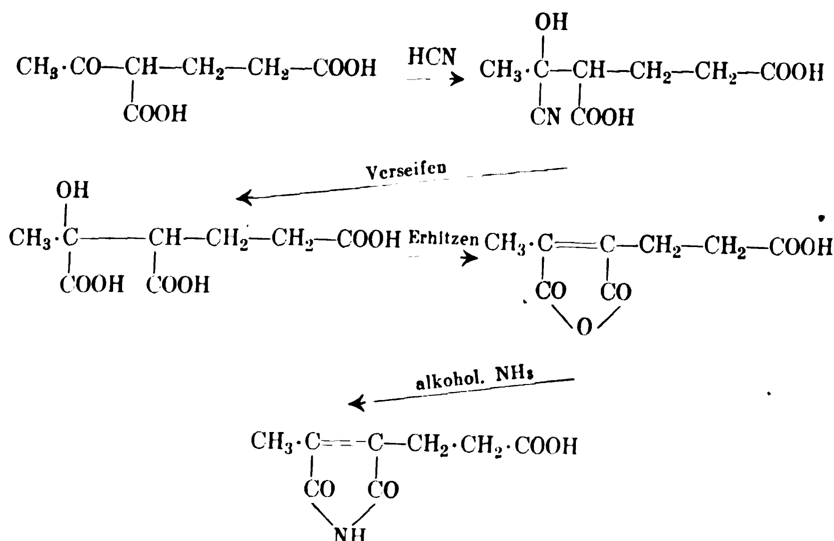
Allem Anschein nach kommen Hämin und Hämatin je nach ihrer Darstellungsweise und je nach dem Alter der Tiere und Menschen, aus deren Blut sie gewonnen werden, in verschiedenen Modifikationen vor; es ist aber Küster trotz aller Arbeit, die er dem Problem gewidmet hat, nicht gelungen, hier restlose Klarheit zu erzielen. Vollen Erfolg aber hatte er gleich zu Beginn seiner Untersuchungen bei dem Studium der oxydativen Spaltung des Blutfarbstoffs. Obgleich Forscher vom Range eines Hoppe-Seyler und Nencki die Oxydationsversuche des Hämatins ohne Erfolg abbrechen mußten, gelang es 1896 Küster bei der Einwirkung von Natriumbichromat in Eisessiglösung auf Hämatin zwei wohlcharakterisierte Säuren zu erhalten, die er als zweibasische und Anhydrid einer dreibasischen Hämatinsäure bezeichnete. Durch mühsame Untersuchungen, die sich bis 1914 erstrecken, konnte Küster nicht nur die Konstitution dieser Säuren aufklären, sondern sie auch der Synthese zuführen.

Der zweibasischen Hämatinsäure $C_8H_9O_4N$ kommt nach Küster die Konstitutionsformel I zu; sie ist also als ein β,β-Derivat des Maleinsäureimids auzufassen; das Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure $C_8H_8O_5$ ist die entsprechende stickstoffreie Verbindung II:



also ein sekundär entstandenes Hydrolysenprodukt des Imids.

Die Synthese der beiden Säuren gelang Küster 1914, ausgehend von der α-Acetylglutarsäure über ihr HCN-Additionsprodukt; sie ist an Hand des folgenden Schemas ohne weiteres verständlich:

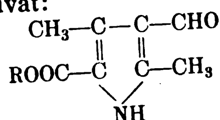


*) Die näheren Lebensdaten sind im Nachruf von Herrn Dr. Roland Schmiedel (Chem. Fabrik 2, 11 v. 13. III. [1929], Sonderblatt ohne Seitenziffer) enthalten.

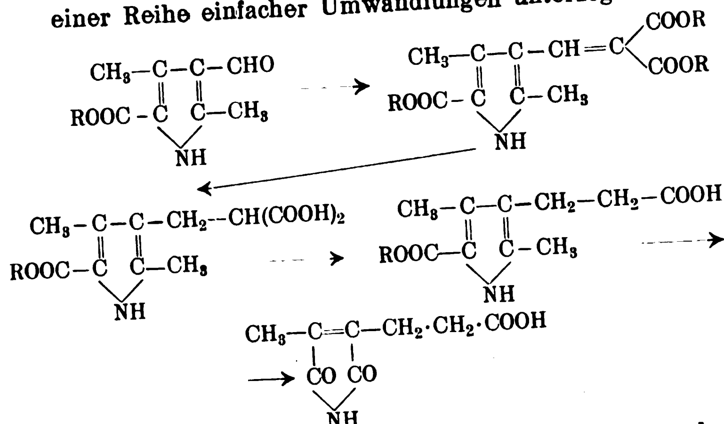
[1]) Zu ändern war nur die gegenseitige Stellung einer Methyl- und Vinylgruppe.

[2]) Nach einer Mitteilung von Küster aus dem Jahre 1928 ist im Hämoglobin als Komponente auch ein Sterin enthalten.

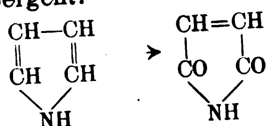
Später veröffentlichte Küster noch eine zweite Synthese der zweibasischen Hämatinsäure (1924), nach der das Pyrrolderivat:



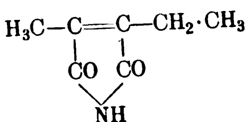
einer Reihe einfacher Umwandlungen unterzogen wird:



Durch die Auffindung der Hämatinsäuren hat Küster den ersten, allerdings indirekten Beweis für das Vorhandensein von Pyrrolringen im Blutfarbstoff erbracht, indem ja nach Plancher und Cattadori Pyrrol durch Oxydation mit Chromsäure in Maleinsäureimid übergeht:

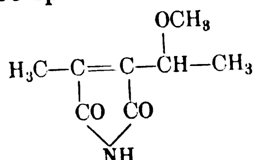


Den direkten Beweis für die Pyrrolnatur des Blutfarbstoffs verdanken wir Nencki und Zaleski, die bald nach Veröffentlichung der Küsterschen Arbeit die Reduktion des Hämins mit Phosphoniumjodid und Jodwasserstoff in Eisessiglösung zu einem flüchtigen Öl, dem sogenannten Hämopyrrol, beschrieben haben, welches alle Eigenschaften eines echten Pyrrolderivates besitzt. Dieses Hämopyrrol, dem die Formel $C_8H_{13}N$ erteilt wurde, erwies sich später als ein Gemisch naheverwandter Substanzen, von denen eine durch Küster zu einer Verbindung $C_7H_9O_2N$, dem Imid der Methyläthylmaleinsäure:



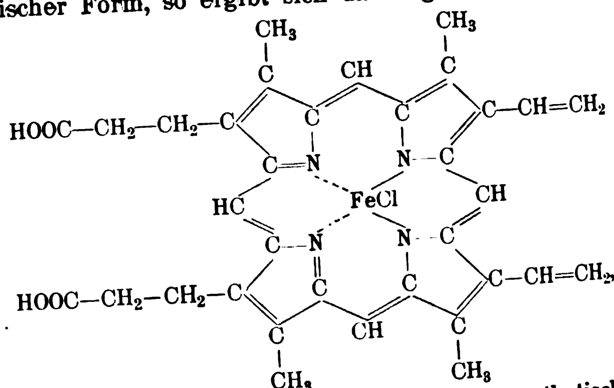
oxydiert werden konnte; von diesem Imid leitet sich die zweibasische Hämatinsäure durch Einfügung einer Carboxylgruppe in den Äthylrest ab.

Im Verlauf seiner weiteren Untersuchungen gelang es Küster, auf oxydativem Wege nachzuweisen, daß alle vier Stickstoffatome des Hämins Pyrrolringen angehören, von denen zwei in β-Stellung je einen Propionsäurerest und eine Methylgruppe tragen. Auch konnte Küster den Dimethyläther des Hämatoporphyrins, der an Stelle der beiden alkoholischen Hydroxylgruppen des Hämatoporphyrins zwei Methoxygruppen enthält, außer zu den beiden Hämatinsäuren zu einer Verbindung $C_8H_{11}O_3N$ abbauen, die sich als ein Methoxyderivat des obigen Methyl-äthylmaleinsäureimids erwies. Ihre spezielle Konstitutionsformel:

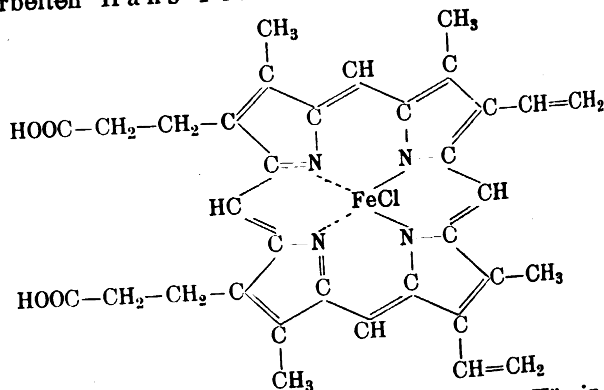


ist erst später von H. Fischer streng bewiesen worden.

Wir müssen es uns hier versagen, auf die zahlreichen weiteren experimentellen Arbeiten Küsters über den Blutfarbstoff näher einzugehen. Sie ergaben zusammen mit den Versuchsergebnissen anderer Forscher ein immer abgerundeteres Bild vom chemischen Verhalten des Hämins, so daß es einen Mann von der intuitiven Veranlagung Küsters reizen mußte, ein Konstitutionsbild dieses Farbstoffs zu entwerfen. So überraschte er denn im Jahre 1912 die chemische Welt mit der Veröffentlichung einer Formel des Hämins, die alle bis dahin bekannten Tatsachen über diesen Farbstoff in klarer, einfacher Weise zusammenfaßte[3]). Sehen wir von gewissen unwesentlichen Nebenvalenzbeziehungen in der Küsterschen Formel ab und schreiben sie ohne irgendwelche Veränderung der gegenseitigen Atombindungen in möglichst symmetrischer Form, so ergibt sich das folgende Bild:



welches fast identisch mit der durch die synthetischen Arbeiten Hans Fischers bewiesenen Formel ist:



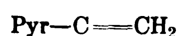
Nach der Küsterschen Formel liegt im Hämin das innerkomplexe Eisensalz einer Tetrapyrrolverbindung vor, in der die vier Pyrrolkerne in den α-Stellungen durch Methingruppen zusammengehalten werden und in den β-Stellungen durch vier Methylreste, zwei Vinylgruppen und zwei Propionsäurereste substituiert sind. Der Umkreis des Häminmoleküls stellt so einen Kohlenstoffzwanzigerring dar, in welchem durch die N-Atome vier Pyrrolkerne und durch das Eisenatom vier metallhaltige heterocyclische Sechsringe eingebaut sind. Die Farbe der Verbindung ist eine Folge der zahlreichen konjugierten und gekreuzten Doppelbindungen des Moleküls.

Mit der Aufstellung seiner Häminformel hat Küster der chemischen Wissenschaft einen Dienst erwiesen, der nicht hoch genug eingeschätzt werden kann.

[3]) Schon 1907 hatte Küster mit seinem Schüler Lacour (siehe die Würzburger Dissertation des letzteren) ein Formelbild für Hämin aufgestellt, welches die wesentlichen Züge der späteren Formel trägt.

Wenn diese Formel auch zunächst fast allgemein abgelehnt wurde — man gab der Willstätterschen Formulierung des Hämins den Vorzug —, so hat sie doch ihn selbst und auch andere Forscher zu zahlreichen Experimenten angeregt. Vor allem wurde sie für Hans Fischer, dessen anfängliche Versuche dahin gingen, Verbindungen vom Typus der Willstätterschen Formel zu synthetisieren, schließlich die Grundlage zu seinen eleganten Synthesen der Porphyrine und vor allem des Hämins.

Die Abänderungen, die William Küster später an seiner Häminformel vornahm, so die Annahme einer Gruppierung





statt zweier Vinylgruppen, und die radikalartige Formulierung des Hämins waren nicht recht glücklich.

Leider kann auf die zahlreichen Einzelarbeiten Küsters über den Blutfarbstoff und seine Derivate, so auf seine Esterifizierungs- und Halogenisierungsversuche, seine Arbeiten über die Wertigkeit des Eisens im Hämochromogen und Hämin, seine Arbeiten über die Art der Bindung zwischen Globin und Hämochromogen usw., so wichtig sie auch an sich sind, hier nicht näher eingegangen werden, dagegen müssen wir noch kurz seine Arbeiten über die Gallenfarbstoffe streifen. Wohl das wichtigste Ergebnis seiner Studien auf diesem Gebiete ist die schon frühzeitig gefundene Tatsache, daß der am besten charakterisierte Gallenfarbstoff, das Bilirubin, dem man nach H. Fischer die Formel $C_{33}H_{36}O_6N_4$ zuerteilt, bei der Oxydation mit Chromsäure, ebenso wie das Hämin, die beiden Hämatinsäuren liefert. Küster hat so als erster die physiologisch bedeutsame, konstitutionelle Verwandtschaft von Blutfarbstoff und Gallenfarbstoff bewiesen. Spätere Forschungen haben diesen Zusammenhang noch weiter vertieft.

Die hier gegebene kurze Schilderung des Lebenswerkes William Küsters konnte naturgemäß nur lückenhaft sein. Ich hoffe aber, daß sie dazu beitragen wird, die Erinnerung an einen Mann wachzuhalten, der unter meist schwierigen äußeren Bedingungen Großes für unsere Wissenschaft geleistet hat. [A. 109.]

Eine einheitliche Theorie des Trockenvorgangs und der Wärmepolymerisation fetter Öle.

Von Dr. B. SCHEIFELE, Heidelberg.

(Eingeg. 13. April 1929.)

Die Verwendung der fetten trocknenden Öle für sich oder in Verbindung mit Harzen oder Pigmenten als Anstrichstoffe beruht auf ihrer Fähigkeit, nach Ausbreitung in dünner Schicht fest zu werden und dadurch einen „Film“ zu bilden. Dieses für die Firnis- und Lackindustrie wesentlichste Merkmal, das Trockenvermögen, ist schon seit einigen Jahrzehnten der Gegenstand vieler Untersuchungen[1]), ohne daß bisher eine einheitliche Auffassung und Erklärungsweise für den Ablauf der Trockenvorgänge besteht. Die Ursachen für das Fehlen einer einheitlichen Auffassung liegen zum Teil darin, daß sich einerseits im Laufe der Jahre ein mehrfacher Wechsel der Betrachtungsweise (rein chemische, kolloidale und chemisch-kolloidale Theorien) vollzog, und daß andererseits Trockentheorien vielfach nur auf Grund von Versuchsergebnissen eines engen Teilabschnitts des Trocknungsprozesses oder gar auf Grund von unter recht undefinierten Bedingungen ausgeführten Versuchen aufgestellt worden waren. Da die moderne Forschung über den Aufbau der Materie zu der Erkenntnis geführt hat, daß zwischen chemischen und physikalischen Vorgängen keine scharfen Grenzen bestehen, bzw. daß vielfach beide Vorgänge untrennbar miteinander verknüpft sind, so muß eine Theorie, die eine Vielheit der beim Trockenprozeß auftretenden Erscheinungen zwanglos erklären soll, sowohl chemische als auch physikalische Gesichtspunkte aufweisen[2]).

Im Gesamtgebiet der fetten Öle lassen sich nach Eibner[3]) 3 Gruppen unterscheiden: trocknende (Holzöl, Leinöl), halbtrocknende (Mohnöl) und nichttrocknende (Mandelöl) Öle. Die Zusammensetzung der für die einzelnen Gruppen typischen Öle geht aus der nachstehenden Tabelle hervor.

Typisches Öl	Elaeostearinsäure (3 konjug. Doppelbind.) %	Linolensäure (3 Doppelbind.) %	Linolsäure (2 Doppelbind.) %	Ölsäure (1 Doppelbind.) %
Holzöl . .	über 80	—	—	4—5
Leinöl . .	—	22,8	58,9	4,5
Mohnöl .	—	—	58,5	28,3
Mandelöl .	—	—	—	über 80

Außerdem enthalten diese Öle als Triglyceride noch etwa 50% Glycerin und einen geringen, für ihr Verhalten im allgemeinen unwesentlichen Prozentsatz an anderen Fettsäuren, wie Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Arachinsäure, sowie an unverseifbaren Stoffen. Ein Blick auf die Tabelle läßt sofort erkennen, daß zwischen dem Grad des „Ungesättigtseins“ und der Trockenkraft eines Öles ein ursächlicher Zusammenhang besteht. Die Zahl der im Triglyceridmolekül vorhandenen Doppelbindungen nimmt vom Holzöl nach dem Mohnöl hin ab, und ebenso verhält es sich mit dem Trockenvermögen. Holzöl ist von allen bekannten fetten Ölen das am besten trocknende, und Mandelöl trocknet unter den üblichen Bedingungen überhaupt nicht. Schon früher wurde beobachtet, daß zwischen der Jodzahl eines Öles und dessen Trockenfähigkeit Beziehungen bestehen. Aber dadurch, daß dabei der Grad des Ungesättigtseins mit der Jodzahl des Öles identifiziert wurde, mußten diese Zusammenhänge notwendigerweise im ganzen unklar bleiben. Die Jodzahl ist nämlich nur ein, und zwar bei Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen nicht einmal ein zuverlässiges Kriterium für die Zahl der im Molekül vorhandenen Doppelbindungen. Der Grad des Ungesättigtseins hingegen ist nicht allein durch die Zahl der Doppelbindungen, sondern auch durch räumliche Lagerung bedingt. Unter der räumlichen Lagerung sind die bereits von A. Eibner unterschiedenen Isomeriearten[4]) der Fettsäuren und Glyceride zu verstehen: Entfernung der Doppelbindung von der Carboxylgruppe (Ortsisomerie der Fettsäuren), gegenseitige Lage der Doppelbindungen im Fettsäurerest (Stellungsisomerie der Fettsäuren), Entfernung der Doppelbindung vom Molekelzentrum (geometrische Isomerie wie bei Fumar- und Maleinsäure) sowie gegenseitige Lagerung der drei Fettsäurereste im Glyceridmolekül (Glyceridisomerien). Ebenso wie zwischen dem Trockenvermögen und dem Grad des Ungesättigtseins besteht nun auch eine Parallelität zwischen der letzteren Eigenschaft und der so-

genannten Polymerisierbarkeit der trocknenden Öle durch Wärme. Beim Erhitzen der Öle, sowohl unter Luftzutritt als auch in indifferenter Gasatmosphäre (Kohlensäure, Stickstoff), tritt eine Zunahme der Viscosität, des spezifischen Gewichts und des Brechungsindex sowie eine Abnahme der Jodzahl und der Hexabromidzahl ein. Gleichzeitig erhöht sich auch die Säurezahl des Öles. Der Grad der hierbei eintretenden Veränderung der einzelnen Konstanten ist bei dem einzelnen Öl eine Funktion von Temperatur und Erhitzungsdauer. Die Ordnung dieser Wärmereaktion ist bisher noch nicht aufgeklärt. Zur Verfolgung der Reaktion sind Molekulargewichtsbestimmungen recht wenig geeignet, da die zweifellos hochmolekularen Reaktionsprodukte im Lösungsmittel teilweise zerfallen. Ebenso liefern die Jodzahlbestimmungen kein brauchbares Kriterium. Auffallenderweise ist das vielleicht einzig brauchbare Kriterium, die Veränderung der Viscosität, bisher noch wenig quantitativ verfolgt worden[5]). Durch die bisherigen Untersuchungen ist wenigstens die oben genannte Parallelität zwischen dem Grad der Ungesättigtheit und der Verdickung durch Wärme sichergestellt, derart, daß das ungesättigte Holzöl sich am schnellsten verdickt, während das gesättigte und nicht trocknende Mandelöl nur ganz geringe Viscositätszunahme beim Erhitzen aufweist.

Aus der Wirkungsweise der nach Zahl und Lage für die hier vorliegenden Reaktionen so wichtigen Doppelbindungen läßt sich nun in einfacher Weise eine einheitliche Theorie ableiten, die nicht nur alle bisher beobachteten Erscheinungen des Trockenvorgangs und der „Wärmepolymerisation" in befriedigender Art erklärt, sondern auch für die weitere Forschung Anhaltspunkte liefert.

Doppelbindungen erfordern nach den thermochemischen Messungen zu ihrer Trennung mehr Energie als einfache Bindungen[6]). Diese Stellen sind der Sitz von freien oder teilweise freien elektrischen Ladungen. Von ihnen gehen elektrische Kraftfelder aus, die in den Raum hinausragen und anziehende Kräfte auf die Nachbarmoleküle ausüben. Da die Kohlenstoffverbindungen sogenannte homöopolare Verbindungen sind, dürften hier abstoßende Kräfte praktisch nicht in Erscheinung treten[7]). Ob man diese Kraftfelder durch Auffassung als Partialvalenzen oder als Nebenvalenzen der Vorstellung näher bringen will, ist Nebensache. Wichtig ist allein die Feststellung, daß Doppelbindungen der Sitz von anziehenden Kräften sind. Infolge dieser anziehenden Kräfte wird sich wenigstens bei einem Teil der Moleküle ein innerer Zusammenhang herstellen. Diese Moleküle werden sich zu kettenartigen und sonstigen Gebilden zusammenschließen und auf diese Weise sozusagen ein inneres Gelgerüst bilden. Zwischen den zu einem Gelgerüst vereinigten und den freien Molekeln besteht infolge der Wärmebewegung ein dynamisches Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht verschiebt sich bei steigender Temperatur nach der Seite der aggregierten Molekeln. Besteht ein solches Gelgerüst, so kann man die trocknenden Öle als fließfähige Gallerten auffassen[8]), deren Gerüst bzw. disperse Phase sich aus den gleichen Molekeln aufbaut wie das Dispersionsmittel („Isokolloide"). Bekanntlich zeigen alle Körper mit Doppelbindungen infolge dieser anziehenden Kräfte die Neigung zur Polymerisation, wobei häufig ein Übergang von flüssig in fest sich vollzieht.

Die Stärke der um die Molekeln befindlichen Kraftfelder ist nun außer von der Zahl der Kraftzentren auch von deren Lage abhängig. Nahe zusammenliegende Doppelbindungen werden sich in ihrer Wirkung verstärken. Ferner ist das Kraftfeld nach außen um so wirksamer, je näher die Doppelbindung an der Peripherie der Molekel liegt. Dadurch findet auch die von Ponzio und Gastaldi aufgefundene Regel[9]) ihre Erklärung, wonach die Doppelbindungen gegen Luftsauerstoff und Halogen um so reaktionsfähiger sind, je weiter dieselben von der Carboxylgruppe entfernt liegen.

Das chinesische Holzöl besteht nun im wesentlichen aus dem Triglycerid der Elaeostearinsäure wie aus obiger Tabelle hervorgeht. Die Elaeostearinsäure ist eine isomere Linolensäure und hat demnach drei Doppelbindungen, die überdies konjugiert sind, also so dicht wie nur möglich beisammenliegen (charakteristische Gruppe — CH : CH — CH : CH — CH : CH —[10])). Das Holzölmolekül besitzt demnach 3×3 = 9 Zentren, von denen Kraftfelder ausgehen, und zwar liegen jeweils drei Zentren ganz dicht beieinander und wirken dadurch in verstärktem Maße.

Leinöl besteht aus etwa 23% Linolensäure und 59% Linolsäure. Sein Molekül besitzt also angenähert 1×3 (von Linolensäure) + 2×2 (von Linolsäure herrührende) = 7 Anziehungszentren. Jede einzelne Kraftstelle kommt hier weniger zur Geltung, weil sie sowohl in der Linolensäure (charakteristische Gruppe —CH : CH—CH_2—CH : CH—CH_2—CH : CH—) als auch in der Linolsäure (charakteristische Gruppe —CH : CH—CH_2—CH : CH—) weiter, durch CH_2-Gruppen getrennt, auseinanderliegen.

Das Mohnöl seinerseits besteht zu 58,5% aus Linolsäure und zu 28,3% aus Ölsäure. Das Mohnölmolekül weist danach etwa 2×2 (von Linolsäure) + 1×1 (von Ölsäure herrührende) = 5 Zentren auf.

Das Mandelöl besitzt schließlich nur 3×1 = 3 Kraftstellen.

Ausgehend von diesen anziehenden Kräften der Molekeln und der daraus resultierenden Bildung eines inneren Gelgerüsts stellen sich die Eigenschaften der einzelnen Öle sowie deren Verhalten gegen Wärme in folgender Weise dar.

Beim Holzöl ziehen sich die Molekeln mit ihren neun dichten Kraftzentren gegenseitig am stärksten an. Schon bei Zimmertemperatur ist die Verkettung der Molekeln so stark, daß unter gewöhnlichen Umständen und bei Jodeinwirkung die Elaeostearinsäure nur zwei Doppelbindungen und erst bei Ultraviolettbelichtung und Bromeinwirkung oder bei der Hydrierung auch die dritte Doppelbindung zu erkennen gibt. Dieser Umstand hatte dazu geführt, daß lange Zeit die Elaeostearinsäure als isomere Linolsäure statt als isomere Linolensäure aufgefaßt wurde[11]). Mit dieser starken Verkettung der Molekeln bzw. mit dem dadurch entstandenen starken inneren Gelgerüst steht in Einklang die extrem hohe Viscosität des Holzöls, die mit etwa 40 Englergraden bei 20° die Viscosität aller anderen Öle übertrifft, sowie der hohe Brechungsindex von etwa 1,515, der nach der Clausius-Mossottischen Theorie der Dielektrika ein Maß für die Raumerfüllung der Molekeln ist[12]). Wenn nun das Holzöl einer erhöhten Temperatur unterworfen wird, dann kommen infolge einer Lockerung des inneren Gefüges der einzelnen Molekel die anziehenden Kräfte nach außen hin entsprechend der Temperaturhöhe noch stärker zur Auswirkung, der Zusammenhang verfestigt sich immer mehr, wobei auch chemische Reaktionen stattfinden können (Verdickung des Holzöls durch Wärme unter Jodzahlabnahme). Die anziehenden Kräfte sind im Holzöl bei erhöhter Temperatur so groß, daß die Verkettung der Molekeln bzw. das Wachsen des Gelgerüsts

zu einer äußerlich sichtbaren Verfestigung führen kann (Gelatinierung oder Gerinnung des Holzöls)[13]). Natürlich werden auch sogenannte Polymerisationskatalysatoren, wie Jod oder Zinnchlorid, die Verkettung der sich stark anziehenden Holzölmoleküle leichter als bei anderen Ölen günstig beeinflussen, was tatsächlich schon häufig beobachtet worden ist[14]).

Bei Leinöl, das in seinem Molekül nur sieben und zudem viel schwächere Kraftzentren besitzt, werden sich die Molekeln also schwächer anziehen, die innere Verkettung und damit das Gelgerüst wird lockerer sein als beim Holzöl. Temperaturerhöhung und Polymerisationskatalysatoren werden eine geringere Wirkung ausüben. Mit dieser Folgerung aus der Theorie stimmen die bisherigen Versuchsergebnisse überein, wonach die Verdickung des Leinöles in der Wärme nur langsam fortschreitet und nur bei gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff bis zum Festwerden führen kann (Linoxynherstellung durch Blasen des Leinöls). Ebenso muß ein Polymerisationskatalysator meistens in seiner Wirkung noch durch Zuführung von Wärme unterstützt werden, wenn eine „Gerinnung" des Leinöles erzielt werden soll[15]). Beim Mohnöl ist die gegenseitige Anziehung der Molekeln noch schwächer als bei Leinöl und demnach auch die Neigung zum Verdicken (Standölbildung) noch geringer.

Betrachten wir nun die Vorgänge, die sich nach Ausbreitung der Öle in dünner Schicht an der Luft vollziehen. Hier tritt als weiterer, die bereits vorliegende Verkettung, d. h. das vorhandene Gelgerüst verstärkender Faktor der Luftsauerstoff hinzu. An solchen Stellen, wo die Verkettung der Molekeln nur so gering ist, daß die Kraftfelder noch eine Wirkung nach außen haben, wird das Sauerstoffmolekül eingefangen und bildet somit eine Verbindungsbrücke zwischen den vorher nur lose zusammenhängenden Ölmolekeln. Durch diese Sauerstoffbrücken wird die Verfestigung des Gelgerüstes über die bekannten Zustände des Anziehens, Klebendwerdens, Staubtrocknens und Durchhärtens vervollständigt. Natürlich werden die auf die Ölschicht auftreffenden Sauerstoffmolekeln zuerst von solchen Kraftfeldern eingefangen, die aus der Fläche herausragen bzw. in der Oberfläche liegen. Die Trocknung wird also von außen nach innen fortschreiten. Es besteht die Möglichkeit, daß durch Bildung von Adsorptionsschichten an den Grenzflächen Luft/Film und Film/Unterlage das hier entworfene Bild eine Abänderung erfährt.

Was nun das Trocknungsvermögen der einzelnen fetten Öle betrifft, so ist nach den obigen Darlegungen beim Holzöl die Verkettung der Molekeln schon so innig bzw. das Gelgerüst anfänglich schon so stark, daß relativ wenig Sauerstoffbrücken hinreichen, um die Filmbildung hervorzurufen. Damit steht auch der Befund in Einklang, daß beim Holzöl die Filmbildung praktisch schon am Nullpunkt der Gewichtsaufnahmekurve einsetzt[16]). Diese schnelle Filmbildung, die auch teilweise für die Runzelbildung verantwortlich zu machen ist, behindert den weiteren Zutritt des Sauerstoffs und führt dazu, daß die Sauerstoffaufnahme beim Holzöl noch weiter verringert wird. Daraus erklärt sich, daß Holzöl trotz seiner größeren „Ungesättigtheit" viel weniger Sauerstoff aufnimmt als Leinöl, und daß die sich an die Sauerstoffaufnahme anschließenden oxydativen Abbauvorgänge beim Holzöl ganz gering sind. So behält der Holzölfilm nach Erreichung des Maximums der Gewichtsaufnahme sein Gewicht praktisch bei und zeigt von allen Ölen im Film die geringste Zunahme der Säurezahl[17]). Da mithin bei der Trocknung des Holzöles dem Sauerstoff nur eine mehr oder weniger sekundäre Rolle zukommt, haben die Sauerstoffkatalysatoren, wie Blei, Mangan und Kobalt, nur einen relativ geringen Einfluß. Ferner findet der Befund, daß rohes Holzöl mehr Sauerstoff aufnimmt als gekochtes[18]), sowie daß Holzölstandöl rascher trocknet als nicht verdicktes Öl[19]), zwanglos darin seine Erklärung, daß beim gekochten Holzöl das vorgebildete Gelgerüst stärker ist als beim rohen, und beim Holzölstandöl wiederum stärker als beim gekochten Öl. Aus der innigen Verkettung der Holzölmoleküle bzw. aus der großen Festigkeit des Gelgerüstes erklärt sich auch, daß der Holzölfilm praktisch keine Synärese zeigt[20]).

Beim Leinöl ist die ursprüngliche Verkettung der Moleküle bzw. das im Öl vorgebildete Gelgerüst viel schwächer. Hier sind mehr Sauerstoffbrücken erforderlich, ehe die Filmbildung eintritt. Das Leinöl nimmt also viel mehr Sauerstoff auf als Holzöl, was aus den Gewichtsaufnahmekurven hervorgeht[21]). (Wenn diese „Sauerstoffaufnahmekurve" im allgemeinen bei Leinöl nur ein wenig höheres Maximum gegenüber dem Holzöl aufweist, so ist dies darauf zurückzuführen, daß die Sauerstoffaufnahme hier durch die Verflüchtigung oxydativer Abbauprodukte stark überdeckt wird.) Parallel mit der hohen Sauerstoffaufnahme gehen natürlich auch die oxydativen Abbauvorgänge (stärkeres Anwachsen der Säurezahl usw.[22])), und gleichzeitig wird dadurch die an sich schon geringere Festigkeit des Gelgerüstes weiter herabgemindert. Der Leinölfilm zeigt deshalb eine bedeutende Neigung zur Synärese[23]). Im hochviscosen Leinölstandöl ist die Verkettung der Molekeln ohne Zweifel inniger als im rohen oder gekochten Leinöl. Seine Sauerstoffaufnahme sowie der oxydative Abbau ist deshalb geringer. Seine Trockengeschwindigkeit ist aber ebenfalls geringer, im Gegensatz zu den oben geschilderten Verhältnissen beim Holzöl und in scheinbarem Widerspruch zu der hier aufgestellten Theorie. Gewiß ist beim Standöl das Gelgerüst stärker, aber es wird immer noch zu schwach sein, um wie beim Holzöl fast ohne Sauerstoffbrücken zu einer Filmbildung hinzureichen. Das Standöl muß also noch namhafte Mengen Sauerstoff aufnehmen, ehe Filmbildung eintritt, und diese Sauerstoffaufnahme wird durch das dichtere, aber nicht zur Filmbildung hinreichende Gelgerüst behindert, wodurch der scheinbare Widerspruch seine Erklärung findet.

Beim Mohnöl endlich ist nach den obigen Darlegungen die Verkettung der Molekeln noch geringer als beim Leinöl. Hier muß der Sauerstoff noch stärker einwirken, bevor der Film sich bildet. Der Trockenpunkt liegt bereits auf dem absteigenden Ast der Gewichtsaufnahmekurve[24]). Der oxydative Abbau dominiert (schnelles Ansteigen der Säurezahl, große Mengen flüchtiger Abbauprodukte, starker Stoffschwund, „Frühsprungbildung" der Mohnölfilme). Die starke Einwirkung des Sauerstoffs setzt die an sich geringe Gelfestigkeit noch weiter herab, und demzufolge tritt beim Mohnölfilm leicht Synärese ein[25]).

Die oxydativen Abbauvorgänge, die sich notwendigerweise an die „Brückenbildung" des Sauerstoffs anschließen müssen, sind hier absichtlich nicht näher betrachtet worden, nicht nur, weil sie eine verwirrend große Anzahl von Folgereaktionen (Peroxyd-, Oxysäuren-, Säurebildung usf.) in sich schließen, sondern hauptsächlich deshalb, weil sie gegenüber der eigentlichen Filmbildung von untergeordneter Bedeutung sind. Die Abbauvorgänge bestimmen die Lebensdauer des Filmes, aber nicht seinen Bildungsvorgang.

Im Anschluß an eine frühere kurze Veröffentlichung der vorliegenden Theorie[26]) bemerkte H. Vollmann[27]), daß „im Sinne dieser Vorstellung also Butadien, das, in der Dichte seiner Doppelbindungen auf das Gesamtmolekül berechnet, sicherlich dem Holzöl überlegen ist, ein wenigstens ebenso großes Gelgerüst besitzen müsse wie dieses; als Ausfluß dessen leicht trocknen und eine hohe Viscosität aufweisen müsse, was nicht der Fall ist". Vollmann glaubt daraus den Schluß ziehen zu dürfen, daß die hier entwickelten Vorstellungen versagen, wenn man sie im Gesamtrahmen der organischen Chemie betrachtet. Nun läßt sich aber Butadien ebenso wie seine Homologen bekanntlich zu kautschukartigen Produkten polymerisieren. Weiterhin wurde übersehen, daß Butadien im Vergleich zu dem Elaeostearinsäureglycerid des Holzöles eine außerordentlich kleine Molekülgröße besitzt, und daß deshalb trotz der beiden Doppelbindungen keine Analogie im Verhalten zum Holzöl zu erwarten ist.

Mit Absicht wurde in vorliegender Betrachtung sowohl auf strukturchemische als auch kolloidchemische Vorstellungen verzichtet, da die ersteren im Gebiete hochpolymerer Verbindungen weitgehend versagen[28]) und die letzteren sich vielfach nicht genügend auf physikalisch-chemischen Grundbegriffen aufbauen. [A. 64.]

Literaturübersicht.

1) Vgl. u. a. A. Eibner, Ztschr. angew. Chem. 39, 38 [1926]. A. V. Blom, ebenda 40, 146 [1927]. J. Scheiber, ebenda 40, 1279 [1927]. H. Wolff, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35, 313 [1928].
2) B. Scheifele, Farben-Ztg. 31, 2666 [1926].
3) A. Eibner, Ztschr. angew. Chem. 39, 38 [1926].
4) A. Eibner, L. Widenmayer u. E. Schild, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 312 [1928].
5) W. Krumbhaar, Chem.-Ztg. 1916, 937.
6) A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 1. Auflage, S. 457.
7) Vgl. K. Fajans, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 643 [1920].
8) B. Scheifele, Farben-Ztg. 33, 207 [1927].
9) Ponzio u. Gastaldi, Gazz. chim. Ital. 42, II, 92—95; Chem. Ztrbl. 1912, II, 1154.
10) Böeseken u. Ravenswaay, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 241 [1925]. H. P. Kaufmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1393 [1926].
11) A. Eibner, Fette Öle, München 1922, S. 271. Derselbe, Ztschr. angew. Chem. 39, 38 [1926].
12) W. Nernst, Theoretische Chemie, 11.—15. Aufl., 1926, S. 362.
13) W. Fahrion, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 1917, Nr. 8, bis 1918, Nr. 8. H. Wolff, Farben-Ztg. 1913, S. 1171.
14) J. Marcusson, Ztschr. angew. Chem. 33, 234 [1920]. H. Staudinger u. H. A. Bruson, Liebigs Ann. 447, 110 [1926].
15) Vgl. Seeligmann-Zieke, Handbuch, Berlin 1923, S. 206.
16) Vgl. J. Scheiber, Ztschr. angew. Chem. 40, 1283 [1927].
17) A. Eibner, Fette Öle, München 1922, S. 79 f., u. Ztschr. angew. Chem. 39, 39 [1926].
18) F. H. Rhodes u. T. T. Ling, Ind. Eng. Chem. 17, 508 [1925]. 19) J. Scheiber, Farbe u. Lack 1927, 27.
20) A. Eibner, Fette Öle, München 1922.
21) A. Eibner, ebenda.
22) A. Eibner, Ztschr. angew. Chem. 39, 39 [1926].
23) Eibner u. Munzert, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 33, 188 [1926].
24) Vgl. Anm. 20. 25) Vgl. Anm. 20.
26) B. Scheifele, Farben-Ztg. 33, 739 [1927]. Ubbelohde, Handbuch, Leipzig 1929, Bd. 1, S. 271 f.
27) H. Vollmann, Farben-Ztg. 33, 1531 u. 1599 [1928].
28) K. H. Meyer, Neue Wege in der organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen, Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928].

Die Entwicklung der Celluloseverzuckerung und Holzspiritusgewinnung.

Von Dr. H. Bausch, Berlin.

(Eingeg. 5. Juli 1929.)

Im Jahre 1819 war es Braconnet gelungen, Holz durch Behandlung mit 90%iger Schwefelsäure und nachfolgendem Erhitzen mit verdünnter Säure in vergärbaren Zucker überzuführen. In dem seither verflossenen Jahrhundert hat es nicht an Bemühungen gefehlt, für diese Verarbeitung cellulosehaltiger Materialien auf vergärbaren Zucker und weiter auf Alkohol ein technisch und wirtschaftlich befriedigendes Verfahren ausfindig zu machen. Die Verzuckerung mit konzentrierter Schwefelsäure liefert zwar gute Alkoholausbeuten (Flechsig 1882, Ost und Wilkening 1910), stellt sich aber zu teuer, welchen Nachteil auch Ekström (1906) durch Verringerung des Säurebedarfs und Waldhof-Mannheim (1917) durch Verwertung der gebrauchten Säure zu Ammoniumsulfat nicht genügend beheben konnten.

Schon 1855 hatte Melsens versucht, die Anwendung konzentrierter Säure zu umgehen, indem er cellulosehaltiges Material mit nur 4%iger Schwefelsäure im Autoklaven bei 180° behandelte, wobei jedoch nur eine geringe Ausbeute an vergärbarem Zucker erhalten wurde. Simonsen (1898) stellte später fest, daß der bei der Hydrolyse gebildete Zucker teilweise wieder zerstört wird, wenn Kochdauer und Druck ein bestimmtes Maximum überschreiten. Classen (1900) glaubte die Verzuckerung durch schweflige Säure allein bei etwa 135° auf ökonomische Weise erreichen zu können, seine späteren Patente schreiben indessen noch die anschließende Einwirkung von Schwefelsäure vor.

Den Ersatz der Schwefelsäure durch Salzsäure, deren Rückgewinnung, theoretisch wenigstens, leichter möglich ist, hatte als erster Béchamp (1856) vorgeschlagen. Im Jahre 1880 ließ sich dann Dauzivillé ein Verfahren patentieren, wonach die Cellulose zunächst durch Befeuchten mit Salzsäure und Sättigen mit Chlorwasserstoffgas gelöst und dann durch Kochen mit verdünnter Salzsäure verzuckert werden soll; auch die Rückgewinnung der Salzsäure ist in der Patentschrift bereits vorgesehen. In neuerer Zeit haben in Deutschland u. a. besonders Neumann (1910), Schwalbe (1910), Willstätter (1913), Hägglund (1915) sowie Krull (1916) auf dem Gebiete der Holzverzuckerung gearbeitet. Die Feststellung Willstätters, daß eine Salzsäure von 38,9 und höherem Prozentgehalt Cellulose bei gewöhnlicher Temperatur glatt zu lösen vermag, veranlaßte Bergius[1]) im Jahre 1916 zu seinen Versuchen, welche zunächst zur Errichtung einer Versuchsanlage in Rheinau führten. Im Jahre 1924 wurde sodann der fabrikmäßige Betrieb in Genf aufgenommen nach Einigung mit der Inhaberin des von Terrisse und Levy ausgearbeiteten sogenannten Prodor-Verfahrens, welches, wie es schon Dauzivillé

1) Ztschr. angew. Chem. 39, 1202 [1926] u. 41, 707 [1928].

vorgeschlagen hatte, eine Behandlung des Holzes mit gasförmigem Chlorwasserstoff vorsieht.

Schon früher waren mehrfach Fabriken zur Umwandlung von Cellulose in Zucker bzw. Alkohol errichtet worden, welche jedoch nach relativ kurzer Zeit wegen Unwirtschaftlichkeit wieder stillgelegt werden mußten, so z. B. schon 1855 von Pelouze in Paris (mit konz. Schwefelsäure), um die Jahrhundertwende von Simonsen in Oslo (mit verd. Schwefelsäure), ab 1908 in den Ver. Staaten zunächst nach Classens Patenten und später auch mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure (Hattisburg, Hadlock, Chikago Higths, Georgetown[2]), Fullertown) und schließlich während des Krieges in drei Fabriken in Deutschland. Die Genfer Fabrik ist somit die einzige zurzeit in Betrieb befindliche Anlage zur Hydrolyse von Cellulose; der dort in guter Ausbeute anfallende Holzzucker scheint allerdings als solcher in Form eines Kraftfuttermittels verwertet und nicht weiter auf Alkohol vergoren zu werden.

In neuester Zeit sind nun zwei Verfahren über Holzverzuckerung bekannt geworden, welche zumindest die Inbetriebnahme einer weiteren technischen Versuchsanlage zur Gewinnung von Holzzucker und Spiritus in Deutschland zur Folge haben. Zunächst liegt von der französischen Firma „Distilleries des Deux-Sèvres" mit der Priorität vom 14. 5. 1928 das englische Patent Nr. 311 695 vor. Danach wird völlig trockenes, cellulosehaltiges Material mit konzentrierter Ameisensäure unter Zusatz kleiner katalytisch wirkender Mengen von Mineralsäure (oder Bisulfat, Benzolsulfosäure, Calcium-, Eisen- oder Zinkchlorid) vorteilhaft unter Erwärmen in Cellulose-ameisensäure-ester umgewandelt[3]), worauf ohne Abtrennung unter allmählicher Zugabe kleiner Mengen Wasser, Rühren und Erhitzen die Hydrolyse erfolgt. Die viscose Reaktionsmasse wird schließlich in wäßrige Lösung gebracht und zwecks Abbau der Dextrine in Zucker noch gekocht. Vorteilhaft soll eine Vorbehandlung des cellulosehaltigen Materials mit 5%iger Schwefelsäure oder Bisulfat sein, wodurch die Cellulose mehr oder weniger weit zu Hydrocellulose umgesetzt wird, und gleichzeitig die Pentosane zu Pentosen abgebaut werden, welch letztere abgetrennt und auf Furfurol verarbeitet werden können. Die Rückgewinnung der Ameisensäure kann erfolgen, 1. durch Einblasen von Benzoldämpfen, welche mit der Säure ein binäres bevorzugtes Gemisch vom Sd. 71° und 31% Gehalt an Ameisensäure bilden, 2. durch Überführung in einen flüchtigen Ameisensäureester und Destillation oder 3. durch Extraktion mit einem in Wasser unlöslichen Lösungsmittel. Über den quantitativen Verlauf orientiert folgendes Beispiel: 100 kg trockene Sägespäne, welchen vorteilhaft zuvor die Pentosane entzogen sind, werden mit 196 kg wasserfreier Ameisensäure und 4 kg 96%iger Schwefelsäure 6 Stunden lang bei etwa 80° gerührt und dann allmählich mit 25 l Wasser verdünnt. Das gebildete Dextrin-Zucker-Gemisch wird mit möglich wenig Wasser herausgewaschen, die Ameisensäure abgetrennt, und die verbleibende Lösung eventuell unter Zusatz von etwas Mineralsäure fertig verzuckert. Nach Neutralisation soll sich der Zucker leicht und schnell mit einer Ausbeute von 25—35 l 100%igem Alkohol vergären lassen. H. Scholler hat am 30. 6. 1929 das belgische Patent Nr. 351 363 (deutsche Priorität vom 7. 9. 1928) erhalten. Danach werden cellulosehaltige Stoffe durch sehr verdünnte Säure — bei Schwefelsäure sollen noch unter 0,1% liegende Konzentrationen genügen — unter Druck nahezu quantitativ in Glucose übergeführt, und gleichzeitig auch mit guter Ausbeute eventuell vorhandene Stärke. Durch Perkolation, d. h. Verdrängen, mit sauren Lösungen wird der gebildete Zucker laufend rechtzeitig aus dem Reaktionsgefäß entfernt und dann noch durch Abkühlung, Entspannung oder Neutralisation vor Zersetzung geschützt. Das cellulosehaltige Material wird vorteilhaft in mehrere hintereinandergeschaltete Reaktionsgefäße eingepreßt, so daß die perkolierende Flüssigkeit nach dem Gegenstromprinzip zuerst in die am weitesten erschöpfte Cellulosemasse eintritt. Der Arbeitsdruck muß so gehalten werden, daß er an keiner Stelle des Systems unter den Dampfdruck der Perkolationsflüssigkeit sinkt. Als letztere dient angesäuertes Wasser, welchem auch vergorene Würze oder Sulfitablauge zugesetzt sein kann, und ferner als Hefenährstoffe für die spätere Vergärung stickstoff- und phosphorhaltige Stoffe, wie Malzkeime oder Lupinen, die während der Perkolation ebenfalls einen Abbau und teilweise Verzuckerung erfahren. Das Ausführungsbeispiel gibt an: 130 Gewichtsteile feuchte Fichtenholzspäne entsprechend 100 Teilen Trockensubstanz, welche in 3 m hoher Schicht in einem Perkolationsgefäß sich befinden, werden 12 Stunden mit 0,2%iger Schwefelsäure bei etwa 170° perkoliert, wobei der Druck in der Strömungsrichtung von 15 atm. auf 10 atm. abfällt. Die Umlaufsgeschwindigkeit der Perkolationsflüssigkeit wird so geregelt, daß die Dichte der Zuckerlösung zwischen 1 und 10° Balling (1—10% Extrakt) liegt. Es werden so insgesamt 1000 Gewichtsteile Zuckerlösung erzielt. Bezogen auf die 100 Gewichtsteile Holztrockensubstanz werden erhalten 43% reduzierender Zucker oder 38% gärfähiger Zucker und 30% Ligninrückstände, welch letztere nach Auswaschen sehr reines Lignin darstellen. Rechnet man den gärfähigen Zucker als Glucose, so sind nach der Theorie aus 38 kg maximal 24,5 l 100%iger Alkohol durch Gärung zu gewinnen.

Zur Beurteilung der Ausbeuteangaben in den vorstehenden Patenten sei vermerkt, daß man den Cellulosegehalt von Holztrockensubstanz im Mittel zu 50% annehmen kann, und dann theoretisch 100 kg trockenes Holz 55,6 kg Glucose und weiter nach der Gärungsgleichung von Gay-Lussac 35,77 l 100%igen Alkohol bestenfalls ergeben können. Bei den erwähnten früheren fabrikatorischen Versuchen wurden im günstigsten Falle 9 l reiner Alkohol erhalten, und nur die Prodorgesellschaft soll bei Versuchen im kleinen Maßstabe 25 l Ausbeute erreicht haben. Das Scholler-Verfahren wurde gemeinsam mit der Brennerei- und Hefefabrik Tornesch ausgearbeitet, welcher Firma vor kurzem vom Reichsrat auf Antrag die Herstellung von jährlich bis zu 35 000 hl Spiritus in einer nach dem neuen Verfahren zu errichtenden Fabrikanlage genehmigt wurde. Die Herstellungkosten sollen bei Verwendung von Holzabfällen sehr niedrig sein und sich angeblich auf nur rund ein Drittel des Branntwein-Übernahmepreises von 60,— RM., welchen die Monopolverwaltung derzeitig dem Erzeuger pro Hektoliter zahlt, belaufen.

Es ist indessen zunächst abzuwarten, wie sich das neue Verfahren in der Praxis bewährt, bevor die Frage zu diskutieren ist, wie die vorhandene Spiritusindustrie und -wirtschaft dadurch beeinflußt werden könnte.

[A. 120.]

[2]) Ztschr. angew. Chem. 26, 786 [1913], Bericht von R. Demuth.

[3]) Am 13. 9. 21 war schon den Ver. chemischen Werken u. K. Lüdeke das franz. Patent Nr. 541 048 erteilt worden, welches zur Hydrolyse ein Gemisch von organischen Säuren mit wenig Mineralsäure vorschreibt.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

11. Glastechnische Tagung.

Wien, 14. bis 16. Mai 1929.

Prof. W. v. Eiff, Stuttgart: *„Glasveredlung in alter und neuer Zeit."*

Baurat Dr.-Ing. W. Friedmann, Friedberg i. H.: *„Mechanisierung der Feuerführung in Glasöfen."*

Die Ausrüstung der Ofenanlagen mit Meßgeräten kann bei zweckmäßiger Anordnung die Feuerführung wohl erleichtern, führt jedoch auch bei gewissenhafter Beobachtung meist zu spät zum Eingreifen der Bedienung. Diesen Nachteil soll die Mechanisierung der Feuerführung beseitigen, indem durch die Messung der kontrollierten Zustandsgröße gleich der Impuls zur Berichtigung bei Abweichungen vom Sollzustand selbsttätig erfolgt. Gasdruckregler sind heute in den weitaus meisten Anlagen mit geblasenen Generatoren in Verwendung; selbsttätige Zugregler sind erst in verschiedenen Hütten, und zwar meist mit gutem Erfolg, eingebaut. In neuester Zeit wendet sich, dem Beispiel Amerikas folgend, das Interesse der Glasindustrie auch der selbsttätigen Regelung des Dampfzusatzes, der Verbrennungsluftmenge, der Ofentemperatur und des Druckes im Herdraum zu. In dem Vortrag werden die besonderen Anforderungen erörtert, die an die selbsttätige Regelung bei den Ofenanlagen der Glasindustrie gestellt werden müssen, und gezeigt, wie die verschiedenen Reglerbauarten mit direkter Wirkung sowie mit mechanischer, hydraulischer, pneumatischer, elektromotorischer und elektromagnetischer Verstärkung diese Bedingungen zu erfüllen suchen. Besonders werden jene Ausführungen behandelt, die in Glashütten schon betrieben oder zur Zeit ausprobiert werden. Die letzten Versuche haben sehr günstige Erfolge einer Verbindung von Gasdruck- mit Gemischreglern ergeben und gezeigt, daß unter normalen Verhältnissen die Schwierigkeiten, die mit der Gemischregelung verbunden sind, im Verhältnis zu ihren großen Vorteilen unbedeutend sind. Größere Schwierigkeiten stellen sich der selbsttätigen Temperaturregelung in Schmelzöfen gegenüber.

Dr. H. Kalsing, Weißwasser (O.-L.): *„Die Läuterung von Glas."*

Es wird über Versuche berichtet, den Einfluß verschiedener Läuterungsmittel, verschiedener Scherbenzusätze, und bei einzelnen Läuterungsmitteln auch den Einfluß von Temperatur und Zeit auf die Läuterung zu studieren. Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, daß Gemenge mit systematisch variierten Läuterungsmittelzusätzen bestimmte Zeiten auf bestimmten Temperaturen gehalten wurden. Bei den maßgebenden Versuchen wurden die Zeiten so gewählt, daß bei dem günstigsten Läuterungsmittelzusatz die Schmelze nahezu blank war. Aus der Zahl der Blasen im erschmolzenen Glas wurde auf den Grad der Läuterung geschlossen. Es wurden Parallelversuche im Maßstab von 10 ccm in Platinöfen und solche in 300-kg-Häfen in einem Betriebsofen ausgeführt. Die Versuche im Betriebshafen und im Laboratorium stehen in guter Übereinstimmung. Als Läuterungsmittel wurden angewandt: Kaliumnitrat, Arsenik, Kaliumnitrat und Arsenik, Kaliumnitrat mit Natriumsulfatzusätzen, Natriumsulfat allein und bei Anwendung größerer Mengen mit verschiedenen abgestuften Kohlezusätzen, Kohle allein, Ammonsulfat, -chlorid, -nitrat und Natriumchlorid. Als Grundglas diente ein mittelhartes Kalk-Natronglas; die Läuterungsmittel wurden jeweils ins Gemenge eingemischt. Bei der Untersuchung scherbenhaltiger Gemenge zeigte sich, daß eine Erhöhung des Scherbenzusatzes zum Gemenge die Blasenzahl stark vergrößert, auch werden die Gipser bei höheren Scherbengehalten immer kleiner und entweichen deshalb schwerer. Geeignete Zusätze von Läuterungsmitteln, wie Sulfat, setzen auch hier die Anzahl Blasen im Kubikzentimeter Glas herab. Jedoch ist zu beachten, daß der Zusatz von Läuterungsmitteln zum Gemenge je nach dem Brockengehalt verschieden sein muß. Bei den angewandten Gemengen mit Sulfatzusätzen ist die Läuterung — wenigstens bis zu Brockengehalten von 70% — immer dann am besten, wenn 0,5% Na_2O des Gesamtgemenges als Sulfat eingemischt werden. —

Dr.-Ing. V. Großmann, Prag: *„Entglasungserscheinungen."*

Die Bedingungen, unter denen unsere gebräuchlichste Glassorte, das Natronkalksilicatglas, zur Entglasung gelangt, sind heute schon hinlänglich bekannt. Prozentuale Zusammensetzung und Verarbeitungstemperatur können durch Kenntnis der Beständigkeitsgebiete der einzelnen Phasen der Schmelze so gewählt werden, daß für die Kristallbildung von vornhinein der ungünstigste Nährboden geschaffen wird. Inwiefern die chemische Zusammensetzung eines Glases mit seiner Entglasungsfähigkeit zusammenhängt, zeigt eine Reihe neuerer Arbeiten über die verschiedensten Glassorten mit besonderer Berücksichtigung der blei- und borsäurehaltigen Spezialgläser.

Eine Entglasungserscheinung, die nur physikalisch erklärt werden kann, ist die erhöhte Kristallabscheidung an Glasoberflächen, die noch durch das Vorhandensein von Bruchflächen verstärkt wird. Die Bildung von Kristallkeimen, deren Entstehung man sich aus dem Zusammenstoß mehrerer Moleküle erklären kann, ist eine Funktion der potentiellen Energie der Moleküle der einzelnen Schichten. Die Aktivität der Oberflächenschichten überwiegt bei weitem die der Innern, da durch Kontraktion die Wirkungsbereiche der einzelnen Moleküle einander näherrücken. Entsprechende thermische Behandlung vorausgesetzt, ergibt sich auf Grund der Oberflächenentglasung für jede Glassorte eine „typische Grenzlinie", die das Gebiet beginnender Kristallisation anzeigt. Diese ermöglicht aber wiederum Rückschläge auf den Sättigungsgrad der gelösten Kieselsäure in den betreffenden Metallsilicaten, die zur Annahme der Existenz von Di-Silicaten im Glase führen können. Diese Anschauung findet eine Stütze in den neuesten Untersuchungen über Kieselhydrate; dabei zeigt sich, daß aus unterkühlten Schmelzen bestimmter Silicate Kieselhydrate als chemische Verbindungen gewonnen werden können, die sich physikalisch von den aus den entsprechenden Kristallen hergestellten Kieselhydraten nur durch außerordentliche Feinstruktur unterscheiden. Die Gläser kann man demnach in Erweiterung des Begriffes der unterkühlten Schmelzen nach Tammann als Phasen auffassen, die einen bestimmten Ordnungsgrad bereits erlangt haben und gleichsam einen Urzustand kristalliner Verteilung der Materie repräsentieren. —

Dr. R. Ettenreich, Wien: *„Projektion von Polarisationserscheinungen in Gläsern."*

Zur Prüfung des Spannungszustandes von Gläsern bedient man sich schon seit langem der Betrachtung im polarisiertem Licht, und zwar bei subjektiver Beobachtung. Bei objektiver Beobachtung, also unter Anwendung eines Projektionssystems, werden zwar mehr Details wahrnehmbar, aber es tritt eine Linsenwirkung hinzu, die eine bequeme Anwendung sehr erschwert. Dieser Übelstand läßt sich dadurch völlig beseitigen, daß man die zu prüfenden Glasstücke in eine Flüssigkeit von gleichem Brechungsindex eintaucht. Durch die Verschiedenheit der Dispersion zwischen Flüssigkeit und Glas einerseits und den verschiedenen gekühlten Partien des Probestückes anderseits entsteht im Verein mit dem Polarisationseffekt eine farbige Abbildung, die einen ausgezeichneten Einblick in die Feinstruktur der Spannungen gewährt. —

Prof. Dr. A. Smekal, Halle a. d. S.: *„Elektrisches Leitvermögen und Konstitution der Gläser."*

Die Analyse der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Leitvermögens der Gläser wird dazu benutzt, Einblicke in ihre Molekularstruktur zu gewinnen. In seinem Vortrage auf dem Internationalen Volta-Physikerkongreß zu Como im Herbst 1927 hat Vortr. zum ersten Male den Mechanismus der Elektrizitätsleitung in kristallisierten, nichtmetallischen Stoffen aufzuklären vermocht. Die dabei gewonnenen und seither noch erweiterten Erkenntnisse werden nun auf den Glaszustand angewandt. In Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt sich zunächst, wieso an der Elektrizitätsleitung im Glase praktisch nur die Ionen der Alkalimetalle, insbesondere des Natriums, teilhaben. Die Ionen der Erdalkalimetalle sowie der übrigen chemischen Elemente, die im Glas vorhanden sind, weisen eine viel stärkere chemische Bindung auf als die Alkalimetalle, so daß sie vom elektrischen Strome nicht mitbewegt werden. Wohl aber hat ihre Anwesenheit im Glase einen erheblichen Einfluß auf die Beweglichkeit der Natriumionen. Aus den Eigenschaften z. B. der Erdalkaliatome folgt, daß kalkreiche Gläser die Bewegung

der Natriumionen bedeutend stärker hemmen müssen als bariumreiche, und tatsächlich zeigt die Erfahrung, daß Kalkgläser viel bessere Isolatoren darstellen als Barytgläser. In ähnlicher Weise kann man auch von dem Einfluß der übrigen Glasbestandteile auf das elektrische Leitvermögen Rechenschaft geben.

Nach den bei Kristallen gewonnenen Erfahrungen weiß man, daß die Festigkeit der Bindung der elektrisch beweglichen Teilchen durch hohe innere Spannungen örtlich bedeutend verringert werden kann. Der auffallende Unterschied in der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Leitungsvermögens im zähen und im spröden Glase beruht nun gerade auf einer Verschiedenheit der Bindungsfestigkeit der Natriumionen, die sich zahlenmäßig angeben läßt. Nachdem die Bindungsfestigkeit im spröden Glase eine bedeutend geringere ist, kann man schließen, daß das spröde Glas innerhalb winziger, mikroskopisch nicht mehr unterscheidbarer Raumteile hohe molekulare Spannungen aufweist. Diese von dem Verhalten kristallisierter Stoffe völlig verschiedene Eigentümlichkeit scheint nicht nur die hohe Sprödigkeit des „spröden" Glases zu bewirken, sie sollte auch durch eine ausgesprochene Verringerung der Temperaturempfindlichkeit der Dichte, sowie der Lichtbrechung des Glases zum Ausdruck kommen; in der Tat zeigt die Erfahrung, daß die erwartete Veränderung dieser Eigenschaften beim Übergang vom „zähen" zum „spröden" Glase am „Transformationspunkt" sprungweise mit voller Schärfe einsetzt.

Außer den erwähnten hohen inneren Spannungen kann man dem spröden Glase durch Abschrecken von hoher Temperatur auch optisch nachweisbare innere Spannungen einprägen. Diese Spannungen müssen eine weitere Verringerung der Bindungsfestigkeit der Natriumionen im Glase zur Folge haben und damit sein Leitungsvermögen beeinflussen. Tatsächlich wird die Elektrizitätsleitung im „gespannten" Glase genau in dem erwarteten Sinne größer gefunden als im „ungespannten" Glase. Durch länger dauernden Stromdurchgang sollte man die leichtest gebundenen Natriumionen des „gespannten" Glases entfernen können und dadurch eine allmählich fortschreitende Entspannung desselben herbeiführen; auch diese Folgerung ist durch den Versuch bestätigt worden. —

Prof. Dr. K. Killer, Haida: *„Einiges über Glasmalerfarben."*

Die Literatur über die Glasmalerfarben ist sehr spärlich und enthält nur zum Teil Richtiges. Es soll daher dieses Gebiet kurz vom chemischen Standpunkt beleuchtet, und es sollen einige Richtlinien über die Erzeugung der Emaile, Flüsse und der Farbkörper angedeutet werden. Es sollen die verwickelten Verhältnisse, die dann entstehen, wenn man mehrere Farben übereinander malen muß, ebenfalls erwähnt werden. Auch die zur Malerei verwendeten Öle spielen eine große Rolle. Die Einteilung der Farben in opake und transparente Emailfarben, Flach-, Deck- und Mattfarben, Lüster usw. werden behandelt. Die Herstellung der Farbkörper und das Verhalten derselben zum Email oder Fluß wird gestreift. Endlich wird das Einbrennen der Farben in der gewöhnlichen Topfmuffel, wie sie in Nordböhmen gebräuchlich ist, erläutert, und es werden Versuche besprochen, die in den letzten Jahren mit einer elektrischen Muffel durchgeführt wurden und die sehr gut gelungen sind. —

Dr. N. Kreidl, Wien: *„Basische Oxyde und Glaseigenschaften."*

Der leitende Gedanke der wissenschaftlichen Arbeiten des letzten Jahrzehnts war ein systematischer Überblick über die quantitative Wirkung aller Zusätze. Der erste Schritt waren die additiven Winkelmann-Schott-Faktoren. Die Eigenschaften ändern sich aber nicht linear mit den Zusätzen, so daß die Wirkung der Stoffe stufenweise zu erforschen und zu tabellieren ist. Gehlhoffs Arbeiten waren hierfür bahnbrechend und erlauben die Aufzeigung der erwünschten Methodik an seiner Bearbeitung der mechanischen Eigenschaften.

Von besonderem Interesse für die Glasverarbeitung ist die Wirkung der Oxyde auf Zähigkeit und Wärmeausdehnung. Der physikalische Ausdruck der sogenannten „Kürze" und „Länge" des Glases ist die Temperaturänderung, die notwendig ist, um das Glas von einer bestimmten geringeren auf eine bestimmte höhere Zähigkeit zu bringen. Für zwei bestimmte in der Nähe des wirklichen Arbeitsgebietes liegende Zähigkeiten läßt sich dies sinnfällig an einem Gehlhoffschen Diagramm zeigen. Ein besonderes Interesse an Magnesium in diesem Zusammenhang besteht wegen seiner Verwendung in der Maschinenglasindustrie.

Der Ausdehnungskoeffizient läßt sich eher additiv zusammensetzen. Die vorjährige Korrektur der Werte von Winkelmann und Schott durch English und Turner konnte inzwischen in Rußland bestätigt werden. Der Berechnungsgenauigkeit stehen vom Standpunkte der Praxis folgende Hauptschwierigkeiten entgegen: 1. Abhängigkeit der Wärmeausdehnung von der Schmelztemperatur. 2. Vom Trübungsgrad, besonders gegenüber dem von Havas berechneten Kryolithfaktor 7.4. 3. In starkem Maße von der Kühlung. Dieser letztere Punkt, besonders für Überfanggläser bedeutsam, wird in der Empirie zum nachträglichen Ausgleiche ursprünglich verschiedener Ausdehnungskoeffizienten durch veränderte Kühlung benützt. —

19. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Gießereifachleute.

Berlin, 24. bis 26. Mai 1929.

Vorsitzender: Hüttendirektor Dr. Humperdinck, Wetzlar.

In der Eröffnungsrede trat der Vorsitzende, Dr. Humperdinck, der Anschauung entgegen, daß es unserer Wirtschaft auch heute noch wesentlich besser ginge, als es der Wirklichkeit entspricht. In Verkennung der Möglichkeiten gibt man sich der Illusion hin, daß es u. a. der nie rastenden Technik schon gelingen würde, der herrschenden und zukünftigen Schwierigkeiten wieder Herr zu werden. Dadurch erscheinen falsche und gefährlich wirkende Bilder über unsere wirkliche Lage. Daß die immer schwerer werdenden Lasten, die der deutschen Wirtschaft in verschiedener Art stetig weiter aufgebürdet werden und die durch technische Maßnahmen nicht mehr ausgeglichen werden können, sich naturgemäß laufend preissteigernd und dadurch absatzhemmend auswirken müssen, wird übersehen.

Hütteningenieur Fr. Bock, Berlin: *„Bericht über die Tätigkeit des Vereins Deutscher Gießereifachleute."*

Prof. Dr.-Ing. Piwowarsky, Aachen: *„Wie ist der basische Stahlschmelzofen gegenüber dem sauerzugestellten zu bewerten?"*

Ausgehend von dem Begriff der Qualität entwickelt Vortr. die kausalen Zusammenhänge zwischen der praktisch üblichen Arbeitsweise beim Schmelzbetrieb saurer und basischer Martinöfen und den diesen zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Reaktionen. Wie man beim Hochofenprozeß auf sauer oder basisch hinarbeitet, ist auch für den Guß die sauere oder basische Beschaffenheit der Schlacke maßgebend. Neben der Metallanalyse ist die Erfassung der nicht-metallischen Stoffe in der Schlacke erwünscht, und dabei ist der Dissoziationsgrad der in den Schlacken vorhandenen Verbindungen wichtig. Die basische Martinofenschlacke ist als stark dissoziierte Schmelzlösung von Kalksilicaten und Silicophosphaten anzusprechen. Es sind Calciummetasilicat und Orthosilicat, Calciumtetraphosphat, Oxydverbindungen und Mischkristalle aus der Spinell-Gruppe, Monosulfide des Eisens, Mangans und Calciums nachgewiesen. Diese Silicatschmelzen sind nach Tammann bei höherer Temperatur mehr oder weniger dissoziiert, was auch durch Salmang bestätigt ist. Unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und des Nernstschen Verteilungssatzes lassen sich Ableitungen über den metallurgischen Wert des basischen Stahlschmelzverfahrens hinsichtlich Entphosphorung, Desoxydation und Entschwefelung finden. Der Angriff des Systems Kieselsäure-Manganoxydul auf Schamotteziegel bei Verwendung vorgeschmolzener Schlacken geht mit Abnahme der Basizität von $MnOSiO_2$ zu $MnO2SiO_2$ zurück. Im Gegensatz zu den basischen sind die sauren Martinofenschlacken, die als Schmelzlösungen von Olivinen und Pyroxenen anzusprechen sind, nur wenig dissoziiert. Saure Siemens-Martin-Schlacken greifen die Schamotte kaum an. Tonerde ist bei basischen Schlacken als Säure anzusprechen, nach Mars sind tonerdereiche Schlacken für die Entphosphorung des Stahls ungeeignet. Für die Abscheidung des Phosphors kommt die Reaktion $5FeO + 2Fe_3P = 11Fe + P_2O_5$

in Frage. Durch Anwendung des Nernstschen Verteilungssatzes läßt sich zeigen, daß die Phosphorabscheidung durch wachsende Basizität und steigenden Erzgehalt der Schlacke begünstigt wird. Bei gleicher Schlackenzusammensetzung wird die Entphosphorung verringert bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt des Eisens. Bei der Entschwefelung spielt die Fixierung des Mangans als Sulfid eine Rolle nach der Gleichung $Mn + FeS = Fe + MnS$. Mit sinkender Temperatur ist eine bessere Entschwefelung zu erwarten. Der saure Ofen eignet sich nicht für weiches Eisen. Der basische Ofen ist besonders geeignet für energische Frischarbeit und Entphosphorung, der saure Ofen ermöglicht keine Entphosphorung und Entschwefelung, aber eine gute Desoxydation. Vortr. entwickelt dann die Bedingungen, die zur blasenfreien Erstarrung des Stahls führen und weist auf die ursächlich noch wenig geklärten Unterschiede bei der Erstarrung, Abkühlung und Weiterverwendung der sauren und basischen Stahlarten hin. Für Stahlformguß dürfte sich der Duplexbetrieb eignen. —

Prof. Dr.-Ing. Paschke, Clausthal: „*Die Ausbildung von Gießereifachleuten an den Technischen Hochschulen und Bergakademien.*" — Prof. Dr. Geiger, Obereßlingen: „*Ausbildung von Gießereifachleuten an den Technischen Mittelschulen.*" — Prof. Dr. Friedrich Dessauer, Frankfurt a. M.: „*Technik und Wirtschaft.*" —

Dipl.-Ing. W. Reitmeister, Kirchmöser: „*Die Entwicklung eines neuen Desoxydations- und Schmelzverfahrens für Metalle, insbesondere für Kupferlegierungen.*"

Vortr. versucht die Zusammenhänge zwischen Neigung des Rohmaterials zur Seigerung und den physikalischen Eigenschaften zu finden und hat die Desoxydation von Rotgußschmelzbädern mit Kohle versucht. Die Ergebnisse waren zuerst sehr gut, schlugen dann aber ins Gegenteil um. Die Seigerungen bei Rotguß werden einerseits durch den Oxydgehalt des Rohmaterials, andererseits aber auch durch eine Überkohlung des Rohmaterials wesentlich verstärkt. Zur Verminderung der Seigerungen werden die Oxyde aus dem Schmelzbade nach einem neuen, vom Vortr. entwickelten Verfahren unter Vermittlung von Kohle entfernt, wobei gleichzeitig eine Überkohlung vermieden wird. Das Prinzip des Verfahrens beruht darauf, daß das Kohlenstoffatom durch die chemische Zusammensetzung der Desoxydationsmittel gezwungen wird, nur ein Atom Sauerstoff anzulagern, es entsteht Kohlenoxydgas. Gestützt auf Versuchsergebnisse von Goerens über den Gasgehalt von Martinstahl vor und nach der Desoxydation versucht Vortr. eine Erklärung dafür zu finden, weshalb die Desoxydation bei Stahlbädern durch Ferromangan nicht restlos zu Ende geht. Vielleicht haben wir das Auftreten von Verbindungen ähnlich den Eisencarbonylverbindungen anzunehmen. Ähnliche Verhältnisse liegen bei überreduzierten Rotgußschmelzen vor. —

Oberingenieur G. Stern, Frankfurt: „*Die Beanspruchung des Menschen bei den einzelnen Arbeitsvorgängen in der Gießerei.* — Oberingenieur Chr. Gilles, Berlin: „*Die Entwicklung des Gußeisenschmelzbetriebes und des Gattierungswesens während der letzten 50 Jahre.* — Dipl.-Ing. K. v. Kerpely, Campia Turzii (Rumänien): „*Qualitätsfragen im Elektrostahlwerk.*" — Dipl.-Ing. M. H. Kraemer, Berlin: „*Über den eisenlosen Induktionsofen unter besonderer Berücksichtigung von Sonderausführungen.*" — Dr.-Ing. K. F. Krau, Magdeburg: „*Betriebskennziffern amerikanischer Elektroöfen.*" — Dr.-Ing. Nathusius, Mannheim: „*Die Erzeugung von synthetischem Grauguß im Elektroofen.*" —

Hauptversammlung des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie.

Dresden, 27. bis 31. Mai 1929.

Jahresbericht des Vereinsdirektoriums für das Geschäftsjahr 1928/29. — *Jahresbericht des Instituts für Zucker-Industrie für 1928/29.* —

Beratende Hauptversammlung.

Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. E. Preißler, Berlin: „*Bericht über die Lage der Zuckerindustrie in wirtschaftlicher Beziehung.*"

Die Lage der Zuckerindustrie bezeichnet Vortr. nicht als günstig. Während im Vorjahr der Rübenpreis 1,70 RM. betrug, ist er in diesem Jahr auf 1,30 RM. heruntergegangen. Der Weltmarkt ist infolge der Überproduktion in Java eingeschränkt, das um 50% mehr erzeugt als im Vorjahr. Die ablehnende Haltung der javanischen Zuckerindustrie führte auch zum Scheitern der angebahnten Maßnahmen für eine internationale Verständigung über eine gemeinsame Regelung der Verhältnisse auf dem Weltzuckermarkt. Der Weltmarktzuckerpreis sank von über 13,— RM. auf 10,20 RM. je Zentner. Der deutsche Inlandszuckermarkt kann sich dem Einfluß der Weltmarktpreise nicht entziehen. Der Rübenanbau hat eine Steigerung erfahren, der Durchschnittsertrag ist von 131 auf 133,5 Zentner je Morgen gestiegen, hat aber noch nicht die Höhe von 159 Zentnern der letzten Friedensjahre erreicht. Die Zuckerproduktion Deutschlands betrug 36,7 bis 36,8 Millionen Zentner, der Inlandsabsatz und -verbrauch war ungünstig, der Auslandszucker machte sich an vielen Stellen bemerkbar. Der ursprünglich mit 3% angesetzte Ausfuhrüberschuß wurde nach dem Anschwellen der Erzeugung auf 11% erhöht. Inzwischen wurden noch weitere 2% der Ausfuhr preisgegeben. Da die Ausfuhr einen Verlust bedeutet, hat man jetzt mit 20 Rpf. je Zentner Rüben Verlust zu rechnen. Die Lage der Zuckerindustrie ist gekennzeichnet durch die Not der Rüben anbauenden Landwirtschaft. —

Direktor Dr. O. Spengler, Berlin: „*Bericht über die Lage der Zuckerindustrie in technischer Beziehung.*"

Vortr. verweist einleitend auf die vor kurzem gemachten Ausführungen von Prof. v. Lippmann, der die bedrohliche Konkurrenz des Rohrzuckers gegenüber dem Rübenzucker betonte. Daraus ergibt sich der Zwang, nach Wegen zu einer Verbesserung der Rübenzuckerfabrikation zu suchen. An Vorschlägen hierzu hat es nicht gefehlt. An der Spitze steht das sogenannte neue Oxford-Verfahren. Es ist dies aufgebaut auf Beobachtungen, die vor Jahrzehnten in süddeutschen Zuckerfabriken gemacht wurden. Vom Zeitpunkt der biologischen Reife der Rübe bis zu ihrer Verarbeitung in der Fabrik gehen erhebliche Mengen Zucker durch die Witterungseinflüsse verloren; könnte man diesen Zuckerverlust vermeiden, so wäre damit ein Fortschritt erzielt. Angeblich will das englische Verfahren dieses Problem gelöst haben, aber es ist für Deutschland nicht geeignet. Die Rüben müssen sofort im günstigsten Zeitpunkt geerntet werden, sie werden dann geschnitzelt und getrocknet, und wenn man Verluste vermeiden will, muß die Ernte innerhalb weniger Tage erfolgen. Dies ist in Deutschland nicht möglich, weil uns hierzu die Arbeitskräfte fehlen. Entgegen den Angaben des Erfinders konnte vom Vortr. festgestellt werden, daß beim Trocknen erhebliche Zuckerverluste eingetreten sind. Ein neues Verfahren, das nach Auffassung des Vortr. geeignet ist, in Zukunft eine Umwälzung hervorzurufen, ist die Anwendung einer Zentrifuge mit sehr hoher Schleuderkraft. Die Maschinenindustrie mußte erst nach geeigneten Werkstoffen für diese Zentrifugen suchen, die deutsche Maschinenindustrie ist jetzt so weit. —

Prof. Dr. Hans Leisegang, Leipzig: „*Das Weltbild der Gegenwart.*"

Geheimrat Prof. Dr. Otto Appel, Berlin-Dahlem: „*Neue Erfahrungen und Forschungen auf dem Gebiet der Rübenkrankheiten.*"

Je mehr der Rübenbau sich entwickelt, je dichter er wurde, desto mehr machen sich die Rübenkrankheiten bemerkbar, die die Rübenernte oft um ein Drittel herabdrücken. Beim Rübenwurzelbrand befällt der an den Rübenknollen vorkommende Pilz die Pflanze auch in späteren Stadien, macht fleckige Stellen, die im Ausland zu einem Versuch führten, den Preis zu drücken. Es war eine wichtige Aufgabe, den Nachweis zu führen, daß das Vorhandensein des Pilzes noch nicht das Auftreten der Krankheit bedingt, und es konnte gezeigt werden, daß der Pilz während der ganzen Vegetationszeit auf der Rübe ohne Schaden da ist. Die Frage, ob der Wurzelbrand auftritt, hängt von Umweltsfaktoren ab, auch aus stark mit dem Pilz befallenen Knollen erzielt man bei günstiger Witterung ausgezeichnete Rüben. Durch Aufdeckung dieser Verhältnisse konnte dem Handel mit Rübensamen ein großer Dienst geleistet werden. Es gibt auch Pilze, die nicht durch den Samen übertragen werden, in sauren und alkalischen Böden leben und die Rüben unter bestimmten Verhältnissen angreifen. Wichtig ist es, den Boden zu lockern; das trägt auch zur Beseitigung des Wurzelbrandes bei. Lange Zeit hat man geglaubt, daß die Herz- und Trockenfäule der Rübe auch auf den Wurzelbrand zurückzu-

führen ist; das ist jedoch nicht richtig, es handelt sich hier um eine Erscheinung, die durch Überalkalität des Bodens hervorgerufen wird. Eine Frage, die in den letzten Jahren viel zu schaffen machte, war die Bekämpfung der Nematoden. Nachdem durch neue Arbeiten bekannt ist, daß die Zysten, die Überwinterungsorgane der Nematoden, durch einen besonderen Reizakt aktiviert werden müssen und der Prozeß der Entleerung der Zysten beschleunigt werden kann, wenn man einen Reiz ausübt, der durch die Ausscheidungsprodukte der jungen Pflanze bewirkt wird, hat man ein Mittel zur Entnematodisierung. Es gibt Pflanzen, die den chemischen Reiz ausüben, aber nicht als Futterpflanzen für die Nematoden dienen. Eine derartige Pflanze ist z. B. die Zichorie Auch die Zwiebel ist eine derartige Aktivierungspflanze, die den Nematoden nicht zur Nahrung dient. Vortr. ist der festen Ansicht, daß es der chemischen Industrie gelingen wird, billige Stoffe herzustellen, die den Zweck erfüllen. Vielleicht kommt Chlorkalk in Frage. Versuche sind im Gange, ob man damit den Aktivierungsreiz ausüben und die Nematoden zum Verhungern bringen kann. Ein weiteres Mittel zur Nematodenbekämpfung ist gute Bodenbearbeitung. Eine Plage neuerer Zeit ist das Auftreten der Rübenfliege. Hier kann man nur dem Schaden beikommen durch Bekämpfung der Fliege, da die Eier und Larven schwer zugänglich sind. Zunächst wurden Versuche mit Arsen vorgenommen, dann wurden mit Fluornatrium versetzte Zuckerlösungen verspritzt. Die Methoden sollen weiter ausgearbeitet werden. Da die Tiere wandern, hängt der Erfolg der Bekämpfung der Rübenplage von einer Gemeinschaftsarbeit ab. Die Fliegenepidemien können auch durch biologische Methoden zum Zusammenbrechen geführt werden, durch Kultur von Schlupfwespen, aber diese Methoden sind natürlich nicht so sicher wie die auf chemischer Grundlage fußenden Methoden. Ein weiterer Schädling ist die Rübenblattwanze, die ein Kräuseln der Blätter verursacht. Die Wanze selbst ruft die Krankheit nicht hervor, sie ist nur der Überträger eines Krankheitsstoffes, den wir noch nicht kennen. Fressenden Schädlingen kann man mit Arsenpulver beikommen. Schwere Schäden sind in den letzten Jahren durch den Gürtelschorf aufgetreten; die Rübe verkümmert und verfault. Man hat es hier mit einem Pilz zu tun, der im Boden lebt. Durchgreifende Maßnahmen, um diese Epidemie zu verhindern, sind bisher noch nicht gefunden. Endlich verweist Vortr. noch auf eine Krankheit, bei der auf den Blättern zahlreiche graue Flecken auftreten. Die Erscheinung ist für uns insofern von Bedeutung, als das Ausland von uns Samen verlangt, die Pflanzen liefern, welche immun gegen derartige Schädigungen sind. In der Frage der Züchtung immuner Pflanzen müssen wir noch weiter kommen. —

Prof. Dr. Ernst Schultze, Leipzig: „*Gegenwart und Zukunft des Reparationsproblems.*"

Physikalische Gesellschaft.

Berlin, 31. Mai 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. Pringshein.

Dr. W. Bothe und Dr. W. Kolhörster: „*Die Natur der Höhenstrahlung.*"

Nach den von W. Bothe vorgetragenen Experimenten kann man nicht den Schluß ziehen, daß Höhenstrahlen γ-Strahlen sind. Alle Höhenstrahlungseffekte lassen sich vielmehr erklären als Wirkung von Corpuscular-Strahlung. —

Dr. H. Hupfeld, Berlin: „*Nachleuchtdauer der Fluorescenzen von Dämpfen.*"

Vortr. hat die Nachleuchtdauer mit Hilfe eines modifizierten Phosphoroskopes gemessen, und zwar für Jod mit $1 \cdot 10^{-8}$ Sek. mit 10% Genauigkeit, für Natrium mit $7{,}5 \cdot 10^{-9}$, für Kalium mit $8 . 10^{-9}$ Sek. Die gefundenen Zahlen stimmen überein mit früheren Messungen von Ladenburg und entsprechen den Forderungen der Quantenmechanik. —

Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Berlin, 21. Juni 1929.

Vorsitzender: Professor Dr. Gehlhoff.

R. Tomaschek, Marburg: „*Die Grundvorgänge der Phosphorescenz.*"

Lenard und Klatt haben im Jahre 1904 gezeigt, daß zum Zustandekommen der Phosphorescenz zwei Stoffe erforderlich sind. 1. das Grundmaterial, das ist der Stoff, der imstande ist, unter geeigneten Bedingungen große Komplexe zu bilden, die das Zentrum der Leuchterscheinung darstellen und 2. ein Schwermetall, der sogenannte Leuchtkomplex. Durch diesen Leuchtkomplex wird wahrscheinlich in dem Grundmaterial eine Gitterstörung hervorgerufen und eine Auflockerung der Valenzen bedingt, die für die Phosphorescenz wesentlich ist. Lenard nimmt einen lichtelektrischen Effekt im Innern des Moleküls an, durch den Elektronen abgespalten werden. Durch die Arbeiten von Gudden und Pohl ist dargetan, daß die Vorgänge, die für die Phosphorescenz von Bedeutung sind, auch ohne Leuchten bei Stoffen zu beobachten sind, deren Brechungsexponent größer als 2 ist, deren Valenzen also gelockert sind. Das Leuchten der Phosphore ist nur ein Spezialfall der von Gudden und Pohl beobachteten Erscheinung. Das Abspalten eines Elektrons ist unabhängig vom Leuchten, d. h. der ganze Erregungsvorgang hat nichts mit dem Emissionsvorgang zu tun. Die räumliche Trennung von Emission und Abspaltung führt zu der Vorstellung, daß z. B. im Calciumsulfid-Wismut-Phosphor die Aufspaltung im Komplex Calciumsulfid, das Leuchten im Wismut vor sich geht, und beide Erscheinungen nicht miteinander verknüpft sind. Die Erregung des Wismuts durch das Calciumsulfid-Zentrum erfolgt durch Zusammenstöße nach Art der sensibilisierten Fluorescenz. Das angeregte Zentrum stößt mit dem Wismut zusammen und gibt ein angeregtes Wismut und ein nicht angeregtes Zentrum. Es ist interessant zu verfolgen, wie sich das Spektrum ändert, wenn man das Zentrum modifiziert, z. B. in das Calciumsulfid Strontiumsulfid einführt. Die bei den seltenen Erden auftretenden scharfen Spektren lassen die Vorgänge gut verfolgen. Das Spektrum des reinen Samariumsulfids wird verschoben, wenn man dem Calciumsulfid-Zentrum Strontiumsulfid zusetzt, außerdem zeigen die Spektren ganz charakteristische Veränderungen. Man kann so durch die Beobachtung der Phosphorescenzerscheinungen einen Einblick in die Vorgänge der festen Körper gewinnen. Nach den neuen Auffassungen beruht die Phosphorescenz darauf, daß eine sensibilisierte Phosphorescenz auftritt zwischen einem Zentrum, das fähig ist, Energie aufzuspeichern, und einem anderen Komplex, an den die Energie weitergegeben werden kann. —

RUNDSCHAU

Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „Van't Hoff-Stiftung" zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie*). Die für das Jahr 1930 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 1200 holl. Gulden. Bewerbungen sind, eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen, und der Gründe, weshalb die betreffenden eine Unterstützung beantragen, zu richten an: „Het Bestuur der Koninklijke Akadamie von Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het van't-Hoff-Fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1929 eingelaufen und in lateinischen Buchstaben geschrieben sein.

Die Kommission der „van't-Hoff-Stiftung".
A. F. Holleman, Vorsitzender.
J. P. Wibaut, Schriftführer.

Fortschritte der Untersuchungen zur Bekämpfung der Tuberkulose in Amerika. In den Vereinigten Staaten beschäftigen sich über hundert Forscher — Chemiker, Bakteriologen, Apotheker, Physiologen und Ärzte — mit Untersuchungen zur Bekämpfung der Tuberkulose nach einem Plan des Research Committee of the National Tuberculosis Association. Das erste Ziel ist die Entdeckung der Ursache der Krankheit, und der erste Schritt der Untersuchung war die Analyse der Zusammensetzung der Tuberkulose-Bazillen durch die Chemiker. Da diese das zu analysierende Material in Mengen von Hunderten von Pfund benötigten, unternahmen es zwei Fabriken, die H. K. Mulford Co. und Parke, Davis & Co, Tuberkelbazillen im großen zu züchten. Dies ließ sich in Glasflaschen mit Nährlösungen aus reinen Chemikalien durchführen, so daß alle in den toten oder getrockneten Bakterien entdeckten neuen Sub-

*) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 777 [1928].

stanzen durch die Bazillen selbst gebildet sein müssen. Zwei wichtige Feststellungen konnten bereits gemacht werden. Zunächst konnte von Florence R. Sabin ein unbekanntes Fett isoliert werden, das bei der Einspritzung in den tierischen Organismus genau so Tuberkeln bildet wie die lebenden Bakterien. Dann gelang es R. J. Anderson von der Yale-Universität, aus den Tuberkuloseerzeugern ein neues Polysaccharid zu isolieren, das giftige Eigenschaften zeigt, und das den ersten in der Literatur bekannten giftigen Zucker darstellt. Er ist unschädlich für gesunde Tiere, verursacht aber bei Injektion in tuberkulöse Tiere den Tod in 4—5 Stunden. Die verschiedenen Stämme der Tuberkulose-Bakterien haben ihre spezifischen Zuckerarten. Der Bazillus der Vogeltuberkulose liefert einen Zucker, der chemisch und physiologisch verschieden ist von dem der menschlichen oder Rindertuberkulose. Bei den Pneumokokken zeigten neuere Untersuchungen, daß auch jeder Stamm dieser Gruppe seinen eigenen Zucker hat. Es scheint dies der Beginn einer neuen Theorie der chemischen Natur des Lebens zu werden, die auf die Spezifität der Zucker gegründet ist. Auch das grüne Blatt der wachsenden Pflanze, in dem die Sonne die Kohlenhydrate aufbaut, mag noch seine verborgenen Geheimnisse haben. (Science News Letter 15, 335.) (35)

Dresden. Im Rahmen der Gründungsfeier der Technischen Hochschule in Dresden fand auch die Feier der Eingliederung der Forstlichen Hochschule Tharandt als selbständige Abteilung statt.

Bei der Gründungsfeier wurden sechs Staatspreise (je 1000 Mk.) an Studierende für hervorragende Leistungen verliehen, und zwar u. a. an: Dipl.-Ing. Erich Heinerth von der Chemischen Abteilung. (38)

Bergakademie Freiberg/Sa. Ferienkursus für Ingenieure des Kohlenbergbaues usw. vom 7. bis 12. Oktober 1929. Drucksachen kostenlos durch das Sekretariat. (40)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach, Göttingen, Ehrenmitglied des Vereins deutscher Chemiker, feiert am 31. Juli sein 60jähriges Doktorjubiläum.

Die Sächsische Akademie der Wissenschaften hat zum ersten Male korrespondierende Mitglieder gewählt, und zwar in der mathematisch-physikalischen Klasse Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. M. Planck, Berlin.

Reg.-Rat Dr. Krafft, Vorstand des chemischen Landesuntersuchungsamtes Stuttgart, und Reg.-Rat Dr. Werner, Vorstand des chemischen Untersuchungsamtes Ulm, wurde die Amtsbezeichnung Oberreg.-Rat verliehen.

Priv.-Doz. Dr. G. Thomsen, Hamburg, hat einen Ruf als a. o. Prof. der Mathematik an die Universität Rostock erhalten.

An der Technischen Hochschule Darmstadt wurden als Privatdozenten zugelassen: Dr.-Ing. K. Andress für „Chemische Technologie" und Dr. A. Küntzel, für „Gerbereichemie und Kolloidchemie."

Gestorben sind: W. Herbst, Seniorchef der Firma Franz Hugershoff G. m. b. H., Leipzig, Fabrik für Laboratoriumseinrichtungen, am 5. Juli. — Dr. phil. H. Moegenburg, Chemiker beim Ammoniakwerk Merseburg, am 17. Juli, im Alter von 28 Jahren. — K. Puttkammer, Mitbegründer der Bitumuls Kaltasphalt A.-G., Berlin, am 18. Juli. — Fabrikbesitzer Dr. A. Rieche, Bernburg, am 17. Juli 1929. — Geh. Rat Prof. Dr. M. Rudeloff, früher langjähriger Direktor des Materialprüfungsamtes, Berlin-Lichterfelde, im Alter von 72 Jahren in Berlin-Dahlem.

Ausland. Ernannt: Priv.-Doz. Dr. med. Barkan zum o. Prof. der Pharmakologie und zum Direktor des pharmakologischen Instituts der Universität Dorpat.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 8.)

Smith-Habers praktische Übungen zur Einführung in die Chemie. Neu herausgegeben von V. Kohlschütter, Professor der Chemie an der Universität Bern, unter Mitarbeit von Dr. W. Feitknecht, Assistent am anorganischen Laboratorium der Universität Bern, und Dr. H. W. Kohlschütter, Assistent am chemischen Institut der Universität Freiburg i. B. 3. Auflage, 132 Seiten. Verlag G. Braun, Karlsruhe 1928. Geh. RM. 5,—, geb. RM. 5,60.

F. Haber hat das große Verdienst, daß er nach einer Studienreise in Amerika auf das interessante Buch von Smith hingewiesen hat, eine deutsche Übersetzung desselben vornahm und damit dem Anfangsunterricht neue Wege wies. In der Vorrede zur ersten Auflage sagt er: „Es hat mich überrascht, an den Hochschulen drüben eine gemeinsame nützliche Einrichtung des Anfangsunterrichts zu finden, die uns fremd ist . . . Die reiche und anregende Welt, die dem Studierenden der Anfangsvorlesungen geboten wird, findet der amerikanische Student im Laboratoriumsunterricht wieder, indem er praktische Übungen zur Einführung in die Chemie durchmacht, wie sie das vorliegende Buch beschreibt . . . Wir verfahren meist anders, wir überspringen diesen ersten Abschnitt in der Laboratoriumsarbeit und beschäftigen den Anfänger von Beginn seiner experimentellen Studien an mit den analytischen Reaktionen und Trennungen. Wir entziehen damit der Vorlesung die Stütze begleitender Laboratoriumsübungen." Diese Anregungen wurden mit Freuden begrüßt, und das Smith-Habersche Buch fand in zahlreichen Laboratorien Eingang. Nachdem die zweite Auflage des Buches vergriffen war, wurde dasselbe von vielen Seiten schmerzlich vermißt.

Die neue dritte Auflage, die nun von V. Kohlschütter, unter Mitarbeit von Dr. W. Feitknecht und Dr. H. W. Kohlschütter, herausgegeben ist, wird deshalb auf das wärmste begrüßt werden, zumal diese nicht einfach eine Neuauflage bedeutet, sondern eine Umarbeitung des Buches, die auf Grund langjähriger Laboratoriumserfahrung vorgenommen wurde. Dem Umfang nach ist das Buch etwas kürzer als das alte Smith-Habersche, ohne daß dadurch der reichhaltige Inhalt wesentlich gekürzt wurde. Die vorteilhafte Einteilung des alten Buches wurde im wesentlichen beibehalten. Im ersten Teil werden in 18 Abschnitten die allgemeinen Grundgesetze experimentell behandelt, und dabei in die Chemie der Metalloide eingeführt. Nach Erfahrungen, die in Zürich und im Freiburger Laboratorium gesammelt wurden, ist es außerordentlich wertvoll, wenn der Studierende die Grundgesetze, die z. B. in Abschnitt 2, 6 und 9 behandelt werden, durch eigene Versuche kennenlernt. Es macht dem Studierenden einen großen Eindruck, zu sehen, wie man mit relativ einfachen Mitteln z. B. eine recht gute Äquivalentgewichts- resp. Molekulargewichtsbestimmung durchführen kann. Die Gesetze, die er ja sonst nur aus der Vorlesung oder durch Studium sich aneignet, gewinnen dadurch für ihn eine ganz andere Bedeutung.

Ich begrüße auch ganz besonders, daß im zweiten Teil nur eine Auswahl der Metalle behandelt ist, so daß der Studierende an wichtigen Beispielen die wesentlichen Eigenschaften der Metalle kennenlernen kann, ohne durch die Vielheit der Reaktionen abgelenkt zu werden. Auf dieses Buch baut sich dann sehr leicht der analytische Unterricht auf, der in abgekürzter und konzentrierter Form erteilt werden kann. Das Durcharbeiten dieses einführenden Lehrgangs braucht keine weitere Ausdehnung des Studiums zu bedeuten, bringt dafür aber dem Studierenden erheblichen Gewinn.

Ganz besonders wertvoll ist das Erscheinen des Buches in der heutigen Zeit, wo die deutschen Laboratorien mit Lehramtskandidaten überfüllt sind. Gerade für diese ist ein solcher Einführungsunterricht der gegebene Lehrgang. Denn bei Studierenden der Naturwissenschaften, die Chemie nur im Nebenfach betreiben, ausgenommen bei den Mineralogen, hat der analytische Unterricht geringere Bedeutung. Es wäre schließlich zu begrüßen, wenn ein solches Buch auch im Unterricht der Mediziner eingeführt werden könnte. Auch dort ist die Lage ungefähr die gleiche, wie beim Unterricht der Natur-

wissenschaftler. Die analytischen Reaktionen treten bisher in dem Praktikum viel zu stark hervor und eine Einführung in die allgemeine Chemie, wie sie das vorliegende Buch gibt, wäre die richtige Ausbildung. Nur wird meistens nicht genügend Zeit zur Durcharbeitung dieses Buches zur Verfügung stehen. Für solche Mediziner dagegen, die sich eine vertiefte Ausbildung in Chemie verschaffen wollen, ist diese Einführung warm zu empfehlen. Der Kohlschütterschen Neuauflage des Smith-Haberschen Buches möchte ich also im Interesse eines guten Unterrichtes in Chemie die weiteste Verbreitung wünschen. *H. Staudinger.* [BB. 179.]

Physikalisch-Chemische Grundlagen der Chemischen Technologie. Von Georg-Maria Schwab. (Aus: Chemische Technologie in Einzeldarstellungen; Herausgeber Prof. Dr. A. Binz, Berlin). VIII und 130 Seiten mit 32 Abbildungen im Text. Otto Spamer, Leipzig 1927. Geh. RM. 10,—, geb. RM. 12,50.

In sieben Abschnitten gibt der Verfasser eine Übersicht über die wichtigsten Teile der physikalischen Chemie, nämlich über Atom- und Molekelbau, Kolloidchemie, Aggregatzustände (Phasenlehre), Thermodynamik (Gleichgewichte), Reaktionsgeschwindigkeit (Katalyse), Elektrochemie und Photochemie. Die Darstellung ist knapp, aber sehr übersichtlich und durchaus eigenartig, so daß sie sich auch für die Benutzer der bekannten Lehrbücher zu Wiederholungen eignet. Die technischen Probleme, auf die die physikochemischen Lehren Anwendung gefunden haben, sind durchweg nur kurz behandelt unter der Annahme, daß der technische Chemiker bei hinreichender Kenntnis der Grundlehren selbst herausfinden wird, wo und wie die Theorie anzuwenden ist. Dieser Gedanke wird sicher von vielen geteilt werden; trotzdem dürfte mancher Techniker der Meinung sein, daß ein näheres Eingehen auf die wichtigsten technischen Vorgänge, insbesondere auch die Angabe der vorhandenen Literatur dem Buch zum Vorteil gereicht hätte. *I. Koppel.* [BB. 310.]

Die Maßanalyse. Von Dr. J. M. Kolthoff, Konservator am Pharmazeutischen Laboratorium der Reichsuniversität Utrecht, unter Mitwirkung von Dr.-Ing. H. Menzel, Dresden. I. Teil: Die theoretischen Grundlagen, mit 20 Abbildungen, XII u. 254 Seiten. Verlag Julius Springer, Berlin 1927. 10,50 M., geb. 11,70 M.

Dieses Buch ist ganz im Sinne der wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie von Wilhelm Ostwald abgefaßt. Es bedeutet gewissermaßen eine Fortsetzung dieses bekannten Buches, dessen richtunggebender Einfluß von allen Fachgenossen anerkannt sein dürfte. In dem Kolthoffschen Buche, das der Verfasser unter dem Motto: „Die Theorie leitet, das Experiment entscheidet" seinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. N. Schoorl, gewidmet hat, wird der Theorie demgemäß eine viel größere Bedeutung eingeräumt, als es bisher üblich war. Aber wie das Motto, an das der Herr Verfasser sich tatsächlich hält, erkennen läßt, verfällt der Verfasser keineswegs in den Fehler, die Bedeutung der Theorie gegenüber der Erfahrung im Einzelfalle zu überschätzen.

Der Inhalt gliedert sich in die folgenden zehn Kapitel: 1. Die Grundlagen der Fällungs- und Neutralisationsanalyse; Ionenkombinationsreaktionen. 2. Die Titrationskurven bei der Fällungs-, Neutralisations- und Komplexbildungsanalyse. 3. Die Oxydations- und Reduktionsreaktionen. Die Titrationskurven bei Oxydations- und Reduktionstitrationen. 4. Die Indikatoren. 5. Der Titrierfehler. 6. Reaktionsgeschwindigkeit; Katalyse und induzierte Reaktionen. 7. Die Adsorptionserscheinungen bei der Fällungsanalyse. 8. Die maßanalytischen Methoden der organischen Chemie. 9. Die Haltbarkeit der Lösungen. 10. Übersicht über die Methoden der Maßanalyse. Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes. — In einem Anhange sind die wichtigsten der für die Maßanalyse in Betracht kommenden Konstanten zusammengestellt.

Das Buch wird für jeden, der sich mit dem Unterricht in der analytischen Chemie und besonders in der Maßanalyse zu befassen hat, und ebenso für alle bereits Fertigen, die sich über das „Warum" Klarheit verschaffen wollen, eine reichlich fließende Quelle der Belehrung sein, zumal auch an vielen Stellen Hinweise auf Unvollständigkeiten im Wissen zu finden sind. Welche Früchte von dieser Art der Behandlung der Maßanalyse zu erwarten sind, wird sich erst nach dem Erscheinen des II. Teils, der der Praxis der Maßanalyse gewidmet sein wird, beurteilen lassen. Denn dabei wird sich Gelegenheit bieten, zu zeigen, in welchem Maße die Theorie die Erfahrungen der Praxis ergänzen kann, und ob neue Wege hinsichtlich der Anwendung allgemeiner Erfahrungen durch die Theorie erschlossen werden können.

Das Buch, das im Manuskript Herrn Dr. Menzel vorgelegen hat, ist auch sprachlich einwandfrei verfaßt. — Dem Herrn Verfasser kann für diese neue „wissenschaftliche Tat" uneingeschränkte Anerkennung gezollt und dem Buche weiteste Verbreitung gewünscht werden. *W. Böttger.* [BB. 15.]

Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxyden und Verbindungen ABO_3. Von W. H. Zachariasen. Skrifter utgitt av Det Norske Videnskap-Akademi i Oslo, I. Mat.-Naturw. Klasse 1928, Nr. 4. Oslo, in Kommission bei J. Dybwad 1928. Kr. 12,—.

In der vorliegenden Schrift bespricht der Verfasser, ein Schüler V. M. Goldschmidts, in ausführlicher Weise, dabei jedoch stets flüssig und auch für den physikalisch eingestellten Chemiker und Mineralogen immer leicht verständlich, den größten Teil der bisher ausgeführten Strukturuntersuchungen vom chemischen Typ ABO_3. Hierunter fallen u. a. Verbindungen wie $LiNO_3$, $CdCO_3$, Aragonit, $CaCO_3$, $AgNO_3$, $KBrO_3$, HJO_3, $NaJO_3$, $CsJO_3$, $SrZrO_3$, $CdTiO_3$, seltene Erdoxyde. Die chemische Mannigfaltigkeit ist bei diesen Körpern groß, dennoch zeigt sich im Feinbau derselben das Vorherrschen nur einiger weniger Bautypen. Auf die Morphologie und die innere Verwandtschaft dieser Typen geht Zachariasen gründlich ein. Infolgedessen erfüllt das kleine Werk (165 S.) in vorbildlicher Weise den Wunsch des Chemikers, der gerne wissen möchte, inwiefern die Röntgenographie wertvolle neue Aussagen über die Konstitution fester Stoffe zu machen imstande ist. *E. Herlinger.* [BB. 312.]

Technischer Literaturkalender. 3. Ausgabe, 1929. Unter Befürwortung durch den Deutschen Verband Technisch-Wissenschaftlicher Vereine herausgegeben von Dr. Paul Otto, Oberbibliothekar im Reichspatentamt. Verlag R. Oldenburg, München und Berlin. Geb. RM. 24,—*).

Dieses Zeitgenossenlexikon füllt eine Lücke unter den vorhandenen Nachschlagewerken dieser Art aus, indem es alle auf naturwissenschaftlich-technischem Gebiete literarisch arbeitenden deutschsprachigen Personen erfaßt. Pflicht jedes Chemikers ist es daher, diesem nützlichen Unternehmen zu einem recht großen Absatz und dadurch zu weiteren Auflagen zu verhelfen. — Einige Wünsche für Neuauflagen: a) eine Totenliste, in der die Verstorbenen der vorhergehenden Auflage aufgeführt werden. b) Erweiterung des Kreises der berücksichtigten Personen durch Aufnahme führender Techniker, auch wenn diese literarisch nicht hervorgetreten sind; mithin die Forderung, den Ton weniger auf „Literatur" als auf „technisch" zu legen. *Scharf.* [BB. 80.]

Technisch verwendbare Emulsionen mit besonderer Berücksichtigung der bituminösen Emulsionen. Auf Grund der deutschen und ausländischen Patentliteratur bearbeitet von Dr. Aladin. Allgemeiner Industrie-Verlag G. m. b. H., Berlin. Geb. RM. 20,—.

Verf. hat sich die Aufgabe gestellt, die bekannte Monographie von W. Clayton, Die Theorie der Emulsionen und die Emulgierung (Springer 1924), nach der technischen Seite hin zu ergänzen. Er verzichtet daher von vornherein auf jede wissenschaftliche Erörterung, leider aber auch auf jede Kritik und sachliche Würdigung der mitgeteilten Verfahren und Apparate, so daß nur einzig und allein ein Abdruck der Patentansprüche (bei den deutschen Patenten) und ein kurzer Auszug aus dem Inhalt (etwa im Umfange der Zentralblattreferate) bei den ausländischen Patenten übrigbleibt. Es können daher nur einige Bemerkungen über die Anordnung und Form gemacht werden: So ist es sehr bedauerlich, daß Verf. verzichtet

*) Der Verlag hat den Mitgliedern der dem Deutschen Verband angeschlossenen Vereine bis zum 31. Dezember 1929 einen Vorzugspreis von RM. 20,— eingeräumt. Bestellungen werden von der Geschäftsstelle des Vereins deutscher Chemiker weitergeleitet.

hat, die für das Verständnis der Emulgiervorrichtungen unbedingt erforderlichen Abbildungen zu bringen und sich mit einer kurzen Erläuterung der Ansprüche begnügte; den Beifall des Berichterstatters fanden dagegen einige gute tabellarische Übersichten und die in der Tat vorzüglichen Register. — Mitgeteilt werden die Patente betr. die Emulgier- und Homogenisiervorrichtungen, die Emulgatoren und Emulsionen, die bituminösen Emulsionen und deren Anwendung für Straßenbau, Anstrichmittel, Holzimprägnierung, Schmiermittel, Papierleimung und dgl. *J. Reitstötter.* [BB. 73.]

„Fortschritte in der Kaliindustrie". Von Dr. C. Hermann. Technische Fortschrittsberichte, Bd. XVII. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927. Geh. RM. 6,80, geb. RM. 8,—.

Nach einer mineralogisch-chemischen Einleitung wird die fabrikatorische Verarbeitung der Kalisalze auf konzentrierte Salze in ihren einzelnen Phasen einer historischen Betrachtung unterzogen. Die älteren hauptsächlich auf Betriebserfahrung beruhenden Arbeitsmethoden sind restlos durch Verfahren ersetzt, die auf genauen wissenschaftlichen Messungen beruhen, so daß man die Kaliindustrie heute als ein Beispiel der angewandten physikalischen Chemie in größtem Maßstabe bezeichnen kann. Die Lektüre des Abschnitts über die Veränderungen der Apparatur vermittelt einen noch tieferen Eindruck von dem gewaltigen Rationalisierungsprozeß, den die Kaliindustrie in den letzten Jahren durchgemacht hat: Vergrößerung der Einheiten, Einführung kontinuierlicher Arbeitsweisen, Mechanisierung der Arbeiten, bessere Wärmeausnutzung sind die hauptsächlichsten Kennzeichen der eingetretenen Veränderungen. Die Gewinnung von Nebenprodukten der Kalisalzverarbeitung — ein Gebiet, auf dem die Zukunft noch unübersehbare Umwälzungen bringen kann — ist durch eine Besprechung der Gewinnung von Bittersalz, Glaubersalz, Chlormagnesium und Brom berücksichtigt worden.

Von einem alten Praktiker geschrieben, wird das Werk durchaus der Absicht gerecht, welche der Verlag mit den Fortschrittsberichten verfolgt, und stellt insbesondere für Studierende sowie Fachgenossen aus anderen Zweigen der chemischen Industrie eine sehr brauchbare Einführung in die Kaliindustrie in ihrer gegenwärtigen Gestalt dar. *Jacob.* [BB. 365.]

F. Winklers Stadtapotheke zu Innsbruck. Denkschrift zum 350. Jahrestag des Überganges in den Winklerschen Familienbesitz am 3. Oktober 1928. Von Priv.-Doz. Dr. L. Winkler. 55 Seiten, 26 Bildtafeln. (Erste Veröffentlichung der Gesellschaft für Geschichte der Pharmazie für das Jahr 1929.)

Nur wer selber von Hause aus Apotheker ist und gleichzeitig auch Interesse für die historische Seite dieses Berufes hat, wird diese kleine Schrift nach Gebühr zu würdigen wissen. Sie behandelt nicht nur die Geschichte einer alteingesessenen Apothekerfamilie, in der sich durch dreieinhalb Jahrhunderte die Apotheke von Generation zu Generation vererbt hat, sondern sie spiegelt gleichzeitig auch die ganze Entwicklung des Apothekenwesens während dieser Zeit wieder. Von besonderem Reiz ist es, daß die zahlreichen, künstlerisch ausgeführten Abbildungen mit nur zwei Ausnahmen Gegenstände aus Winklerschem Familienbesitz wiedergeben, die sich in der rühmlichst bekannten und in ihrer Art einzig dastehenden fachhistorischen Sammlung des Verfassers im Winklerhaus zu Innsbruck befinden. *Zernik.* [BB. 128.]

Weltproduktion und Welthandel von ätherischen Ölen und die wirtschaftliche Entwicklung ihrer Industrie. Von Dr. H. Zander. Verlag Chemie, Berlin 1928. 15,— RM.

Die Schrift ist ein Sonderabdruck der in den Jahren 1927/28 in der Zeitschrift „Die chemische Industrie" unter dem Titel „Industrie der ätherischen Öle" erschienenen Abhandlungen.

Zander schildert die Industrie ausschließlich vom wirtschaftlichen Standpunkt aus, wobei die Einteilung nicht nach den einzelnen Ölen, sondern nach Ländern erfolgt ist. Durch ein ausführliches Register ist man aber in der Lage, sich die Angaben für jedes beliebige Öl leicht zusammenzustellen. Nicht berücksichtigt wurde die Industrie des Terpentinöls, dessen Gesamterzeugung die aller übrigen ätherischen Öle zusammen um das Vielfache übertrifft. Produktionsverhältnisse und Handel mit ätherischen Ölen von über 70 Ländern werden in diesem Buch mit einer Vollständigkeit behandelt, wie dies bisher noch niemals zusammenhängend geschehen ist. Diese Leistung muß um so mehr anerkannt werden, als man weiß, wie schwierig es oft ist, nicht nur die statistischen Zahlen zu beschaffen, sondern auch sich aus widersprechenden Angaben ein richtiges Bild zu machen. Für die Unstimmigkeiten, selbst in amtlichen Statistiken, werden Beispiele aus den Vereinigten Staaten und aus Italien angeführt. Aus diesem Grunde wären aber Literaturnachweise für die benutzten Statistiken sehr erwünscht gewesen. Recht bequem für den Gebraucher ist die Umrechnung aller Gewichts- und Wertangaben in Kilogramm und Reichsmark, wodurch vergleichbare Zahlen erhalten wurden.

Welche Bedeutung der gesamten Industrie der ätherischen Öle gegenwärtig zukommt, geht aus dem Schlußkapitel „Weltproduktion" hervor, in dem Ausfuhrzahlen der einzelnen Länder im Durchschnitt der Jahre 1925 bis 1927 zusammengestellt sind. Hierbei erscheint der Wert der deutschen Ausfuhr mit 9,2 Millionen RM. an dritter Stelle, in großem Abstand hinter Frankreich mit 28,1 und Italien mit 20,6 Millionen.

Jedem, der beruflich mit ätherischen Ölen zu tun hat, sei er Kaufmann, Fabrikant, Techniker oder Wirtschaftler, kann die Benutzung des kleinen Werkes warm empfohlen werden. *E. Gildemeister.* [BB. 309.]

E. W. Arnoldi, ein Förderer des deutschen Rübenzuckers. Von Studienrat Otto Götze. 112 S., Gotha 1928.

Mit Unterstützung der Gothaer „Lebens- und Feuer-Versicherungs-Banken" sowie des „Vereins der deutschen Zuckerindustrie", deren gemeinsamer Begründer E. W. Arnoldi war, gab der Verf. die vorliegende, sehr lesenswerte Schrift heraus. Sie zeigt, wie Arnoldi aus rein patriotischen Gründen und in selbstlosester Weise die um 1832 von Zier in Zerbst erfundene verbesserte Saftscheidung förderte, für ihre Verbreitung mit dem ganzen Gewichte seines Namens und Ansehens eintrat, und ihr nicht nur bis 1836 über hundert Interessenten verschaffte, sondern diese auch zwecks Verfolgung ihrer gemeinsamen Ziele zu vereinigen verstand, wodurch er zum Vater des heutigen großen „Vereins der deutschen Zuckerindustrie" wurde. Sein Vorbild ist gerade für unsere Zeit ein wirklich erhebendes, und kein Leser wird das Buch ohne größte Befriedigung aus der Hand legen; es sei also allgemein empfohlen. *Lippmann.* [BB. 173.]

Tabellen zum Eintauchrefraktometer. Aufgestellt von Hofrat Dr. Bernhard Wagner, Medizinalassessor und appr. Nahrungsmittelchemiker, Sondershausen. Nebst einem Anhang: **Die Refraktometrie der Milch,** bearbeitet von Prof. Dr. Rothenfusser, Oberregierungschemiker und Leiter der Nebenstelle der staatl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel in München. Mit 9 Abbildungen und einer Anzahl graphischer Darstellungen im Text, II. Auflage, LI und 162 Seiten. Im Selbstverlag des Verfassers, Sondershausen 1928. RM. 40,50.

In modernisierter und wesentlich erweiterter Form stellt sich die II. Auflage dieses Tabellenwerkes dar, das den Gebrauch des vor allem in der Praxis vielfach zum unentbehrlichen Meßgerät gewordenen Eintauchrefraktometers erleichtert. War die I. Auflage auf die „Normaltemperatur" von 17,5° C eingestellt, ihrem Gebrauch also eine enge Grenze gezogen, so ist der Anwendungsbereich der Neubearbeitung durch die Hinzufügung von Temperatur-Korrektions-Tabellen (Temperaturen zwischen 10 und 30°) erheblich vergrößert worden. Der Verfasser kommt damit einem wirklichen Bedürfnis der Praxis entgegen, die bei der oft gebotenen Raschheit der Messungen auf die Einstellung einer bestimmten Temperatur verzichten muß. Auch die Angaben der Tabellen „Gramm Substanz in 100 ccm" (% G) sind auf praktische Verhältnisse zugeschnitten, da man hier Flüssigkeiten allgemein mißt, nicht aber wägt. Die Tabellen umfassen den Bereich der Brechungsindices zwischen $n_D = 1,32539 - 1,36640$ (Skalenteile 15—106) und gestatten, Konzentrations- und Reinheitsbestimmungen der gebräuchlichsten Säuren, Basen, Salze und sonstige Stoffe rasch auszuführen. Die Hinzufügung des Anhanges über die Refraktometrie der Milch (Lichtbrechungsvermögen des Chlorcalciumserums) macht das

Buch insbesondere auch für den in der Lebensmittelkontrolle stehenden Nahrungsmittelchemiker wertvoll.

Die einleitenden Betrachtungen über Bau, Handhabung und Justierung des Eintauchrefraktometers, Grundsätzliches über die Aufstellung und Benutzung der Tabellen und der Temperatur-Umrechnungstabellen, die übersichtlich zusammengestellten Berechnungsbeispiele sowie ein umfassendes Literaturverzeichnis erleichtern den Gebrauch des Werkes außerordentlich. Das Buch, das sich schon in erster Auflage regen Interesses erfreute, wird sich im neuen Gewande viele Freunde hinzugewinnen. Es ist aus der Praxis entstanden und für die Praxis geschrieben. *Täufel.* [BB. 49.]

Die Herstellung des Brotes und die Triebmittel im Bäckerei-Gewerbe. Preßhefe, Triebsalze (Backpulver), Triebmalze. Von Dr. phil. Alfred Hasterlik, Oberregierungschemiker am Staatlichen Untersuchungsamt für Nahrungs- und Genußmittel zu München.

XII. Band von Enke's Bibliothek für Chemie und Technik. Herausgegeben von Prof. Dr. L. Vanino. Stuttgart 1927. Ferdinand Enke. Geh. 15,— M.; geb. 16,50 M.

Der vorliegende Band behandelt auf 245 Seiten mit 53 Abbildungen, ausgehend von einer kurzen Darstellung der Brotbereitung, die verschiedenen Triebmittel im Bäckereigewerbe, insbesondere die heutige Technik der Preßhefeerzeugung sowohl nach dem alten Wiener Verfahren als auch nach dem sogenannten Lufthefeverfahren, von denen letzteres überwiegend verwendet wird, und die Triebsalze, über die die einschlägigen Handbücher bisher bekanntlich nur kurze Ausführungen gebracht haben. Schließlich werden kurz die Triebmalze besprochen. Die ganze Behandlung des Stoffes entspricht in sachlicher, kritischer und sprachlicher Hinsicht der Erfahrung des in der Literatur über Lebensmittel bekannten Verfassers, so daß das Werkchen insbesondere zur raschen und an Hand der Abbildungen auch anschaulichen Unterrichtung über die wichtigsten Herstellungs- und Untersuchungsverfahren der genannten Stoffe auch dem praktischen Lebensmittelchemiker empfohlen werden kann. *Großfeld.* [BB. 84.]

Die künstliche Seide, ihre Herstellung und Verwendung. Mit besonderer Berücksichtigung der Patent-Literatur bearbeitet von Dr. K. Süvern. Unter Mitarbeit von Dr. H. Frederking. Fünfte, stark vermehrte Auflage. 1108 Seiten. Berlin 1926. Verlag von Julius Springer. Geb. RM. 64,50.

Es gibt nicht gar viele Bücher, von denen man mit gleicher Berechtigung sagen kann, daß sie „dem Fachmann unentbehrlich" seien. Die Zahl der von 1921—1925 auf dem Kunstseidegebiet gewonnenen Patente ist etwa doppelt so groß als die Zahl bis 1921! Nur die Großindustrie, die über umfangreiche Institutionen und die entsprechenden Mittel verfügt, kann heute diesem, für immer weitere Kreise stets wichtiger werdenden Gegenstand noch folgen. Es liegt nahe, zu fragen, ob der Verfasser nicht wenigstens alljährlich Ergänzungshefte erscheinen lassen wollte, um der Überalterung seines einzigartigen Werkes vorzubeugen und einem wirklichen „Bedürfnis" abzuhelfen. So würde sich auch vermeiden lassen, daß aus Platzmangel Gebiete nicht so eingehend berücksichtigt werden können, wie es vielleicht für manche Leser erwünscht erschiene (z. B. das Kapitel Fettsäureester der Cellulose). *R. O. Herzog.* [BB. 329.]

Ausführliches Handbuch der Photographie. Von J. M. Eder. Bd. IV, 4. Teil: Die Lichtpausverfahren, die Platinotypie und verschiedene Kopierverfahren ohne Silbersalze. Bearbeitet von Hofrat Dr. J. M. Eder und Dr. Adam Trumm. Dritte Aufl. Mit 31 Abbildungen, 270 Seiten. Verlag von W. Knapp. Halle 1929. Geh. RM. 15,50, geb. RM. 17,50.

Der Band behandelt die Kopierverfahren mit Eisen-, Kupfer-, Uran-, Mangan-, Quecksilber-, Kobalt-, Cer-, Vanadin-, Molybdän-, Wolfram-, Blei- und Zinnverbindungen, ferner photomechanische Lichtpausdrucke, die Diazotypie, den Ozalid- und Primulinprozeß.

Das in der ganzen Welt bekannte und einzig dastehende Quellenwerk von Eder braucht man kaum mehr mit empfehlenden Worten zu begleiten. *Lüppo-Cramer.* [BB. 93.]

Handbuch der Bodenlehre. Herausgegeben von Prof. Dr. E. Blanck. I. Band: „Die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Lehre von der Entstehung des Bodens," bearbeitet von Prof. Dr. E. Blanck, Dr. H. Fesefeldt, Dr. F. Giesecke, Dr. G. Hager, Dr. F. Heide, Prof. Dr. W. Meigen, Prof. Dr. S. Passarge, Prof. Dr. Philipp, Dr. K. Rehorst, Dr. L. Rüger. 336 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1929. Preis geb. RM. 29,60.

Die Bodenkunde hat als selbständige Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten eine derartige, man möchte sagen, stürmische Entwicklung erfahren und ist dabei bereits in so viele Wissenszweige gespalten, daß die Herausgabe eines Handbuches als notwendige Folge dieser Entwicklung betrachtet werden kann. Das „Handbuch der Bodenlehre" (warum nicht „Bodenkunde"?) wird in 10 Bänden erscheinen. Man wird gut tun, die Herausgabe der weiteren Bände so weit hinauszuschieben, bis die Ergebnisse der Verhandlungen des Internationalen Bodenkundlichen Kongresses 1930 vorliegen, damit die bedeutsamen Arbeiten der internationalen Kommissionen und die auf diesem Kongreß erscheinenden Berichte über neue Forschungsergebnisse noch ausgewertet werden können.

Der vorliegende 1. Band führt nach einer von E. Blanck verfaßten Einleitung über die Bodenkunde als Wissenschaft und einem von F. Giesecke gegebenen geschichtlichen Überblick über die Entwicklung der Bodenkunde bis zur Wende des 20. Jahrhunderts in die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Lehre von der Entstehung des Bodens ein. Der erste Teil dieses Abschnittes umfaßt die allgemeine oder wissenschaftliche Bodenkunde, insbesondere die Entstehung des Bodens (Bodenbildung). Die Verfasser F. Heide und K. Rehorst behandeln das Ausgangsmaterial der Bodenbildung, die bodenbildenden Mineralien und Gesteine, sowie das organische Material, welches an der Bodenbildung teilnimmt. Des weiteren bespricht H. Fesefeldt die physikalisch wirksamen Kräfte und ihre Gesetzmäßigkeiten und G. Hager in eingehender und meisterhafter Weise die chemisch wirksamen Kräfte und ihre Gesetzmäßigkeiten (Massenwirkungsgesetz und Gesetze der Kolloidchemie). Ein weiterer Abschnitt umfaßt die Darstellung der für die Aufbereitung des Gesteinsmaterials geologisch wirksamen Kräfte. L. Rüger beschreibt die geologische Tätigkeit des fließenden Wassers, des Meeres und die sogenannte trockene Abtragung, H. Philipp die Wirkung des Eises, S. Passarge die Wirkung des Windes; Abschnitte, welche — alles in allem — der Aufgabe voll und ganz gerecht werden, die geologischen Grundlagen der Bodenkunde umfassend und tiefgründig darzustellen. Die einzelnen Abschnitte des vorliegenden I. Bandes sind mit zahlreichen Literaturhinweisen versehen. *Schucht.* [BB. 2.]

Recherches Experimentales d'Analyse spectrale Quantitative sur les alliages metalliques. Von Trajan Negresco. 120 Seiten. Les presses universitaires de France. Paris 1927.

Die Arbeit, die im Laboratorium für Mineralchemie der Sorbonne ausgeführt wurde, befaßt sich besonders mit der „klassischen" Emissionsspektralanalyse, wie sie von Hartley, de Gramont und anderen ausgearbeitet wurde. Sie versucht, besonders auch Widersprüche aufzuklären, die in der Literatur der letzten Jahre hervorgehoben wurden. Es sind sehr eingehende Versuche über den Einfluß der Entladungsbedingungen auf die Spektren beschrieben, und eine große Zahl wertvoller Ergebnisse ist zusammengestellt. Im großen und ganzen kann man sagen, daß der Verfasser zu ähnlichen Ergebnissen geführt wird wie schon vor ihm und gleichzeitig mit ihm andere Forscher in Deutschland, deren Arbeiten dem Verfasser offenbar unbekannt geblieben sind. (Insbesondere W. Gerlach, seit 1925.) Die Arbeit bringt eine Menge Anregung, so sei z. B. nur erwähnt, daß der Verfasser fand, daß elementares Silicium die Linie 3086, die dem zweifach ionisierten Silicium zukommt, viel schwächer zeigt als eine Cu-Si-Legierung, die die Verbindung Cu_3Si enthält. Ob allerdings diese Erscheinung Rückschlüsse auf den Zustand des Atoms im Kristallgitter erlaubt, wie der Verfasser meint, und nicht vielmehr auf Vorgänge in den bereits verdampften Atomen zurückzuführen ist, ist fraglich. Jedem, der sich mit der Emissionsspektralanalyse beschäftigt, wird das Heft von Nutzen sein. *G. Scheibe.* [BB. 18.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark. Sitzung am 13. Mai 1929, 7½ Uhr, im Hofmannhaus. Vorsitzender: Prof. Dr. K. Arndt. Schriftführer: Dr. A. Buß. Teilnehmerzahl: über 146

Dr. Hans Alexander berichtet über die Breslauer Hauptversammlung.

Dr. Max Wolf: *„Die Radiumstrahlen und ihre Verwertung."* (Mit Versuchen.)

Vor etwa 25 Jahren beobachtete Giesel die Tatsache, daß Zinksulfid unter der Wirkung von α-Strahlen aufleuchtet. Er wurde damit Erfinder der radioaktiven Leuchtfarben. Die Radiumfarben müßten eigentlich wegen der langen Lebensdauer des Radiums die wertvollsten sein, aber das Zinksulfid büßt seine Leuchtfähigkeit bald ein, da die α-Strahlen Zersetzungserscheinungen bei ihm hervorrufen. Noch schneller nimmt die Helligkeit bei den Radiothorfarben ab, weil dieses Radioelement außerdem noch sehr kurzlebig ist. Eine Mischung von Zinksulfid und Mesothor allein leuchtet nicht, da Mesothor keine α-Strahlen aussendet. Fügt man aber außerdem Radiothor hinzu, so erhält man eine Leuchtfarbe, und jetzt stört die Kurzlebigkeit des Radiothors nicht, denn das Mesothor erzeugt bei seinem Zerfall Radiothor, so daß also der Radiothorgehalt und damit die α-Strahlung für eine Reihe von Jahren auf genügender Höhe gehalten wird. Die absolute Helligkeit der Farben ist sehr gering und nur von der Größenordnung 10^{-6} Lux. Die Lichtausbeute, gemessen an der aufgewandten α-Strahlenenergie, ist sehr günstig, sie beträgt nach Berndt 15%. Farben mit hoher α-Strahlung altern relativ schneller als solche mit geringerer α-Strahlung.

Ihre bekannteste Anwendung haben die radioaktiven Leuchtfarben zur Herstellung von leuchtenden Zeigern und Zifferblättern gefunden, wie an Manometern, Kompassen, elektrotechnischen Instrumenten, Röntgeninstrumentarien oder zur Markierung von Lichtschaltern, Klingeltastern, Treppenbeleuchtungsknöpfen usw.

Besondere Verwertung finden die Radiumstrahlen in der Medizin. Die Gesamtheit der in der Strahlentherapie zu lösenden Aufgaben umfaßt: 1. die in der Hauptsache interne Anwendung kleiner Strahlenmengen bei Blut- und Stoffwechselkrankheiten; 2. die Oberflächentherapie, d. h. die Behandlung von Hautkrankheiten, und 3. die Tiefentherapie, d. h. die Behandlung von dreidimensionalen Krankheitsherden, d. h. von Geschwülsten, gut- und bösartiger Natur. Die bei der inneren Therapie zur Anwendung gelangenden Mengen von radioaktiven Stoffen sind äußerst gering. Die stärkste Radiumquelle der Welt, Oberschlema in Sachsen, hat einen Gehalt von etwa 2700 Mache-Einheiten, d. h. ein Liter Wasser enthält nicht ganz 1 millionstel Kubikmillimeter Radiumemanation. Mit solchen geringen Aktivitätsmengen kann man keine Schädigung des Organismus herbeiführen, sondern lediglich Reize auslösen, die dann wohltätige Wirkungen erzeugen. Man spricht deswegen auch von Reiztherapie und von Reizdosen.

Die allgemeine Einführung der Radium-Emanation ist bisher daran gescheitert, daß die vorhandenen Apparaturen in der Herstellung sehr kompliziert waren und eine Reihe von Mängeln aufwiesen. Dr. Wolf führt einen kleinen handlichen Apparat vor, mit dem es in allerneuester Zeit gelungen ist, diese Nachteile zu beheben. Ein weiterer Versuch zeigt, wie die Emanation durch Erhitzen aus einem Kupferrohr ausgetrieben und über Buchstaben aus Zinksulfid geblasen werden kann, die dadurch zum Aufleuchten gebracht werden.

Wird ein kleines Radiumstückchen von einem andern Mineral eingeschlossen, so bilden sich im Laufe der Zeiten um diesen Kern Ringe, die Zeichen für die verschiedenen vom Radium ausgehenden Strahlen sind. In Dünnschliffen zeigen diese Ringe verschiedene Farben, sogen. pleochroitische Höfe. Man hat errechnet, daß zur Bildung solcher Höfe etwa 400 Millionen Jahre nötig sind. Da diese pleochroitischen Höfe schon bei schwachem Erhitzen verschwinden, so ist damit der Beweis erbracht, daß in den letzten 400 Millionen Jahren die Temperatur unserer Erde sich nicht wesentlich geändert haben kann. — Nachsitzung im Elisabethsaal des Bayernhofes.

Sitzung am 17. Juni im Hofmannhaus. Vorsitzender: Geh. Rat Prof. Dr. Pschorr. Teilnehmerzahl: 160.

Dr. H. Berlitzer: *„Über die Reklame der chemischen Industrie."*

Vortr. bezeichnete diese Reklame als veraltet. Im Ausland sucht man nicht verstandesmäßig auf den zu gewinnenden Leser einzuwirken, sondern auf dem Wege über das Gefühl. Es sollen nicht die Vorzüge einer Ware in den höchsten Tönen gepriesen werden, sondern Sympathie für den Erzeuger und Vertrautheit mit seinem Namen erweckt werden, der sog. good-will, der als Ergebnis langjähriger Reklamefeldzüge in den Büchern mancher Firmen mit vielen Millionen Mark auf der Haben-Seite verzeichnet steht. — In der Aussprache wird dem Vortr. lebhaft widersprochen, es wird insbesondere ausgeführt, daß sich die „amerikanische" Reklame nicht bei chemischen Großprodukten verwenden lasse.

Prof. Dr. F. Hayduck: *„Über den heutigen Stand der Spirituswirtschaft."*

Vortr. zeigte zunächst die Veränderungen, die sich hier nach dem Kriege ergeben haben und die im wesentlichen zur Schaffung des Branntweinmonopols geführt haben. Im Branntweinmonopolgesetz besitzen die landwirtschaftlichen Kartoffelbrennereien einen Schutz, der im wesentlichen darauf hinaus läuft, die Grundpreise so festzusetzen, daß in der mittleren Kartoffelbrennerei die Kartoffeln bei freier Schlempe angemessene Verwertung finden. Trotzdem die festgesetzten Grundpreise den festgesetzten Bedingungen nicht entsprechen, hat doch die kartoffelbauende Landwirtschaft das größte Interesse an der Aufrechterhaltung dieser Schutzbestimmung. Der Hauptgrund dafür ist der, daß die Kartoffelbrennereien imstande sind, bei voller Beschäftigung sehr bedeutende Kartoffelmengen aus dem Markt zu nehmen und damit den Kartoffelpreis in nachdrücklichster Weise zu stützen. In den letzten Jahren hat sich eine starke Bewegung entwickelt, die dahin geht, einen großen Teil der landwirtschaftlichen Brennrechte zugunsten einer anderweitigen Branntweinbeschaffung zu beseitigen. Im wesentlichen trifft dies aber für die meisten Verfahren nicht zu, denn die Sulfit- und die Melassebrennerei, die Rübenbrennerei oder die Verwendung von Branntwein aus Carbid erscheinen nach den Ausführungen des Vortr. bei den heutigen Branntweingrundpreisen nicht wettbewerbsfähig. Die Gewinnung von Branntwein aus Holz hatte bisher keinerlei Aussichten auf die Verbilligung der Fabrikation eröffnet. Erst in der allerletzten Zeit sind zwei Verfahren aufgetaucht, die vielleicht eine Wendung herbeiführen können. Das eine Verfahren, das in einer Versuchsfabrik in Genf läuft, ist das von Bergius verbesserte Willstätter-Verfahren, und das andere wird zur Zeit in der Spiritus- und Preßfabrik Tornesch erprobt. Besonders auf das letztgenannte Verfahren werden große Hoffnungen gesetzt[1]). Es bietet angeblich die Möglichkeit, aus Holzabfällen Branntwein zu 15 bis 20 RM. je Hektoliter zu gewinnen. Die Ergebnisse müssen abgewartet werden. Jedenfalls hat der Reichsrat der genannten Firma ein Sonderbrennrecht von 35 000 hl bewilligt, unter Einschaltung bestimmter Sicherungen im Interesse der weiteren ruhigen Entwicklung der Branntweinwirtschaft im Rahmen des Monopolgesetzes. Die Nachricht von der Aufnahme dieses neuen Verfahrens hat begreiflicherweise die bisher bestehenden Brennereigattungen stark beunruhigt. Indessen liegt eine Veranlassung dazu nicht vor. Man darf nicht verkennen, daß eine wesentliche Verbilligung der Branntweinerzeugung auch zu ganz neuen Verwendungsmöglichkeiten führen wird. Hierzu kommt, daß die Situation auf dem Holzweltmarkt eine außerordentlich gespannte ist, so daß eine umfangreiche Aufnahme der Holzbranntweingewinnung sich stark preistreibend auswirken muß. Es werden zum mindesten noch viele Jahre vergehen, ehe diese neue Fabrikation Einfluß auf die Branntweinwirtschaft ausüben kann. Man sollte daher davon absehen, das neue Holzaufschließungsverfahren als Propagandamittel gegen unsere heutige Branntweinbewirtschaftung zu verwenden. Sollten die neuen Holzaufschließungsverfahren tatsächlich einen erheblichen technischen Fortschritt bedeuten und damit zu einer Verbilligung der Branntweingewinnung führen, so darf man nicht den Weg beschreiten, das Bestehende kurzerhand zu zerstören, sondern man muß versuchen, die neue Branntweingewinnung schonend in die deutsche Branntweinbewirtschaftung einzugliedern. — Nachsitzung im Bayernhof, etwa 70 Teilnehmer.

[1]) Vgl. den Aufsatz Bausch, Seite 790.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 31 **3. AUGUST 1929 * SEITE 801—816** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark. Sitzung am 13. Mai 1929, 7½ Uhr, im Hofmannhaus. Vorsitzender: Prof. Dr. K. Arndt. Schriftführer: Dr. A. Buß. Teilnehmerzahl: über 146

Dr. Hans Alexander berichtet über die Breslauer Hauptversammlung.

Dr. Max Wolf: *„Die Radiumstrahlen und ihre Verwertung.“* (Mit Versuchen.)

Vor etwa 25 Jahren beobachtete Giesel die Tatsache, daß Zinksulfid unter der Wirkung von α-Strahlen aufleuchtet. Er wurde damit Erfinder der radioaktiven Leuchtfarben. Die Radiumfarben müßten eigentlich wegen der langen Lebensdauer des Radiums die wertvollsten sein, aber das Zinksulfid büßt seine Leuchtfähigkeit bald ein, da die α-Strahlen Zersetzungserscheinungen bei ihm hervorrufen. Noch schneller nimmt die Helligkeit bei den Radiothorfarben ab, weil dieses Radioelement außerdem noch sehr kurzlebig ist. Eine Mischung von Zinksulfid und Mesothor allein leuchtet nicht, da Mesothor keine α-Strahlen aussendet. Fügt man aber außerdem Radiothor hinzu, so erhält man eine Leuchtfarbe, und jetzt stört die Kurzlebigkeit des Radiothors nicht, denn das Mesothor erzeugt bei seinem Zerfall Radiothor, so daß also der Radiothorgehalt und damit die α-Strahlung für eine Reihe von Jahren auf genügender Höhe gehalten wird. Die absolute Helligkeit der Farben ist sehr gering und nur von der Größenordnung 10^{-6} Lux. Die Lichtausbeute, gemessen an der aufgewandten α-Strahlenenergie, ist sehr günstig, sie beträgt nach Berndt 15%. Farben mit hoher α-Strahlung altern relativ schneller als solche mit geringerer α-Strahlung.

Ihre bekannteste Anwendung haben die radioaktiven Leuchtfarben zur Herstellung von leuchtenden Zeigern und Zifferblättern gefunden, wie an Manometern, Kompassen, elektrotechnischen Instrumenten, Röntgeninstrumentarien oder zur Markierung von Lichtschaltern, Klingeltastern, Treppenbeleuchtungsknöpfen usw.

Besondere Verwertung finden die Radiumstrahlen in der Medizin. Die Gesamtheit der in der Strahlentherapie zu lösenden Aufgaben umfaßt: 1. die in der Hauptsache interne Anwendung kleiner Strahlenmengen bei Blut- und Stoffwechselkrankheiten; 2. die Oberflächentherapie, d. h. die Behandlung von Hautkrankheiten, und 3. die Tiefentherapie, d. h. die Behandlung von dreidimensionalen Krankheitsherden, d. h. von Geschwülsten, gut- und bösartiger Natur. Die bei der inneren Therapie zur Anwendung gelangenden Mengen von radioaktiven Stoffen sind äußerst gering. Die stärkste Radiumquelle der Welt, Oberschlema in Sachsen, hat einen Gehalt von etwa 2700 Mache-Einheiten, d. h. ein Liter Wasser enthält nicht ganz 1 millionstel Kubikmillimeter Radiumemanation. Mit solchen geringen Aktivitätsmengen kann man keine Schädigung des Organismus herbeiführen, sondern lediglich Reize auslösen, die dann wohltätige Wirkungen erzeugen. Man spricht deswegen auch von Reiztherapie und von Reizdosen.

Die allgemeine Einführung der Radium-Emanation ist bisher daran gescheitert, daß die vorhandenen Apparaturen in der Herstellung sehr kompliziert waren und eine Reihe von Mängeln aufwiesen. Dr. Wolf führt einen kleinen handlichen Apparat vor, mit dem es in allerneuester Zeit gelungen ist, diese Nachteile zu beheben. Ein weiterer Versuch zeigt, wie die Emanation durch Erhitzen aus einem Kupferrohr ausgetrieben und über Buchstaben aus Zinksulfid geblasen werden kann, die dadurch zum Aufleuchten gebracht werden.

Wird ein kleines Radiumstückchen von einem andern Mineral eingeschlossen, so bilden sich im Laufe der Zeiten um diesen Kern Ringe, die Zeichen für die verschiedenen vom Radium ausgehenden Strahlen sind. In Dünnschliffen zeigen diese Ringe verschiedene Farben, sogen. pleochroitische Höfe. Man hat errechnet, daß zur Bildung solcher Höfe etwa 400 Millionen Jahre nötig sind. Da diese pleochroitischen Höfe schon bei schwachem Erhitzen verschwinden, so ist damit der Beweis erbracht, daß in den letzten 400 Millionen Jahren die Temperatur unserer Erde sich nicht wesentlich geändert haben kann. — Nachsitzung im Elisabethsaal des Bayernhofes.

Sitzung am 17. Juni im Hofmannhaus. Vorsitzender: Geh. Rat Prof. Dr. Pschorr. Teilnehmerzahl: 160.

Dr. H. Berlitzer: *„Über die Reklame der chemischen Industrie.“*

Vortr. bezeichnete diese Reklame als veraltet. Im Ausland sucht man nicht verstandesmäßig auf den zu gewinnenden Leser einzuwirken, sondern auf dem Wege über das Gefühl. Es sollen nicht die Vorzüge einer Ware in den höchsten Tönen gepriesen werden, sondern Sympathie für den Erzeuger und Vertrautheit mit seinem Namen erweckt werden, der sog. good-will, der als Ergebnis langjähriger Reklamefeldzüge in den Büchern mancher Firmen mit vielen Millionen Mark auf der Haben-Seite verzeichnet steht. — In der Aussprache wird dem Vortr. lebhaft widersprochen, es wird insbesondere ausgeführt, daß sich die „amerikanische“ Reklame nicht bei chemischen Großprodukten verwenden lasse.

Prof. Dr. F. Hayduck: *„Über den heutigen Stand der Spirituswirtschaft.“*

Vortr. zeigte zunächst die Veränderungen, die sich hier nach dem Kriege ergeben haben und die im wesentlichen zur Schaffung des Branntweinmonopols geführt haben. Im Branntweinmonopolgesetz besitzen die landwirtschaftlichen Kartoffelbrennereien einen Schutz, der im wesentlichen darauf hinaus läuft, die Grundpreise so festzusetzen, daß in der mittleren Kartoffelbrennerei die Kartoffeln bei freier Schlempe angemessene Verwertung finden. Trotzdem die festgesetzten Grundpreise den festgesetzten Bedingungen nicht entsprechen, hat doch die kartoffelbauende Landwirtschaft das größte Interesse an der Aufrechterhaltung dieser Schutzbestimmung. Der Hauptgrund dafür ist der, daß die Kartoffelbrennereien imstande sind, bei voller Beschäftigung sehr bedeutende Kartoffelmengen aus dem Markt zu nehmen und damit den Kartoffelpreis in nachdrücklichster Weise zu stützen. In den letzten Jahren hat sich eine starke Bewegung entwickelt, die dahin geht, einen großen Teil der landwirtschaftlichen Brennrechte zugunsten einer anderweitigen Branntweinbeschaffung zu beseitigen. Im wesentlichen trifft dies aber für die meisten Verfahren nicht zu, denn die Sulfit- und die Melassebrennerei, die Rübenbrennerei oder die Verwendung von Branntwein aus Carbid erscheinen nach den Ausführungen des Vortr. bei den heutigen Branntweingrundpreisen nicht wettbewerbsfähig. Die Gewinnung von Branntwein aus Holz hatte bisher keinerlei Aussichten auf die Verbilligung der Fabrikation eröffnet. Erst in der allerletzten Zeit sind zwei Verfahren aufgetaucht, die vielleicht eine Wendung herbeiführen können. Das eine Verfahren, das in einer Versuchsfabrik in Genf läuft, ist das von Bergius verbesserte Willstätter-Verfahren, und das andere wird zur Zeit in der Spiritus- und Preßfabrik Tornesch erprobt. Besonders auf das letztgenannte Verfahren werden große Hoffnungen gesetzt[1]. Es bietet angeblich die Möglichkeit, aus Holzabfällen Branntwein zu 15 bis 20 RM. je Hektoliter zu gewinnen. Die Ergebnisse müssen abgewartet werden. Jedenfalls hat der Reichsrat der genannten Firma ein Sonderbrennrecht von 35 000 hl bewilligt, unter Einschaltung bestimmter Sicherungen im Interesse der weiteren ruhigen Entwicklung der Branntweinwirtschaft im Rahmen des Monopolgesetzes. Die Nachricht von der Aufnahme dieses neuen Verfahrens hat begreiflicherweise die bisher bestehenden Brennereigattungen stark beunruhigt. Indessen liegt eine Veranlassung dazu nicht vor. Man darf nicht verkennen, daß eine wesentliche Verbilligung der Branntweinerzeugung auch zu ganz neuen Verwendungsmöglichkeiten führen wird. Hierzu kommt, daß die Situation auf dem Holzweltmarkt eine außerordentlich gespannte ist, so daß eine umfangreiche Aufnahme der Holzbranntweingewinnung sich stark preistreibend auswirken muß. Es werden zum mindesten noch viele Jahre vergehen, ehe diese neue Fabrikation Einfluß auf die Branntweinwirtschaft ausüben kann. Man sollte daher davon absehen, das neue Holzaufschließungsverfahren als Propagandamittel gegen unsere heutige Branntweinbewirtschaftung zu verwenden. Sollten die neuen Holzaufschließungsverfahren tatsächlich einen erheblichen technischen Fortschritt bedeuten und damit zu einer Verbilligung der Branntweingewinnung führen, so darf man nicht den Weg beschreiten, das Bestehende kurzerhand zu zerstören, sondern man muß versuchen, die neue Branntweingewinnung schonend in die deutsche Branntweinbewirtschaftung einzugliedern. — Nachsitzung im Bayernhof, etwa 70 Teilnehmer.

[1]) Vgl. den Aufsatz Bausch, Seite 790.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein . . .	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements. Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

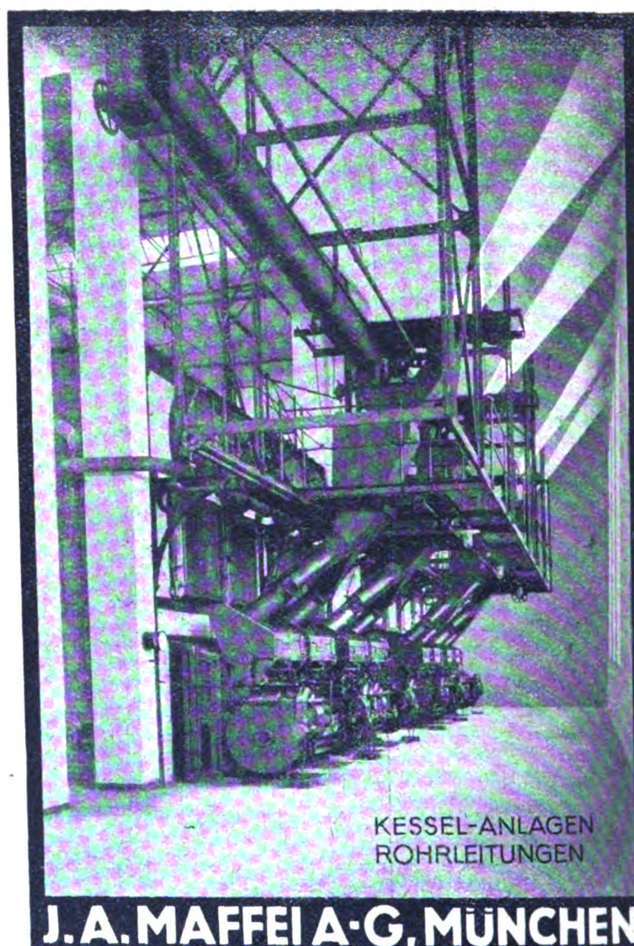
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.

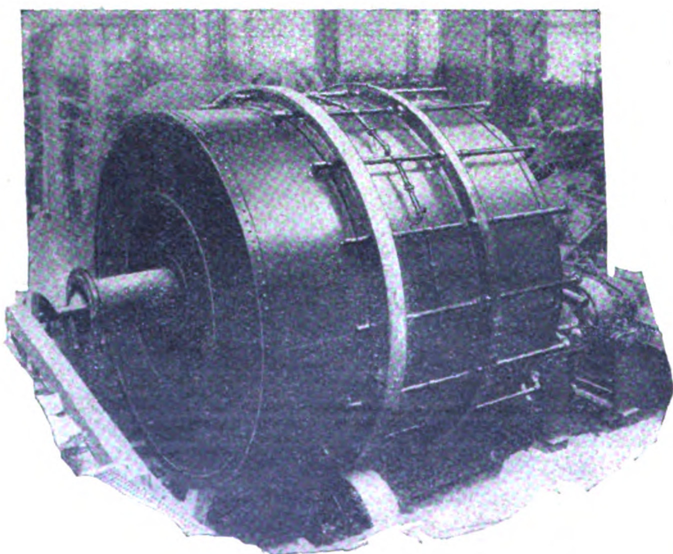
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin: Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 31 | **3. AUGUST 1929 * SEITE 801—816** | **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:


KESSEL-ANLAGEN
ROHRLEITUNGEN
J. A. MAFFEI A-G, MÜNCHEN



Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 801—816 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 3. August 1929, Nr. 31

Richard Lorenz †

Von Prof. Dr. W. FRAENKEL, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 8. Juli 1929.)

Im Alter von 66 Jahren, wenige Monate nach seiner Emeritierung, ist am 23. Juni Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. h. c. Richard Lorenz in Frankfurt am Main schweren Leiden erlegen. Mit ihm ist wieder einer der Männer heimgegangen, die die gesamte Entwicklung der physikalischen Chemie erlebt und an ihr schöpferisch mitgearbeitet haben, eine der liebenswürdigsten und gütigsten Gelehrtennaturen, ein Professor im besten Sinne des Wortes, ein wahrhafter „Bekenner", ein nur für die Wissenschaft lebender und für sie begeisterter Mensch.

Richard Lorenz wurde am 13. April 1863 in Wien als Sohn des Historikers Ottokar Lorenz geboren, er besuchte die Schule in Schnepfenthal und Wien und erhielt dort und in Jena seine wissenschaftliche Ausbildung. Als Schüler Geuters promovierte er in Jena mit einer Untersuchung über die Valenz des Bors. Schon in Wien begonnene medizinische Studien schienen ihn zur physiologischen Chemie führen zu wollen, in Rostock arbeitet er auf diesem Gebiete, aber bald fand er den Weg zur reinen Chemie zurück, als er als Assistent zu Wallach nach Göttingen ging. Hier sind es zunächst wieder rein anorganische Arbeiten, die ihn beschäftigen, aber schon in diese Zeit fällt eine große Arbeit über Schmelzflußelektrolyse gemischter Salze[1]), in der er zeigt, daß man aus dem Salzgemisch die reinen Metalle herauselektrolysieren kann. Diese Arbeit ist in vielen Beziehungen bemerkenswert. Erstens wird mit ihr das Gebiet beschritten, dem er von nun ab durch sein ganzes wissenschaftliches Leben treu bleibt, des Studium der geschmolzenen Salze, dann findet man in dieser Untersuchung nicht nur die Angabe, daß aus geschmolzenem chlorsilberhaltigen Chlorzink metallisches Zink das Silber frei macht, sondern es wird auch bemerkt, daß bei der Elektrolyse von geschmolzenen Chlorzink-Chlorsilber-Mischungen an einer Bleikathode das Blei nicht nur silberhaltig wird, was zu erwarten war, sondern daß der Regulus auch zinkhaltig geworden ist. Eine Erklärung für dieses Phänomen wird noch nicht gesucht, aber an diese Arbeit knüpfen doch direkt die Untersuchungen an, die den Forscher in seiner letzten Schaffensperiode sehr lebhaft beschäftigt haben und von denen noch zu sprechen sein wird. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß er auf Grund dieser Arbeit ein Patent anmeldet und erhält. Ein Referent schreibt darüber, daß hier der Forscher seiner Zeit vorangeeilt, und daß die technische Auswertung der Erfindung (für damalige Zeit) unmöglich ist. Blieb ihm so damals wie auch später materieller Erfolg versagt, so ergab sich doch der Gewinn, daß ihn technische Arbeit nicht von der reinen Wissenschaft als dem ihm entsprechenden Gebiet ablenkte.

Daß die Göttinger Atmosphäre den jungen lebhaften Geist zur physikalischen Chemie führen mußte, ist nicht verwunderlich. Man vergegenwärtige sich, daß damals in Göttingen Walter Nernst, ungefähr gleichalterig mit Lorenz, bereits als erfolgreicher Forscher und gesuchter Lehrer wirkte. So finden wir Lorenz bald im physikochemischen Institut, und schon 1896 ist der Ruf des jungen Privatdozenten so wohlbegründet, daß die Wahl des berühmten Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich, das einen Professor für das Fach der Elektrochemie sucht, auf ihn fällt. Lorenz begründete in Zürich ein Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie und gewann der neuen Wissenschaft eine immer größer werdende Zahl von Schülern, mit denen er besonders die Probleme der Elektrochemie der geschmolzenen Salze weiter ausbaute und vertiefte. Seine Studien über das Faradaysche Gesetz an geschmolzenen Elektrolyten sind als klassisch zu bezeichnen. Mit glänzender Experimentierkunst, immer mit möglichst einfachen und übersichtlichen Apparaten arbeitend, wird die damals noch wenig geübte Methodik der Arbeiten bei hohen Temperaturen immer weiter ausgebildet. Lorenz erkannte, daß die oft bei geschmolzenen Salzen auftretenden Abweichungen vom Faradayschen Gesetz durch die Bildung von Metallnebeln verursacht werden. Das Metall zerstäubt an der Kathode, wird zur Anode geführt und dort durch das frei werdende Halogen wieder zu Salz zurückverwandelt, wodurch die Stromausbeute kleiner wird und bis Null heruntersinken kann. Durch Salzzusätze und durch geschickte Einkapselung der Elektroden wußte er der Schwierigkeiten Herr zu werden, und so konnte er zeigen, daß das Faradaysche Gesetz immer strenger gilt, je mehr die Nebelbildung verhindert werden kann. Daneben gingen Arbeiten über geschmolzene Daniell-Ketten. Zur theoretischen Berechnung der E. M. K. aus Wärmetönung und Temperaturkoeffizient der Spannung wird eine der Gibbs-Helmholtzschen für konstantes Volumen geltenden Gleichung entsprechende Beziehung für konstanten Druck (mit Katajama) entwickelt. Natürlich mußten auch andere Konstanten der geschmolzenen Salze, Leitfähigkeit, innere Reibung, Ionenwanderung, Überführung usw. bestimmt werden. Von Arbeiten aus dem Gebiet der Elektrochemie wässeriger Lösungen seien hier nur die Untersuchungen über die E. M. K. der Knallgaskette erwähnt. Nichtübereinstimmung von Messung und Rechnung ließ ihn erkennen, daß der anodische wirksame Stoff nicht Sauerstoff, sondern ein Platinoxyd sein müßte. Mittels der Methode der Polarisationsentladung konnte er das Vorhandensein von Oxyden auf der Anode nachweisen.

Die Nebelbildung interessierte ihn aber besonders, und da er sie als Kolloidphänomen (Pyrosol) auffaßte, wurde das Interesse des Thermodynamikers, der er eigentlich war und immer geblieben ist, auf die Atomistik gelenkt. Hier in Zürich wirkte der damals an der Schwelle seines Ruhmes stehende Einstein, zu dem sich Lorenz lebhaft hingezogen fühlte und von dem er freudig sich anregen ließ. Indem er kühn auf elektrolytische Ionen das Stokessche Gesetz anwandte, konnte er aus Wanderungsgeschwindigkeit und innerer Reibung Ionenradien berechnen, Studien, die

[1]) Versuche zur Begründung eines gemeinsamen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark. Sitzung am 13. Mai 1929, 7½ Uhr, im Hofmannhaus. Vorsitzender: Prof. Dr. K. Arndt. Schriftführer: Dr. A. Buß. Teilnehmerzahl: über 146

Dr. Hans Alexander berichtet über die Breslauer Hauptversammlung.

Dr. Max Wolf: *„Die Radiumstrahlen und ihre Verwertung.“* (Mit Versuchen.)

Vor etwa 25 Jahren beobachtete Giesel die Tatsache, daß Zinksulfid unter der Wirkung von α-Strahlen aufleuchtet. Er wurde damit Erfinder der radioaktiven Leuchtfarben. Die Radiumfarben müßten eigentlich wegen der langen Lebensdauer des Radiums die wertvollsten sein, aber das Zinksulfid büßt seine Leuchtfähigkeit bald ein, da die α-Strahlen Zersetzungserscheinungen bei ihm hervorrufen. Noch schneller nimmt die Helligkeit bei den Radiothorfarben ab, weil dieses Radioelement außerdem noch sehr kurzlebig ist. Eine Mischung von Zinksulfid und Mesothor allein leuchtet nicht, da Mesothor keine α-Strahlen aussendet. Fügt man aber außerdem Radiothor hinzu, so erhält man eine Leuchtfarbe, und jetzt stört die Kurzlebigkeit des Radiothors nicht, denn das Mesothor erzeugt bei seinem Zerfall Radiothor, so daß also der Radiothorgehalt und damit die α-Strahlung für eine Reihe von Jahren auf genügender Höhe gehalten wird. Die absolute Helligkeit der Farben ist sehr gering und nur von der Größenordnung 10^{-6} Lux. Die Lichtausbeute, gemessen an der aufgewandten α-Strahlenenergie, ist sehr günstig, sie beträgt nach Berndt 15%. Farben mit hoher α-Strahlung altern relativ schneller als solche mit geringerer α-Strahlung.

Ihre bekannteste Anwendung haben die radioaktiven Leuchtfarben zur Herstellung von leuchtenden Zeigern und Zifferblättern gefunden, wie an Manometern, Kompassen, elektrotechnischen Instrumenten, Röntgeninstrumentarien oder zur Markierung von Lichtschaltern, Klingeltastern, Treppenbeleuchtungsknöpfen usw.

Besondere Verwertung finden die Radiumstrahlen in der Medizin. Die Gesamtheit der in der Strahlentherapie zu lösenden Aufgaben umfaßt: 1. die in der Hauptsache interne Anwendung kleiner Strahlenmengen bei Blut- und Stoffwechselkrankheiten; 2. die Oberflächentherapie, d. h. die Behandlung von Hautkrankheiten, und 3. die Tiefentherapie, d. h. die Behandlung von dreidimensionalen Krankheitsherden, d. h. von Geschwülsten, gut- und bösartiger Natur. Die bei der inneren Therapie zur Anwendung gelangenden Mengen von radioaktiven Stoffen sind äußerst gering. Die stärkste Radiumquelle der Welt, Oberschlema in Sachsen, hat einen Gehalt von etwa 2700 Mache-Einheiten, d. h. ein Liter Wasser enthält nicht ganz 1 millionstel Kubikmillimeter Radiumemanation. Mit solchen geringen Aktivitätsmengen kann man keine Schädigung des Organismus herbeiführen, sondern lediglich Reize auslösen, die dann wohltätige Wirkungen erzeugen. Man spricht deswegen auch von Reiztherapie und von Reizdosen.

Die allgemeine Einführung der Radium-Emanation ist bisher daran gescheitert, daß die vorhandenen Apparaturen in der Herstellung sehr kompliziert waren und eine Reihe von Mängeln aufwiesen. Dr. Wolf führt einen kleinen handlichen Apparat vor, mit dem es in allerneuester Zeit gelungen ist, diese Nachteile zu beheben. Ein weiterer Versuch zeigt, wie die Emanation durch Erhitzen aus einem Kupferrohr ausgetrieben und über Buchstaben aus Zinksulfid geblasen werden kann, die dadurch zum Aufleuchten gebracht werden.

Wird ein kleines Radiumstückchen von einem andern Mineral eingeschlossen, so bilden sich im Laufe der Zeiten um diesen Kern Ringe, die Zeichen für die verschiedenen vom Radium ausgehenden Strahlen sind. In Dünnschliffen zeigen diese Ringe verschiedene Farben, sogen. pleochroitische Höfe. Man hat errechnet, daß zur Bildung solcher Höfe etwa 400 Millionen Jahre nötig sind. Da diese pleochroitischen Höfe schon bei schwachem Erhitzen verschwinden, so ist damit der Beweis erbracht, daß in den letzten 400 Millionen Jahren die Temperatur unserer Erde sich nicht wesentlich geändert haben kann. — Nachsitzung im Elisabethsaal des Bayernhofes.

Sitzung am 17. Juni im Hofmannhaus. Vorsitzender: Geh. Rat Prof. Dr. Pschorr. Teilnehmerzahl: 160.

Dr. H. Berlitzer: *„Über die Reklame der chemischen Industrie.“*

Vortr. bezeichnete diese Reklame als veraltet. Im Ausland sucht man nicht verstandesmäßig auf den zu gewinnenden Leser einzuwirken, sondern auf dem Wege über das Gefühl. Es sollen nicht die Vorzüge einer Ware in den höchsten Tönen gepriesen werden, sondern Sympathie für den Erzeuger und Vertrautheit mit seinem Namen erweckt werden, der sog. good-will, der als Ergebnis langjähriger Reklamefeldzüge in den Büchern mancher Firmen mit vielen Millionen Mark auf der Haben-Seite verzeichnet steht. — In der Aussprache wird dem Vortr. lebhaft widersprochen, es wird insbesondere ausgeführt, daß sich die „amerikanische“ Reklame nicht bei chemischen Großprodukten verwenden lasse.

Prof. Dr. F. Hayduck: *„Über den heutigen Stand der Spirituswirtschaft.“*

Vortr. zeigte zunächst die Veränderungen, die sich hier nach dem Kriege ergeben haben und die im wesentlichen zur Schaffung des Branntweinmonopols geführt haben. Im Branntweinmonopolgesetz besitzen die landwirtschaftlichen Kartoffelbrennereien einen Schutz, der im wesentlichen darauf hinaus läuft, die Grundpreise so festzusetzen, daß in der mittleren Kartoffelbrennerei die Kartoffeln bei freier Schlempe angemessene Verwertung finden. Trotzdem die festgesetzten Grundpreise den festgesetzten Bedingungen nicht entsprechen, hat doch die kartoffelbauende Landwirtschaft das größte Interesse an der Aufrechterhaltung dieser Schutzbestimmung. Der Hauptgrund dafür ist der, daß die Kartoffelbrennereien imstande sind, bei voller Beschäftigung sehr bedeutende Kartoffelmengen aus dem Markt zu nehmen und damit den Kartoffelpreis in nachdrücklichster Weise zu stützen. In den letzten Jahren hat sich eine starke Bewegung entwickelt, die dahin geht, einen großen Teil der landwirtschaftlichen Brennrechte zugunsten einer anderweitigen Branntweinbeschaffung zu beseitigen. Im wesentlichen trifft dies aber für die meisten Verfahren nicht zu, denn die Sulfit- und die Melassebrennerei, die Rübenbrennerei oder die Verwendung von Branntwein aus Carbid erscheinen nach den Ausführungen des Vortr. bei den heutigen Branntweingrundpreisen nicht wettbewerbsfähig. Die Gewinnung von Branntwein aus Holz hatte bisher keinerlei Aussichten auf die Verbilligung der Fabrikation eröffnet. Erst in der allerletzten Zeit sind zwei Verfahren aufgetaucht, die vielleicht eine Wendung herbeiführen können. Das eine Verfahren, das in einer Versuchsfabrik in Genf läuft, ist das von Bergius verbesserte Willstätter-Verfahren, und das andere wird zur Zeit in der Spiritus- und Preßfabrik Tornesch erprobt. Besonders auf das letztgenannte Verfahren werden große Hoffnungen gesetzt[1]). Es bietet angeblich die Möglichkeit, aus Holzabfällen Branntwein zu 15 bis 20 RM. je Hektoliter zu gewinnen. Die Ergebnisse müssen abgewartet werden. Jedenfalls hat der Reichsrat der genannten Firma ein Sonderbrennrecht von 35 000 hl bewilligt, unter Einschaltung bestimmter Sicherungen im Interesse der weiteren ruhigen Entwicklung der Branntweinwirtschaft im Rahmen des Monopolgesetzes. Die Nachricht von der Aufnahme dieses neuen Verfahrens hat begreiflicherweise die bisher bestehenden Brennereigattungen stark beunruhigt. Indessen liegt eine Veranlassung dazu nicht vor. Man darf nicht verkennen, daß eine wesentliche Verbilligung der Branntweinerzeugung auch zu ganz neuen Verwendungsmöglichkeiten führen wird. Hierzu kommt, daß die Situation auf dem Holzweltmarkt eine außerordentlich gespannte ist, so daß eine umfangreiche Aufnahme der Holzbranntweingewinnung sich stark preistreibend auswirken muß. Es werden zum mindesten noch viele Jahre vergehen, ehe diese neue Fabrikation Einfluß auf die Branntweinwirtschaft ausüben kann. Man sollte daher davon absehen, das neue Holzaufschließungsverfahren als Propagandamittel gegen unsere heutige Branntweinbewirtschaftung zu verwenden. Sollten die neuen Holzaufschließungsverfahren tatsächlich einen erheblichen technischen Fortschritt bedeuten und damit zu einer Verbilligung der Branntweingewinnung führen, so darf man nicht den Weg beschreiten, das Bestehende kurzerhand zu zerstören, sondern man muß versuchen, die neue Branntweingewinnung schonend in die deutsche Branntweinbewirtschaftung einzugliedern. — Nachsitzung im Bayernhof, etwa 70 Teilnehmer.

[1]) Vgl. den Aufsatz Bausch, Seite 790.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS:
PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland	RM. 57.—,	Ausland	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„	„ 38.—,	„	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„	„ 28.—,	„	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„	„ 36.—,	„	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„	„ 66.—,	„	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„	„ 84.—,	„	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

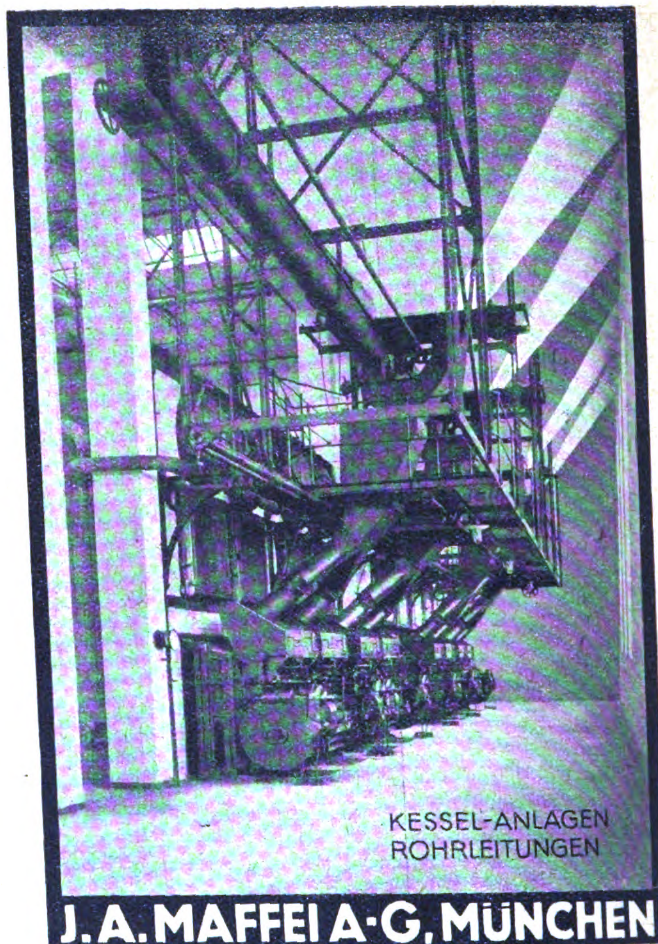
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

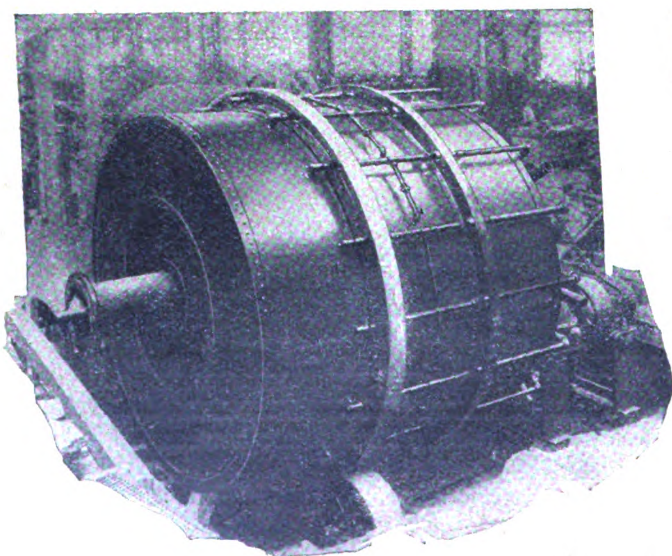
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 31 — **3. AUGUST 1929 * SEITE 801—816** — **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:



KESSEL-ANLAGEN
ROHRLEITUNGEN
J. A. MAFFEI A-G, MÜNCHEN



Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 801—816 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 3. August 1929, Nr. 31

Richard Lorenz †

Von Prof. Dr. W. Fraenkel, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 8. Juli 1929.)

Im Alter von 66 Jahren, wenige Monate nach seiner Emeritierung, ist am 23. Juni Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. h. c. Richard Lorenz in Frankfurt am Main schweren Leiden erlegen. Mit ihm ist wieder einer der Männer heimgegangen, die die gesamte Entwicklung der physikalischen Chemie erlebt und an ihr schöpferisch mitgearbeitet haben, eine der liebenswürdigsten und gütigsten Gelehrtennaturen, ein Professor im besten Sinne des Wortes, ein wahrhafter „Bekenner", ein nur für die Wissenschaft lebender und für sie begeisterter Mensch.

Richard Lorenz wurde am 13. April 1863 in Wien als Sohn des Historikers Ottokar Lorenz geboren, er besuchte die Schule in Schnepfenthal und Wien und erhielt dort und in Jena seine wissenschaftliche Ausbildung. Als Schüler Geuters promovierte er in Jena mit einer Untersuchung über die Valenz des Bors. Schon in Wien begonnene medizinische Studien schienen ihn zur physiologischen Chemie führen zu wollen, in Rostock arbeitet er auf diesem Gebiete, aber bald fand er den Weg zur reinen Chemie zurück, als er als Assistent zu Wallach nach Göttingen ging. Hier sind es zunächst wieder rein anorganische Arbeiten, die ihn beschäftigen, aber schon in diese Zeit fällt eine große Arbeit über Schmelzflußelektrolyse gemischter Salze[1]), in der er zeigt, daß man aus dem Salzgemisch die reinen Metalle herauselektrolysieren kann. Diese Arbeit ist in vielen Beziehungen bemerkenswert. Erstens wird mit ihr das Gebiet beschritten, dem er von nun ab durch sein ganzes wissenschaftliches Leben treu bleibt, des Studium der geschmolzenen Salze, dann findet man in dieser Untersuchung nicht nur die Angabe, daß aus geschmolzenem chlorsilberhaltigen Chlorzink metallisches Zink das Silber frei macht, sondern es wird auch bemerkt, daß bei der Elektrolyse von geschmolzenen Chlorzink-Chlorsilber-Mischungen an einer Bleikathode das Blei nicht nur silberhaltig wird, was zu erwarten war, sondern daß der Regulus auch zinkhaltig geworden ist. Eine Erklärung für dieses Phänomen wird noch nicht gesucht, aber an diese Arbeit knüpfen doch direkt die Untersuchungen an, die den Forscher in seiner letzten Schaffensperiode sehr lebhaft beschäftigt haben und von denen noch zu sprechen sein wird. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß er auf Grund dieser Arbeit ein Patent anmeldet und erhält. Ein Referent schreibt darüber, daß hier der Forscher seiner Zeit vorangeeilt, und daß die technische Auswertung der Erfindung (für damalige Zeit) unmöglich ist. Blieb ihm so damals wie auch später materieller Erfolg versagt, so ergab sich doch der Gewinn, daß ihn technische Arbeit nicht von der reinen Wissenschaft als dem ihm entsprechenden Gebiet ablenkte.

Daß die Göttinger Atmosphäre den jungen lebhaften Geist zur physikalischen Chemie führen mußte, ist nicht verwunderlich. Man vergegenwärtige sich, daß damals in Göttingen Walter Nernst, ungefähr gleichalterig mit Lorenz, bereits als erfolgreicher Forscher und gesuchter Lehrer wirkte. So finden wir Lorenz bald im physikochemischen Institut, und schon 1896 ist der Ruf des jungen Privatdozenten so wohlbegründet, daß die Wahl des berühmten Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich, das einen Professor für das Fach der Elektrochemie sucht, auf ihn fällt. Lorenz begründete in Zürich ein Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie und gewann der neuen Wissenschaft eine immer größer werdende Zahl von Schülern, mit denen er besonders die Probleme der Elektrochemie der geschmolzenen Salze weiter ausbaute und vertiefte. Seine Studien über das Faradaysche Gesetz an geschmolzenen Elektrolyten sind als klassisch zu bezeichnen. Mit glänzender Experimentierkunst, immer mit möglichst einfachen und übersichtlichen Apparaten arbeitend, wird die damals noch wenig geübte Methodik der Arbeiten bei hohen Temperaturen immer weiter ausgebildet. Lorenz erkannte, daß die oft bei geschmolzenen Salzen auftretenden Abweichungen vom Faradayschen Gesetz durch die Bildung von Metallnebeln verursacht werden. Das Metall zerstäubt an der Kathode, wird zur Anode geführt und dort durch das frei werdende Halogen wieder zu Salz zurückverwandelt, wodurch die Stromausbeute kleiner wird und bis Null heruntersinken kann. Durch Salzzusätze und durch geschickte Einkapselung der Elektroden wußte er der Schwierigkeiten Herr zu werden, und so konnte er zeigen, daß das Faradaysche Gesetz immer strenger gilt, je mehr die Nebelbildung verhindert werden kann. Daneben gingen Arbeiten über geschmolzene Daniell-Ketten. Zur theoretischen Berechnung der E. M. K. aus Wärmetönung und Temperaturkoeffizient der Spannung wird eine der Gibbs-Helmholtzschen für konstantes Volumen geltenden Gleichung entsprechende Beziehung für konstanten Druck (mit Katajama) entwickelt. Natürlich mußten auch andere Konstanten der geschmolzenen Salze, Leitfähigkeit, innere Reibung, Ionenwanderung, Überführung usw. bestimmt werden. Von Arbeiten aus dem Gebiet der Elektrochemie wässeriger Lösungen seien hier nur die Untersuchungen über die E. M. K. der Knallgaskette erwähnt. Nichtübereinstimmung von Messung und Rechnung ließ ihn erkennen, daß der anodische wirksame Stoff nicht Sauerstoff, sondern ein Platinoxyd sein müßte. Mittels der Methode der Polarisationsentladung konnte er das Vorhandensein von Oxyden auf der Anode nachweisen.

Die Nebelbildung interessierte ihn aber besonders, und da er sie als Kolloidphänomen (Pyrosol) auffaßte, wurde das Interesse des Thermodynamikers, der er eigentlich war und immer geblieben ist, auf die Atomistik gelenkt. Hier in Zürich wirkte der damals an der Schwelle seines Ruhmes stehende Einstein, zu dem sich Lorenz lebhaft hingezogen fühlte und von dem er freudig sich anregen ließ. Indem er kühn auf elektrolytische Ionen das Stokessche Gesetz anwandte, konnte er aus Wanderungsgeschwindigkeit und innerer Reibung Ionenradien berechnen, Studien, die

[1]) Versuche zur Begründung eines gemeinsamen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens.

ihn viele Jahre auch noch nach seinem Weggang von Zürich beschäftigten.

In der Schweiz hatte Lorenz seine Familie begründet, er hatte Lili Heusler, eine Enkelin von David Friedrich Strauss, heimgeführt, die ihm zwei Kinder schenkte. Aber die glückliche Ehe wurde durch den Tod der Gattin frühzeitig gelöst; dieses schwere persönliche Leid ließ ihm einen Wechsel des Ortes erwünscht erscheinen, und so folgte er gern einem Ruf an die Handelsakademie und den Physikalischen Verein in Frankfurt a. M., wo ihm auch im Hinblick auf die dort neuzugründende Universität als reizvolle Aufgabe winkte, hier der physikalischen Chemie eine neue Stätte zu errichten.

In Frankfurt hatte er also zum zweiten Male Neuland zu pflügen, zum zweiten Male entwickelte er aus kleinen Anfängen ein sich stets vergrößerndes Institut. Hier wirkte er, bis sein Leiden, gegen das er mit seltener Tapferkeit lange ankämpfte, ihm doch schließlich die Kraft lähmte.

Zunächst wurde mit kleiner Schülerzahl an den begonnenen Problemen weitergearbeitet. Geschmolzene Halogen-Silbersalze wurden untersucht, die Metallnebel im erstarrten Salz ultramikroskopisch beobachtet. Mit Eitel wird die Verteilung von Rauchteilchen im Schwerefeld ultramikroskopisch bestimmt und darauf die Smoluchowskische Theorie angewandt, mit dem Erfolg, daß für Kolloidteilchen mutatis mutandis dieselben Gesetze wie für Gasmoleküle gelten. Da er in Frankfurt auch die Metallurgie und Metallkunde vertreten muß, werden auch Schmelzdiagramme aufgenommen.

Der Krieg hemmte naturgemäß die Entwicklung des Institutes. Nur mit großen Schwierigkeiten war es möglich, den wissenschaftlichen Betrieb überhaupt aufrechtzuerhalten und auch Arbeiten zur Rohstoffversorgung durchzuführen. Um den gequälten, in der geistigen Öde des Schützengrabens lebenden Studenten einige Anregung zu schaffen, hält ihnen Lorenz in Rumänien Vorträge über die Entwicklung der deutschen Industrie.

Mit der Wiederkehr des Friedens füllte sich das Institut mit einer großen Zahl überalterter Studenten, die schnelle und doch gründliche Ausbildung heischten. Es galt, eine ungeheure Lehraufgabe zu bewältigen und auch zahlreiche Themen, deren erfolgreiche Bearbeitbarkeit möglichst sicher war, bereit zu haben. Dazu kamen bald die Schwierigkeiten der Inflation. Der Ideenreichtum des Institutsdirektors wußte überall zu helfen. Es entstanden eine Anzahl Arbeiten zur Theorie der elektrolytischen Ionen, Leitfähigkeits- und Wanderungsgeschwindigkeitsmessungen; die Methode zur Extrapolation auf den Wert der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde verbessert, durch Einführung der Verstärkerröhre Genauigkeit und Bequemlichkeit der Messung erhöht. Daneben laufen noch Beschäftigungen mit aktuellen Problemen, denen sein lebhafter Geist stets zugewandt war. So wurde z. B. das Gebiet der Isotopenforschung beschritten, ohne daß allerdings die Arbeiten die von ihm geforderte Sicherheit der Ergebnisse brachten.

Schließlich aber sind es doch wieder die geschmolzenen Salze, die erneut sein Interesse in Anspruch nahmen. Lorenz erkannte, daß ein fundamentales Problem, das sowohl kosmisch wie technologisch gleich bedeutsam und interessant ist, noch nicht genügend wissenschaftliche Aufklärung gefunden hat: die Gleichgewichte zwischen Salzen und Metallen im Schmelzfluß. Bei den leicht schmelzenden Schwermetallen, z. B. Blei, Zinn, Cadmium, Thallium und deren Salzen, die das Arbeiten in geschlossenen Bömbchen aus schwer schmelzbarem Glas erlaubten, wurden die nötigen ersten experimentellen Grundlagen gewonnen. Die enorme Erfahrung des Meisters auf diesem Gebiete, die schnelle Gleichgewichtseinstellung und der Eifer von ihm angeregter Schüler kam der Untersuchung zugute. Bei diesen hochkonzentrierten Systemen konnte das bekannte Massenwirkungsgesetz, das nur für ideale Gase und ideale verdünnte Lösungen abgeleitet ist, nicht mehr gelten. So entwickelt Lorenz, mit dem thermodynamischen Potential und der van der Waalsschen Zustandsgleichung arbeitend, also hier wieder zur Thermodynamik zurückkehrend, ein Massenwirkungsgesetz für kondensierte Systeme, mit dem sich die Ergebnisse der experimentellen Forschung gut darstellen ließen, das aber zu kompliziert ist, um an dieser Stelle auch nur in großen Zügen dargelegt werden zu können.

Natürlich tauchten hierbei viele Aufgaben auf, die noch der Bearbeitung bedürftig waren. Sie zu Ende zu führen, auch noch nach seiner Emeritierung, war sein innigster Wunsch, dessen Erfüllung das Schicksal aber nicht zuließ.

Daß ein Mann wie Lorenz den Untersuchungen seiner älteren und selbständiger forschenden Mitarbeiter größtes Interesse, liebevollste Förderung und bereitwilligste Anerkennung zuteil werden ließ, braucht ebensowenig erwähnt zu werden wie die tiefe Anhänglichkeit und Dankbarkeit, mit der Schüler und Mitarbeiter ihm anhingen. So war auch der Ton in seinem Institut, auf gegenseitiges Vertrauen aufgebaut, so harmonisch, wie man es wohl selten finden wird.

Wie jeder Gelehrte fühlte sich Lorenz verpflichtet, sich und anderen Rechenschaft von den Ergebnissen seiner Arbeit zu geben. So entstanden nicht nur an die 250 Zeitschriftenpublikationen, sondern auch die in seiner klaren und eindringlichen Art geschriebenen Bücher: drei Bände über geschmolzene Salze (1905), ein kurzer Auszug daraus (mit Kauffler) für das Bredigsche Handbuch der angewandten physikalischen Chemie (1909), Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit (1922), die Pyrosole [mit Eitel] (1926), das Gesetz der chemischen Massenwirkung (1927), die Entwicklung der deutschen chemischen Industrie (1919). In ihnen wie in seinen belebten und mitreißenden populären Vorträgen, besonders im Frankfurter Physikalischen Verein, kommt auch seine Freude an der historischen Entwicklung des behandelten Gebietes zur schönsten Geltung.

Die arbeitsreiche Zeit in Frankfurt verlief äußerlich als stilles Gelehrtendasein. Er hatte das Glück, an der Seite seiner zweiten Gattin ein erneutes harmonisches, auf herzlichster Liebe und treuester Fürsorge aufgebautes Familienleben zu finden, er hatte die Genugtuung, seine Tätigkeit voll anerkannt zu wissen. Die Göttinger Akademie der Wissenschaften ernannte ihn zum korrespondierenden Mitglied, das Züricher Polytechnikum zu seinem 60. Geburtstag zum Doktor der technischen Wissenschaften ehrenhalber. Seine Schüler und Mitarbeiter empfinden heute mit schmerzlicher Befriedigung, daß sie ihm zum 65. Geburtstag durch eine Feier, in der ihre herzliche Anhänglichkeit zu spontanem Ausdruck kam und in der sie ihm einen Festband der 35 Jahre von ihm mitgeleiteten Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie überreichten, eine letzte Freude bereiten konnten. [A. 121.]

Die Fortschritte in der organischen Chemie seit dem Jahre 1924.

Von Dr. ERICH LEHMANN, Berlin.
Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule.

(Eingeg. 15. Mai 1929.)

A. Allgemeiner Teil.

Inhaltsübersicht:

Einleitung.

Innerhalb des letzten Jahrzehnts hat sich in der organischen Chemie eine Umwälzung vollzogen, die sich gleichermaßen auf ihre Grundvorstellungen wie auf ihre Arbeitsmethoden erstreckt und noch nicht zum Abschluß gelangt ist. Die Forschungen vorangehender Jahrzehnte vollbrachten, auf nur wenige Hypothesen gestützt, hervorragende präparative Leistungen, die in der Auffindung und Anwendung exakter Arbeitsmethoden bestanden. Das während dieser Zeit zusammengetragene, fast unübersehbare Tatsachenmaterial, das einerseits die Brauchbarkeit jener Hypothesen immer wieder bestätigte und ihren Wert dadurch ständig zu erhöhen schien, förderte andererseits eine Reihe von Erscheinungen ans Licht, die mit den lange bewährten Grundvorstellungen nicht mehr in Einklang zu bringen waren und schließlich ihre Geltung in Frage stellten. Auch die bewährten Arbeitsmethoden versagten den Dienst bei der Erforschung der Konstitution kompliziert gebauter Naturstoffe (Eiweißstoffe, Polysaccharide, Enzyme). Der organischen Chemie der letzten Jahre fiel demnach die zweifache Aufgabe zu, neue theoretische Grundlagen zu schaffen und neue experimentelle Methoden zu finden.

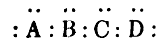
Die fortschreitenden Erkenntnisse der Physik und der physikalischen Chemie über den Bau der Atome waren geeignet, der Valenzchemie und der Stereochemie des Kohlenstoffatoms, die bei starrem Festhalten an der Vierwertigkeit und am Tetraederbild des Kohlenstoffatoms viele Erscheinungen nur unbefriedigend erklären konnten, einen neuen Sinn zu geben, und physikalische Methoden (Röntgenabsorptionsspektren, Adsorptionsverfahren usw.) wurden herangezogen, um im Verein mit einer verfeinerten, präparativen Technik der Lösung der Probleme näher zu kommen. Es ist verständlich, daß es unter diesen Verhältnissen gegenwärtig zu einer Konsolidierung der theoretischen Voraussetzungen noch nicht gekommen ist. Der augenblickliche Zustand der organischen Chemie ist daher als ein Übergangsstadium gekennzeichnet, in dem die Ansichten und Meinungen sich überstürzen und vielfach einander widersprechen. Im folgenden soll versucht werden, ein Bild dieser Lage zu skizzieren, wobei in dem knappen Rahmen dieser Arbeit manches Wertvolle weggelassen werden mußte. Die in dieser Zeitschrift[1]) in letzter Zeit schon behandelten Spezialkapitel konnten unberücksichtigt bleiben.

[1]) Gerngroß, Leim u. Gelatine 38, 85; Bournot, Terpenchemie 38, 105 u. 128; 40, 477, 507, 533, 564 u. 587; Herzog, Faserstoffe 39, 297; Herzog, Synthet. Süßstoffe 38, 641; Leibowitz, Zuckerchemie 39, 1143 u. 1240; K. H. Meyer, Neue Wege in d. organ. Strukturlehre u. in d. Erforschung hochpolymerer Verbindungen 41, 935; Staudinger, Chemie d. hochmolekularen organ. Stoffe 42, 37 u. 67 [1929]; Trœnsegaard, Konstitution d. Eiweißverbindungen 38, 623; Emden, Kautschuk 40, 423 u. 455; Fischer, Kohlenforschung 40, 161; Mayer, Farbstoffchemie 40, 883; Blangey, Lackfarbstoffe 40, 1127; Scheibe, Absorptionsspektroskopie 41, 687; Späth, Alkaloidchemie 41, 1234 u. 1257; Giemsa, Chemotherapie 41, 731; Slotta, Hormonchemie 40, 1465; Laquer, Hormonforschung 41, 1028; Henrich, Organ. Radikale 40, 1214 u. 1239; Stepp, Vitamine 40, 788.

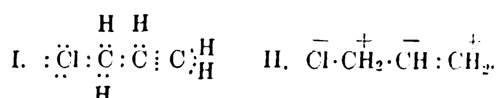
I. Valenz.

1. *Hauptvalenzen.*

Die Valenzchemie organischer Stoffe steht heute unter dem Zeichen der Elektronentheorie. Die von Kossel begründete Oktetttheorie und die aus ihr sich ergebende Unterscheidung polarar, nichtpolarer und semipolarer Bindungen hat in die organische Chemie rasch Eingang gefunden. Wenngleich die Anwendung der Elektronen- bzw. der Polaritätstheorie praktisch erst bis zum Ersatz der Valenzstriche durch Elektronenpunkte gekommen ist, so ist zu erwarten, daß diese Theorie sich in kurzer Zeit das gesamte Gebiet der organischen Chemie erobern wird. So vermag z. B. kaum eine frühere Theorie die Besonderheiten des Benzolringes so einleuchtend darzustellen, wie die vollkommen symmetrische Elektronenformel sie ausdrückt. B. H. Wilsdon[2]) entwickelt eine quantentheoretische Begründung für den Mechanismus des Zustandekommens polarer Bindungen. Die mit dem Wirkungsquantum h multiplizierte Differenz der Elektronenbahnfrequenzen steht mit der Bildungswärme der entstehenden Verbindungen in engem Zusammenhang. Die Polaritätstheorie[3]) selbst sagt kurz folgendes: Ein Atom wird als negativ bezeichnet, wenn es von einem stabilen Oktett von Elektronen umgeben ist bzw. Elektronen zur Bildung des Oktetts heranzuziehen sucht. Ein Oktett ist um so stabiler, je weniger Elektronen durch Verteilung mit anderen Atomen eingezwängt sind, und je kleiner das Atom des Elementes ist. Kohlenstoffatome in gesättigten Verbindungen sind nahezu neutral, in doppelter Bindung je nachdem positiv oder negativ, da bei ihnen die Zahl der zwei Kohlenstoffatomen gemeinsamen Elektronen 3 und 4 ist. Dadurch erhöht sich die Beweglichkeit der Elektronen, die wiederum die zugehörige selektive Lichtabsorption nach sich zieht. Wird in dem System



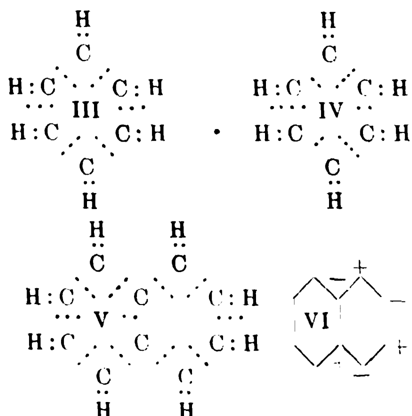
aus irgendeinem Grunde das Oktett um A stabil, so werden die mit B gemeinsamen Elektronen mehr herangezogen, wodurch das Oktett B instabil wird und seinerseits zuläßt, daß C die mit ihm gemeinsamen zwei Elektronen unter Bildung eines zweiten stabilen Oktetts um C zu sich heranzieht. Das stabile C-Oktett stört wieder die Stabilität des D-Oktetts. Dies bedeutet aber, daß die Atome A, B, C, D abwechselnd negativ und positiv sind. Für das Allylchlorid ergäbe sich beispielsweise folgende Formulierung I bzw. II:



[2]) Philos. Magazine (6) 49, 354 u. 900; Chem. Ztrbl. 25, II, 445.

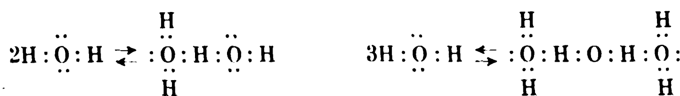
[3]) A. Lapworth, Philos. Trans. Roy. Soc. London 64, II, 1; Journ. chem. Soc. London 121, 416; Chem. Ztrbl. 23, I, 398; Lewis, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 762; Chem. Ztrbl. 16, II, 535; Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 41, 868; Chem. Ztrbl. 19, III, 745; Thomson, Philos. Magazine 41, 510; Chem. Ztrbl. 21, III, 686; Kermak u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 121, 427; Chem. Ztrbl. 23, I, 398.

Benzol wäre nach III darzustellen, ein Schema, das leicht in



die Kekulésche Formel IV übergehen kann. Im Naphthalin V bzw. VI können niemals beide zentralen, quarternären Kohlenstoffatome von stabilen Elektronensystemen umgeben sein, welche Anordnung man auch wählen mag. Dasselbe gilt vom Anthracen. —

Da die Elektronentheorie der Valenz in der dargelegten Fassung keine Erklärung für die Umlagerung von Methyl-phenyl-acridinium-cyanid bzw. -hydroxyd in Cyanacridin bzw. Oxyacridin sowie von Diazonium-cyanid in Diazo-cyanid gibt, fordert T. M. Lowry[4]) neuerdings für einen solchen Übergang vom ionisierten in den nichtionisierten Zustand statt der statischen Formulierung eine dynamische, bei der die zwei Atomen gemeinsamen Elektronen entweder nur einen oder beide Kerne umkreisen. Für den Wasserstoff würde sich daraus Zweiwertigkeit im nichtionisierten Zustande ergeben, eine Auffassung, welche durch die ohne Ionisation entstehende Bildung von di- und trimeren Wassermolekülen gestützt wird.



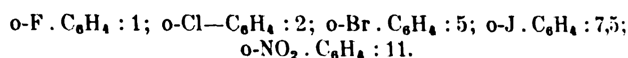
S. Sugden[5]) erbringt an den Pentachloriden von Phosphor und Antimon den Beweis für das Vorhandensein von „Singlett"-Bindungen, d. h. solche, die zwischen zwei Atomen nur ein gemeinsames Elektron besitzen. Auf Grund dieser Tatsache und früherer Resultate werden drei Regeln aufgestellt: 1. Die Anzahl der mit einem Atom verbundenen Elektronen ist nicht größer und wenn möglich gleich acht; 2. Atome können 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Elektronen gemeinsam haben; 3. die Polarität eines Atoms einer Verbindung wird bestimmt durch Berechnen der gemeinsamen Elektronen mit ihrem halben Wert. Die Formel mit der geringsten Polarität ist die wahrscheinlichste. Da in einer offenen Kette konjugierter Doppelbindungen der Valenzausgleich nicht gut vor sich gehen kann, weil die beiden endständigen Kohlenstoffatome instabile Elektronenschalen von 7 bzw. 9 Elektronen erhalten würden, äußert R. Müller[6]) die Ansicht, man könne auch dem vierten Elektron der Doppelbindung vermöge seiner Neigung zum Übergang zur benachbarten einfachen Bindung eine Bahn um die beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung zuschreiben, die gegen die einfache Bindung gezogen oder gezerrt erscheint. Dadurch erklärt sich der ungesättigte Charakter der entständigen Kohlenstoffatome, die übermäßige Molekularrefraktion wie auch die

[4]) Philos. Magazine (7) 6, 50; Chem. Ztrbl. 29, I, 829.

[5]) Journ. chem. Soc. London 1928, 410; Chem. Ztrbl. 28, I, 2602.

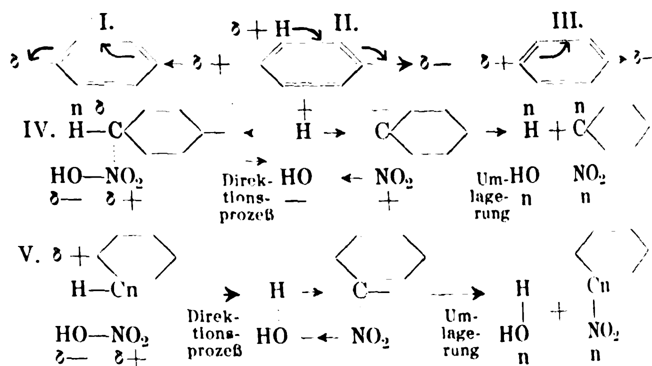
[6]) Ztschr. Elektrochem. 33, 152; Chem. Ztrbl. 27, I, 2641.

tiefe Färbung bei konjugierten Doppelbindungen. — An Hand der Versuche von Ollivier und Mitarbeitern[7]) über die Hydrolyse von substituierten Benzylchloriden hat D. F. van Duin[8]) eine Methode zur Berechnung des allgemeinen abwechselnden und Orthoeffekts eines Substituenten ausgearbeitet. Dieselben Beziehungen zwischen o-Effekt und Reaktionsfähigkeit untersucht K. Kindler[9]) an der Hydrolyse aromatischer Ester. Der o-Effekt ist gleich dem Verhältnis $\frac{K_H}{K_M}$, wobei K_M die bei der Hydrolyse eines o-substituierten aromatischen Esters gefundene Hydrolysenkonstante, und K_H diejenige Konstante bedeutet, die der Ester ergeben würde, wenn seine Hydrolysengeschwindigkeit nur von der Haftfestigkeit des Aryls abhinge. Für den o-Effekt wurden gefunden:



o-F . C_6H_4 : 1; o-Cl—C_6H_4 : 2; o-Br . C_6H_4 : 5; o-J . C_6H_4 : 7,5; o-NO_2 . C_6H_4 : 11.

In einer Reihe von Arbeiten über die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten versuchen C. K. Ingold und Mitarbeiter[9a]), zwischen der Affinitätstheorie und der Polaritätstheorie zu entscheiden. Nach der Flürscheimschen Theorie[10]) der wechselnden Affinitäten wirkt ein Substituent durch einen Überschuß an Affinität, indem er wechselnde Stärke (Quantität) der chemischen Affinität erzeugt. Die aus der Nitrierung von Nitrosobenzol, α-Methoxystyrol, Benzylalkohol, Benzylamin usw. gewonnenen Ergebnisse begünstigen die Ansicht, daß der dirigierende Einfluß eher von der Abwechslung der Quantität als der elektropolaren Qualität der chemischen Affinität abhängt. Die Fortführung dieser Arbeiten geht in der Richtung, die relative Stärke der Direktionswirkung von O, F, N und S festzustellen. Bei der Nitrierung des Aceto-o-Anisidids, des O,N-diacetyl-o-aminophenols und des N-methylaceto-o-anisidids erweist sich die stickstoffhaltige Gruppe für die o,p-Direktion als die stärkere. Zur Erklärung der bei diesen Reaktionen auftretenden Verhältnisse mögen die Formeln I—V dienen, in denen δ+ und δ—



Bruchteile einer Ladungseinheit, n Neutralität bedeuten. III entspricht der o,p-Direktion. Die beginnende negative Polarisation der o- und p-Kohlenstoffatome würde ausreichen, um das positive Ende eines in beginnender Ionisation befindlichen Moleküls (HNO_3 oder Cl) anzuziehen. Dieses Stadium wird Direktionsprozeß genannt. Im Falle der m-Direktion tritt eine Wirkung von Gruppen auf, die die

[7]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 710; Chem. Ztrbl. 26, II, 715.

[8]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 256; Chem. Ztrbl. 27, II, 250.

[9]) Liebigs Ann. 464, 278; Chem. Ztrbl. 28, II, 1558.

[9a]) Journ. chem. Soc. London 127, 513, 870, 1800; 1926, 1305, 1684, 2440, 2462; 1927, 250, 261, 565. Chem. Ztrbl. 25, I, 2486, II, 396; 26, I, 630, 1135, II, 2420; 27, I, 70, 2409, 3069, II, 46.

[10]) Journ. prakt. Chem. 76, 197 [1907].

Tendenz besitzen, dem Kern Elektronen zu entziehen, wodurch das m-Wasserstoffatom in den Zustand beginnender Ionisation gerät (V). 1-Fluoranisol liefert bei der Nitrierung überwiegend o,p-nitrierte Produkte, bezogen auf die Methoxylgruppen. Für die Stärke der Direktionswirkung ergibt sich mithin folgende Reihe: N > O > F. Die relative Direktionskraft von S und O geht aus der Nitrierung des S-methyl-thioguajacols hervor. Aus den Versuchen folgt für die Direktionskraft S > O. Weiterhin wird die Direktionswirkung von Gruppen der Form: $-CO.R$, $-CH_2.CH_2NO_2$, $CH = CHNO_2$, $-C(NO_2) = CHR$, $-C.R^1R^2.CO.R$, $-CRR^1.NO_2$, $-CH_2SO_2R$, $-CH_2NR^1R^2$, $-CH_2.CH_2.NH_2$, $-CH_2CH_2CH_2NH_2$, $-CH_2.N(R).COOCH_3$ untersucht, aus denen hervorgeht, daß die m-Direktion der Amine, die in den quarternären Verbindungen am stärksten ausgeprägt ist, mit wachsender Entfernung der Aminogruppe vom Phenylkern abnimmt; für die Gruppe $-CO.R$ besteht in bezug auf die m-Direktion die Reihe $CO - CH_3 < CO.NH_2 < CO.OH < CO.Cl$. Daß Wasserstoffatome, die sich im Zustand „beginnender Ionisation" befinden, anormale Reaktionen auslösen können, geht aus der hydrolytischen Spaltung von p-Toluolsulfonbenzylmethylamid I und p-Toluolsulfonbenzylamid II hervor. Diese

I. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N{<}^{CH_3}_{CH_2 \cdot C_6H_5}$ II. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N{<}^{H}_{CH_2 \cdot C_6H_5}$

Verbindungen reagieren mit Alkali unter Bildung einer Sulfinsäure, $R.SO_2H$, und eines Hydroxylamins, $HO.NR'R''$. Die Theorie von der „beginnenden Dissoziation" der Wasserstoffatome gibt auch eine Erklärung für den Abbau durch erschöpfende Methylierung und für die dabei entstehenden ungesättigten Verbindungen. — Die Beziehungen zwischen Valenz und Absorptionsspektren untersuchen Th. M. Lowry und G. Owen[11]). Aus den Ergebnissen von quantitativen Messungen der molekularen Extinktionskoeffizienten an Campher, Benzylidencampher und Campherchinon geht hervor, daß die charakteristische Ketonbande des Camphers auf zwei Wegen verändert werden kann, und zwar durch Änderung 1. der Wellenlänge des Absorptionsmaximums, 2. der Intensität, während die andere Konstante unverändert bleibt. Der erste Wechsel tritt ein bei der Einführung einer zweiten Carbonylgruppe in konjugierter Stellung, der zweite durch Verlängerung der konjugierten Kette. Die Ursache der Veränderung der Ketonbanden werden aus einer Aktivierung der Valenzelektronen der C = O-Doppelbindung erklärt, so daß eine semipolare Doppelbindung entsteht:

$$>C = O \rightleftarrows \overset{+}{C} - \overset{-}{O}$$

— M. S. Karrash und B. Sher[12]) untersuchen den Zusammenhang zwischen der elektronischen Auffassung des Valenzbegriffs und den Verbrennungswärmen organischer Verbindungen. Sie gehen dabei von der Voraussetzung aus, daß die Verbrennungswärme von der Energie herrührt, die die Verschiebung von Elektronen zwischen Atomen und Molekülen begleitet. Sie hängt von der Gesamtzahl der verschobenen Elektronen ab und ist ein Multiplum der von einem Elektron erzeugten Wärmemenge, also beim Methan 8 x, wenn x der Wärmebetrag ist, der der Verschiebung eines Elektrons zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatom entspricht. x berechnet sich aus der Verbrennung der Octane zu 26,05 Cal. Bei gesättigten Kohlenwasserstoffen ist die Wärmemenge Q = 26,05 . N Cal. pro Mol., worin N die Zahl der Elektronen bezeichnet, die die gleiche Stellung um die Kohlenstoffatome haben wie im Methan. Bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen können die Elektronen so angeordnet sein wie in den gesättigten, z. B. im Benzol, seinen Derivaten und in konjugierten Systemen; sie geben dann die gleiche Wärmeentwicklung. Anders bei den Äthylenen, wo das zweite Elektronenpaar von beiden Kernen weggerückt ist in verschiedene Stufen, so daß Q = 26,05 . N + A wird, wenn A die Energie bedeutet, die nötig ist, um ein Elektronenpaar aus dem normalen Valenzniveau in die betreffende Stellung zu bringen. A = 13 Cal. Für Alkohole, Ketone, Phenole, Amine und Nitroverbindungen gelten ähnliche Formeln. — M. V. Jonescu und Mitarbeiter[13]) haben gezeigt, daß das Absorptionsspektrum eines Chromogens durch Einführung von koordinativ ungesättigten Gruppen verändert wird. Da nach Stark die Eigenschaften einer Substanz von der Struktur des Valenzfeldes abhängen, mußten auch die chemischen Eigenschaften einer Reihe von Substanzen mit demselben Chromogen gleichzeitig mit der Aktivität des am Chromogen hängenden Substituenten wechseln. Diese Schlußfolgerung wurde in der Klasse der Carbindogenide I nachgeprüft, insbesondere wurde untersucht, wie deren Additionsvermögen sich gegenüber

I. $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C = CHR$ II. $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH \cdot CHR \cdot CH(COOC_2H_5)_2$

Malonester mit der Variierung des Radikals R ändert. Nach dem Charakter der Absorptionsspektren lassen sich die Verbindungen I in zwei Gruppen einteilen: 1. in solche, deren Absorptionskurven beim Konzentrationsmaximum unterhalb 4800 Å liegen, die mit R = Phenyl, p- und m-Tolyl und p-Acetoxyphenyl; 2. solche, deren Absorptionskurven 4800 Å überschreiten, die mit R = p-Anisyl, 3,4-Methylendioxyphenyl und p-Dimethylaminophenyl. Nur Verbindungen der 1. Gruppe liefern Malonesteradditionsprodukte vom Typus II. Dieser Unterschied wird damit erklärt, daß die koordinativ ungesättigten Gruppen $-OCH_3$, $-O_2CH_2$, $-OH$ und $-N(CH_3)_2$ gleichzeitig mit der bathochromen Wirkung auf das Chromogen auch dessen Additionsvermögen verändert haben. Die noch aktiveren Methylenverbindungen Indandion und Dimethyl-dihydroresorcin werden auch von Carbindogeniden mit R = p-Anisyl und p-Oxyphenyl addiert. — Von allen ungesättigten, organischen Verbindungen sind nur α,β-ungesättigte Ketone und Säureester imstande, Malonester und ähnliche Stoffe zu addieren. Zum Verständnis dieser Erscheinung stellt Jonescu folgende Leitsätze auf: 1. Unsymmetrische, heterogene, konjugierte Systeme können Substanzen mit aktiver Methylengruppe in derselben Weise addieren wie Wasserstoff, Chlor usw.; 2. die Art der Addition der beiden heterogenen Komponenten wird bestimmt durch a) die Affinitäten dieser Komponenten, b) die wirksamen Angriffspunkte des Systems, deren einer stets der Carbonylsauerstoff ist. Der einfachste Fall läßt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$O = C - C = C{<} + H - CH{<} \rightarrow HO - C = C - C - CH{<}$$

$$\rightarrow O = C - CH - C - C{<}$$

Beispiele dafür sind die Addition von Acetessigester und Malonester an α,β-ungesättigte Ester bzw. Ketone. Von komplizierteren Systemen, die bisher z. T. als von der Thieleschen Theorie abweichend galten, werden sechs Fälle besprochen. — Bezüglich des Affinitätsgehalts von

[11]) Journ. chem. Soc. London 125, 1921; 1926, 606, 622; Chem. Ztrbl. 24, II, 2746; 26, I, 3225.

[12]) Journ. physical Chem. 29, 625; Chem. Ztrbl. 26, I, 1774.

[13]) Bulet. Soc. Stiinte Cluj 2, 280; 3, 18, 112, 250; Chem. Ztrbl. 25, I, 2221; 27, I, 690, II, 76.

Anisyl, Phenyl und Methyl haben M. Tiffeneau und J. Levy[14]) folgende Beziehungen festgestellt: $CH_3 . O . C_6H_4 + H > 2CH_3 > C_6H_5 + H > CH_3 + H$. Für p-Toluol hat sich ergeben, daß dieser Rest dem C_6H_5 überlegen ist insofern, als bei der Isomerisierung von 1-Aryl-2-dimethyl-äthylenoxyden eine Methylgruppe ihren Platz wechselt, wenn der Arylrest Anisyl oder Tolyl ist; ist der Arylrest jedoch Phenyl, so wandert er seinerseits an das 2-Kohlenstoffatom. Dagegen verhält sich p-Tolyl ebenso wie Phenyl bei der Dehydratation der Glykole, indem es selbst Stellungswechsel vornimmt. Bei der Addition von HOJ an p-Tolyldimethyläthylen gleicht es wieder dem Anisyl insofern, als das Jod an das dem Aryl entferntere Kohlenstoffatom geht. — H. Scheibler[15]) bringt einen interessanten Beitrag zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs; er beschreibt die Darstellung des (Na-Oxy)-Äthoxymethylens und des Kohlenoxyd-diäthylacetals. Ameisensäureester gibt in ätherischer Lösung mit Natriumäthylat das Natriumsalz des Orthoesters, das nach folgender Gleichung umgewandelt wird: $H . C(OC_2H_5)_2 . O\,Na = C^{II}(OC_2H_5) . (ONa) + C_2H_5OH$. Dieses Produkt wird mit Wasser nach: $C^{II}(OC_2H_5) - (ONa) + H_2O = CO + NaOH + C_2H_5OH$ gespalten. Mit Bromäthyl reagiert die Verbindung nach den Gleichungen: $C^{II}(OC_2H_5)(ONa) + C_2H_5Br = C^{II}(OC_2H_5) . OH + NaBr + C_2H_4$ und $C^{II}(OC_2H_5) . OH = CO + C_2H_5OH$. Die Umwandlung in das Acetal gelingt aber über das Cl-Äthoxymethylen: $C^{II}(OC_2H_5) . Cl + Na . OC_2H_5 = C^{II}(OC_2H_5)_2 + NaCl$. —

Zur Entscheidung der Frage, ob die vier nichtionisierten Valenzen des Stickstoffs im Ammoniumion einen Tetraeder oder eine Pyramide bilden, untersuchten W. H. Mills und E. H. Warren[16]) die Spaltbarkeit des 4-Phenyl-4'-carboäthoxy-bis-piperidinium-1,1'-spiranbromids in die aktiven Komponenten. Aus der Spaltbarkeit läßt sich theoretisch ableiten, daß die vier Valenzen tetraedrisch gerichtet sein müssen. — G. Mc. D. Bennett und A. L. Hock[17]) folgern aus ihren Versuchen für die Reaktion $R . S(CH_2)_nOH + HCl \rightleftarrows R . S . (CH_2)_n . Cl + H_2O$, daß die Reaktionsfähigkeit in diesen Sulfiden sich folgendermaßen verhält: $\alpha > \beta > \gamma > \delta$. In der Valenzchemie der hochmolekularen, organischen Stoffe vertritt H. Staudinger[18]) die Auffassung, daß im Sinne der Kekuléschen Strukturlehre bei den hochpolymerisierten Produkten sehr viele Grundmoleküle durch normale Valenzen aneinander gebunden sind. Als Beispiele werden Polyoxymethylen, Oxymethylen-diacetat, Oxymethylen-dimethyläther und Polycyclopentadien angeführt. Auf Grund ihres Verhaltens und der Röntgendiagramme konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß es sich bei den polymerisierten Stoffen um Betätigung von Hauptvalenzbindungen handelt. Ähnliche Ansichten vertreten K. H. Meyer[19]), H. Mark[20]), A. Bergmann[21]) und E. Waldschmidt-Leitz[22]).

[14]) Bull. Soc. chim. France (4) 41, 416; Compt. rend. Acad. Sciences 184, 1465; Chem. Ztrbl. 26, II, 921.

[15]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 554; Chem. Ztrbl. 27, I, 1571; Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1022; Chem. Ztrbl. 26, I, 3532.

[16]) Journ. chem. Soc. London 127, 2507; Chem. Ztrbl. 26, I, 1571.

[17]) Journ. chem. Soc. London 127, 477; Chem. Ztrbl. 27, I, 2905.

[18]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3019; Chem. Ztrbl. 27, I, 875.

[19]) Ztschr. angew. Chem. 41, 935; Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 5939, 1936; Chem. Ztrbl. 28, I, 2574; II, 2654.

[20]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2982.

[21]) Ebenda 59, 2973.

[22]) Ebenda 59, 3000. Vgl. Pringsheim, ebenda 59, 3008; Ztschr. angew. Chem. 41, 1305; Chem. Ztrbl. 29, I, 743.

2. *Nebenvalenzen.*

Während die Hauptvalenzkräfte auf die Verschiebung von Elektronen zwischen den Atomen zurückgeführt sind, besteht über die Natur der intermolekularen Kräfte noch große Unklarheit. G. Weißenberger und Mitarbeiter[23]) stellen ausgedehnte Untersuchungen an, um das Wesen der Molekülverbindungen zu klären. Auf das Vorhandensein von Molekülverbindungen wurde aus dem negativen Verlauf von Dampfdruckkurven gegenüber den berechneten Kurven geschlossen. Phenol, o,m,p-Kresol geben mit Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Aceton Molekülverbindungen, mit Chloroform jedoch keine. Das entgegengesetzte Verhalten tritt bei den alkylierten Phenolen zutage. Daraus ist zu schließen, daß die Nebenvalenzkräfte der Phenole sich auf drei Zentren lokalisieren lassen, und zwar auf den Phenolwasserstoff, den Phenolsauerstoff und den aromatischen Kern. Die Sonderstellung des Chloroforms geht deutlich daraus hervor, daß die Dampfdruckkurven des Tetrachlorkohlenstoffs und des unsymmetrischen Trichloräthylens mit Alkylphenolen sämtlich positiv verlaufen, und daß andererseits Pentachloräthan mit den obengenannten Lösungsmitteln Molekülverbindungen eingeht. Halogenphenole und mehrwertige Phenole wie Brenzcatechin, Resorcin und Pyrogallol verhalten sich wie Phenol selbst. Auch die Naphthole bilden Molekülverbindungen. Bei der Alkylierung von Brenzcatechin zu Guajacol bleibt das Restfeld erhalten, geht aber bei Überführung in Veratrol verloren. Einführung der Aldehydgruppe in o-Stellung zum Hydroxyl lähmt die Nebenvalenzkraft vollständig. Hydrierung vernichtet das Restfeld ebenfalls. — H. Rheinboldt[24]) beschreibt ein neues Verfahren zur Bestimmung von Zustandsdiagrammen binärer Systeme, das mit sehr geringen Substanzmengen im Schmelzpunktbestimmungsapparat arbeitet. Es werden drei Fälle diskutiert: 1. die Komponenten bilden keine Verbindung; 2. sie bilden eine homogen schmelzende Verbindung; 3. sie bilden eine inhomogen schmelzende Verbindung. Bei Stoffen, die im festen Zustande ineinander unlöslich, deren Schmelzen nur begrenzt mischbar sind, erhält man Diagramme mit mehr oder weniger ausgedehnten Mischungslücken. Sind in einem System die festen Stoffe ineinander löslich, so daß es zur Bildung von Mischkristallen kommt, so ergeben sich je nach dem Grad der Löslichkeit ineinander nach Roozeboom[25]) fünf Typen von Zustandsdiagrammen, denen Rheinboldt einen sechsten Typus von Ruer[26]) hinzufügt. Soliduskurve und Auftaukurve sowie auch Liquiduskurve und Schmelzkurve müssen zusammenfallen, eine Forderung, die die praktischen Resultate auch erfüllen. — Auf demselben Gebiete liegen auch die Untersuchungen von R. Kremann und Mitarbeitern[27]) über den Einfluß der Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. Die Ermittlung der Zustandsdiagramme von Azobenzol mit organischen Säuren ergibt, daß Azobenzol mit Benzoesäure, Zimtsäure, Salicylsäure, Essigsäure usw. keine Verbindungen im festen Zustand eingeht, es konnten nur Eutektika festgestellt werden. Dieselben Säuren liefern mit Aminen wie α- und β-Naphthylamin, p-To-

[23]) Monatsh. Chem. 45, 187, 413, 425, 449; 46, 1, 47, 57, 157, 167, 281, 291, 295, 301, 471, 483; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 325 333; 153, 33, 41; Chem. Ztrbl. 25, I, 1707, 2625; 26, I, 2454, 2455, 2792; 26, II, 1032, 1611, 1612; 25, II, 1426; 26, I, 1978/79, 2302/03.

[24]) Journ. prakt. Chem. (2) 111, 242; 113, 199; Chem. Ztrbl. 26, I, 2069, 2873; 26, II, 1113.

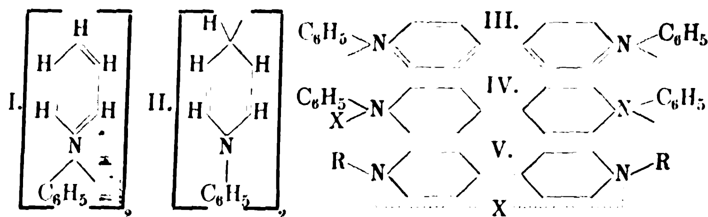
[25]) Ztschr. physikal. Chem. 30, 385. [26]) Ebenda 59, 1.

[27]) Monatsh. Chem. 46, 171, 177, 193; Chem. Ztrbl. 26, I, 2093.

luidin, Anilin, den drei Phenylendiaminen und mit Harnstoff teils Eutektika, teils Verbindungen. Von den aromatischen Aldehyden bildet Zimtaldehyd mit den beiden Naphtholen sowie mit o-Nitrophenol keine Verbindungen, wohl aber mit m- und p-Nitrophenol, Brenzcatechin und Resorcin. Die Neigung des Salicylaldehyds zur Bildung von Verbindungen mit Phenolen ist erheblich geringer. Meist entstehen Eutektika, erst mit Pikrinsäure bilden sich Verbindungen 1 : 1 und 1 : 2 Mol. Aldehyd. Dieses Verhalten stimmt mit den obenerwähnten Feststellungen Weißenbergers über den Salicylaldehyd vollkommen überein. — In einer zusammenfassenden Darstellung hebt P. Pfeiffer[28]) die Bedeutung der Koordinationslehre für die organische Chemie hervor. Besondere Berücksichtigung erfahren die inneren Metallkomplexe der natürlichen organischen Farbstoffe Chlorophyll, Hämoglobin, Thuracin und deren Muttersubstanz, das Äthioporphyrin. Dann werden die reinen organischen, assoziativen Molekülverbindungen besprochen, besonders Hypnal, Trigemmin, Kompral und Veramon, ferner die Verbindungen von Sarkosinanhydrid und Tryptophan und diejenigen des Digitonins. Schließlich wird auf die Bedeutung der organischen Molekülverbindungen für die Adsorptionstheorie in ihrer Anwendung beim Gerben, Färben, bei den Verbindungen der Enzyme mit ihren Substraten und für die Jodstärke hingewiesen. — Organische Molekülverbindungen, in denen ein Molekül als Koordinationszentrum fungiert, entdeckte H. Rheinboldt[29]) in den Molekülverbindungen der Desoxycholsäure und Apocholsäure mit verschiedenen Fettsäuren. Die Gallensäuremoleküle sollen sich um die Fettsäuremoleküle als Koordinationszentrum gruppieren. Bei der Untersuchung der gesamten Reihe der Paraffincarboncholeinsäuren wurden die bestimmten Koordinationszahlen 1, 3, 4, 6, 8 gefunden. Molekülverbindungen dieses Typus werden als Molekülverbindungen höherer Art bezeichnet.

3. *Radikale.*

Das Auftreten freier Radikale bei chemischen Umsetzungen studierten H. Wieland und Mitarbeiter[30]). Acylazotriarylmethane mit aromatischen Acylen sind wesentlich unbeständiger als Arylazo-triarylmethane. Sie spalten unter primärer Bildung der freien Radikale Stickstoff ab und bilden Acyltriarylmethane oder Benzpinakoline nach der Gleichung: $R_3C.N = N.COR' \rightarrow R_3C.COR' + N_2$. Die Variierung des Radikals R' ergibt für $R' = C_6H_4.C_6H_5$ Zersetzung in $(C_6H_5)_3C$ und ein tiefrotes Radikal, das sich mit $(C_6H_5)_3C$ zum Pinakolin vereinigt. Ist $R' = CH_3$, $CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$, so erfolgt auch hier Spaltung, jedoch weniger leicht als bei aromatischen Radikalen. Es bilden sich karminrote Radikale, deren Existenz durch Bindung an Sauerstoff in Form der Diacylperoxyde nachgewiesen werden kann. — Die Bildung freier Ammoniumradikale beschreiben E. Weitz und Mitarbeiter[31]). Im Gegensatz zu den betreffenden N-benzyl- und N-alkylverbindungen erwiesen sich die N-phenylpyridiniumradikale als „edler". Beim bis-N-phenylpyridinium ist der Radikalcharakter entschieden weniger ausgeprägt. N-phenylpyridiniumchlorid wird bei der Reduktion in die „Leukoverbindung" bis-N-phenylpyridinium I bzw. N,N'-diphenyl-tetrahydrodipyridyl II übergeführt. Diese Leukoverbindung geht bei be-



schränktem Luftzutritt in das rote Kristalle bildende Radikal N,N'-diphenyl-γ,γ'-dipyridinium über. Im Gegensatz zu Emmert[32]), der in den tiefgefärbten Verbindungen dimere Chinhydrone sieht, konnte Weitz beweisen, daß die erhaltenen Halogenverbindungen tatsächlich monomolekulare Mono- oder Subhalogenide IV bzw. V sind. Weitz und Mitarbeiter verallgemeinern ihre Ergebnisse dahin, daß sie sagen, alle merichinoiden Salze seien monomolekular als Radikale zu formulieren, die ihnen zugehörigen „Chinhydronbasen" dagegen bimolekular.

A. Löwenbein und Mitarbeiter[33]) haben sich mit den Farberscheinungen beschäftigt, die beim 2,2'-Dioxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-bislacton in Lösung bei höherer Temperatur auftreten. Die Radikallösung folgt nicht dem Beerschen Gesetz, denn die Farbintensität in siedendem Äthylenbromid nimmt beim Verdünnen stark zu. [A. 82.]

(Fortsetzung folgt.)

[28]) Naturwiss. 14, 1100 [1926]; Chem. Ztrbl. 27, I, 833.

[29]) Liebigs Ann. 451, 256; Chem. Ztrbl. 27, I, 1569.

[30]) Liebigs Ann. 446, 31, 49; 452, 1; Chem. Ztrbl. 26, I, 1161, 1163; 27, I, 1448.

[31]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 153; 59, 432, 2307; 60, 545, 1203; Chem. Ztrbl. 24, I, 777; 26, I, 2795, II, 2711; 27, I, 2296, II, 244.

[32]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 156; Chem. Ztrbl. 24, I, 777.

[33]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 601, 2643; Chem. Ztrbl. 25, I, 1988; 26, I, 1155.

Hochtemperaturtechnik und neue Fluoride.

(Vorführungen und Versuche.)

Von Prof. Dr. O. Ruff.

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Breslau.

(Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau, 23. Mai 1929.)

(Eingeg. 22. Mai 1929.)

Die Kenntnis der bereits veröffentlichten Arbeiten darf als bekannt vorausgesetzt werden. Was an Neuem hinzugekommen ist, wird nur soweit geschildert, als es zum Verständnis der im nachstehenden geschilderten Vorführungen und Versuche notwendig ist.

Im Gebiet hoher Temperaturen habe ich gemeinsam mit Hans Müller die Dampfdrucklinien von Eisen, Kobalt und Nickel so genau als möglich ermittelt. Das beistehende Diagramm (Abb. 1) zeigt das Ergebnis der Messungen.

Soweit die Literatur bereits Angaben zu diesem Diagramm enthält[1]), stammt deren experimentelle Grundlage von uns. Wir haben vor etwa 20 Jahren Näherungswerte der Temperaturen des Siedens dieser Metalle unter etwa 30 mm Druck veröffentlicht, die wir beim Studium ihrer Löslichkeitslinien für Graphit beobachtet hatten[2]). Eine Nachprüfung war nötig. Sie geschah in unserem geschlossenen Kohlenrohrwiderstands-

[1]) Russell W. Miller, Ind. Engin. Chem. 34/35, 17 [1925]. Zwikker, Physica Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde 7, 241 [1928].

[2]) Ruff u. Bormann, Ztschr anorgan. allg. Chem. 88, 386, 397 [1914]. Ruff u. Keilig, ebenda 88, 410 [1914].

ofen[3]), den wir inzwischen mit der Verwendung doppelwandiger, wassergekühlter Wände wesentlich verbessert haben (Abb. 2). Auch die Ablesevorrichtung ist gegen früher geändert worden, entsprechend Abb. 3. An die Stelle der Skalaablesung ist eine Nullablesung getreten; der Wolframdraht, an dem das Siedegefäß hängt, wird auf eine Welle gewickelt, deren Drehungen an einer Kreisscheibe abgelesen werden, und das Steigen und

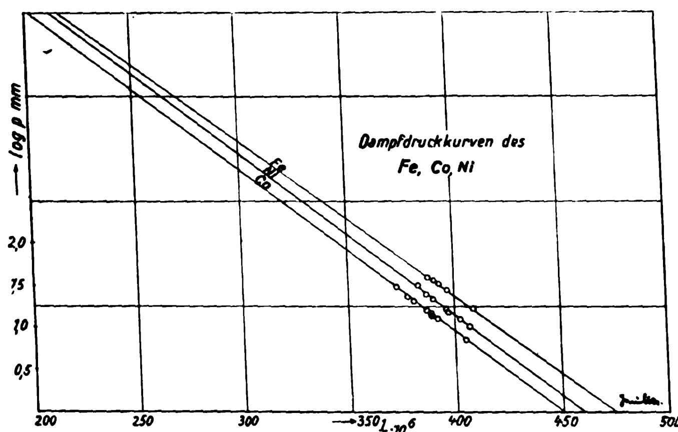


Abb. 1.

Fallen des Gefäßes zu verfolgen gestatten. (Der Ofen wird im Betrieb vorgeführt.) Bedauerlich ist, daß die Extrapolation der Siedetemperaturen aus den Gewichtstemperaturkurven der Versuche nach wie vor nur dadurch zuverlässig gestaltet werden kann, daß sie auf verschiedene Weise und auf Grund einer mehrfachen Wiederholung der Versuche durchgeführt wird. Wir werden darüber demnächst ausführlich berichten.

Die mannigfachen Reaktionen unserer feuerfesten Oxyde mit Wolfram und anderen schwerflüchtigen Me-

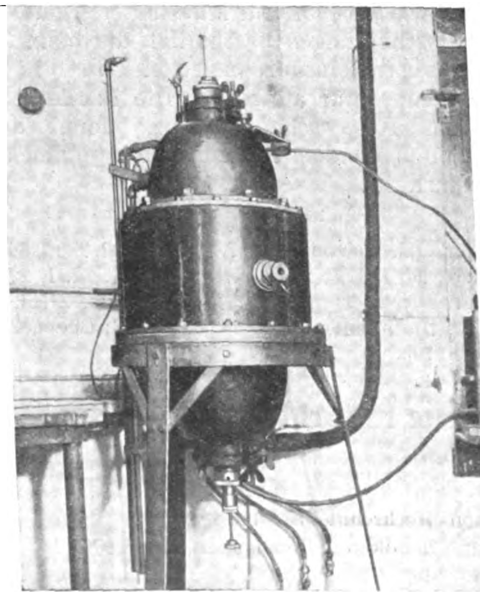


Abb. 2. Elektrischer Kohlenwiderstandsofen, gegenwärtige Form.

tallen im Gebiet sehr hoher Temperaturen, zum Beispiel $W + 3CaO = WO_3 + 3Ca$, haben uns veranlaßt, nun auch dem Studium dieser Reaktionen etwas energischer nachzugehen.

Ein anderes altes Arbeitsgebiet[4]) habe ich gemeinsam mit Fritz Ebert, dem verdienstvollen Röntgenographen meines Instituts, mit der Keramik hochfeuerfester Stoffe[5]) wieder aufgenommen. Erst die röntgenographischen Arbeitsverfahren haben uns die Weiterbearbeitung seines Aufgabenkreises ermöglicht. Die Hauptursache für das Reißen reiner Zirkon-

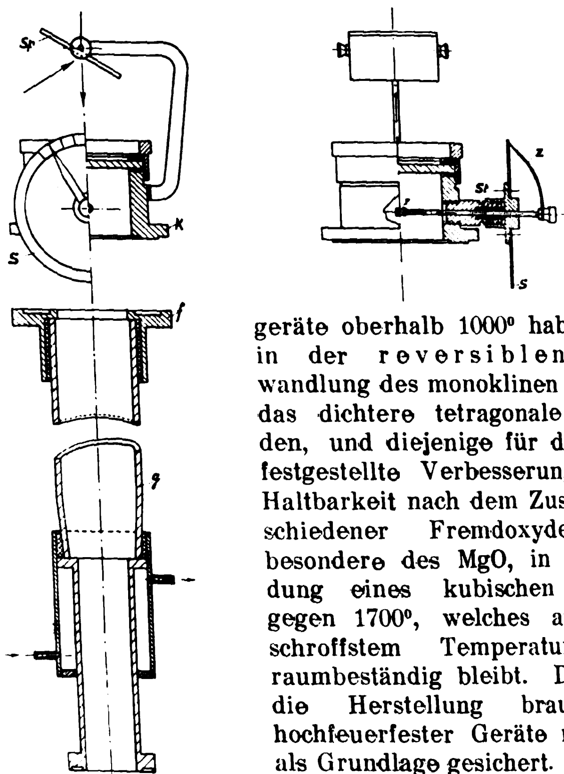


Abb. 3.
Ablesevorrichtung.

geräte oberhalb 1000° haben wir in der reversiblen Umwandlung des monoklinen ZrO_2 in das dichtere tetragonale gefunden, und diejenige für die einst festgestellte Verbesserung ihrer Haltbarkeit nach dem Zusatz verschiedener Fremdoxyde, insbesondere des MgO, in der Bildung eines kubischen Gitters gegen 1700°, welches auch bei schroffstem Temperaturwechsel raumbeständig bleibt. Damit ist die Herstellung brauchbarer, hochfeuerfester Geräte mit ZrO_2 als Grundlage gesichert. Mit dem weiteren Ausbau unseres Erfahrungsschatzes auf dieser Grundlage sind wir beschäftigt, indem wir röntgenographisch und in Schmelzdiagrammen die verschiedenen binären Systeme des ZrO_2 untersuchen, welche über etwa 1800° noch fest sind.

Es seien nur zwei der bisher festgestellten Diagramme gezeigt, und zwar diejenigen des ZrO_2—CaO und ZrO_2—ThO_2 (Abb. 5 und 7). Zur Aufnahme der

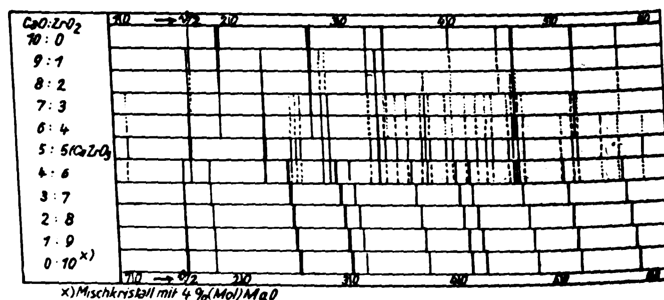


Abb. 4. Röntgenogramme des Systems ZrO_2—CaO.

Röntgendiagramme im Gebiet hoher Temperaturen hat Herr Ebert Heizkameras konstruiert, die bis fast 3000° reichen; zur Ermittlung der Temperaturen beginnenden Schmelzens benutzen wir ein Acetylengebläse (Abb. 6) zum Brennen der Geräte Wolframdraht-Zirkonöfen. (Die Einrichtungen werden im Laboratorium vorgeführt.) Die Art der Auswertung der Röntgenogramme lehrt eine Betrachtung der Abb. 4.

Die Bemühungen um das Fluor und seine Verbindungen haben bekanntlich zur Darstellung des Stickstoff-3-fluorids und

[3]) Ruff, Ztschr. Elektrochem. 20, 177 [1914].

[4]) Ruff u. Lauschke, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 97, 73 [1916]; Sprechsaal 49, Nr. 36—46 [1916].

[5]) Ruff u. Ebert, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180, 19 [1929]. Ruff, Ebert u. Stephan, ebenda 180, 215 [1929]. Ruff, Ebert u. Woitinek, ebenda 180, 252 [1929].

Chlorfluorids geführt[6]). Da ersteres bei der Elektrolyse von $(NH_4)HF_2$ nur in kleiner Ausbeute (mit weniger als 6% Stromausbeute) neben N_2 entsteht, bemühten wir uns um bessere Darstellungsverfahren, z. B. ausgehend von den Stickstoffoxyden. Ein erheblicher Erfolg war diesen Bemühungen bis jetzt nicht beschieden; immerhin konnten wir bei der Gelegenheit feststellen, daß sich das Nitrilfluorid NO_2F sehr leicht aus NO_2 und F_2 gewinnen läßt, aber eine etwas andere Siedetemperatur hat, als es nach Moissan und Lebeau[7]) haben sollte. Es siedet bei —70°, und nicht —63°. Damit verschwindet die unverständliche Ähnlichkeit der Siedetemperatur des NO_2F mit der des NOF (Kp. 56°) aus der Literatur. (Vorführung von gasförmigem und flüssigem NO_2F, von denen das erstere fast farblos, das andere in größeren Mengen leicht gelb gefärbt ist.)

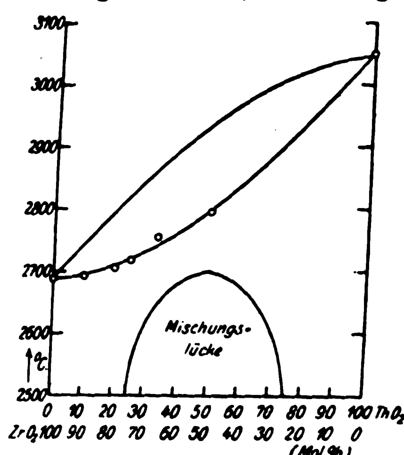


Abb. 5. Vermutliches Zustandsdiagramm des Systems ZrO_2—ThO_2.

An Versuchen zur Chemie des Stickstofftrichlorides und Chlorfluorids seien folgende vorgeführt.

Das flüssige und gasförmige NF_3 ist völlig farblos, in Wasser wenig löslich und gegen Natronlauge usw. unempfindlich (Vorführung). Seine Mischungen mit Wasserstoff und Ammoniak sind brisant, explosiv und leicht durch Funken zu zünden (kleine Kölbchen mit eingeschmolzenen Platindrähten und gefüllt mit den Gasmischungen werden durch den elektrischen Funken gezündet); die Mischung mit Wasserdampf ist ungefährlich, aber um so interessanter, insofern, als sie nach der Zündung zur Bildung von braunem N_2O_3 und farblosem HF bzw. SiF_4 bzw. einem weißen Beschlag von SiO_2 an der Wandung des Gefäßes führt. (Ein längeres Rohr, gefüllt mit NF_3 und einigen Kubikzentimetern Wasser, wird zur Erhöhung des Dampfdrucks des letzteren auf etwa 60° erwärmt und dann elektrisch gezündet.)

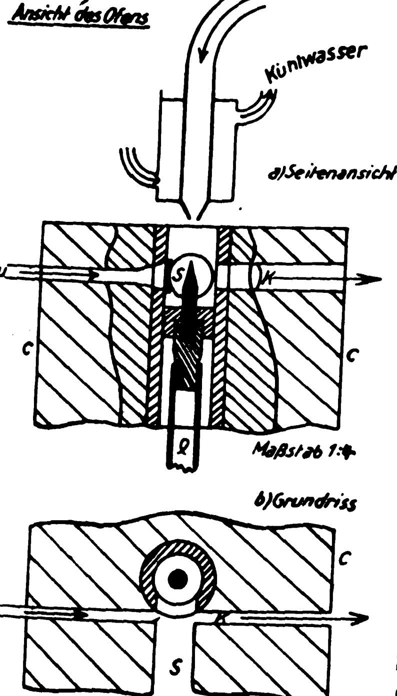


Abb. 6. Acetylengebläse-Ofen.

Mischungen von Chlor und Fluor können, wie wir gleich zu Anfang unserer Arbeit festgestellt haben (war diese Feststellung doch der Ausgang für die Entdeckung der Verbindung), explosiv sein. Fredenhagen hat unsere Beobachtung bestätigt. Die Vereinigung beider Gase läßt sich aber auch mit fahler Flamme wie eine richtige Verbrennung leiten. Für die Vorführung benutzen wir die beistehend gezeichnete Einrichtung (Abbildung 8).

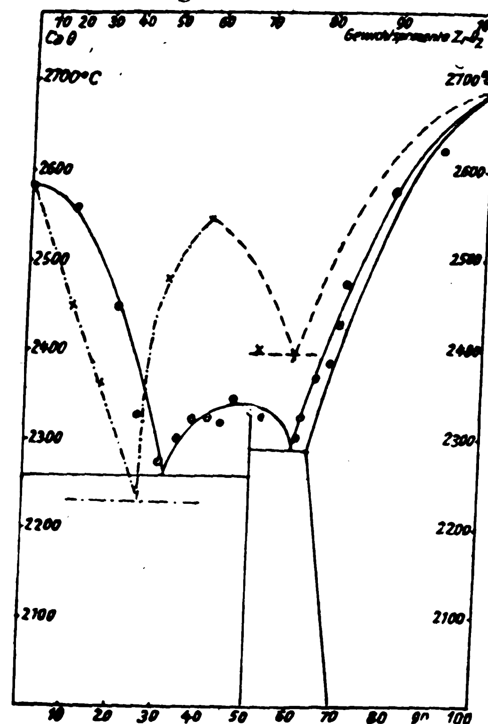


Abb. 7. Zustandsdiagramm des Systems ZrO_2—CaO.

Die Düse ist mit einem eingeschmolzenen Heizdraht unwickelt und wird geheizt, weil die Verbrennung ohne diese Wärmezufuhr unsicher wird. (Das Brennen wird gezeigt.)

Da das Chlorfluor mit dem Glas nach der Gleichung: $4ClF + SiO_2 = 2Cl_2O + SiF_4$ reagiert, benutzen wir zur Darstellung reinen Gases für die Verbrennungskammer natürlich nicht Glas, sondern Kupfer (Vorführung).

Gemeinsam mit Fritz Laas habe ich die Bildungswärme des ClF in dem von v. Wartenberg beschriebenen Apparat ermittelt. Wir haben im Mittel +22 Cal. gefunden. Die Zahl ist sehr hoch, wenn man bedenkt, daß die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs +22 Cal. ist. Man müßte eine noch viel lebhaftere Reaktion erwarten. Offensichtlich liegt der Unterschied darin, daß die H_2-Moleküle beweglicher sind als die F_2-Moleküle — vielleicht auch daran, daß unter sonst gleichen Verhältnissen Wasserstoff eine größere Zahl von Atomen enthält als das Fluor.

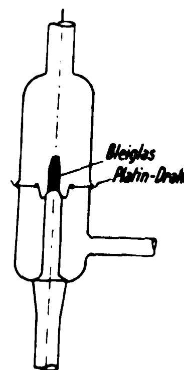


Abb. 8. Apparat zur Verbrennung von Fluor in Chlor.

Daß die Zahl zuverlässig ist, ergibt sich aus unserer Messung der Bildungswärme des HF. Wir haben für den HF rund +64,8±0,1 Cal. gefunden gegenüber 64±1 Cal. v. Wartenbergs. Unsere Zahlen bilden für diejenigen v. Wartenbergs eine erfreuliche Sicherung.

Von den Reaktionen des ClF, die durchaus ähnlich denen des F_2 sind, werden zwei gezeigt: diejenige mit Baumwolle, welche sofort Feuer fängt, und diejenige

[6]) Ruff, Fischer u. Luft, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172, 417 [1928]. Ruff u. Ascher, ebenda 176, 257 [1928]. Ruff u. Fischer, ebenda 179, 161 [1929]. Ruff, Ztschr. angew. Chem. 41, 737, 1289 [1928].

[7]) Moissan u. Lebeau, Compt. rend. Acad. Sciences 140, 1573, 1621 [1905].

mit Aluminium, das nach leichtem Erwärmen zündet. Beide Stoffe verbrennen bei gleicher Konzentration und Geschwindigkeit des Gasstromes nach unseren Erfahrungen in Chlorfluorid leichter als in Fluor.

Auch die Fortsetzung unseres Studiums der Fluoride der Edelmetalle gemeinsam mit Ascher hat einige Fortschritte gebracht. Bezüglich des Rhodiums wissen wir jetzt sicher, daß es neben RhF_3 auch noch ein höheres Fluorid, und zwar RhF_4 oder RhF_5 bildet; die analytische Arbeit dazu ist noch nicht beendet. Vorgeführt werden nur das schwarze PdF_3 und seine heftige Reaktion mit Wasserstoff, welche unter Feuererscheinung verläuft, sowie das lichtbraune CoF_3, welches ein Fluoratom an alle möglichen Stoffe sehr leicht abgibt und in der präparativen Chemie eine erhebliche Rolle zu spielen bestimmt ist. (Es wird das lebhafte Aufglühen einer Mischung von CoF_3 und Si beim Erwärmen gezeigt.) Die Reaktion mit Schwefel hat J. Fischer weiter verfolgt, der nun selbst darüber berichten wird. [A. 87.]

Eine neue Fluor-Schwefelverbindung, das Schwefel-4-fluorid (vorläufige Mitteilung).

Von Joseph Fischer und Werner Jaenckner.

(Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau, 23. Mai 1929.)

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 10. Juni 1929.)

Von den Fluoriden des Schwefels ist bis jetzt nur eines, das Schwefel-6-fluorid, sicher bekannt; es ist von Moissan und Lebeau[1]) direkt aus den Elementen dargestellt und näher untersucht worden. Hinweise auf die Existenzmöglichkeit weiterer Fluoride finden sich mehrfach in der Literatur, vor allem in den Veröffentlichungen von Ruff und seinen Mitarbeitern. Diese beobachteten bei der Umsetzung von Schwefel mit höheren Metallfluoriden — z. B. mit HgF_2, AsF_5, UF_6, IrF_6 u. a. — das Auftreten eines charakteristischen, schwefelchlorürähnlichen Geruches, den sie einem dabei entstehenden niederen Schwefelfluorid zuschrieben.

Sodann haben Centnerszwer und Strenk[2]) das bei der Umsetzung von Silberfluorid mit Schwefel entstehende Gas untersucht; sie glaubten, S_2F_2 erhalten zu haben. Es sprechen jedoch mehrere Gründe[3]) dafür, daß das von ihnen analysierte Produkt nicht einheitlich war, sondern ein Gemisch verschiedener Schwefel-Fluor-Verbindungen darstellte.

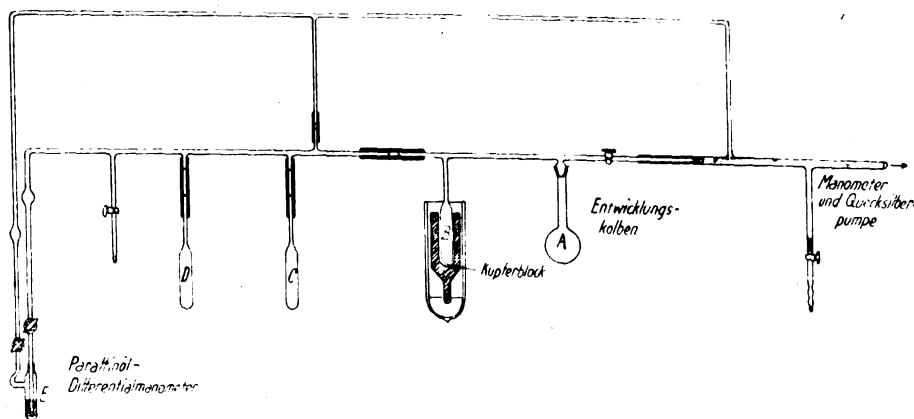


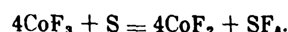
Abb. 1. Darstellungsapparatur.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung und Untersuchung der bei den obengenannten Reaktionen entstehenden Verbindungen wählten wir aus der Reihe der hierfür in Frage kommenden Fluoride auf Anregung von Herrn Prof. Ruff das von ihm gemeinsam mit Ascher[4]) erst kürzlich dargestellte Kobalt-3-fluorid, welches einfach und billig herzustellen ist. Mischt man es mit Schwefel, so tritt bereits bei Zimmertemperatur eine Umsetzung ein, wie ein nach kurzer Zeit auftretender unangenehmer Geruch erkennen läßt.

Erhitzt man die Mischung schwach, so geht die Reaktion explosionsartig und unter Feuererscheinung vor sich. Ähnlich heftig verläuft sie, wenn man zur Gewinnung der gasförmigen Reaktionsprodukte eine größere Menge des Gemisches in einer geschlossenen Apparatur im Vakuum sich umsetzen läßt.

Es wurde deshalb die CoF_3-Schwefel-Mischung mit der gleichen Gewichtsmenge Flußspat verdünnt, das Reaktionsgefäß zunächst gekühlt und das entweichende, unbekannte Gas in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage kondensiert.

Die Umsetzung verläuft dann langsam im wesentlichen nach der Gleichung:



$$4CoF_3 + S = 4CoF_2 + SF_4.$$

Die Apparatur ist in Abb. 1 wiedergegeben

Sie besteht, soweit sie mit dem entwickelten Gas in Berührung kommt (einschließlich der gezeichneten Hähne) aus Quarz, da Glas angegriffen wird und sich mit einer Schicht von Schwefel überzieht. Da Gummi widerstandsfähig gegen das Gas ist, werden an Stelle von Hähnen z. T. Druckschlauchverbindungen, die durch Quetschhähne geschlossen werden können, verwendet. Die Druckmessungen geschehen — da Quecksilber ebenfalls angegriffen wird — unter Zuhilfenahme des Differentialmanometers E, das mit Paraffinöl gefüllt ist.

Zur Darstellung des Schwefelfluorids wird das Reaktionsgemisch in den Quarzkolben A eingefüllt, der nach dem Ansiegeln an die Apparatur mit Eiswasser gekühlt und evakuiert wird. In der Vorlage B sammelt sich allmählich eine weiße Kristallmasse. Zur Durchführung der Umsetzung wird die Temperatur von A innerhalb von zwei Tagen auf 120° gesteigert. Die Beendigung der Reaktion ist an dem Übergang der braunen Farbe der Ausgangsmischung (CoF_3) in die des CoF_2 (rosa) zu erkennen. Das in B erhaltene Rohprodukt ist in flüssigem Zustand schwach gelb gefärbt. Es wird in der üblichen Weise — unter Verwendung eines gekühlten Cu-Blockes und flüssiger Luft zur Kühlung der Vorlage — fraktioniert destilliert.

Die Hauptmenge des entwickelten Gases destilliert zwischen —120° und —90° und besitzt ein Molgewicht von rund 107 (SF_4 = 108). Dieselbe Gasmenge, mit der die Dichtebestimmung ausgeführt wurde, ist zur chemischen Analyse verwendet worden.

Zur Durchführung der Analyse wurde der Hahn des Dichtekolbens unter einer Mischung von NaOH und H_2O_2 geöffnet, die das Gas sehr schnell unter Bildung von Na_2SO_4 und NaF klar löste und selbst in den Kolben gesaugt wurde. In der so erhaltenen Lösung wurde das Fluor als CaF_2 gefällt, wobei

[1]) Compt rend. Acad. Sciences 130, 865, 984, 1436 [1900].
[2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2249 [1923]; 58, 914 [1925].
[3]) S. a. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 179, 183 [1929].
[4]) Ztschr. angew. Chem. 41, 738 [1928].

ein Teil der Schwefelsäure mitfiel, die durch Abrauchen des gewogenen Sulfat-fluoridgemisches mit konzentrierter Schwefelsäure ermittelt wurde. Der Rest des Sulfates wurde als $BaSO_4$ bestimmt.

Das Atomverhältnis von Schwefel zu Fluor schwankt bei den bis jetzt durchgeführten Analysen zwischen 1 : 3,8 und 1 : 3,9.

Analysenergebnis: 0,2830 g Gas (M = 106,2): 0,4199 g $CaF_2 + CaSO_4$; nach dem Abrauchen dieses Gemisches mit H_2SO_4: 0,7173 g $CaSO_4$ und 0,5850 g $BaSO_4$.

SF_4. Ber.: S 29,7%; F 70,3%.
Gef.: S 30,1%; F 69,7%.

Atomverhältnis, gef.: S : F = 1 : 3,91.

Die Abweichungen der Analysenergebnisse von dem theoretischen Wert liegen, ebenso wie die der Dichte, außerhalb der Fehlergrenzen der verwendeten Methoden und mögen auf das Vorhandensein geringer Mengen eines zweiten, leichteren Schwefelfluorids zurückgeführt werden, das durch die einmalige Fraktionierung nicht zu entfernen war.

Das unbekannte Gas ist also Schwefel-4-fluorid. Es ist farblos und verdichtet sich bei —40° und Atmosphärendruck zu einer wasserklaren, leicht beweglichen Flüssigkeit, die bei —124° (1,3 mm) zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. Seine Dampfdruckkurve ist in Abb. 2 wiedergegeben. Sie läßt sich innerhalb des gemessenen Gebiets durch die Formel

$$\lg p = -1132 \frac{1}{T} + 7{,}746$$

darstellen. Der Geruch des SF_4 ist charakteristisch (schwefelchlorürähnlich) und reizt in größerer Konzentration stark zum Husten.

Das reine Schwefel-4-fluorid reagiert im Gegensatz zu dem Rohgas nicht mit trockenem Glas, dagegen wird

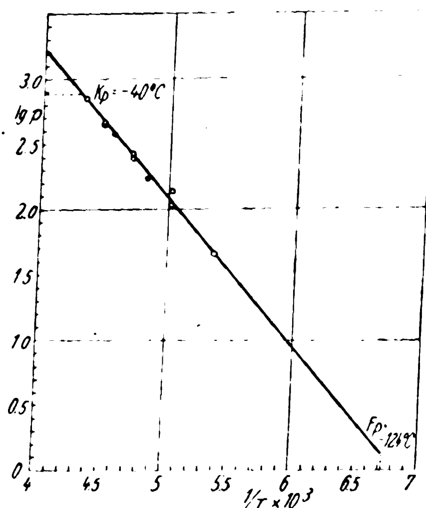


Abb. 2. Dampfdruckkurve des Schwefel-4-fluorids.

Quecksilber angegriffen und überzieht sich augenblicklich mit einer schwarzen Haut. In Wasser ist es unter Zersetzung vollkommen und klar löslich. Gegen Paraffinöl, gegen Gummi und gegen Schwefel ist es beständig.

Mit dem weiteren Studium seiner Eigenschaften und mit der Untersuchung der bei den Umsetzungen des Schwefels mit anderen höheren Fluoriden als dem CoF_3 entstehenden Produkten sind wir beschäftigt. [A. 99.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemische Sektion des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark.

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Jantsch, Graz.

Sitzung am 26. Januar. Prof. Dr. W. J. Müller, Wien: „*Über die Passivität der Metalle.*"

Nach einer kurzen Schilderung der historischen Entwicklung des Tatsachenkomplexes der Passivität der Metalle wurde über folgende Resultate berichtet, welche sich durch die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der anodischen Passivierung im Laboratorium des Vortragenden ergeben haben:

1. Der Vorgang der Passivierung eines Metalles als Anode ist ein zeitlich bedingter. Unter Berücksichtigung der Zeiterscheinungen ergibt sich ganz allgemein, daß Stromdichte-Spannungskurven für Passivierung nur unter Berücksichtigung der Zeitverhältnisse einwandfrei aufgestellt werden können.

2. Die beiden Typen von anodischer Passivierung, welche Förster aufgestellt und als mechanische und chemische Passivität unterschieden hat, von welchen der erste Vorgang entsprechend von uns als Bedeckungspassivität bezeichnet wird, bestehen zu Recht. Jedoch tritt vor der chemischen Passivierung immer eine Bedeckungspassivierung ein.

3. Für die Stromzeitkurve der Passivierung durch Bedeckung konnten zwei Grundgesetze aufgefunden werden. Für eine von Anfang an nicht bedeckte Metalloberfläche ist der zeitliche Abfall der Stromstärke gegeben durch die Formel $t = C + A \cdot \left[\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2{,}3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i}\right]$. Ist die Bedeckung schon weit vorgeschritten, so ergibt sich aus der Annahme eines Tiefenwachstums der Bedeckung eine weitere Formel $t - t_0 = B\left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2}\right)$. Auf Grund der Auswertung des ersten Gesetzes konnte festgestellt werden, daß in saurer Lösung Ferrosulfat-heptahydrat die bedeckende Substanz bildet. So lange Bedeckungspassivität vorhanden ist, ist die Polarisation, die wir als Bedeckungspolarisation bezeichnen, eine scheinbare und ist bedingt durch den hohen Widerstand in den Poren der Deckschicht. Bei dieser Bedeckung steigt die Stromdichte stark an, nach Erreichung einer bestimmten kritischen Stromstärke ändert sich beim Metall, welches chemische Passivierung zeigt, der Charakter der Polarisation, in eine wirkliche (chemische Polarisation), welche durch das Auftreten eines neuen anodischen Vorganges (höherwertiges Inlösunggehen oder Sauerstoffentwicklung) gegeben ist. Diese chemische Passivierung läßt sich im Sinne früherer Ausführungen des Verfassers nur durch eine Änderung des Metalles in der Grenzschicht, bedingt durch die hohe anodische Stromdichte, erklären.

4. Die Zeit, welche an einer geschützten Elektrode von Beginn des Stromes bis zum schnellen Absinken der Stromkurve vergeht, wird von mir als Passivierungszeit bezeichnet. Aus der ersten Gleichung ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der anfänglichen Stromdichte und der Passivierungszeit in Form $\log t = \log B - m \log \frac{i_0}{F_0}$. Hiedurch ist der früher vage Begriff der passivierenden Kraft durch den der spezifischen Passivierungszeit, d. h. der Zeit, welche bei der Stromdichte 1 zur Passivierung nötig ist, zu ersetzen. Diese Beziehung wurde für eine große Reihe von Metallen verifiziert und stellt ein neues Hilfsmittel zum Studium der Passivitäterscheinungen dar. —

Sitzung am 13. März. Prof. Dr. O. Dischendorfer, Graz: „*Zur Chemie der Harze.*"

Nach einer kurzen von methodischen Gesichtspunkten ausgehenden Besprechung der bisherigen Untersuchungen über Terpene, Sesquiterpene und Diterpene zeigte Vortr. an Hand seiner Untersuchungen eines Tri-terpenalkohols, des Betulins der Birkenrinde, nach welchen Methoden sich auch solch hochmolekulare Körper behandeln lassen. Die einwandfreie Feststellung der Bruttoformel $C_{30}H_{50}O_2$ wurde durch zielbewußte Anwendung seiner „Molekülbelastungstheorie" erreicht. Eine in einer stammbaumartigen Übersicht gebrachte Reihe von oxydativen Abbauprodukten läßt bereits wichtige Schlüsse bezüglich des Molekülbaues zu. Die an sich außerordentlich schwierige Synthese der Harzkörper wird sich vielleicht durch Kondensationen und Polymerisationen bewirken lassen, die den im

Pflanzenkörper sich zweifellos abspielenden nachgebildet sein müßten. (Diterpen aus Terpen-, Triterpen aus Sesquiterpenkörpern). —

Sitzung am 24. April. Dr.-Ing. Gorbach, Graz: *„Über Enzymisolierung (Saccharase).“* R. Willstätter und seiner Schule gelang es durch Vorbehandlung oberflächenaktiver Stoffe, einerseits Gemische von Enzymen zu trennen und andererseits die Enzyme selbst auf einen hohen Reinheitsgrad zu bringen. Ein weiterer Fortschritt liegt in der Möglichkeit, wegen der herrschenden Beziehungen zwischen Enzymkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit die erstere mit letzterer zu messen. Es kann somit jeder einzelne Arbeitsgang bei der Reinigung von Enzymen auf seine Brauchbarkeit geprüft, und die entsprechende Enzymausbeute gemessen werden. Dies gilt in hervorragendem Maße für die Saccharase, die ihre Reaktionskinetik bei fortschreitender Reinigung nur wenig ändert. Die Saccharase zeigt im hochgereinigten Zustand weder den Charakter eines Eiweißkörpers noch den eines Kohlenhydrates. Es wurden dann noch die im Institut für Mikrobiologie und technische Biochemie der Technischen Hochschule in Graz verwendeten Arbeitsmethoden besprochen, die auf Enzymisolierung Bezug haben. —

Sitzung am 3. Juni. Priv.-Doz. Dr. G. Kirsch, Wien: *„Die Wärmewirtschaft unseres Planeten.“*

Lord Kelvins Theorie der Abkühlung der Erde hatte 20 Millionen Jahre für das Alter unseres Planeten ergeben, eine viel zu kurze Zeitspanne, um darin die Ereignisse der geologischen Geschichte unterzubringen. Die Entdeckung der allgemeinen Verbreitung radioaktiver Stoffe in den Gesteinen stellte auf einmal eine derart ergiebige Wärmequelle zur Verfügung, daß man sich gezwungen sah, eine Beschränkung der Radioaktivität auf eine Oberflächenschicht der Erde von der Größenordnung 10 km anzunehmen. Der Abkühlungsvorgang könnte in Übereinstimmung mit einem aus anderen Gründen anzunehmenden Alter von etwa 2 Milliarden Jahren berechnet werden; doch könnte die Erde dann beinahe keine geologische Geschichte gehabt haben, da in diesem Falle die gegenwärtigen Temperaturen und Temperaturänderungen weder für den Vulkanismus noch für die Gebirgsbildungen der nachkambrischen Zeit zureichende Gründe liefern würden. Was wir vom Erdinnern überhaupt wissen, weist uns aber darauf hin, daß in größeren Tiefen noch genug Radioaktivität vorhanden ist, um periodisch (nach Joly und Holmes) zu Aufschmelzungen größten Stils und damit zu epiro- und orogenetischen Bewegungen großer Amplitude immer erneuten Anlaß zu geben. Man kann heute erst spärliche Andeutungen geben von den ungeahnten Möglichkeiten, die diese Auffassung zur Erklärung aller Hauptzüge der Erdoberflächenreliefs bietet. —

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

Fachtagung „Schmelzen und Gießen“, Berlin 27. Mai 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. O. Bauer, Berlin.

Geheimrat Prof. Dr. G. Tammann, Göttingen: *„Die Entstehung der Gußstruktur.“*

In flüssigen Metallen kann man infolge der Undurchsichtigkeit der Metalle den Erstarrungsvorgang nicht unmittelbar beobachten. Man muß daher die Erstarrung in durchsichtigen Schmelzen untersuchen und die Struktur der erstarrten Masse mit derjenigen der metallischen Gußstücke vergleichen. Wir müssen zwei verschiedene Erstarrungsvorgänge unterscheiden: die Erstarrung und die Kristallisation, bei der eine Trennung in feste Bestandteile und Flüssigkeit auftritt. Beim eigentlichen Erstarren erstarrt die ganze Masse. Die Kristallisation vollzieht sich nicht gleichmäßig durch die ganze Schmelze; bei einem chemisch reinen Stoff tritt die Kristallisation bei einer bestimmten Temperatur auf, dabei wird Wärme frei. Die Temperatur bleibt eine Zeitlang konstant; das ist der Schmelzpunkt, und dieser ist eine Gleichgewichtstemperatur zwischen Kristall und Flüssigkeit. Außer dem Schmelzpunkt gibt es noch die Erstarrungstemperatur, die nicht die Bestimmtheit des Schmelzpunktes hat und auch keine Gleichgewichtstemperatur darstellt. Die Erstarrungstemperatur liegt immer unterhalb des Schmelzpunktes. Die Kristallisation tritt zuerst an einzelnen Punkten auf; es bildet sich ein Kristallisationszentrum, von dem aus dann die Kristalle in Nadeln oder anderen Gebilden in die Schmelze mit einer gewissen Geschwindigkeit schießen. Mit der Zeit vergrößern sich diese Gebilde, und ihre Grenzen treffen aufeinander. Diese Grenzen sind nicht richtige Kristallebenen, sondern zufällige Begrenzung der Körner. Wir müssen bei der Kristallisation die beiden Faktoren berücksichtigen, die Bildung der Kristallisationszentren und die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit. Das entstehende Gefüge hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab; beim langsamen Abkühlen entstehen große Kristalle. Je größer die Abkühlungsgeschwindigkeit, desto kleiner wird das Korn, weil die Zahl der Keime mit der Unterkühlung schneller wächst als die Kristallisationsgeschwindigkeit. Für die Verteilung der Körner gilt das Gaußsche Verteilungsgesetz, bei der Rekristallisation haben wir die Mawellsche Verteilung anzunehmen. Für die Bearbeitung eines Gußstückes durch Walzen oder Schmieden ist sein Gefüge von Bedeutung. Eine regellose kristallographische Orientierung der Körner ist viel günstiger als eine geregelte. Häufig findet sich in den Gußstücken bei sehr schneller Abkühlung der ruhenden Schmelze eine Schicht von einander parallelen Kristallflächen, die Stengelkristallisation, durch die beim Walzen leicht Risse entstehen. Der Gießer hat außer der Vermeidung der Bildung von Hohlräumen, Lunkern, noch eine Reihe von Bedingungen zu beachten: die Wärmeleitung der Formen, ihre Masse, die Temperatur der Schmelze u. a. Die Gußstruktur haben wir noch nicht ganz in unserer Gewalt; wenn dies der Fall wäre, dann könnte die Technik des Gusses noch erhebliche Fortschritte machen. —

Dr. G. Masing, Berlin-Siemensstadt: *„Technische Probleme bei der Erstarrung der Metalle.“*

Mit Hilfe der von Tammann erörterten Grundsätze der Kernbildung und des linearen Kristallwachstums erklärt Vortr. die Entstehung einiger technischer Gußstrukturen. Alle Metalle ändern bei der Erstarrung ihr Volumen. Hierdurch entstehen u. a. die Lunker. Zur Bekämpfung der offenen Lunker dient die Nachfuhr von flüssigem Metall; geschlossene Lunker entstehen durch vorzeitiges Erstarren des Metalles an der Oberfläche. Die Größe des Lunkers ist bestimmt durch die Volumenabnahme während der Erstarrung. Auch die Gußform übt hierbei einen Einfluß aus. Alle Maßnahmen zur Vermeidung der Lunker bringen eine Porosität mit sich. Wenn eine Legierung wenig Lunker zeigt, dann besteht immer der Verdacht, daß sie porös ist. Die Schwindung ist eine Folge der Kontraktion bei der Erstarrung und der thermischen Kontraktion bei der Abkühlung des Materials in festem Zustand. Das Schwindmaß ist keine Materialkonstante, sondern ist nur für eine bestimmte Form und Abkühlungsart konstant.

Die Entmischungserscheinungen bei der Erstarrung sind allgemein die Folge eines Unterschiedes in der Zusammensetzung der Schmelze und der sich ausscheidenden Kristalle. Infolge der ungenügenden Diffusion im festen Zustand treten Zonenkristalle auf, die durch Tempern homogenisiert werden können. Die z. T. nichtmetallischen Verunreinigungen kristallisieren mit der Restschmelze zwischen den Kristallen der Legierung aus. Ihre Ausscheidungsform und ihr Einfluß auf die technischen Eigenschaften hängt von der Art des Zustandsschaubildes ab. Sind die Ausscheidungsformen der Verunreinigungen gashaltig, so können sie eine Porosität des Gußstückes verursachen. Der schädliche Einfluß wird durch die fälschlich so genannte Desoxydation erreicht. Die Wirkung der „Desoxydation“ kann entweder auf der Beseitigung der nichtmetallischen Bestandteile oder auf ihrer Überführung in eine günstigere Form beruhen. Als Beispiel des ersten Falles bespricht Vortr. die Behandlung des Nickels mit Phosphor, als Beispiel des zweiten Falles die Behandlung mit Mangan.

Prof. Bauer weist im Anschluß an diese Ausführungen darauf hin, daß man so schnell als möglich abkühlen müsse, wenn man Seigerungen vermeiden will.

Erichsen verweist auf seine Arbeiten, bei welchen auf die erstarrte Schmelze ein Druck ausgeübt wird, wobei sich das Metall in den Korngrößen vollkommen ändert. Es genügt eine relativ kleine Bewegung in der Masse, um die Lunker herauszubringen. —

Dr. E. Schmid, Berlin-Dahlem: *„Über Gußtexturen von Metallen und Legierungen."*

Vortr. berichtet über die Ergebnisse der gemeinsam mit F. C. Nix durchgeführten röntgenographischen Bestimmung der Gußtexturen an einer Reihe von Metallen und zeigt die typischen Gefügeerscheinungen, die an Gußstücken beobachtet wurden. Für die Weiterverarbeitung kommt in technologischer Beziehung der Stengelkristallzone eine große Bedeutung zu. Beim Kupferbarren zeigten sich beim Walzen Risse, die längs der Korngröße der Stengelkristalle ins Innere schreiten. Die Stengel sind die Stellen der größten Schwäche. Stets treten bei den Gußtexturen einfache kristallographische Richtungen auf, die parallel der Längsrichtung der strahligen Kristalle liegen. Im Sinne der Erklärung der Textur als „natürliche Zuchtwahl" auf Grund der Wachstumsgeschwindigkeit wären diese Richtungen als diejenigen der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit anzusehen. Für die Entstehung der strahligen Zone kommt man mit den rein geometrischen Vorstellungen aus, die von Groß und Möller entwickelt wurden. Messungen über die Kristallisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Orientierung liegen noch nicht vor, aber es scheint, daß die Richtung der Längsachse sich als diejenige der größten Kristallisationsgeschwindigkeit ergibt.

Dr. Claus verweist auf eine Arbeit über die Bestimmung der Primärkristallisation auf optischem Wege, deren Ergebnisse sich mit den von Schmid angegebenen decken. —

Prof. Dr. F. Sauerwald, Breslau: *„Einiges über die Schwindung der Metalle."*

Die technische Schwindung, die den Unterschied in den linearen Dimensionen eines Körpers bei der Temperatur der Soliduslinie gegenüber denen bei Raumtemperatur angibt, sollte in erster Linie durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten bestimmt sein. Beim Gießen und Erstarren der Metalle in der Gießerei tritt aber eine ganze Reihe von Vorgängen ein, die Abweichungen von Gleichgewichtszuständen darstellen, vor allem ungleiche Temperatur- und Druckverteilung, welche den Schwindungsvorgang beeinflussen. Die Untersuchung des Schwindungsvorganges muß so vorgehen, daß der physikalisch gegebene Grenzwert der Schwindung und die gießtechnisch bedingten Abweichungen für sich bestimmt werden. Bei geschlossenen Lunkern wird Gasentwicklung zu einer Druckänderung führen. Der zweite Faktor ist der Einfluß der Form. Wenn die Form sich durch die Heizwirkung des einfließenden Metalls ausdehnt, wird eine Schwindung eintreten; es können auch mechanische Einwirkungen der Form auftreten, und auch hier können Ausdehnungen vorgetäuscht werden. Weiter können Temperaturunterschiede in den zu gießenden Körpern vorhanden sein, die zu Spannungen führen. Im allgemeinen wird die äußere Schicht sich stärker abkühlen und auf die anderen Teile eine Druckwirkung ausüben; das kann zu plastischer Deformation führen und die Schwindungszahl verändern. Auch Abschreckwirkungen der Form können den Vorgang beeinflussen. Unter Umständen können Kristalle im Moment ihrer Entstehung einen Druck auf die Wände der Gefäße ausüben. Bei Legierungen mit Umwandlungen können Verschleppungen der Kristallisation durch starke Abkühlung auftreten, und dieses führt zur plastischen Deformation. In Mehrstoffsystemen sind weiter noch die Kristallseigerungen zu nennen, die ein verschiedenes Ausmaß haben können, sowie die Blockseigerungen. Wenn man nun untersuchen will, in welchem Ausmaß diese verschiedenen Faktoren von Einfluß sind, so muß man die einzelnen Faktoren getrennt voneinander studieren. Im Laboratorium des Vortr. wurde eine Anordnung konstruiert, die es gestattet, von den Verschiedenheiten der Temperatur loszukommen. Für technische Messungen ist eine Reihe von Schwindungsmessern konstruiert worden. Für die neueren Untersuchungen konnte direkt die Möglichkeit der Einwirkung der aus dem Metall sich ausscheidenden Gase auf das Volumen nachgewiesen werden. —

An Stelle von Oberingenieur G. Schreiber, Bitterfeld, der am Erscheinen verhindert war, hielt Oberingenieur Menking, Bitterfeld, dessen angekündigten Vortrag über: *„Einfluß des Gießvorganges auf die Festigkeitseigenschaften verschiedener Metalle."*

Nicht nur bei gleichen Werkstoffen, auch bei gleichen Werkstücken hat man Streuungen in den Werten der Festigkeitseigenschaften gefunden, je nach der Lage des Stückes, das untersucht worden ist. Im allgemeinen Maschinenbau spielen diese Schwankungen keine Rolle, da man mit sehr reichlicher Überdimensionierung arbeiten kann. Stärker machen sich die Schwankungen beim Fahrzeugbau bemerkbar, am schlimmsten beim Flugzeugbau, weil man ein Maximum der Qualität bei einem Minimum des Gewichts erfordert. Es ist daher nicht verwunderlich, daß bei Flugzeugmotoren Gußstücke bei den Sterngehäusen an Anwendung verlieren und man zu Schmiedestücken übergegangen ist. Aber auch hier sind noch viele Schwankungen, und diese Gehäuse sind auch sehr teuer. Vortr. berichtet, wie man bei der Elektronlegierung durch gießereitechnische Maßnahmen eine größere Gleichmäßigkeit der Festigkeitseigenschaften erzielen kann. —

Betriebsleiter A. Simon, Köln: *„Das Schleudergußverfahren in der Metallgießerei."* — Reichsbahnrat Hugo Müller, Göttingen: *„Einiges über die Lagermetalle auf Blei-Antimon-Zinn-Basis."* — Dr. G. Masing, Berlin-Siemensstadt: *„Zur umgekehrten Blockseigerung bei Duralumin."* (Bericht über eine Arbeit von Woronoff, Moskau.)

Gemeinsame Sitzung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin und der deutschen Gesellschaft für technische Physik.

Berlin, 28. Juni 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. Pringsheim, Berlin.

Feier des goldenen Doktorjubiläums von Professor Max Planck.

Durch Sammlung in Kreisen der Physiker und der Physik nahestehenden Firmen wurden die Mittel aufgebracht zur Schaffung der „Goldenen Max-Planck-Medaille", die alljährlich als Auszeichnung an die Forscher verliehen wird, die sich um die Fortschritte der theoretischen Physik besonders verdient gemacht haben. Prof. Konen überreicht das erste Exemplar dieser goldenen Medaille dem Jubilar und bittet ihn dann, die zweite Medaille selbst dem zu überreichen, dem sie in diesem Jahre zugedacht ist.

Prof. Planck spricht in herzlichen Worten seinen Dank aus und überreicht die zweite Planck-Medaille Prof. Einstein, wobei er hervorhebt, daß Einstein der erste war, mit dem er über das Wirkungsquantum und seine Bedeutung näher diskutiert habe. Anfangs stimmten beide nicht in ihren Ansichten überein. Einstein hat den Standpunkt vertreten, daß Emission und Absorption zwei Vorgänge sind, die sich so entsprechen, daß sie gleiche Eigenschaften haben müssen, und wenn die Emission quantenmäßig verläuft, dann müsse auch die Absorption so sein. Einstein hat dies dann mit Röntgenstrahlen bewiesen und gründete darauf seine Lichtquantenhypothese, während Planck an der klassischen Interferenztheorie festhielt. Heute ist er der Überzeugung, daß die Einsteinsche Ansicht zu Recht besteht und die klassische Theorie nicht mehr zu erhalten ist. Von der Einsteinschen unerschütterlichen Überzeugung von der tiefen Harmonie, die zwischen den Gesetzen der Natur und der menschlichen Vernunft besteht, eine Harmonie, deren Rätsel nicht gelöst wird dadurch, daß man sagt, der Mensch ist ein Stück der Natur, hat Planck einen lebhaften Eindruck bekommen, als er sich 1915 zum erstenmal mit Einstein über seine allgemeine Relativitätstheorie auseinandersetzte und Einstein sagte, „das Ganze ist so wunderbar schön, daß es mich wundern würde, wenn es nicht wahr wäre"; das kann nur jemand sagen, der bei der Beurteilung der Tatsachen etwas hineinlegt, was er mitbringt.

Einstein gibt in seinen Dankesworten zugleich seiner Ansicht Ausdruck, daß wir nicht bei der Subkausalität stehen bleiben werden, die er nur für einen vorübergehenden Zustand in der Physik hält, sondern daß wir zu einer Überkausalität kommen werden. —

Prof. Dr. Schrödinger, Berlin: *„Über den Begriff der Kraft in der Wellenmechanik."*

Seit dem Inkrafttreten der neuen Quantenmechanik gibt es in der Physik Kräfte, die der Experimentalphysiker mit der Waage oder sonstwie mißt, oder Kräfte, die man zwar nicht direkt messen kann, aber über die man sich anschauliche Vorstellungen machen kann, wie z. B. über die Kräfte zwischen den Kernen zweier Atome, die chemisch miteinander verbunden sind. Vortr. leitet mathematisch ab, wie sich diese Kräfte in

das Schema der neuen Quantenmechanik einordnen. Wie in der klassischen Mechanik findet sich auch in der neuen Wellenmechanik die Beziehung, daß das Produkt aus Druck mal Volumen proportional der Energie ist. An einem durchgerechneten Beispiel zeigt Vortr. die interessante Tatsache, daß die Amplituden der Wellen auf den Druck keinen Einfluß haben, wie es überhaupt scheint, daß die Amplituden der Eigenschwingungen, die schon so viele Schwierigkeiten verursacht haben, zur Abschaffung verurteilt sind. —

Dr. E. Lau, Berlin: „*Über Schichtbildung und die verschiedenen Spektren des Wasserstoffs.*"

Zusammen mit O. Reichenheim konnte Vortr. zeigen, daß innerhalb des Entladungsrohrs nicht immer gleichmäßiges Leuchten von Gasen auftritt, sondern häufig eine weniger bekannte Punktschichtung zu beobachten ist. Bei der Wasserstoffentladung treten beide Formen auf. Wird in einem Entladungsrohr nach Wood Wasserstoff unter einem Druck von ½ mm zur Entladung gebracht, dann treten auf der anodischen Seite Schichten auf. Aus der Theorie der Gasentladung nimmt man das Auftreten negativer Ionen an. Die Beobachtungen des Vortr., bei denen an das Gasentladungsrohr ein weiteres Glasrohr angeschmolzen war, in welches man verschiedene Metalle bringen kann, sind ein Beweis für diese Anschauung. Nimmt man verschiedene Metalle, dann erhält man verschiedene Schichtenbildung, die ein Maß der katalytischen Wirkung ist, welche, wie schon Langmuir annahm, mit der Absorption in Zusammenhang steht. Vortr. konnte zeigen, daß Kohle die größte katalytische Wirkung hat. Man könnte nun annehmen, daß diese in dem Zusammentritt von 2 H zu einem Wasserstoffmolekül besteht, der Vorgang ist aber nicht so einfach. Das gebildete Molekül kann kein Ion sein, ob es aber wirklich das Molekül H_2 ist oder nach den Vermutungen von Kallmann vielleicht H_3, ist noch unentschieden. Aufnahmen der positiven Säule in der Nähe der Kathode zeigen einen blauen Saum, der nach spektroskopischen Aufnahmen das Kontinuum des Wasserstoffs darstellt. Man kann die drei Spektren des Wasserstoffs, das Kontinuum, die Balmerserie und das Linienspektrum, getrennt erhalten. Wenn man die Stromstärken ändert, verschieben sich die Intensitäten der drei verschiedenen Spektren. Es scheint ein Dissoziationsspektrum vorzuliegen. Wahrscheinlich handelt es sich um H_3.

Chemische Gesellschaft Erlangen.

Sitzung am 5. Juli 1929.

Vorsitz: R. Pummerer.

A. Rieche: „*Über Alkylperoxyde.*"

Das Ziel, welches sich Vortr. gesteckt hatte, nämlich die Darstellung der noch nicht bekannten, einfachen Alkylperoxyde, ist nunmehr erreicht. Nachdem schon früher über das Dimethylperoxyd[1]) und das Methyläthylperoxyd[2]) berichtet werden konnte, ist es mit F. Hitz gelungen, das einfachste aller Alkylperoxyde, das Monomethylhydroperoxyd, CH_3OOH, durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Hydroperoxyd und Extraktion mit Äther darzustellen. Es ist eine sehr explosive Flüssigkeit vom Siedepunkt 38° bei 65 mm, $d_4^{15} = 0{,}997$ und $n\text{-}Na_D = 1{,}36408$. Es riecht furchtbar stechend und erzeugt auf der Haut tiefe Brandwunden. Beim Erwärmen mit Alkalien zerfällt es stürmisch. Das dabei entstehende Gas ist überraschenderweise fast reiner Wasserstoff. Außerdem bildet sich in erster Linie Ameisensäure.

Auch die Reinheit des Mono-äthyl-hydroperoxyds (Baeyer) konnte bis fast zur Vollkommenheit getrieben werden. Auch dieses zerfällt mit Alkali in geringem Maße unter Gasentwicklung. Vortr. will über die quantitativen Verhältnisse beim Zerfall der Monoalkylperoxyde und seinen Reaktionsmechanismus erst berichten, wenn seine Untersuchungen abgeschlossen sind.

Die bisher nur für die einfachen Aldehyde bekannte Bindung an Hydroperoxyd zu Dioxy-dialkyl-peroxyden wandte Vortr. auf höhere Aldehyde an. So erhielt er Dioxy-diheptyl-peroxyd $C_6H_{13}.CHOH.OO.CHOH.C_6H_{13}$ als schön kristallisierenden Körper und o-Dichlor-phenyl-dioxy-dimethyl-peroxyd $Cl.C_6H_4.CHOH.OO.CHOH.C_6H_4.Cl$, ebenfalls kristallin. Die Reaktion scheint allgemeiner Anwendbarkeit fähig zu sein. Diese Peroxyde geben mit warmen verdünnten Alkalien quantitativ Aldehyd und Hydroperoxyd zurück.

Eine ganz neue Gruppe von Peroxyden konnte durch Einwirkung von Monoalkylperoxyden auf Aldehyde erhalten werden. Es bilden sich Mono-oxy-dialkylperoxyde. Vortr. beschreibt Mono-oxy-heptyl-äthylperoxyd und das besonders interessante Mono-oxy-dimethylperoxyd $CH_3.OO.CH_2OH$. Diese Verbindung steht in der Mitte zwischen dem Dioxy-dimethyl-peroxyd[3]) und dem Dimethylperoxd. Der Körper liefert mit Alkalien schon bei Zimmertemperatur Wasserstoff.

Die Untersuchung der Ultraviolettabsorption des Hydroperoxyds und der Alkylperoxyde mit Dr. E. Lederle ergab eine starke Absorption zwischen 2100 und 3000 Å. Vom Dimethylperoxyd rückt die Absorption über Methyläthyl-, Diäthyl-, Monomethyl- und Monoäthylperoxyd zum Hydroperoxyd nach längeren Wellen. Trotzdem man deutlich zwei Gruppen von Banden unterscheiden kann, nämlich die der Dialkylperoxyde einerseits und der Monoalkylperoxyde wie des Hydroperoxyds andererseits, ist nicht anzunehmen, daß in der Anordnung der Elektronen prinzipielle Unterschiede bestehen, wie auch die refraktometrische Untersuchung ergab. Doch geht auch aus der Absorption hervor, daß die Peroxyde nicht R—O—O—R formuliert werden dürfen. Durch Messung in überschüssigem Alkali ließ sich das bisher noch nicht sicher nachgewiesene Ion $(O_2)^=$ und das noch nicht bekannte Ion $(ROO)^-$ sichtbar machen. Bei Anwendung von KOH und NaOH war die Absorption genau die gleiche. Die Absorption der Ionen ist im Vergleich zu der der Peroxyde selbst noch weiter nach längeren Wellen verschoben. Eine eingehende optische Untersuchung weiterer Körper mit Peroxydbindung ist im Gange. —

R. Scholder und C. F. Linström: „*Über die Oxydation von Oxalaten der Alkalien und der zweiwertigen Metalle durch Bakterien.*"

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß der Titer von $n/_{100}$-$Na_2C_2O_4$-Lösungen in relativ kurzer Zeit stark abnimmt. Weiterhin wurde gefunden, daß in Wasser aufgeschlämmtes Bariumoxalat nach acht Monaten deutlich carbonathaltig war.

Die zur Aufklärung dieser beiden Beobachtungen angestellten Versuche ergaben, daß die Oxydation, die im Falle des Natriumoxalats nach der Gleichung $Na_2C_2O_4 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 = 2NaHCO_3$ verläuft, durch Bakterien bewirkt wird, die aus der Luft in das destillierte Wasser gelangen. Die angegebene Reaktionsgleichung wurde quantitativ nachgewiesen. Sterilisierte Lösungen oder solche unter N_2 bzw. CO_2 zeigten auch im Verlauf von zwei bis drei Monaten keine Abnahme des Titers, während der Titer nicht sterilisierter Lösungen von $n/_{100}$-$Na_2C_2O_4$ im Verlauf von drei Monaten um 16 bis 92% zurückging.

Von den zweiwertigen Metallen wurden die schwerlöslichen Oxalate von Ba, Sr, Ca, Zn, Cd, Hg, Pb, Mn, Co, Ni, Cu untersucht. Sämtliche Oxalate, mit Ausnahme von Cu und Hg, zeigten, nachdem sie sieben bis neun Monate unter destilliertem Wasser aufbewahrt waren, einen Gehalt an CO_2, der maximal 0,58% betrug. Nickeloxalat enthielt nur bei einer Versuchsreihe CO_2, und zwar nur 0,04%. Silberoxalat blieb, wie zu erwarten, carbonatfrei. Eine Beziehung zwischen Löslichkeit der Oxalate und ihrem mehr oder weniger starken CO_2-Gehalt konnte nicht nachgewiesen werden. Sterilisierte Aufschlämmungen zeigten auch hier keinerlei Veränderungen. Die Versuche wurden im Dunkeln durchgeführt.

Um die Änderung des Titers von $n/_{100}$-$Na_2C_2O_4$ zu verhindern, genügt der Zusatz von 50 mg $HgCl_2$ pro Liter. Nach E. S. Hopkins[4]), der die Abnahme des Titers von $n/_{100}$-$Na_2C_2O_4$-Lösung ebenfalls beobachtete, hält der Titer dieser Lösung nach Zusatz von 100 cm³ Schwefelsäure 1 : 4 pro Liter. Diese Angabe konnte von uns für dunkel gehaltene Lösungen bestätigt werden.

Reichsverband Deutscher Dachpappenfabrikanten E. V.

Der Reichsverband Deutscher Dachpappenfabrikanten E. V. hielt am 7. Juni 1929 in Zoppot-Danzig, Kurhaus, seine 28. ordentliche Hauptversammlung ab. Als nächster Tagungsort für die Herbsthauptversammlung wurde Berlin bestimmt. Der Verband nahm eine Beteiligung an der großen Berliner Bauausstellung 1931 in Aussicht. Direktor Fuld von der Firma A.-G. Joh.

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 951. [2]) Ebenda 62, 218.

[3]) Wieland, Liebigs Ann. 431, 371.

[4]) Chem. Ztrbl. 1923, II, 1202.

Jeserich, Berlin, sowie Dr. W. Malchow aus der Firma A. F. Malchow A.-G., Staßfurt-Leopoldshall, wurden in den Normenausschuß, Dr. Wedekind der Firma C. F. Beer Söhne, Köln, in den Patentausschuß gewählt. Besonders hervorzuheben ist die Annahme der vom Normenausschuß vorgelegten Normenentwürfe für Klebemasse und Anstrichstoffe aus Steinkohlenteer. Durch eine Satzungsänderung wurde beschlossen, die Grundlage für eine Produktionsstatistik in der deutschen Dachpappenindustrie zu legen. Dem Zweigverbandsvorsitzenden für Danzig, Herrn Domansky, wurde in Anbetracht seiner Verdienste um den Verband und die deutsche Dachpappenindustrie die Ehrenplakette verliehen.

RUNDSCHAU

Paracelsus-Gesellschaft. In München ist eine Paracelsus-Gesellschaft gegründet worden. Ihre Ziele sind: 1. der Zusammenschluß aller Paracelsus-Forscher, 2. die Vereinigung aller an der Gedankenwelt des Paracelsus und ihrer Auswirkungen in unser Geistesleben Interessierten, 3. die Unterstützung aller Bestrebungen, die der Verbreitung und Fortbildung der Gedanken des Paracelsus und seiner Zeit dienen.

Unter den aufrufenden Gründungsmitgliedern zeichnen: Darmstädter, München; Sauerbruch, Berlin; von Lippmann, Halle; Sigerist, Leipzig; Strunz, Wien; Sudhoff, Leipzig.

Der Jahresbeitrag 1929 beträgt 3.— M. Anmeldungen bei der Geschäftsstelle, München 32, Glückstr. 8. Die Geschäftsführung wurde Herrn M. Schröter übertragen. (41)

Hans Richard Köhler-Stiftung. Der Fabrikbesitzer Hans Richard Köhler in Altenburg hat aus Anlaß des 60jährigen Jubiläums der Firma H. A. Köhlers Söhne in Altenburg ein Kapital von 100 000 RM. gestiftet, dessen Erträgnisse für Zwecke der Wissenschaft, der Volksbildung und für andere gemeinnützige und soziale Aufgaben verwendet werden sollen. (46)

Internationale wissenschaftliche Aufgaben. Dem „Jahresbericht des Forschungs-Instituts für Geschichte der Naturwissenschaften in Berlin" zufolge, hat die Union Académique Internationale, deren Sitz Brüssel ist, die Herausgabe eines Katalogs der alchemistischen Handschriften in die Wege geleitet. Prof. Dr. J. Ruska wurde in das Comité de Direction du Catalogue des Manuscrits Alchimiques aufgenommen. Vom 20. bis 25. Mai 1929 fand in Paris der erste Kongreß des Comité International d'Histoire des Sciences statt, an dem Prof. Ruska als gewähltes Mitglied teilnahm. (47)

Glasbläserkursus für Chemiker. Das Thür. Landesamt für Maß und Gewicht, Ilmenau, wird von Mitte August bis Anfang September einen Glasbläserkursus für Chemiker veranstalten, in dem diese mit den Grundlagen der Glasbläserkunst vertraut gemacht und durch Vorträge über die Beurteilung und Behandlung von Glasinstrumenten belehrt werden. (3531)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Ernannt wurden: Dr. F. Klopstock, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie in Berlin-Dahlem, zum Vorsteher der Abteilung für Immunochemie an diesem Institut. — Dr. P. Mayer, wissenschaftliches Mitglied am Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie in Berlin-Dahlem, von der Berliner Landwirtschaftlichen Hochschule zum Ehrendoktor.

Priv.-Doz. Dr. A. Simon von der Technischen Hochschule Stuttgart erhielt einen Lehrauftrag für Gasanalyse.

Dr. P. Pulewka, früher Privatdozent an der Universität Königsberg, jetzt Assistent am pharmakologischen Institut der Universität Tübingen, ist die Lehrberechtigung für Pharmakologie und Toxikologie in der medizinischen Fakultät der Universität Tübingen erteilt worden.

Gestorben ist: Dr. J. Kallir, Inhaber des öffentlichen chemischen Laboratoriums in Leipzig am 20. Juli 1929.

Ausland. Dr. G. Raupenstrauch, Inhaber der Lysolfabrik „Schülke & Mayr, Nachfg. Dr. Raupenstrauch in Wien" wurde das goldene Ehrenzeichen für Verdienste um die Republik Österreich verliehen.

Prof. Dr. E. Starkenstein übernimmt zu Beginn des Studienjahres 1929/1930 die Lehrkanzel für Pharmakognosie und Pharmakologie an der deutschen Universität zu Prag.

Bergassessor Dr.-Ing. W. Luyken, Privatdozent der Technischen Hochschule Aachen, wissenschaftliches Mitglied des Kaiser Wilhelm-Institutes für Eisenforschung in Düsseldorf, ist auf den neu zu errichtenden Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredelung an der Montanistischen Hochschule in Leoben (Steiermark) berufen worden.

Gestorben: Kommerzialrat Josef Benker, Sen.-Chef der bekannten Seifenfabriken „Nuphar Compagnie" in Wien und der Fabrik „Josef Benker" in St. Pölten am 25. Juli im 76. Lebensjahre.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Der Schwefelkohlenstoff, seine Eigenschaften, Herstellung und Verwendung. Von Dr. Oskar Kausch. Verlag Julius Springer, Berlin 1929. Geb. RM. 32,—.

Der Verfasser, dem das reichhaltige Literaturmaterial des Patentamtes uneingeschränkt zur Verfügung steht, hat es unternommen, mit vorliegender Arbeit die heute bereits recht umfangreiche Literatur auf dem Gebiete des Schwefelkohlenstoffes zusammengestellt darzubieten. Dies ist zweifellos sehr gut gelungen. Man findet wohl alles Wichtige, was bezüglich Eigenschaften, Reaktionen, Nachweis und Bestimmung, Herstellung, Reinigung und Verwendung von Schwefelkohlenstoff in den letzten 100 Jahren veröffentlicht wurde, auszugsweise zusammengefaßt. Ein ausführliches, 28 Seiten im Kleindruck füllendes Literaturverzeichnis sowie die beigegebenen Patent-, Sach- und Namenregister sind sehr brauchbare Führer der behandelten Spezialliteratur; alles in allem, eine sehr mühe- und verdienstvolle Arbeit.

Prinzipiell leiden Darstellung und Form allerdings darunter, daß in den einzelnen Abschnitten das Material in der Hauptsache nur chronologisch aneinandergereiht, teilweise zu breit übernommen und vor allem nicht kritisch gesichtet worden ist. Letzteres ist zwar hier wie in anderen Werken desselben Verfassers (Kieselsäuregel und die Bleicherde, Die aktive Kohle) von vornherein nicht beabsichtigt, würde aber den Wert der an sich verdienstvollen Arbeit ganz wesentlich erhöhen. Dessenungeachtet kann allen, die sich mit dem Sondergebiet des Schwefelkohlenstoffes eingehender beschäftigen müssen, das vorliegende Buch nur bestens empfohlen werden. *Bräuer.* [BB. 8.]

Pharmazeutisch-chemisches Praktikum. Herstellung, Prüfung und theoretische Ausarbeitung pharmazeutisch-chemischer Präparate. Ein Ratgeber für Apothekerpraktikanten von Dr. D. Schenk, Apotheker und Nahrungsmittelchemiker. Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage, mit 49 Abb. im Text. Verlag von Julius Springer, Berlin 1928. RM. 10,—; geb. RM. 11,—.

Der Inhalt des Buches gliedert sich in einen kleineren allgemeinen und einen größeren speziellen Teil. Im ersten Abschnitt beschreibt der Verfasser die wichtigsten chemischen Operationen und allgemeinen technischen Kunstgriffe. Außerdem erläutert er hier, im Hinblick darauf, daß der Apothekerpraktikant während seiner Ausbildungszeit auch einfache quantitative Bestimmungen auszuführen hat, die Grundlagen der Maßanalyse. Der „Spezielle Teil" enthält eine große Anzahl von Vorschriften für die Darstellung von anorganischen und organischen Präparaten, naturgemäß ausschließlich von solchen, die pharmazeutische Bedeutung haben. Den einzelnen Vorschriften hat der Verfasser Besprechungen angefügt, in welchen der Reaktionsmechanismus, die Eigenschaften des Präparates und, in Anlehnung an das Deutsche Arzneibuch, Prüfung und Wertbestimmung erläutert werden. Sämtliche Reaktionen werden durch Gleichungen veranschaulicht und die quantitativen Bestimmungen an Hand von Zahlenbeispielen in leicht faßlicher Form dargelegt.

Gelegentlich hat der Verfasser auch einige Worte über die Ionentheorie und das periodische System, über Massenwirkungsgesetz, Wasserstoffionenkonzentration usw. eingeflochten. Es erscheint jedoch fraglich, ob die Erörterung dieser Dinge in dem gegebenen Rahmen am Platze ist und dem Verständnis

des jungen Pharmazeuten hinreichend angepaßt ist. Wenn der Autor ferner damit rechnet, daß das Buch auch von „Fortgeschritteneren" benutzt wird, und dementsprechend hier und da über die Ansprüche, die vom Standpunkte des Apothekerpraktikanten an das Buch zu stellen sind, hinausgeht, so könnte man einwenden, daß damit dem Praktikanten, für den das Buch nun einmal bestimmt ist, nur wenig gedient sei.

Hiervon abgesehen ist aber zusammenfassend zu sagen, daß der Apothekerpraktikant, dem das vorgeschriebene Arbeitstagebuch, insbesondere, was die theoretische Seite anbetrifft, erfahrungsgemäß recht viel Sorgen bereitet, in dem Schenkschen Praktikum in der Tat einen Ratgeber vorfindet, dem er sich voll und ganz anvertrauen kann und aus dem er in vieler Hinsicht reichen Nutzen ziehen wird. *Th. Boehm.* [BB. 305.]

Röntgenographie des Eisens und seiner Legierungen mit besonderer Berücksichtigung der Ergebnisse anderer Untersuchungsmethoden. Von M. C. Neuburger, Wien. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chem.-techn. Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz, Breslau. 124 Seiten, 44 Abbildungen, 35 Tafeln. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1928. Geh. RM. 11,25.

In der Einleitung bespricht der Verfasser die Methoden zur Erforschung der Metalle und Legierungen. Es folgen die Ergebnisse für die Kenntnis der Mischkristalle. Die Begriffe: idealer Mischkristall und ideale Verbindung werden definiert. Ein Kapitel beschäftigt sich mit der Allotropie des Eisens. Im weiteren wird dann auf etwa 70 Seiten das Verhalten der allotropen Modifikationen des Eisens gegenüber den Legierungsbestandteilen Kohlenstoff, Silicium, Chrom, Wolfram, Vanadin, Kobalt, Nickel, Mangan und Molybdän behandelt. Schließlich folgt eine Zusammenstellung der Kristallgitterdaten. Überall wird das Ergebnis der Röntgenuntersuchung mit dem anderer Methoden zusammengehalten. Das Buch bringt eine Fülle von Tatsachen und Literatur, übersichtlich und klar dargestellt. Es kann bestens empfohlen werden.
G. Scheibe. [BB. 145.]

Archiv für Geschichte der Mathematik, der Naturwissenschaften und der Technik. Herausgegeben von Julius Schuster. 10. Band (neue Folge Bd. 1). Verlag F. C. W. Vogel, Leipzig 1927. 1 Bd. RM. 30,—.

Im August 1922 erlag das allen Freunden der Geschichte der Mathematik, Naturwissenschaften und Technik wohlbekannte und lieb gewordene „Archiv" den Nöten der Nachkriegszeit. Nach fünf Jahren Scheintod ist es — in hoffnungsvollem grünen Umschlag, vorzüglicher Ausstattung, unter Assistenz eines ausgezeichneten Mitarbeiter- und Redaktionsstabes wieder aufgelebt. Der verdiente Herausgeber hat dem ersten Bande der „Neuen Folge" einige programmatische Ausführungen („Die Geschichte der Naturwissenschaften und wir") mit auf den Lebensweg gegeben, die vollste Zustimmung verdienen. Er betont dabei vor allem den universalgeschichtlichen Charakter des neuen Organs, das schließlich die Geschichte des menschlichen Geistes in seiner Beziehung zur Kenntnis der Natur pflegen soll. Auch Wilhelm Ostwald nimmt in einer Abhandlung über „Geschichtswissenschaft und Wissenschaftsgeschichte" grundsätzliche Stellung zu den Zielen der neuen Zeitschrift. Aus dem reichen Inhalt des ersten Bandes seien folgende den Chemiker interessierende Aufsätze herausgegriffen: E. Darmstädter, Assyrische Chemisch-Technische Vorschriften und ihre Erklärung; Hermann Fischer, Eine Blüteperiode der pharmakognostischen Literatur im 15. Jahrhundert; Meyerhof, Eine 5000 Jahre alte wässerige Lösung; Winderlich, Die ersten Schmelzversuche mit einem Sauerstoffgebläse; derselbe, Geschichtliche Notiz zur Verflüssigung der Gase. Außer diesen die Chemiker besonders angehenden Beiträgen finden sich aber in dem vorliegenden Band noch zahlreiche andere sehr interessante Aufsätze aus Grenzgebieten, deren Lektüre auch dem Chemiker manche Anregung geben kann.

Das Archiv kann selbstverständlich nur dann in dem Umfang und in der Qualität dieses ersten Bandes fortgesetzt werden, wenn es über einen ausreichenden Stamm von Lesern verfügt. Es sei deshalb auch an dieser Stelle der Wunsch ausgesprochen, daß sich auch aus den Kreisen des Vereins Deutscher Chemiker recht viele Interessenten für diese wertvolle Publikation finden mögen. *G. Bugge.* [BB. 10.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

60 jähriges Doktorjubiläum Geh. Rat Prof. Dr. Wallach, Göttingen.

Dem Jubilar wurde folgendes Telegramm übersandt:

„Dem genialen Forscher, der durch wissenschaftliche Arbeiten große technische Gebiete maßgebend beeinflußt hat, dem ausgezeichneten Lehrer, seinem hochverehrten Ehrenmitgliede sendet zum sechzigsten Doktorjubiläum herzliche und ehrerbietige Glückwünsche der
Verein deutscher Chemiker."

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Sachsen und Anhalt. Frühjahrsversammlung in Naumburg am 8. Juni 1929. Dr. Espig, I. G. Bitterfeld: „*Über die Herstellung synthetischer Edelsteine.*"

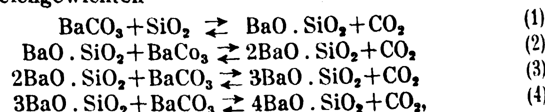
Korunde und Spinelle werden heutzutage fabrikmäßig synthetisch hergestellt, indem in einer vertikal nach unten brennenden Knallgasflamme das Rohmaterial, Al_2O_3, oder für Spinell Al_2O_3 nebst MgO in Pulverform eingestreut wird, zum Schmelzen kommt und auf einem Schamottestift zu einem birnenförmigen Kristall heranwächst. Durch die synthetischen Edelsteine sollen nicht die Natursteine verdrängt, sondern die wertlosen Imitationen sollen durch ein Qualitätsmaterial ersetzt werden. Vom wissenschaftlichen Standpunkt interessieren besonders die Spinelle, die eine Mischkristallreihe von $MgO \cdot Al_2O_3$ mit der 1925 entdeckten regulären Modifikation des Aluminiumoxyds darstellen (Rinne). Die Möglichkeit der Unterscheidung von den Natursteinen, die Imitationen aus Glas und die Dubletten wurden kurz behandelt. Lichtbilder der Fabrikationsstätte, von schönen Einzelkristallen, von Röntgendiagrammen und Mikrophotographien bildeten den Schluß des Vortrags.

Württembergischer Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker. Sitzung am 5. Juli 1929, 8 Uhr c. t., Stuttgart, Schellingstr. 26. Vorsitzender: Dr. A. Simon.

1. Geschäftliches: Kurzer Bericht des Vorsitzenden über die Hauptversammlung.

2. Vortrag: Prof. Dr. G. Grube: „*Über die Bildung von Bariumsilicaten aus Bariumcarbonat und Kieselsäure im festen Zustand*" (nach Versuchen von R. Trucksess).

In der Technik wird Barythydrat neuerdings nach einem Verfahren von Deguide gewonnen, bei dem ein Gemenge von Bariumcarbonat und Kieselsäure im Drehofen zu Bariumsilicat und Kohlensäure umgesetzt und das entstandene Bariumsilicat mit heißem Wasser in Bariumhydroxyd und Kieselsäure zerlegt wird. Durch die Versuche des Vortr. sollte festgestellt werden, welche Bariumsilicate bei dieser Reaktion im festen Zustand auftreten. Von den vier möglichen Gleichgewichten



$$BaCO_3 + SiO_2 \rightleftarrows BaO \cdot SiO_2 + CO_2 \quad (1)$$
$$BaO \cdot SiO_2 + BaCO_3 \rightleftarrows 2BaO \cdot SiO_2 + CO_2 \quad (2)$$
$$2BaO \cdot SiO_2 + BaCO_3 \rightleftarrows 3BaO \cdot SiO_2 + CO_2 \quad (3)$$
$$3BaO \cdot SiO_2 + BaCO_3 \rightleftarrows 4BaO \cdot SiO_2 + CO_2, \quad (4)$$

die sämtlich phasentheoretisch monovariante Systeme sind, ist der Vorgang (1) eingehender von W. Jander untersucht mit dem Ergebnis, daß der Gleichgewichtsdruck des Kohlendioxydes bereits bei 690° eine Atmosphäre beträgt. Die Gleichgewichtsdrucke der Reaktionen (2)—(4) waren bisher nicht bekannt. Erhitzt man pulverförmige Gemenge von Bariumcarbonat und Kieselsäure im Kohlendioxydstrom, so ist im Temperaturintervall von 800—1100° das bariumreichste Silicat $2BaO \cdot SiO_2$, ein Beweis dafür, daß bei 800° der CO_2-Druck der Reaktion (2) bereits eine Atmosphäre überschritten hat, und daß jener der Reaktion (3) bei 1100° unter einer Atmosphäre liegt. Der Versuch, den Gleichgewichtsdruck der Reaktion (2) im Tensimeter zu messen, führte zu keinem Ergebnis, weil bei den Temperaturen brauchbarer Reaktionsgeschwindigkeit die Drucke weit über einer Atmosphäre liegen. Dagegen konnten die Gleichgewichtsdrucke der Reaktionen (3) und (4) im Temperaturgebiet von 800—1200° gemessen werden und das Tri- und Tetrabariumsilicat durch isobaren Abbau der Kohlensäure im Tensieudiometer dargestellt werden. Der Verlauf der Isobarenkurven lehrt, daß jeweils das Ausgangssilicat mit seinem Reaktionsprodukt in begrenztem Umfange feste Lösungen bildet.

An der Diskussion beteiligten sich: Prof. Dr. Wilke-Dörfurt, Dr. Fischbeck, Dr. Weber und Vortr.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 32 — **10. AUGUST 1929 * SEITE 817—832** — **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen durch Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Corneliusstrasse 3

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 817—832 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 10. August 1929, Nr. 32

Erfolge und Probleme chemischer Forschung

(auf den Gebieten der oberschlesischen Industrie).

Von Prof. Dr. F. Quincke, Hannover.

Vorgetragen auf der Abschlußtagung der 42 Hauptversammlung des V. d. Ch. in Beuthen O./S. am 25. Mai 1929.

(Eingeg. 24. Juni 1929.)

Phantasie, Organisation und Fleiß sind die Mittler jeden Fortschrittes im Leben des einzelnen und des Gemeinwesens, in Wirtschaft, Industrie und Wissenschaft. Während wir den Fleiß als selbstverständlich voraussetzen und der Organisation ihr altverbrieftes Recht mit dem neuen Namen des Rationalisierens etwas häufig bestätigen, vergessen wir im faszinierten Blick auf Amerikas kolossale Typen-Produktion und systematische Fabrikation vielleicht zu sehr, daß die Organisation wohl den Weg zum vorhandenen Ziel zu ebnen und die Fahrt rentabel zu machen hat, daß aber der Fortschritt zu neuen Zielen nur durch die Kraft der Idee zu erreichen ist. Der forschende Geist des einzelnen muß die Entwicklungsmöglichkeit in neuen Wegen und im Ausbau der alten geben; die Phantasie, die ihm hierfür eigen sein muß, darf nur nicht phantastisch werden. Der Erfinder hat im heutigen Konkurrenzkampf die Bedingungen seines Fachgebietes zu kennen, wenn er für seine Gedanken den nötigen Rückhalt bei der Mitwelt erlangen und sich nicht in utopistischen Problemen verlieren will. Das Bedürfnis der Zeit wußten James Watt und Werner Siemens in dem Moment, wo die technische Möglichkeit zur Fabrikation der Dampfmaschine und des Dynamos vorhanden war, zu lenken, und ebenso gab Liebigs Genie den Anstoß zur fruchtbringenden Durchdringung der Industrie mit chemischen Gedanken in dem Moment, als die Erkenntnis der stofflichen Umsetzungen der Rohmaterialien ihr wissenschaftliches Fundament erlangt hatte.

Die Stoffveredelung, im Gegensatz zur Formbildung bei der Textilindustrie oder der Maschinenindustrie, ist der Inhalt der chemischen Industrie, die man seit 90 Jahren mit den drei großen Gebieten der anorganischen Industrie (der Säuren, Soda und Düngemittel), der Naturprodukte (Zucker, Fette und Gärung) und der weithin bewunderten Teerderivate (Farben, Heilmittel und Sprengstoffe) zu verknüpfen gewöhnt ist. In den letzten Jahrzehnten aber ist die chemische Forschung mehr und mehr maßgebend geworden in den drei weiteren Fabrikationsgebieten: der Brennstoffveredelung, der Metallurgie und den Baustoffen (Zement, Glas und Tonerde), den Gebieten, die ja auch Oberschlesiens industrielle Grundlage bedeuten und deren Fortschritt ohne die Arbeit des Chemikers nicht mehr möglich ist.

1. Der Kohleforschung in weitestem Sinne dient heute das chemische Laboratorium in allen Ländern, bei uns insonderheit die beiden Kaiser Wilhelm-Institute in Mülheim a. d. Ruhr und in Breslau, die über Eigenschaften der Kohlen, ihre Destillation, ihre Extraktion, ihre Gase so wertvolle Erkenntnis geschaffen haben. Ungleich dem Petroleum, dessen chemische Bestandteile wir genau kennen, harren bei der Kohle die stoffliche Zusammensetzung, und ebenso ihr mineralisches Gefüge oder deren Entstehungsprozeß, weiterer, eindeutiger Aufklärung.

Noch immer bedeutet die Kohle für unsere gesamte Kultur, trotz aller wachsender Ausnutzung der Wasserkräfte, den Energieerzeuger, den Heizstoff, und gerade hier bei der Feuerung stehen wir mitten in einer Entwicklung, die der Chemiker entscheiden wird. Die altüberkommene Verbrennung auf dem Roste kann, trotz rotierender Kettenroste oder schüttelnder Treppenroste, für die verschieden stückige Kohle und den dadurch verschiedenen Zutritt der Verbrennungsluft den rationellsten Heizeffekt nicht voll gewährleisten. Der Kampf um die zukünftige Feuerung liegt im Brennstoffmaterial für die Düsenfeuerung, für Einblasen von Brennstoff und Luft durch Rohre in den Flammenraum, also zwischen Kohlenstaubfeuerung, Gasheizung und Ölverbrennung.

Vom amerikanischen Zement-Drehofen hat sich die Kohlenstaubfeuerung den Weg zur Großheizung der Dampfkessel gebahnt. Die Fragen der längeren und kürzeren Flammenentwicklung und damit der Korngröße der Kohle und der Luftzuführung, der Größe und des Baumaterials des Flammenraumes, der Aschenabführung sind in voller Entwicklung und werden diese Feuerung, die heute schon für Lokomotiven benutzt ist, für Heizungen beliebiger Größe ausgestalten. Während hier die Rohkohle nur der Trocknung und Vermahlung bedarf, verlangt die Gasfeuerung die vorherige rationelle Erzeugung hochwertigen Heizgases. Wo die Gase nicht als Abgas von Koksöfen oder Hochöfen in Rohrleitungen zur Verfügung stehen, ist der Generator zu ihrer Erzeugung erforderlich. Das Studium der chemischen Vorgänge in ihm hat uns neben der Notwendigkeit der hohen Temperatur die geringe Geschwindigkeit der Reaktionen und die beschränkte Möglichkeit der Wasserdampfzufuhr gelehrt. Der mechanischen Entwicklung des Drehrostgenerators folgt jetzt die chemische Entwicklung des Abstichgenerators mit seiner geschmolzenen Schlacke und die schönen Versuche der Leuna-Werke zur Beschickung mit feinverteilter Kohle. Denn noch immer bieten die Produktionshöhe und der Wärmeverlust von etwa 20% Probleme für den Betrieb und Bau dieser Apparate.

Die Mineralöle mit ihrem hohen Heizwert, ihrer leichten Transportierbarkeit, ihrer Verwendbarkeit für Heizungen und Motoren jeder Art haben vom Erdöl aus ihren Siegeslauf angetreten. Die Gewinnung leichter und schwerer Brennöle aus Kohle bedeutet die Ergänzung des Weltbedarfes an Petroleum. Aus den chemischen Laboratorien von Bergius und Franz Fischer sind die Möglichkeiten bekannt geworden, aus Kohle und Wasserstoff oder Kohlengasen, mit und ohne Druck und Katalysatoren, petroleum- und benzin-

artige Öle in viel größerer Menge, als dies bei der seit langem in der Gasfabrikation geübten Destillation möglich war, zu gewinnen. Die vielgenannte Kohleverflüssigung, die den parallel gehenden Versuchen der Farbenindustrie in Ludwigshafen entsprungen ist, wird man besser als eine Destillation der Kohle unter hohem Druck und gleichzeitiger Gaseinwirkung kennzeichnen können. Eine Druckdestillation hat wohl Krey zuerst für die Schwelteere der Braunkohle angewandt; später ist sie bei den Crackprozessen des amerikanischen Petroleums eingeführt worden. Aber das Wesentliche für die Durchführung des in seinem ganzen Gange noch unbekannten Verfahrens der Leuna-Werke ist der Hochdruck, und für die Übersetzung eines solchen Prozesses in den Betrieb waren die chemischen und apparativen Erfahrungen aus der Fabrikation des Ammoniaks mittels Luftstickstoff und Wassergas die unentbehrliche Grundlage, die Bosch in den bewundernswerten stählernen Kontaktöfen von 4 m Höhe bei 180 Atm. Druck und 450° Temperatur durchgeführt hatte.

In der Reinigung zunächst des Erdöls, dann auch der verschiedensten Destillationsöle, herrscht die moderne Chemie mit dem eleganten Verfahren Edeleanus, aus den Rohölen durch flüssige schweflige Säure die harzigen Nebenprodukte auszulösen.

Chemischen Erfahrungen entstammen ebenso die Verbesserungen in der Gewinnung der Kokereinebenprodukte, die moderne Erzeugung des Ammonsulfates, die Raschigsche Destillation der Schweröllösungen des Benzols, die Schwefelgewinnung, die am elegantesten durch Umsetzung über aktiver Kohle erfolgt. In der Verarbeitung der Kohlengase selbst ist die Entfernung des Kohlenoxyds durch Verbrennung mit Wasserdampf, die Gewinnung von Holzgeist (Methanol) und anderen Alkoholen, welche für die Fabrikation schnelltrocknender Lacke und vielleicht auch des künstlichen Kautschuks so bedeutungsvoll sind, — all dies Gasreaktionen bei bestimmten Temperaturen und bestimmten Kontaktkörpern, von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gefunden und in Betrieb gebracht. Einen anderen Weg zur Verwertung der Kohlengase bietet die Abtrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen durch Kompression und Entlastung bei Temperaturen von —180°, eine der Lindeschen Luftverflüssigung entsprechende Arbeitsweise, die von Claude und Bronn durchgeführt wurde und zur Synthese von Ammoniak und von Kohlenstoffverbindungen dienen kann.

So muß der Chemiker der modernen Kohlenverarbeitung weitere Fortschritte bringen — und dabei vielleicht auch eines Tages das Problem der Erzeugung harten Kokses aus beliebigen Kohlen lösen!

Umgekehrt hat die Chemie der Holzdestillation durch die Synthese des Holzgeistes und die Herstellung der Essigsäure aus Acetylen ihre Grundlagen erschüttert; aber gerade beim Holze blüht dem Chemiker die höchste seiner heutigen Aufgaben: die Herstellung billiger Kunstfaser aus dem Zellstoff und damit die Durchbrechung der Vormachtstellung der Baumwolle für die Bekleidung der Menschheit.

2. Die Metallgewinnung steht an Höhe und Wert der Erzeugung der Kohle am nächsten; sie ist der wissenschaftlichen chemischen Forschung etwas entfremdet gewesen und hat ihre Entwicklung zunächst in enormer Vergrößerung der überkommenen Apparate und Verfahren gesucht. Erst die Einführung der Aluminiumfabrikation (mittels der Schmelzflußelektrolyse der Tonerde von Kiliani, Héroult und Hall) und der elektrolytischen Kupferraffination in den 90er Jahren zeigten ihr die Bedeutung moderner Chemie. Es folgten die metallographischen Untersuchungen von Roberts-Austen, die dann im letzten Jahrzehnt, bei uns durch die Forschungen Tammanns, maßgeblich für jede Metallbeurteilung geworden sind.

Und doch stand der Hochofenprozeß weiterer chemischer Untersuchung, die einst Bunsen bei ihm eingeführt hatte, eigentlich fern, obwohl seine zwei Eigentümlichkeiten zu chemischer Überlegung drängen sollten: einmal die merkwürdige Legierung von Eisen, Kohlenstoff und Silicium, die unser Roheisen bildet, wegen der Absonderlichkeit, daß man zuerst ein unbrauchbares Produkt, um dann aus diesem Gußeisen, Flußeisen und Stahl zu gewinnen, erzeugen muß, und dann die unvollkommene Ausnutzung von zwei Dritteln des zugeführten Kohlenstoffes, der als Kohlenoxyd entweicht und allerdings auf Grund unserer heutigen thermochemischen Rechnung nicht wesentlich einzuschränken scheint. So ist es gekommen, daß man Gayleys Behauptung, mit trockenem Wind höhere Leistung zu erzielen, annahm und vergaß, daß der Wasserstoff des zerlegten Wassers sich im Gleichgewicht von Charge und Gichtgas wieder oxydiert haben müßte, oder daß man zwei Winderhitzer jahrzehntelang anheizte, um einen zur Winderhitzung zu gebrauchen, oder daß man heute meistens noch die Schlacke auf Zement zu verarbeiten unterläßt.

Der Einfluß chemischer Gedanken hat dagegen unsere Kenntnis, Auffassung und Fabrikation von Stahl völlig verändert, und alle heutigen Chrom-, Nickel-, Wolfram-, Vanadin-, Molybdän-Stähle ebenso, wie die säurefesten Legierungen von Ehrensberger und Strauß sind ein glänzender Beweis für die Notwendigkeit des Chemikers. Ähnlich haben wir zur Herstellung reinen Eisens nur zwei von Chemikern gefundene Verfahren, die Elektrolyse in Calciumchloridlösung von Franz Fischer und die Extraktion mit Kohlenoxyd unter hohem Druck von Mittasch, letzteres die Ausbildung eines schwierigen Laboratoriumsversuches, die wir einstens nicht entfernt für möglich hielten.

Sicher wird der Eisenprozeß in allen seinen Phasen des chemischen Laboratoriums immer mehr bedürfen; freilich, ob ein direkt geläutertes Roheisen den heutigen Hochofenprozeß verdrängen wird, oder ob das chemisch rationellere Bessemerverfahren in veränderter Form den Siemens-Martin-Ofen eines Tages ersetzen kann, läßt sich nicht prophezeien.

Die Verhüttung der Bleierze ist durch die Sinterröstung im Dwight-Lloyd-Apparat mit seinem von der Verbrennungsluft durchspülten Förderband direkt mit der chemischen Industrie in Verbindung gekommen, indem die abgezogenen gleichmäßigen Schwefelsäuregase auf Schwefelsäure verarbeitet werden — nur leider meist nach dem althergebrachten Bleikammerprozeß statt nach dem wegen Leistung und höherer Säurekonzentration vorzuziehenden Turmverfahren. Die Verarbeitung der

meisten Erze, nicht nur der rätselaufgebenden Broken-Hill-Erze, bedarf, wie die vielfachen Veröffentlichungen zeigen, noch intensiverer Durchforschung; denn die Einzelreaktionen, und besonders die Wirkung des Gipszusatzes gegenüber der Bleisilicatbildung, sind noch immer unsicher. Bei der Raffination aber hat das chemische Verfahren, geschmolzenes Blei durch eine chlorathaltige Natronschmelze durchlaufen zu lassen, das oxydierende Schmelzen bereits erfreulich vervollkommnet.

Wesentlicher noch als bei der Bleigewinnung wird die Mitarbeit des Chemikers in der Zinkerzverarbeitung, die mit ihrem hohen Kohlenverbrauch und ihrer Ausbeute von nur 70% des Metalls schon lange nach allen Seiten durchforscht wurde. Von der unvollkommenen Abröstung bis zu der so schön leuchtenden, so unrentabel arbeitenden Muffeldestillation drängt alles trotz der modernen Spirletöfen und der verbesserten Heizungen der Retortenöfen zu neuen Verfahren. Die chlorierende Röstung, die elektrothermische Destillation und die elektrolytische Raffination, alle chemischer Forschung entsprungen, haben sicher teilweisen Erfolg gebracht; aber merkwürdig ist vom Standpunkt der chemischen Technologie aus, daß die Abtreibung des Zinks aus den Erzen unter Verbrennung zu Zinkoxyd, die Wetherill schon 1860 einführte, häufig am vorteilhaftesten erscheinen muß.

Ähnlich ist es ja bei der Nickelgewinnung, die ein noch größeres Schmerzenskind der Metallurgie darstellt: auch hier gibt es nur ein befriedigendes, von uns im chemischen Laboratorium gefundenes Verfahren von Mond und Langer: die Verflüchtigung des Nickels aus dem abgerösteten, reduzierten Erz mit Hilfe von Kohlenoxyd.

3. Wenn man endlich einen Blick auf die Industrien der Baustoffe wirft, so zeigt vor allem die Zementfabrikation die Fortschritte, die ihr die chemische Forschung in den letzten Jahrzehnten brachte. Haftend an den praktischen Betriebswegen, die dem Portlandzement Aspdin und Bleibtreu gaben, hatte man in den Normen des Moduls zwischen basischen und sauren Bestandteilen die hydraulischen Eigenschaften fixiert und modifizierte empirisch die Abbindung, durch feine Mahlung steigernd, durch Gipszusatz verzögernd. Brenntemperatur, Abkühlung und Lagerung harren noch eingehenden Studiums. Die Zusammensetzung kennen wir heute durch die chemischen Arbeiten von Rankin, Dyckerhoff und Jänecke als die eines Bicalciumsilicates in Mischung mit Aluminat, besonders dem viel umkämpften Alit, einem Calciumaluminatsilicat, $8CaO.Al_2O_3.2SiO_2$. Ebenso zeigte die chemische Forschung, daß diesem Portlandzement, der aus Kalkstein und Ton erbrannt wird, Mischungen anderer Herkunft ebenbürtig sind. Die Schlacke des Hochofens, die schon durch Abschrecken hydraulische Eigenschaften erhält, wird durch Zusatz von Portlandzement oder durch Brennen mit Kalkstein ein vollwertiger Eisenzement, und ebenso fanden wir, daß aus Gips, Ton und Kohle ein Zement richtiger hydraulischer Eigenschaften zu erbrennen und dabei gleichzeitig aus den Abgasen der Schwefelsäure zu fabrizieren gelingt — ein Verfahren, das im Leverkusener Werk der Farbenindustrie A.-G. seit 11 Jahren im Betrieb steht. Weiter hat die chemische Arbeit den Tonerde-Schmelz-Zement gebracht, der im elektrischen Ofen erschmolzen, durch seinen hohen Tonerdegehalt in kurzer Zeit höchste Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Seewasser erreicht. Auch die Staubbeseitigung durch elektrische Hochspannung, die Cottrell für Zementfabriken entworfen hatte, fand ihre Einführung dort erst, nachdem wir in chemischen Fabriken sie ausprobiert und die Isolationsschwierigkeiten für die verschiedenen Staubarten gelöst hatten.

In der Glasfabrikation haben die Jenaer Werke durch ihre chemische und physikalische Durchdringung der Glassätze ungeahnten, in aller Welt bewunderten Fortschritt erreicht, und in gleicher Weise haben die Chemiker des Thermalsyndicates, von Heraeus, Abbé u. a. das Quarzglas geschaffen. Länger dagegen blieb die Spiegelglasfabrikation den Gedanken und Erfahrungen der wissenschaftlichen Technik fern, bis sie erst in neuester Zeit die Einzelkühlöfen durch Kühlkanäle ersetzte und die Glasplatte aus der Wanne heraus zu ziehen lernte. Heute noch drängt die Feuerungstechnik der Glasöfen mit den ungereinigten Gasen und der geringen Wärmeökonomie zur Vervollkommnung. Und der wissenschaftlichen Durchforschung der vielen empirischen, örtlichen Glassätze, ihrer Zusammenhänge mit den Eigenschaften der verschiedenen Gläser, der Prüfung der zahllosen Glassorten und der Materialien für Glashäfen und Wannen bietet sich noch ein weites Feld, in das wir die ersten klärenden Furchen gezogen haben.

Zum Schluß sei die Keramik gestreift, die besonders bei den Deutschen Tonwerken durch die Hinzuziehung von Chemikern so große Fortschritte erzielte. Wir wissen durch diese, daß die mehr oder weniger vollständige Bildung von Sillimanit oder Mullit die Güte der Tonware vom Steingut bis zum Porzellan bedingt. Die plastischen Eigenschaften und die Gießbarkeit der Tone, die Zusammensetzung der Glasuren und ihrer Farbe studiert das Laboratorium; die chemischen, mechanischen und physikalischen Prüfungsmethoden regulieren die Qualität der Produkte — und so wird die konsequente chemische Durchdringung dem Jahrtausende alten Fabrikat die rationellsten Wege weisen. —

Ich habe im Fluge an Fabrikationen, bei denen man allzuoft ohne chemische Forschung auf der Höhe zu bleiben wähnt, zu zeigen versucht, wie die Fortschritte, zu denen heute die Konkurrenz aller Länder und Fabriken zwingt, durch die langsame zielbewußte Arbeit des Chemikers erreicht wurden. Es ist nicht wunderbar, daß der Chemiker hier mehr als der Ingenieur leisten konnte; denn diese Industrien beruhen auf der Veredlung des Stoffes, und dessen Geheimnisse enthüllen sich nur der steten, unermüdlichen Laboratoriumsarbeit. Man darf aber nicht erwarten, daß urplötzlich, wie Athene dem Haupte des Zeus, heute dem Chemiker eine Erfindung entspringt. Baustein auf Baustein muß er fügen, bis der Geist der Idee zu einem neuen Ziele führt, und nicht immer wird der Weg dazu eine breite Straße, sondern oft nur ein schmaler Pfad sein.

Der Organisator und der Arbeiter, der Kaufmann und der Ingenieur haben in der heutigen Fabrik ihr weites notwendiges Gebiet, aber sie werden niemals die Pfade, die ihr Fabrikationsstoff einschlägt, verfolgen oder gar verbreitern können. Wo der Stoff mit seiner Erdenschwere herrscht, wird nur die wissenschaftliche Arbeit des Chemikers, der sich allerdings intuitiver Geist gesellen muß, den Fortschritt, und damit heute das Bestehen gegenüber der Konkurrenz, sichern!

[A. 114.]

Die Fortschritte in der organischen Chemie seit dem Jahre 1924.

Von Dr. ERICH LEHMANN, Berlin.
Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule.

(Eingeg. 15. Mai 1929.) (Fortsetzung aus Heft 31, S. 807.)

A. Allgemeiner Teil.

Inhaltsübersicht:

II. Konstitution.

1. *Analysenmethoden.*

Die Methoden zur Analyse organischer Verbindungen wurden durch mehrere Verfahren bereichert, schon bekannte Analysenvorschriften nachgeprüft und verfeinert. J. Boeseken und E. Th. Geller[34]) konnten in eingehenden Untersuchungen über die Jodzahlbestimmung nachweisen, daß in der Wijschen Lösung Chlorjod das addierende Agens ist, und daß die Addition durch negative Gruppen verlangsamt wird. Zur Bestimmung der Jodzahl von Verbindungen mit solchen Gruppen wird die Verwendung Marschallscher Lösung (JCl in CCl_4) empfohlen. E. G. R. Ardagh und J. G. Wilhams[35]) beschreiben eine genaue Methode zur quantitativen Bestimmung der Carbonylgruppe mit Hilfe von Phenylhydrazin. Einen Weg zur quantitativen Bestimmung der Nitramin- und Nitrimingruppe fanden K. Lehmstedt und O. Zumstein[36]). N-Nitrogruppen werden von $FeCl_3$ und Salzsäure oder Quecksilber und Schwefelsäure zu Amin- und Stickoxyd reduziert, das gasvolumetrisch gemessen wird. Denigès[37]) beschreibt ein Verfahren zum Nachweis geringer Mengen Cyanwasserstoff, das auf der katalytischen Wirkung der Blausäure bei der Bildung von Oxaluramid aus Alloxan beruht.

2. *Messungsergebnisse.*

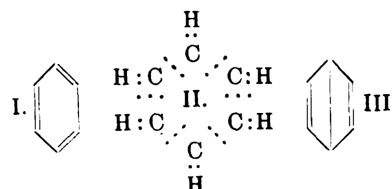
a) Mechanische Messungen: Einen neuen Weg zur Konstitutionsermittlung schlägt S. Sugden[38]) ein. Er geht von der Macleodschen Gleichung[39]) $\gamma = C(D-d)^4$ aus, worin γ die Oberflächenspannung, D und d die Dichten von Flüssigkeit und Dampf bei gleicher Temperatur, C eine Konstante bedeuten. Durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht geht daraus die Gleichung

$$P = \frac{M}{(D-d)} \cdot \gamma^{1/4}$$

hervor. Der Ausdruck für P wird als „Parachor" bezeichnet. Da bei niedriger Temperatur d sehr klein wird, ist

$$\frac{M}{(D-d)}$$

gleich dem Molekularvolumen, so daß bei gleichen Oberflächenspannungen P ein Maß für das Molekularvolumen ist. Ferner ist P eine Funktion der chemischen Konstitution, da sich aus den molekularen Parachoren die Atomparachore ableiten lassen. Sugden und Mitarbeiter[40]) bestimmten den Parachor von polaren und nichtpolaren ungesättigten Verbindungen und fanden, daß die nichtpolare Bindung den Parachor um 23,2 erhöht, die semipolare ihn aber um 1,6 erniedrigt. Fünf Paare geometrischer Isomere zeigten Erhöhung des Parachors um 1,6: sie enthalten demnach eine nichtpolare Doppelbindung. In der aromatischen Reihe besitzen o-, m- und p-Verbindungen denselben Parachor. Die für das Benzol selbst ermittelten Werte lassen auf ein Gleichgewicht zwischen der Kekuléschen Formel I bzw. der Elektronenstrukturformel II und der Dewarschen Formel III



schließen. Dieselben Autoren bestimmten den strukturellen Parachlor für drei- und viergliedrige Ringe, er ergab sich zu 17 bzw. 11,6 (vgl. Kap. Valenz). Der Übergang von Phoronderivaten in die Ringstruktur ist erwartungsgemäß mit einem Abfall des Parachors verbunden.

b) Thermische Messungen: J. F. T. Berliner und O. E. May[41]) messen die Dampfdrucke der drei isomeren Nitraniline und bestimmen ihre latenten Verdampfungswärmen und Entropien. Da die Entropien von dem von Hildebrand[42]) für normale Flüssigkeiten berechneten Werte 13,7 beträchtlich abweichen, sind die geschmolzenen Nitraniline keine normalen Flüssigkeiten. Aus den Dampfdrucken der drei isomeren Nitrotoluole werden die latenten Verdampfungswärmen und daraus die Verdampfungsentropien berechnet. Die Entropiewerte zeigen, daß die geschmolzenen Mononitrotoluole normale Flüssigkeiten sind. — J. H. Mathews[43]) beschreibt eine neue Methode und einen neuen Apparat zur direkten elektrischen Messung der Verdampfungswärmen von Flüssigkeiten.

c) Elektrische Messungen: P. Walden und Mitarbeiter[44]) bestimmen die Leitfähigkeit von Salzen verschiedener organischer Ammoniumbasen. Für die gleiche Base nimmt die Leitfähigkeit der Acetonlösung in der Reihenfolge Pikrat, Perchlorat>Jodid>Rhodanid>Bromid>Chlorid ab. Es besteht also ein Einfluß der Ionengröße.

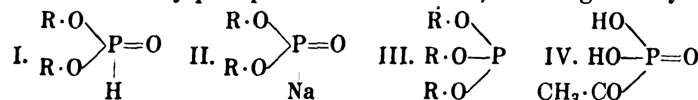
d) Optische Messungen: D. Vorländer und Mitarbeiter[45]) untersuchten den Einfluß der Konstitution der Moleküle auf die mechanisch durch rotierende Zylinder erzwungene Doppelbrechung von amorphen

34) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 158; Chem. Ztrbl. **27**, I, 2453.
35) Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2983; Chem. Ztrbl. **26**, I, 1677.
36) Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 2024; Chem. Ztrbl. **26**, I, 182.
37) Mikrochemie **4**, 149; Chem. Ztrbl. **27**, I, 153.
38) Chem. Ztrbl. **24**, II, 1899.
39) Trans. Faraday Soc. **23**, 19, 38.
40) Journ. chem. Soc. London **127**, 1525; Chem. Ztrbl. **25**, II, 1742; Journ. chem. Soc. London **127**, 1868; Chem. Ztrbl. **26**, I, 640; Journ. chem. Soc. London **127**, 2517; Chem. Ztrbl. **26**, I, 1528; Journ. chem. Soc. London **1927**, 139; Chem. Ztrbl. **27**, I, 2075; Journ. chem. Soc. London **1927**, 2877; **1928**, 263, 410; Chem. Ztrbl. **28**, I, 1033, 2158, 2602.
41) Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 3350; **48**, 2630; Chem. Ztrbl. **26**, I, 31; **27**, I, 248.
42) Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 970.
43) Ebenda **48**, 562; Chem. Ztrbl. **26**, I, 2887.
44) Ztschr. physikal. Chem. **123**, 429; Chem. Ztrbl. **27**, I, 28.
45) Ztschr. physikal. Chem. **118**, 1; Chem. Ztrbl. **26**, I, 1111; Ztschr. physikal. Chem. **126**, 449; **129**, 435; Chem. Ztrbl. **27**, II, 2644; **28**, I, 287.

Flüssigkeiten. Die Berechnungen geschahen nach der Formel:

$$[D] = \frac{D}{n \cdot z},$$

worin D die beobachtete Doppelbrechung, n die Umdrehungszahl des inneren Zylinders, z die Zähigkeit der Flüssigkeit bedeuten. Der Wert für [D] war zwar nicht immer konstant, jedoch wurden für einheitliche, amorphe Öle deutliche Beziehungen zu der Gestalt der Moleküle gefunden. Die Anordnung der Moleküle durch die mechanische Beeinflussung erfolgt anscheinend in dem Sinne, daß die Moleküle sich parallel zur Zug- und senkrecht zur Druckrichtung anordnen wollen. Diese Anordnung würde um so leichter erreicht werden, je mehr das Molekül Stäbchenform annimmt. Dementsprechend ergaben die Versuche, daß die lineare Gestalt der Moleküle oder der Molekülbestandteile die Anisotropie der amorphen Öle begünstigt, und daß sämtliche erzwungen anisotropen Öle positiv doppelbrechend sind in bezug auf die Zugrichtung, d. h. sie zeigen normale Doppelbrechung oder Stäbchendoppelbrechung. — Aus den Kurven der 1. und 2. Schmelzpunkte der Fettsäureester des p-Anisolazophenols und des p-Phenetolazophenols (vgl. Original) ist zu entnehmen, daß die unverzweigten, aliphatischen Kohlenstoffketten in ihrer bevorzugten Richtung beweglich linear und zickzackförmig, nicht kreisförmig oder spiralig gebaut sind. Die Untersuchung der Derivate von paraverknüpften Benzolkernen zeigt eine Steigerung des kristallin-flüssigen Zustandes mit der Zahl der Phenylkerne, jedoch ohne Oszillation, woraus zu schließen ist, daß die Valenzrichtungen der p-Stellung in einer Linie und in der Ebene des Benzolkernes liegen. Über die röntgenographische Untersuchung von Flüssigkeiten und die aus den Spektrogrammen für die Form und Gruppierung der Moleküle im flüssigen Zustande zu ziehenden Folgerungen hat kürzlich J. R. Katz[46]) in dieser Zeitschrift berichtet. In dasselbe Gebiet fallen die Untersuchungen von G. W. Stewart, R. M. Morrow[47]) und P. Krishnamurti[48]). O. Stelling[49]) untersucht die K-Röntgenabsorptionsspektren einer Reihe von organischen Verbindungen der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure und findet, daß in allen diesen Verbindungen O, C, N, S, Cl oder H direkt an fünfwertigen Phosphor gebunden sind. Aus der Lage der Absorptionskante ist zu schließen, daß phosphorige Säure, ihre Salze und Diester die Konstitution I besitzen, während dem Na-Diäthylphosphit die Formel II, dem Ag-Diäthylphosphit die Formel III und der monoacethylphosphorigen Säure die Formel IV zukommt.



F. Eisenlohr[50]) bestimmt den molekularen Brechungskoeffizienten von Verbindungen der Cyclopentan- und Cyclohexanreihe mit besonderer Berücksichtigung der dabei auftretenden cis-trans-Isomeren und des Einflusses der Substituenten CH_3, C_2H_5 usw. Besonderer Untersuchung werden die Verhältnisse der E-Werte (Überschußwerte der gefundenen Zahlengrößen für den Ausdruck $M \cdot n_D^{20}$ gegenüber den durch Summation errechneten) unterzogen, und die Änderung der E-Werte bei der Substitution und ihre Beziehungen bei o, m, p, cis-trans, vicinaler, symmetrischer und asymmetrischer Isomerie ermittelt. — G. Scheibe[51]) berichtet über die Veränderlichkeit von Absorptionsspektren in Lösungen. Symmetrisch gebaute Moleküle werden im allgemeinen durch Lösungsmittel in ihrem Absorptionsspektrum nicht beeinflußt. Durch Einbau der Carbonylgruppe in Benzol werden dessen Banden verschieblich. Bei der Ähnlichkeit der Spektren von Benzol und Hexamethylbenzol ist festzustellen, daß weder Band I und noch Band II des Benzols den C-H-Bindungen angehören. Die Ähnlichkeit des Chinonspektrums mit dem Benzolspektrum ist merkwürdig groß. Die Untersuchung von Benzolderivaten lehrt, 1. daß die Gruppen NO_2, COOR, COR, CN die Bande I des Benzols nach langen Wellen, 2. daß die Gruppen CH_2-COOR und NH_2 nach kurzen Wellen verschieblich machen, von denen Gruppe I Substituenten enthält, die vorwiegend in m-Stellung lenken, während die Substituenten der Gruppe II vorwiegend in o- und p-Stellung dirigieren. Die in der Arbeit entwickelte Vorstellung über die Ursache der Bandenverschiebung läßt ersehen, daß eine erhebliche Verschiebung der Bande nur beim Vorhandensein von zwischenmolekularen Kräften zwischen Chromophor und Lösungsmittelmolekülen eintreten kann.

[46]) Ztschr. angew. Chem. **41**, 329; Chem. Ztrbl. **28**, I, 216.

[47]) Physical Rev. **30**, 232; Chem. Ztrbl. **27**, II, 2437.

[48]) Indian Journ. Physics **2**, 485, 501; Chem. Ztrbl. **28**, II, 2098.

[49]) Ztschr. physikal. Chem. **117**, 161, 175, 194; Chem. Ztrbl. **26**, I, 833.

[50]) Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem., Serie B, **18**, Nr. 9, S. 1; Chem. Ztrbl. **26**, I, 73.

[51]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2617; **60**, 1406; Chem. Ztrbl. **27**, I, 980; **27**, II, 1002.

(Fortsetzung folgt.)

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über den Einfluß der Ablaufzeit und des Nachlaufes auf die Messungen mit Büretten.

Von Prof. Dr. Josef Lindner und Dr. Fritz Haslwanter, Innsbruck.

(Eingeg. 23. April 1929.)

Wie jedes auf Ausguß geeichte Meßgerät soll auch die Bürette das Volumen der ausgetretenen Flüssigkeit, also das Volumen der aufgenommenen Flüssigkeit vermindert um den zurückgebliebenen Benetzungsrest anzeigen. Richtige und mit der Eichung übereinstimmende Messungen setzen daher eine bestimmte und stets gleiche Menge der benetzenden Flüssigkeit voraus. Unter den Faktoren, die die Menge der Benetzungsflüssigkeit bestimmen und dadurch für die Exaktheit der Maßanalyse allgemeine Bedeutung gewinnen, steht die Dauer der Entleerung, die „Ablaufzeit" und das Zeitintervall zwischen Entleerung und Ablesung, die „Nachlaufzeit" oder „Wartezeit" im Vordergrund. Der Benetzungsrückstand ist um so geringer, je langsamer entleert wurde; nach der Entleerung setzt der „Nachlauf" ein, der in einem allmählichen Nachsickern, also wieder in einer Verminderung, der benetzenden Flüssigkeit besteht. Lange Ablaufzeiten sind bemerkenswerter Weise für die Verminderung des Benetzungsrückstandes wirksamer als gleich lange Nachlaufzeiten.

Zur Erzielung genauer und übereinstimmender Messungen ist demnach die Einhaltung und Normierung bestimmter Ablauf- und Nachlaufzeiten erforderlich. Übereinstimmung wird ferner um so besser zu erreichen sein, je längere Nachlauf- und besonders Ablaufzeiten festgestellt wurden, weil infolge Verminderung der gesamten Benetzung auch die noch möglichen Schwankungen eine Einschränkung erfahren und Ungenauigkeiten in der Einhaltung gleicher Zeiten um so mehr an Bedeutung verlieren müssen. Der Einführung

sehr langer Ablauf- und Nachlaufzeiten steht jedoch entgegen, daß ein wesentlicher Vorteil der Maßanalyse gerade in der Zeit- und Arbeitsökonomie gelegen ist. Für die praktische Handhabung ist daher eine zweckmäßige Abwägung der widersprechenden Momente erforderlich.

Diese kurz zusammengefaßten Tatsachen und Gesichtspunkte haben bereits den Gegenstand eingehender Erörterungen von J. Wagner[1]), W. Schloesser[2]), N. Schoorl[3]) und anderen über die Handhabung und Eichung der Büretten gebildet, und kurze Angaben über Nachlauf- und Ablaufzeiten sind auch in den meisten Lehr- und Handbüchern über Maßanalyse zu finden, eine eingehendere Untersuchung über die gesamte Auswirkung des Nachlaufes bei verschiedenen Ablaufzeiten ist aber unseres Wissens bisher nicht durchgeführt worden. Eine längere Beschäftigung mit maßanalytischen Aufgaben[4]) hat unsere Aufmerksamkeit auf die vorliegende Frage gelenkt und ließ insbesonders vermuten, daß die Nachlaufwirkungen bei langdauernden Analysen viel mehr ins Gewicht fallen, als bisher auch von fachmännischer Seite angenommen wurde. Die Bedeutung unserer Ergebnisse für die Maßanalyse dürfte die Veröffentlichung an dieser Stelle rechtfertigen.

Die Untersuchungen wurden mit einer 50- und mit einer 10-cm³-Bürette vorgenommen, mit beiden für den Fall der vollständigen Entleerung von der obersten bis zur untersten Marke. Die Entleerung wurde in allen Fällen bei vollständig geöffnetem Hahn bewirkt; zur Regelung der Ablaufzeit wurden besondere Auslaufspitzen verwendet, die auf die gewünschten Ablaufzeiten geeicht waren und mit Schlauchstücken an die weiteren Ausflußöffnungen der Büretten angesetzt wurden. Die Versuche entsprechen also dem Vorgang, der von J. Wagner[5]) auch für die praktische Titration empfohlen wurde: Einhaltung gleicher Ablaufzeiten bei der Eichung der Büretten und beim praktischen Gebrauch durch Verwendung geeichter Bürettenspitzen.

Um einen möglichst engen Anschluß an die praktische Verwendung der Büretten zu erzielen und den Nachlauf möglichst frei von Nebenerscheinungen zu verfolgen, schien uns die unmittelbare Beobachtung des emporrückenden Meniskus mit einem Kathetometer der beste Weg. Das Instrument wurde uns vom physikalischen Institut der Universität zur Verfügung gestellt, und wir möchten Herrn Prof. Lerch für dieses Entgegenkommen sowie auch Herrn Dr. Tagger für die freundliche Hilfe bei der Adaptierung unseren besten Dank aussprechen.

Das Ablesemikroskop des Kathetometers zeigte 100fache Vergrößerung. Zur Höheneinstellung diente eine Mikrometerschraube mit 0,5 mm Ganghöhe und mit 100teiliger Ablesetrommel. Es konnten daher Höhenunterschiede von 0,005 mm unmittelbar abgelesen werden. Zur Aufstellung wurde der Fuß des Instrumentes auf einem Holzklotz festgeschraubt und letzterer mit Schraubenzwingen auf der Tischplatte befestigt. Die Bürette wurde in geeignetem Abstand mit zwei Röhrenhaltern an einem Stativ unter Verwendung eines Senkbleies genau senkrecht eingespannt. Um ferner für die Höheneinstellung einen möglichst scharfen Fixierungspunkt im Meniskus selbst zu besitzen, wählten wir für die Ablesungen den bekannten schwarz-weißen Hintergrund. Die Verwendbarkeit dieses Behelfes setzte eine vollkommen gleichmäßige Höheneinstellung der Grenzlinie von Schwarz und Weiß zum Meniskus voraus. Hierzu wurde auf den Tubus des Ablesefernrohres eine festsitzende Hülse aufgesetzt, die mittels eines steifen Metallarmes den hinter der Bürette befindlichen schwarz-weißen Karton trug. Die Grenzlinie wurde auf diese Weise gemeinsam mit dem Ablesemikroskop verschoben.

Zur Reinigung der Büretten, worauf größtes Gewicht zu legen war, diente die bekannte, radikal wirkende Schwefelchromsäuremischung. Nach dem Füllen der Büretten und Einstellung auf die Nullmarke wurde die obere freie Innenwand bis nahe an den Meniskus mit Filtrierpapier getrocknet, darauf die obere Öffnung mit einer weiten Röhre verbunden, die eine Rolle von feuchtem Filtrierpapier enthielt. Dadurch sollte einer Störung der Beobachtungen durch Verdunstung vorgebeugt werden. Die Flüssigkeit wurde stets in einem Zug bis zur Endmarke ablaufen gelassen, worauf die Einstellung des Ablesemikroskops und die erste Ablesung erfolgte.

Die Beobachtungen wurden vorwiegend mit reinem Wasser vorgenommen. Da sich bei 0,5-normaler Natronlauge nur geringe Unterschiede zeigten und Temperaturschwankungen in einem Bereich, wie er praktisch in Frage kommt, keinen deutlichen Einfluß erkennen ließen, dürften die Ergebnisse auf 0,1-normale Titrierflüssigkeiten allgemein übertragbar sein.

Die Skalenlänge der 50-cm³-Bürette war 568 mm, jene der 10-cm³-Bürette 453 mm. Einem Nachlauf von 1 mm³ Flüssigkeit entsprach demnach im ersten Rohr eine Höhendifferenz von 0,01136 mm, im zweiten eine solche von 0,0453 mm. Alle Höhenmessungen sind im folgenden auf mm³ nachgelaufener Flüssigkeit umgerechnet.

Die Tabellen 1 und 2 geben die Nachlaufmengen (in mm³) in ihrer Abhängigkeit von der Ablaufzeit und Nachlaufzeit wieder. Die Nachlaufzeiten sind hier vom Beginn und nicht vom Ende des Ablaufes an gerechnet, sie bringen also, in die Praxis übertragen, den gesamten Zeitaufwand für die Titration zum Ausdruck. Die eingetragenen Werte 0 und 0,0 geben an, daß bis zu den zugehörigen Nachlaufzeiten die Meniskuseinstellung vollkommen konstant blieb. Bei den kürzesten Ablaufzeiten von 18″ und 20″ fällt die Zwischenzeit von weiteren 12″ bzw. 10″ bis zur ersten Ablesung ungefähr mit der für die Einstellung des Mikroskops und die Ablesung erforderlichen Zeit zusammen, die Zahlenreihe läßt aber erkennen, daß der Nachlauf auch hier nicht sofort nach dem Ablauf einsetzt.

Die Werte unter Ablaufzeit 18″ in Tabelle I sind Mittelwerte von fünf Messungsreihen, aus denen sich die Reproduzierbarkeit der Messungen ergeben sollte. Bei aufeinanderfolgenden Versuchen wurde Übereinstimmung bis auf wenige mm³ erzielt, eine Wiederholung, die zum Schluß der ganzen Untersuchung unter Verwendung der gleichen geeichten Auslaufspitze zur Kontrolle vorgenommen wurde, ergab aber im Gesamtnachlauf eine Abweichung von 23 mm³, 316 gegen 339 mm³. Die Versuche sind, zumal gegen Verunreinigungen der Glaswand, sehr empfindlich und die Aufstellung von Korrektionstabellen für die praktische Verwendung dürfte schon aus diesem Grunde Schwierigkeiten begegnen.

Zur Ausschaltung kleiner Unregelmäßigkeiten wurden die experimentell gefundenen Werte durch zweifache graphische Darstellung berichtigt, indem sowohl die Änderung des Nachlaufes mit der Nachlaufzeit als auch die Änderung des Nach-

[1]) Maßanalyt. Studien, Habilitationsschrift, Leipzig 1898; Ztschr. physikal. Chem. 28, 191 [1899] u. Ztschr. angew. Chem. 1904, 33.

[2]) Ztschr. angew. Chem. 1903, 953, 977 u. 1004; Chem.-Ztg. 1904, I, 4, u. Ztschr. analyt. Chem. 46, 392 [1907].

[3]) Pharmac. Weekbl. 1904 (nach Sonderabdruck). Nicht zugänglich waren uns zwei Arbeiten (Göckel u. Schloesser) in der Ztschr. f. chem. Apparatenkunde.

[4]) J. Lindner, Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in der Elementaranalyse, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2025 [1922] u. Ztschr. analyt. Chem. 66, 305 [1925], s. bes. S. 366. Die Bestimmung der Kohlensäure durch Fällung als Bariumcarbonat und Titration des Laugenüberschusses, Ztschr. analyt. Chem. 72, 135 [1927]. Lindner u. Fr. Hernler, Maßanalytische Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten, Ztschr. angew. Chem. 40, 462 [1927] u. Ztschr. analyt. Chem. 74, 52 [1928].

[5]) Habilitationsschrift, S. 33.

laufes in gleichen Zeitabschnitten, aber bei Versuchen mit verschiedenen Ablaufzeiten, in Kurven zum Ausdruck gebracht wurde. Die größten Korrekturen betragen in Tabelle I in zwei Fällen (**) 3 mm³, in sieben Fällen (*) 2 mm³, in Tabelle II in drei Fällen (*) ungefähr 1 mm³.

Als Ergänzung zu den Nachlaufmessungen war noch die Bestimmung der restlichen Benetzung der Bürettenwand nach vier Stunden Nachlaufzeit von Interesse. Eine beiderseits offene Röhre von der Größe der 50 cm³-Bürette wurde mit zwei Marken versehen, die ein Volumen von 50 cm³ abgrenzten. Die untere Öffnung der senkrecht gestellten Röhre wurde mit einer Ablaufvorrichtung versehen, darauf Wasser mit verschiedener Ablaufgeschwindigkeit von der oberen bis zur unteren Marke entleert und eine vierstündige Nachlaufzeit abgewartet. Schließlich wurde der untere Teil der Röhre nach vollständiger Entleerung und nach Entfernung des Verschlusses mit Filtrierpapier bis zum Endstand des Meniskus getrocknet und der Benetzungsrückstand im Abschnitt zwischen den Marken wie bei einer Verbrennungsröhre in ein Absorptionsröhrchen mit Calciumchlorid übergeführt. Die gefundenen Feuchtigkeitsmengen lagen zwischen 10 und 20 mg, im Mittel bei 15 mg[6]). Die Schwankungen sind auch bei gleicher Ablaufzeit beträchtlich, verschiedene Ablaufzeiten lassen, wie nach den Tabellen schon zu erwarten war, nach den vier Stunden keinen Einfluß mehr erkennen. Dagegen scheinen Benetzung und damit auch Nachlauf bei feinerer Prüfung trotz der gegenteiligen Meinung J. Wagners[7]) eine gewisse Abhängigkeit von der Art der Reinigung der Büretten aufzuweisen, die durch die mehr oder weniger vollkommene Reinigung, vielleicht auch Anätzung der Glaswand bedingt sein mag, praktisch aber wohl als belanglos gelten kann.

In Tabelle III sind, in gekürzter Form, einige Nachlaufwerte von Wasser und von 0,5-normaler Natronlauge gegenübergestellt. Die Unterschiede sind gering. Es zeigt sich anfangs ein etwas stärkerer Benetzungsrückstand bei der Lauge (in Übereinstimmung mit Schloesser und Grimm)[8]), als Folge davon vorübergehend stärkerer Nachlauf, schließlich teilweiser Ausgleich in der gesamten Nachlaufmenge.

Tabelle I.
Nachlauf in mm³ in der 50-cm³-Bürette.

Temp.	16–18°	16°	17°	16°	18°	19°	18°	18°	19°	19°
Nachlaufzeiten	Ablaufzeiten									
	18″	40″	1′	2′	4′	6′	8′	10′	14′	31′
30″	0									
1′	7	0								
1′ 30″	41		0							
2′	78	1								
2′ 30″	107*	3	1							
3′	130*	7	3							
4′	161	22	12							
5′	182	40	24	0						
10′	235	94	53	6	0					
15′	260	119	70	19	3	12′ 0	13′ 0	16 0		
20′	273	132	81	31	8	4*	1		0	
30′	289	148*	93	42	20	8	3	2	0?	
45′	303	162*	104	52	29	15	7**	4	1	
1h	311	170	112*	58	35	23	13	7	5	0
1h 30′	322	181	123	68	44	31	21	12		0 ?
2h	329	188	130*	75**	51	37	26	18		1
2h 30′	333	192	134	79	55	41	30	22		
3h	336	195	137	82	58	44	33	25		
3h 30′	338	197	139	84	60	46	35	27		
4h	339	198	140	85	61	47	36	28	24	10
4h, beob.	(339)	(201)	(142)	(83)	(64)	(47)	(35)	(28)	(24)	(10)

Tabelle II.
Nachlauf in mm³ in der 10-cm³-Bürette.

Temp.	22°	20°	22°	22°	21°	23°	23°	24°	24°
Nachlaufzeiten	Ablaufzeiten								
	20″	40″	1′	2′	4′	6′	10′	14′	34′
30″	0,0								
1′	1,1	0,0							
1′ 30″	3.7	0,2	0,0						
2′	10,2	1,1	0,0?						
2′ 30″	16,8	3,4	0,1						
3′	22,6	5,5	0,3	0,0					
5′	38,7	11,9	1,9	0,2					
10′	54,9	25,5*	8,7	2,2	0,0				
15′	61,9	32,2	15,3	5,5	0,2	13′ 0,0			
20′	66,5	36,6	19,7	8,8	0,7	0,2	17′ 0,0	0,0	
30′	71,2	41,2	24,2	13,3	2,3	0,8	0,3	0,2	
45′	75,4	45,2*	28,3	17,1	5,0	2,7	1,2	0,9	
1h	78.0	47,6	30,7	19,4	7,1	4,3	2,6	2,1	0,0
1h 30′	80,6*	50,2	33,3	22,0	9,7	6,4	4,4	3,8	0,2
2h	82,5	52,1	35,2	23,9	11,5	8,3	5,7	5,0	1,1
2h 30′	83.9	53,5	36,6	25,4	13,0	9,8	6,5	5,6	2,1
3h	84,8	54,5	37,5	26,3	13,9	10,7	7,1	6,0	2,5
3h 30′	85.3	55,0	38,0	26,8	14,4	11,2	7,3	6,2	2,7
4h	85,5	55,2	38,2	27,0	14,6	11,4	7,4	6,3	2,8
4h beob.	(87,9)	(54,0)	(38,0)	(27,5)	(15,0)	(11,8)	(7,2)	(6,2)	(2,7)

Tabelle III.
Nachlauf von Wasser und n/2-Natronlauge in mm³ in der 50-cm³-Bürette.

	H_2O	NaOH	H_2O	NaOH
Temperatur	17⁰	18⁰	18⁰	19⁰
Nachlaufzeiten	Ablaufzeiten			
	2′		10′	
5′	0	0		
6′	1	1		
10′	6	4		
15′	19	16	0	0
20′	31	30	0?	1
30′	42	49	2	3
1h	58	71	7	21
2h	75	82	18	29
4h	85	90	28	31

Nachlaufbestimmungen mit Wasser bei Temperaturen von rund 8, 17 und 28⁰ und mit verschiedenen Ablaufzeiten lieferten keine hinreichend eindeutigen Anhaltspunkte für den Temperatureinfluß. Bei kurzer Ablaufdauer war eine hinreichende Übereinstimmung mit den Versuchen von Schloesser[9]) vorhanden, bei größerer Dauer wurden die Unterschiede unbestimmt. Der Auslegung Schloessers: „Da die innere Reibung des Wassers mit steigender Temperatur abnimmt, so muß der Benetzungsrückstand mit steigender Temperatur geringer werden", ist jedenfalls entgegenzuhalten, daß die geringere Reibung des Wassers bei höherer Temperatur, die Verwendung der gleichen geeichten Ablaufspitze vorausgesetzt, vor allem eine kürzere Ablaufdauer bewirken wird, die an sich eine Vermehrung des anfänglichen Benetzungsrückstandes und somit eine mehr oder weniger weitgehende Kompensation der von Schloesser angenommenen Wirkung zur Folge haben muß. Die gleiche Kompensation tritt offenbar auch im Versuch mit n/2-Lauge in Erscheinung. Auf eine genauere Verfolgung dieser Fragen wurde verzichtet.

Zwei Tatsachen treten bei Betrachtung der Tabellen 1 und 2 augenfällig hervor: Die bekannte, aber noch nicht näher untersuchte Erscheinung, daß größere Ablaufzeiten eine außerordentlich weitgehende Verminderung der auf der Glasfläche zurückbleibenden Benetzung und dadurch auch des folgenden Nachlaufes im Gefolge haben, zweitens die

[6]) W. Schloesser, s. Ztschr. analyt. Chem. 46, 410 [1907], gibt für den dauernden Benetzungsrückstand einer 50-cm³-Bürette den bedeutend höheren Wert von 45 mm³ an.

[7]) Habilitationsschrift, S. 12. [8]) Chem.-Ztg. 1906, II, 1072.

[9]) Ztschr. analyt. Chem. 46, 413 [1907].

auffällige Erscheinung, daß der Nachlauf an sich nach der Entnahme der Titrierflüssigkeit nicht sofort einsetzt und daß der Beginn des Nachlaufes um so weiter hinausrückt, je länger der Ablauf währte. Dieser Umstand kann bei kurzer Beobachtung einen vollständigen Entfall des Nachlaufes vortäuschen und hat wesentlich zu den irrigen Auffassungen in der Frage beigetragen. Tabelle 4 gibt für die verschiedenen Ablaufzeiten den experimentell festgestellten Beginn des Nachlaufes an, die Zeiten von der Beendigung des Ablaufes an gerechnet.

Tabelle IV.
Beginn des Nachlaufes bei verschiedenen Ablaufzeiten.

Ablaufzeit		18-20″	40″	1′	2′	4′	6′	8′	10′	14′	30-34
Nachlaufbeginn	50 cm³	<30″	1′ 20″	1′ 30″	ca. 7′	10′	<14′	12′	20′	30′	1h 30′
	10 cm³	<30″	50″	1′ 30′	3′	11′	14′		<20′	(16′ ?)	1h

Eine weitläufige theoretische Begründung beider Erscheinungen soll vermieden und lediglich der empirisch feststellbare Grund für die eigenartige Verzögerung erwähnt werden. Dieser liegt darin, daß der Nachlauf nicht durch ein gleichmäßiges Nachsinken der auf der zylindrischen Fläche verteilten Flüssigkeit zustande kommt, sondern durch ein Absickern vom obersten Rande des Belages an, indem hier scheinbar das Fehlen einer Gegenwirkung zur Geltung kommt. Die Erscheinung wird dadurch gefördert, aber kaum ursächlich veranlaßt, daß die Entleerung im oberen Teil der Bürette wegen des höheren hydrostatischen Druckes rascher vor sich geht und eine stärkere Benetzung zurückläßt, wie schon von W. Schloesser[10]) festgestellt wurde.

Die angegebene Auffassung ließ sich durch einen einfachen Versuch erweisen. Eine gut gereinigte 50-cm³-Bürette, die sich bei vollständig geöffnetem Hahn in 1′ entleerte, wurde mit einer ungefähr 0,1-normalen, mit viel Phenolphthalein dunkelrot gefärbten Lauge gefüllt, bei ganz geöffnetem Hahn ablaufen gelassen und gegen weißen Hintergrund betrachtet. Schon während des Ablaufens zeigt sich im oberen entleerten Teil eine verschwommene stärker rote Zone, die 15″ nach Beginn der Entleerung etwa zwischen 3 und 10 cm³ liegt und, mit der Anreicherung der Flüssigkeit allmählich breiter werdend, langsam nach unten sinkt. Der untere Teil der Zone erreicht den Meniskus bei der Endmarke nach 3½ bis 4′, worauf auch nach Angabe der Tabelle I in der folgenden fünften Minute der relativ stärkste Nachlauf, 24 mm³ in 1′, einsetzt. Es ist ohne weiteres klar, daß sich die Erscheinung um so langsamer abspielen muß, je geringer die Benetzung ist, daß somit die Verzögerung des Nachlaufes eine unmittelbare Folge der verminderten Benetzung darstellt.

Als Nutzanwendung lassen sich aus den angeführten Beobachtungen mehrere wichtige Folgerungen ziehen.

Die größten Schwankungen in den Volummessungen, die durch Vernachlässigung der Wandbenetzung unterlaufen können, geringste Ablaufzeiten von 20″ und die obigen Dimensionen der Büretten vorausgesetzt, belaufen sich bei 50-cm³-Büretten auf 340 mm³ oder 0,68%, bei 10-cm³-Büretten auf rund 85 mm³ oder 0,85%. Dabei ist zu beachten, daß bei unachtsamer Entleerung für die kleinere Bürette tatsächlich kleinere Ablaufzeiten als für die größere und auch Zeiten unter 20″ in Frage kommen können. Der Fehler kann dann auch 1% übersteigen.

Die Tabellen zeigen weiter: Je geringer die Gesamtbenetzung ist, um so geringer ist auch die Nachlaufwirkung, auf gleiche Zeiten bezogen; man kann bei gleich genauer Einhaltung der Zeiten um so bessere Übereinstimmung erzielen. Darauf ist schon von Schloesser[11]) klar hingewiesen worden. Um den erstrebten Zweck zu erreichen, sind lange Ablaufzeiten viel wirksamer als gleich lange Wartezeiten bei kurzer Ablaufdauer. Auch diese Tatsache findet in den Abhandlungen von J. Wagner[12]), von W. Schlosser[13]) und N. Schoorl[14]) Beachtung, aber das Ausmaß des noch folgenden Nachlaufes ist, obzwar in sehr verschiedenem Umfange, allgemein unterschätzt worden. Handelt es sich um die Festlegung der geeigneten Warte- oder Ablaufzeit, wie es in den Erörterungen der drei Autoren der Fall ist, so sollte auch der Umstand berücksichtigt werden, daß sich dafür wohl eine bestimmte Mindestzeit festlegen läßt, Überschreitungen dieser Norm aber durch die Eigenart der Analyse bedingt sein können.

Als geeignetes und bedeutsames Beispiel sei die Titerstellung zwischen $n/_{10}$-Oxalsäure und Natronlauge nach Treadwell (11. Aufl., S. 479) angeführt. Die Operation besteht in wiederholtem, vorsichtigem Titrieren bis zur Entfärbung, wiederholtem Erhitzen und Abkühlen, schließlich Eindampfen auf dem Wasserbad, und wird, wofür eine Angabe natürlich gar nicht vorliegt, sicher ein paar Stunden in Anspruch nehmen. Die $n/_{10}$-Oxalsäure wird zur Zeit der Ablesung praktisch gemäß den Endwerten der Tabelle I nachgelaufen sein, unabhängig von der ursprünglichen Ablaufdauer. Werden bei folgenden Analysen gewisse Mindestzeiten vorschriftsmäßig eingehalten, so können die gegenüber der Titerstellung noch ausstehenden Nachlaufmengen aus den Tabellen I und II entnommen werden, die sich in der einen oder andern Richtung als Fehler geltend machen müssen. Nimmt man nach J. Wagner[15]) eine Ablaufzeit von 40 bis 45″ ohne Wartezeit (Fall I) als ausreichend an, oder nach W. Schloesser[16]) (zugleich in ungefährer Anlehnung an die Vorschriften der Normaleichungskommission) für die 50-cm³-Bürette 60″, für die 10-cm³-Bürette 40″ Ablaufzeit mit 1′ Wartezeit (Fall II), oder nach N. Schoorl[17]) auf je 10 cm³ einer 50-cm³-Bürette 1′ Ablaufzeit ohne Wartezeit (Fall III), so ergeben sich in abgerundeten Werten die in Tabelle V zusammengestellten Analysenfehler.

Tabelle V.
Größte Analysenfehler in mm³ und Prozenten für die Fälle I bis III.

Bürette	50 cm³		10 cm³	
Fehler in	mm³	%	mm³	%
Fall I	200	0,40	55	0,55
Fall II	140	0,30	50	0,50
Fall III	55	0,10	(40)	(0,40)

Die Tabellen VI und VII geben eine Übersicht über die Titrierfehler in Prozenten, die unterlaufen müssen, wenn z. B. bei der Einstellung des Titers die dem durchschnittlichen Vorgang etwa am nächsten kommenden Zeiten des Falles II, Ablaufzeit 60″ bzw. 40″, Wartezeit etwa 1′, bei den folgenden Analysen die verschiedenen Ablaufzeiten der Tabellen eingehalten wurden, und wenn die Dauer der Analysen von Beginn der Entleerung bis zur Ablesung die in den Tabellen links angeführten Zeiten umfaßt. Das Zutreffen der Werte setzt

[10]) Chem.-Ztg. **1904**, I, 6.

[11]) Z. B. Ztschr. angew. Chem. **1903**, 1005.

[12]) Habilitationsschrift, S. 34.

[13]) Ztschr. analyt. Chem. **46**, 410 [1907]; Ztschr. angew. Chem. **1903**, 989 u. 1004.

[14]) l. c. [15]) l. c.

[16]) Ztschr. analyt. Chem. **46**, 411 [1907]; Chem.-Ztg. **1904**, I, 6.

[17]) l. c. Ferner Kolthoff, Die Maßanalyse, II. T., S. 13. Berlin 1928.

ferner selbstverständlich fast vollständige Ausnützung des Büretteninhaltes und Büretten von ähnlichen Dimensionen wie die obigen voraus.

Tabelle VI.
Titrierfehler in Prozenten bei Änderung der Ablauf- und Analysendauer. 50-cm³-Bürette.

Analysendauer	Ablaufzeiten						
	18"	40"	1'	2'	4'	6'	10'
2'	+0,24	+0,11	**0,00**	—0,11	—	—	—
5'	+0,03	+0,04	—0,05	—0,11	—0,16	—	—
10'	—0,07	—0,07	—0,11	—0,12	—0,16	—0,19	—0,22
30'	—0,18	—0,18	—0,19	—0,19	—0,20	—0,20	—0,23
1h	—0,22	—0,22	—0,22	—0,23	—0,23	—0,23	—0,24
2h	—0,26	—0,26	—0,26	—0,26	—0,26	—0,26	—0,26
3—4h	—0,28	—0,28	—0,28	—0,28	—0,28	—0,28	—0,28

Tabelle VII.
Titrierfehler in Prozenten bei Änderung der Ablauf- und Analysendauer. 10-cm³-Bürette.

Analysendauer	Ablaufzeiten						
	20"	40"	1'	2'	4'	6'	10'
2'	+0,20	—**0,01**	—0,17	- 0,28	—	—	—
5'	- 0,05	—0,12	- 0,19	- 0,28	—0,41	—	—
10'	—0,24	—0,25	- 0,26	—0,30	—0,41	—0,44	—0,48
30'	—0,41	—0,41	- 0,41	—0,42	—0,43	—0,45	—0,48
1h	—0,48	—0,48	— 0,48	- 0,48	—0,48	—0,48	— 0,50
2h	— 0,52	—0,52	—0,52	— 0,52	—0,52	—0,52	—0,53
3 – 4h	- 0,55	— 0,55	- 0,55	—0,55	—0,55	—0,55	—0,55

Obgleich diese Werte ihrer Ableitung nach als Maximalwerte der Abweichungen zu betrachten sind, wird man die Größenordnung doch überraschend finden. Das wesentlich Neue liegt in der weitgehenden Wirkung, die durch starke Überschreitung der für gewöhnlich als hinreichend betrachteten Ablauf- und Nachlaufzeiten noch hervorgerufen wird. Die Fehler, die damit unterlaufen, werden auch in nicht extremen Fällen die höchsten zulässigen Fehler in der Teilung und in der Ablesung, desgleichen auch die Fehler, die man bei Temperaturkorrekturen noch berücksichtigt, leicht um ein Mehrfaches übertreffen. Wichtig ist weiter die starke Zunahme der Nachlaufwirkungen bei kleineren (engeren) Büretten. Tatsächlich waren es hauptsächlich die bei 10-cm³-Büretten beobachteten Unregelmäßigkeiten, die zur näheren Untersuchung der Frage führten.

Endgültige Forderungen für den praktischen Chemiker zu ziehen, möchten wir berufeneren Stellen überlassen. Eine wesentliche Handhabe dafür ist zweifellos durch den Umstand gegeben, daß beispielsweise bei Feststellung einer Ablaufzeit von 2 Minuten für 50-cm³-Büretten, und zwar ohne Wartezeit, in Wirklichkeit nach dem Ablauf der Hauptmenge der Flüssigkeit noch 5 bis 10 Minuten für die genaue Endtitration verfügbar bleiben, während welcher der Nachlauf gar nicht oder nicht merkbar zur Geltung kommt. Der Forderung nach Feststellung einer bestimmten, nicht zu kurz bemessenen Ablaufzeit und der Betonung der Ablaufzeit vor der Wartezeit ist damit eine neue und greifbare Grundlage gegeben. Die Aufstellung einer befriedigenden und allgemein zutreffenden Arbeitsvorschrift scheint uns aber, wenigstens für den wissenschaftlichen Chemiker, sofern er das Hauptgewicht auf Exaktheit legt, überhaupt nicht möglich, denn Ablaufzeiten von 5 Minuten, die bei rasch verlaufenden Analysen immerhin als unerwünschte Belastung empfunden würden, lassen bei langdauernden Analysen noch Fehler bis zu 0,1% durch den Nachlauf zu. Der Ausweg kann daher nur in der Einhaltung zweckmäßig festgelegter Ablaufzeiten und in der Anwendung von Korrekturen für weitgehende Zeitüberschreitungen (durch die Analyse bedingte Wartezeiten) gesucht werden.

Der Aufstellung von Korrekturtabellen für die Nachlaufwirkungen stehen namhafte Schwierigkeiten auch deshalb entgegen, weil neben den Ab- und Nachlaufzeiten nicht nur der Fassungsraum der Büretten, sondern auch noch die Skalenlänge und die Änderung der Wirkung bei Teilabschnitten zu berücksichtigen wäre. Stets aber und oft in einfachster Weise ist die Möglichkeit für eine empirische Berichtigung gegeben. So wäre im obigen Beispiel der Titration von Lauge mit Oxalsäure nur die ergänzende Angabe erforderlich, daß die Lauge gleich wie die Säure aus einer Bürette zu entnehmen und die maßgebende Ablesung beider Büretten gleichzeitig zum Schluß der Titration vorzunehmen ist. Als Forderung von allgemeiner Bedeutung glauben wir aus unseren Feststellungen ableiten zu müssen, daß in Lehr- und Handbüchern für Maßanalyse unter die einleitenden Angaben über Büretten und ihre Handhabung notwendig auch Hinweise auf die Bedeutung und Größenordnung der langdauernden Nachwirkungen des Nachlaufes aufgenommen werden sollten. [A. 74.]

Bemerkung zu der Arbeit von Dr. K. Werner und Dr. H. Engelmann „Über einige Eigenschaften von acetonlöslicher Acetylcellulose".

H. E. Fierz-David.

V. E. Yarsley hat in seiner Arbeit über die Herstellung und physikalischen Eigenschaften der Celluloseacetate (Springer 1927) eine ganze Anzahl der von Werner und Engelmann veröffentlichten Tatsachen mitgeteilt. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, möchte ich darauf hinweisen, daß die von Yarsley angegebene Acetylbestimmungsmethode sowie die von ihm beschriebene Viscositätsbestimmung sicherer und auch genauer ist.

Da die Yarsleysche Arbeit auch als Dissertation in jeder Universitätsbibliothek zu finden ist und zudem im Buchhandel erschienen ist, genüge der heutige Hinweis. Die Autoren haben offenbar diese Arbeit übersehen. Auf den Zusammenhang zwischen der Konstitution des Lösungsmittels und dessen Lösungsvermögen für Acetylcellulose hat Yarsley in seiner Arbeit ebenfalls hingewiesen.

Erwiderung.

Zu der vorstehenden Bemerkung des Herrn Fierz-David teilen wir mit, daß uns die Arbeit von Herrn Yarsley, als sie damals erschien, sofort bekannt wurde. Die Vermutung von Herrn Fierz-David, nach der wir dieser Arbeit deshalb nicht Erwähnung getan hätten, weil wir sie nicht gekannt hätten, entspricht deshalb nicht den Tatsachen.

Wir können aber nicht finden, daß eine ganze Anzahl der von uns veröffentlichten Tatsachen, sofern sie nicht an sich längst bekannt waren, in der Arbeit von Yarsley vorweggenommen worden seien. Ohne in eine Kritik der Yarsleyschen Arbeit, die dazu immerhin Veranlassung genug böte, einzutreten, möchten wir feststellen, daß nach unserer Auffassung keine Veranlassung bestand, auf diese Erstlingsarbeit hinzuweisen, da deren Ergebnisse in keiner Weise den damaligen Stand der Wissenschaft verändert haben. Sagt doch Yarsley auf S. 15 seiner Arbeit in dem Abschnitt I: Diskussion der im experimentellen Teil besprochenen Ergebnisse, selbst, daß alles, was mit Bestimmtheit gesagt werden kann, ist, daß wahrscheinlich ein Triacetat gebildet wird, und daß

die ursprüngliche Angabe von Cross und Bevan, welche ein Tetraacetat annahmen, kaum richtig ist.

Auch die weiteren Feststellungen von Yarsley, daß zur Charakterisierung der Acetylderivate der Cellulose einzig und allein der Essigsäuregehalt, die Löslichkeit und die Viscosität in den verschiedenen Lösungsmitteln vorliegen, kann nicht als wesentlich bezeichnet werden, zumal er offenbar die tieferen Zusammenhänge zwischen Essigsäuregehalt und Viscosität, auf die wir gerade in unserer Veröffentlichung im Zusammenhang mit Reißfestigkeit und Wasser- bzw. Alkohol-Beständigkeit der verschiedenen Produkte aufmerksam machten, gar nicht erkannt zu haben scheint.

Der Hinweis, daß sich Cellulose-Acetat nur in Lösungsmitteln auflöse, die eine Hydroxyl- oder Carbonylgruppe haben, kann ebenfalls nicht als eine über die hervorragenden Arbeitsergebnisse von Highfield hinausgehende Erkenntnis aufgefaßt werden, deren besonders hätte Erwähnung getan werden sollen; ganz abgesehen davon, daß damit das eigentliche Problem, das der Abhängigkeit der Löslichkeit der Acetylcellulose von ihrem Essigsäuregehalt gar nicht richtig erfaßt wurde, da doch die Acetylcellulose z. B. in verschiedenen Chlorkohlenwasserstoffen oder auch in Pyridin vorzüglich löslich ist, je nach dem Vorhandensein freier OH-Gruppen in der Acetylcellulose.

Es ist post festum immer leicht, zu sagen, daß dies oder jenes da oder dort bereits gesagt oder geschrieben worden ist, wenn nach dem Hinzufügen neuer Erkenntnisse von anderer Seite her dies früher Gesagte gegebenenfalls eine andere Bedeutung gewinnen kann.

Im übrigen sind wir gerne bereit, uns mit Herrn Yarsley persönlich über dieses außerordentlich interessante Arbeitsgebiet weiterhin zu unterhalten, und wir sind für jede Anregung auch von Seiten anderer Fachgenossen stets dankbar.

Dr. Werner.

Über die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.

Bemerkungen zu den Mitteilungen von Dr. R. Thilenius und Dr. R. Winzer, A. Stock und W. Zimmermann.

Von Prof. J. Bodnár.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität in Debrecen (Ungarn).

Bezugnehmend auf die Veröffentlichungen von Thilenius und Winzer[1]), Stock und Zimmermann[2]) sei mir gestattet, darauf hinzuweisen, daß ich gemeinsam mit Edmund Szép in dem am 24. Januar 1929 erschienenen Hefte der Biochemischen Zeitschrift[3]) eine „Ultramikromethode zur Bestimmung des Quecksilbers" publizierte. Danach geschieht die Ausscheidung des Quecksilbers aus der Untersuchungslösung ($HgCl_2$ in 10%iger KCl-Lösung) sehr leicht und quantitativ durch Nascenskupfer derartig, daß in die sehr wenig Kupfersulfat enthaltende Quecksilberlösung ein reines Eisendrahtstückchen eingestellt wird und auf dem Eisendraht sich mit dem Kupfer auch das Quecksilber abscheidet. Das Quecksilber wird im weiteren von dem Eisendraht abdestilliert, die Quecksilbertröpfchen durch Zentrifugieren mit Alkohol zu einem Tropfen vereinigt, unter dem Mikroskop der Durchmesser des Quecksilbertropfens gemessen und daraus das Gewicht desselben berechnet. Unsere Methode gestattet eine genaue Bestimmung von Quecksilbermengen zwischen 0,04 bis 10 γ. Diesbezüglich, ob unsere Methode auch zur Bestimmung von größeren Quecksilbermengen als 10 γ geeignet ist, sind die Untersuchungen im Gange.

1) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 287 [1929].
2) Ebenda 42, 430 [1929].
3) Biochem. Ztschr. 205, 219 [1929].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten

in Freiburg i. Br. vom 26. bis 28. April 1929.

Die Tagung wurde von etwa 200 Teilnehmern besucht. Bei der Begrüßung machte Prof. Staudinger darauf aufmerksam, daß in Freiburg, wie an vielen anderen Hochschulen, die Zahl der Studierenden der Naturwissenschaften in den letzten Semestern außerordentlich gestiegen ist, da vielfach zu diesem Studium zugeraten wird. Der momentane Mangel an Lehrkräften ist darauf zurückzuführen, daß nach dem Krieg sehr wenige Studierende das Studium der Naturwissenschaften ergriffen hatten; in wenigen Jahren ist aber mit einer starken Überfüllung in diesem Beruf zu rechnen, und deshalb muß geprüft werden, ob nicht das Studium der Studierenden der Naturwissenschaften, die Chemie als Hauptfach haben, so geleitet werden kann, daß sie nach Absolvieren des Staatsexamens ohne allzu großen Zeitverlust in Chemie promovieren können. Umgekehrt ist die Zahl der Chemiker in den letzten Jahren im Rückgang begriffen, so daß eine Warnung vor dem Chemiestudium heute nicht mehr in dem Maße wie früher gerechtfertigt ist.

I. Sitzung: Freitag, 26. April, 3.30 bis 7.15 Uhr.

V. Kohlschütter, Bern: „*Zur Chemie kristalliner Aggregationsformen.*"

Vortr. schilderte unter Vorführung eines größeren Bildmaterials an einem Beispiele aus der Chemie der Tonerdehydrate die Natur und Entwicklungsgeschichte eigentümlicher kristalliner Körper, die als individuell abgegrenzte, innerlich und äußerlich charakteristisch gestaltete Gebilde Anspruch auf gesonderte Betrachtung haben und daher als „Somatoide" bezeichnet werden. — Diese z. T. an der Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit auftretenden Körper entwickeln sich vollständig gesetzmäßig durch das Zusammenwirken von Faktoren, die mit der Substanz und ihren chemischen und morphologischen Umwandlungsmöglichkeiten sowie sekundären Bedingungen gegeben sind; ihre Ausbildungsart ist daher vielfach ein Erkennungsmerkmal für einen bestimmten Stoff, spiegelt aber zugleich dessen Bildungsbedingungen wider. — Die weitverbreiteten und mannigfaltig variierenden Bildungsformen dieser Art werden gewöhnlich nur als Produkte gestörter Kristallisation beurteilt; besser gerecht wird ihnen die Auffassung, daß man es jedesmal mit dem Ergebnis einer organisierten Stoffbildung zu tun hat. Die Somatoide erscheinen als „organisierte" Körper nicht nur nach ihrer Entstehungsweise und in dem Sinne, daß in ihnen eine Gliederung vorhanden ist und Teile zu einer Einheit verbunden sind, sondern auch, weil sie „Organe", d. h. Angriffs- und Ausgangspunkte für bestimmte Wirkungen, die auf verschiedene Stellen des Gesamtkörpers verteilt sind, besitzen. — Auf der Betätigung solcher Organe beruht es u. a., daß Somatoide als Einheiten für die Bildung von Aggregationsformen höherer Ordnung dienen können. — Wie sie als körperliche Gebilde etwas von dem einheitlich Geordneten organischer Körper aufweisen, so veranschaulichen ihre Entstehung, Fortentwicklung und Aggregation Prinzipien einer Art der Stofferzeugung und -formung, wie sie auch bei der Bildung strukturierter organischer Verbindungen in Funktion treten müssen. —

St. Goldschmidt, Karlsruhe: „*Über Benzoylproteine.*"

Bei der Benzoylierung des Ovalbumins in $KHCO_3$-Lösung entsteht Benzoyl-ovalbumin mit 17% Benzoyl. Die Verfolgung der Abspaltungsgeschwindigkeit des Benzoyls durch Laugen und Säuren läßt erkennen, daß es in mindestens drei verschiedenen Bindungsarten im Albuminmolekül gebunden ist. Die am leichtesten abspaltbaren Benzoylgruppen dürften an Sauerstoff gebunden sein. Über den mittelschwer verseifbaren Teil ist noch nichts bekannt. Das am schwersten abspaltbare Benzoyl ist offenbar an Diaminosäuren gebunden. Wenigstens teilweise ist die Bindungsart dieses Benzoyls festgestellt. Es ist an die ε-Aminogruppe des Lysins gebunden, die also im Albuminmolekül frei ist. —

R. Lemberg, Heidelberg: „*Chromoproteide der Rotalgen.*" — J. v. Braun, Frankfurt a. M.: „*Mechanismus des Zerfalls quartärer Ammoniumhydroxyde.*" — K. Fischbeck, Tübingen: „*Über eine neue Methode, Reaktionen im festen Zustand zu verfolgen, und über die Bildung des Kupfersulfürs bei tiefen Temperaturen.*" —

F. Adickes, Tübingen: *„Ameisensäureester und Alkalialkoholat."*

Es wurde nachgewiesen, daß das Reaktionsprodukt, das aus Ameisensäureester und Natriumäthylat nach den beiden von H. Scheibler bisher veröffentlichten Darstellungsmethoden erhalten wird, nicht aus Natriumoxy-äthoxy-methylen, ($NaOCOC_2H_5$) mit 2wertigem Kohlenstoff besteht. Da der Ameisensäureester entgegen der bisherigen Annahme in CO und Alkohol zersetzt wird, ist das Produkt Natriumäthylat mit mehr oder weniger Kristallalkohol. Der kleine Esteranteil, der bei geeigneter Darstellung unzersetzt bleibt, ist nach den kombinierten Werten der Ameisensäure-, Äthoxyl-, Kristallalkohol-, Natriumbestimmung und Titration als solcher oder als Anlagerungsverbindung $HC{<}^{ONa}_{(OC_2H_5)_2}$ enthalten und kann durch CO_2 in Freiheit gesetzt werden. Zur Aufklärung des Verlaufes der Zersetzungsreaktion des Esters mit Natriumäthylat wurde die Kinetik dieser Reaktion in absolutem Alkohol verfolgt. —

II. Sitzung: Sonnabend, den 27. April, 8.15 bis 12.30 Uhr.

J. Meisenheimer, Tübingen: *„Allylumlagerung und Waldensche Umkehrung."* —

K. Freudenberg, Heidelberg: *„Lignin."*

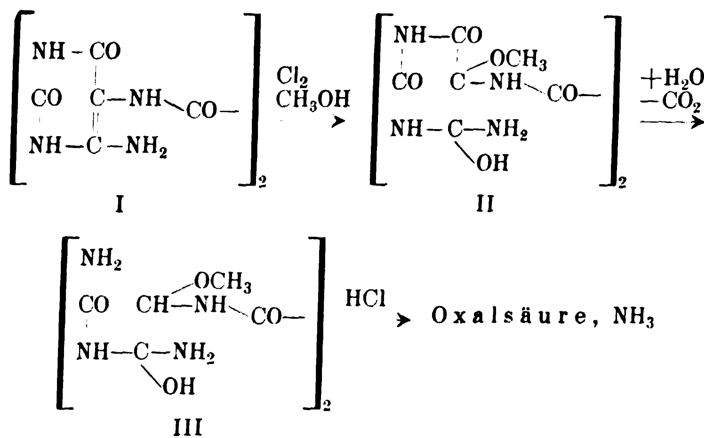
Maßgebend für die Konstitution des Lignins ist die Abwesenheit von Phenolgruppen, durch die es sich vom polymerisierten Coniferyl-Alkohol unterscheidet. Im übrigen steht es diesem sehr nahe und enthält denselben aromatischen Komplex. Es kann aufgefaßt werden als ein Derivat des Phenyl-Glycols oder Phenyl-Glycerins, deren primäre Alkoholgruppen mit dem Phenyl-Hydroxyl des Benzolkernes veräthert sind. Auf diesem Wege können lange kettenförmige Moleküle entstehen, die durch Wasserabspaltung ungesättigte und kondensationsfähige Produkte ergeben. Das morphologische Verhalten des Lignins läßt sich erklären, wenn angenommen wird, daß solche Ketten sich miteinander an beliebigen Stellen kondensieren können. —

K. Ziegler, Heidelberg: *„Über die Einwirkung von Alkalimetall-alkylen auf Butadien."*

Entsprechend einer früher[1]) aufgefundenen Reaktion vermag sich Butadien an Alkalimetallalkyle zu addieren. Die Reaktion gestattet es, die Polymerisationsvorgänge zu verstehen, die, wie es schon lange bekannt ist, sich abspielen, wenn man Butadien mit Alkalimetallen und deren Alkylverbindungen behandelt. Die Additionsprodukte sind selbst Alkalimetallalkyle, die weitere Butadiene fixieren können, so daß die Möglichkeit der Bildung sehr hochmolekularer Alkalimetallverbindungen und damit die von entsprechenden Kohlenwasserstoffen gegeben ist. Am Beispiel der Reaktion des Butadiens mit dem Phenyl-isopropyl-kalium — $C_6H_5(CH_3)_2C$-K — wird gezeigt, daß diese Vorstellung richtig ist. Läßt man auf diese Substanz 1, 2, 3, 4 usw. Moleküle Butadien einwirken und führt die Reaktionsprodukte mit CO_2 in Carbonsäuren über, so haben diese ein um so höheres Molekulargewicht und um so mehr Doppelbindungen im Molekül, je mehr Butadien man verwandt hat. Die höchstmolekulare derartige Substanz hat das Mol.-Gewicht etwa 500 und 6 Butadiene im Molekül. Sie ist ein dickes Öl ohne Eigenschaften, die etwa an den Kautschuk erinnern könnten. —

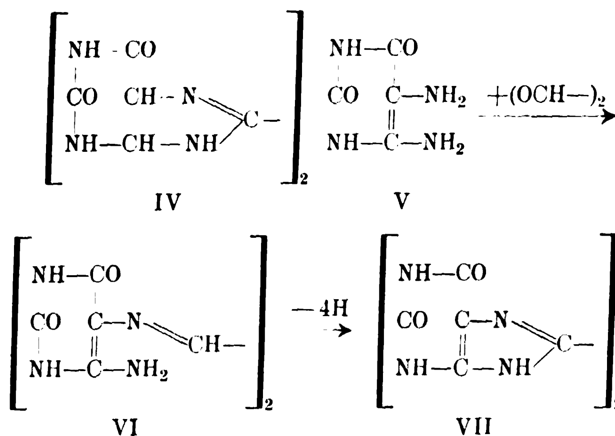
C. Schöpf, München: *„Über Schmetterlingsfarbstoffe."*

Von den beiden bisher bekannten Pigmentfarbstoffen der Pieriden, dem Xanthopterin ($(C_5H_5O_2N_4)_2$[2]) und Leukopterin ($(C_5H_5O_3N_4)_2$[3]), wurde gemeinsam mit H. Wieland und M. Bülow das letztere näher untersucht. Die Ergebnisse stimmen aufs beste mit der symmetrischen Formel I überein. Leukopterin nimmt mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf den Rest $C_5H_5O_3N_4$ ein Acetyl, und zwar offenbar an der Aminogruppe auf. Mit Phosphorpentachlorid wird in diesem Rest ein OH durch Cl ersetzt. Acetyl- und Chlorderivat liefern beim Verseifen Leukopterin zurück. Beim Behandeln mit Chlor in Methanol werden bei der Harnsäure zwei Methoxyle an die Doppelbindung addiert; in wasserhaltigem Methanol wird ein OH und ein OCH_3 jeweils an die Doppelbindung addiert zu einer Verbindung, für die Formel II wahrscheinlich ist.



Diese Verbindung ist im Gegensatz zu Leukopterin eine Base, die in Form ihres gut kristallisierten Dichlorhydrats gewonnen wird. Ihr Entstehen ist am einfachsten so zu deuten, daß Leukopterin im Sinne der Formel I zweimal die NH_2-Gruppe an einer Doppelbindung enthält, und daß durch die Absättigung dieser Doppelbindungen die NH_2-Gruppen nun stärker basisch und zur Salzbildung befähigt werden. Die freie Base spaltet beim Erwärmen mit Wasser $2CO_2$ ab unter Bildung einer Verbindung $(C_5H_{11}O_4N_4)_2$ (vermutlich III), die bei weiterer Hydrolyse mit Salzsäure Oxalsäure liefert, eine starke Stütze für die Annahme der Atomgruppierung NH—CO—CO—NH als Bindeglied der zwei Hälften des Leukopterinmoleküls.

Synthetische Versuche wurden von Schöpf und Stober speziell zur Begründung der für Xanthopterin wahrscheinlichen Formel IV gemacht. Durch Kondensation von V mit Glyoxal wurde ein Isomeres des Xanthopterin von ockergelber Farbe (VI) erhalten, das sich aber durch die tiefrote Farbe der Salze mit Mineralsäuren und die Empfindlichkeit gegen Säuren scharf vom Xanthopterin unterscheidet.



Durch Dehydrierung mit Kaliumferricyanid erhält man VII, das nun in allen wesentlichen Punkten dem Xanthopterin äußerst ähnlich ist: es ist gelb, liefert gelbe Alkalisalze und — wie Xanthopterin — farblose Salze mit Mineralsäuren. Es ist danach sehr wohl möglich, daß Xanthopterin ein Tetrahydroderivat von VII ist.

Schließlich wurde am Beispiel des Kohlweißlings (P. brassicae) nachgewiesen, daß das Exkret, das der Falter beim Ausschlüpfen aus der Puppe fallen läßt, Harnsäure enthält. Der Purinstoffwechsel der Pieriden geht also zwei Wege: im Darm wird ausschließlich Harnsäure, in den Flügelschuppen dagegen Leukopterin gebildet. —

A. Koenig, Karlsruhe: *„Bildung und Zerfall des Hydrazins in der elektrischen Entladung."*

Vortr. berichtet kurz über eine in Gemeinschaft mit O. H. Wagner ausgeführte systematische Untersuchung der Bildung von Hydrazin neben dem Gemisch der Elementargase bei der Zersetzung von Ammoniak in der elektrischen Entladung (Glimmstrom bzw. gekühlter Lichtbogen). Es wurde der Einfluß des Druckes, der Stromdichte und der Gasströmungsgeschwindigkeit auf Umsetzungsgrad und Energieausbeute studiert und festgestellt, daß bei kleiner Leistungsdichte und rascher Durchströmung des Elektrisators die Zersetzung des

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 253 [1928].
[2]) Ebenda **58**, 2178 [1925].
[3]) Ebenda **59**, 2067 [1926].

Ammoniaks nicht mehr der alleinige oder vorherrschende chemische Prozeß ist, sondern sogar geringer sein kann als die Umsetzung zu Wasserstoff und Hydrazin. Der thermochemische Nutzeffekt der Entladung bleibt aber bei der Ammoniakzersetzung in jedem Falle weit zurück gegenüber dem bei der Ozonisierung des Sauerstoffs im Siemensrohr oder der Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen. Als spektroskopisches Kriterium für die der Hydrazinbildung günstigen Arbeitsbedingungen kann das Vorherrschen der gelbgrünen, nach A. Schuster benannten, fast strukturlosen Doppelbande angesehen werden, die vermutlich vom NH_3 selbst emittiert wird. Bei der elektrischen Durchströmung von Hydrazindampf ist keine Spur davon zu sehen, sondern außer der Emission der elementaren Zersetzungsprodukte nur eine neue grüne Linie. —

Werner Kuhn, Heidelberg: *„Herstellung optisch aktiver Stoffe mit Hilfe von Licht.“*

Der Drehungsverlauf der α-Brompropionsäure im Ultravioletten (untersucht gemeinsam mit Prof. K. Freudenberg und Dr. E. Braun) hatte erwarten lassen, daß das Spektralgebiet etwa 2700 Å bis 3000 Å besonders geeignet sein müßte, um durch Bestrahlung dieses Stoffes mit zirkular polarisiertem Lichte eine optische Aktivität hervorzurufen. Die wichtigsten Teile der Versuchsaufstellung waren ein Wollastonprisma aus Quarz oder Kalkspat, ein Quarzglasrhombus und die nötigen Linsen. Sie lieferte gleichzeitig je einen rechts und einen links zirkularen Strahl gleicher Intensität. Die Bestrahlung mit monochromatischem Lichte (2800 Å) geschah in 4 bis 8%iger alkoholischer Lösung unter Luftausschluß. Bei etwa 50%igem photochemischem Umsatz wurde die Bestrahlung abgebrochen und der Alkohol entfernt. Die mit links zirkularem Lichte bestrahlten Proben erwiesen sich, wie theoretisch zu erwarten steht, als links-, die anderen als rechtsdrehend. Der größte bisher beobachtete Effekt betrug fünf Hundertstel Grad nach jeder Seite. —

A. Stock, Karlsruhe: *„Über das Umgehen mit Quecksilber.“*

Vortr. weist erneut eindringlich auf die an vielen Stellen noch immer nicht genügend beachtete Gefährlichkeit des Hg-Dampfes hin und beschreibt an Hand von Lichtbildern die Einrichtung der „Hg-Räume“ im Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe. Durch zweckmäßige Maßnahmen ist es dort gelungen, die Luft trotz des Arbeitens mit sehr großen Mengen Hg praktisch Hg-frei zu halten und gesundheitliche Schädigungen zu vermeiden. —

R. Schwarz, Frankfurt a. M.: *„Über aktiven Schwefel.“*

Das Verhalten dampfförmigen Schwefels unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladungen bei Temperaturen dicht oberhalb des Siedepunkts wurde untersucht und hierbei eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit nach dem Verlassen des Feldes gegenüber CO und H_2 konstatiert. Als Erklärung wird die Annahme einer aktiven Form des Schwefels gemacht. Da diese Form aber sehr kurzlebig zu sein scheint, dürfte es sich nicht um eine neue allotrope Form, sondern vermutlich lediglich um eine Anregung der Schwefelmoleküle handeln. —

H. v. Halban, Frankfurt a. M.: *„Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Absorptionsspektrum.“*

Eine systematische Untersuchung der Absorptionsspektren der Anionen der Mono- und Dinitrophenole und der Pikrinsäure (schwach alkalische Lösungen) hat zur Auffindung der folgenden Regelmäßigkeit geführt: Wenn eine Nitrogruppe in den Benzolkern eintritt oder aus ihm weggenommen wird in einer Stellung zur OH-Gruppe, die beim Einführen noch nicht vorhanden war, oder bei der Wegnahme nicht mehr vorhanden ist, ändert sich die Lichtabsorption der Bande des Nitrophenolats wesentlich (Änderungen im $\log \varepsilon$ bis zu 1), gleichgültig, ob die betreffende Nitrogruppe die zweite ist oder nicht. Wenn eine Nitrogruppe in den Benzolkern eintritt oder aus ihm weggenommen wird in einer Stellung, die bisher schon vorhanden war, ändert sich die Lichtabsorption des betreffenden Nitrophenolats nicht wesentlich (Änderungen im $\log \varepsilon < 0{,}2$), gleichgültig, ob diese Nitrogruppe nur die dritte oder sogar die zweite ist. —

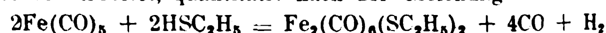
E. A. Hauser: Frankfurt a. M.: *„Thixotropie und Immobilisierung von Dispersionen niedriger Konzentration.“*

Von der Tatsache ausgehend, daß konzentrierte Bentonit-Dispersionen ausgesprochen thixotrop sind, wurden stark verdünnte Dispersionen von dialysiertem Bentonit ultramikroskopisch untersucht, wobei festgestellt wurde, daß selbst bei Verdünnungen bis auf wenige tausendstel Prozent durch Zusatz von Elektrolyt ein völliger Stillstand der Brownschen Molekularbewegung erzielt werden kann, welcher noch reversibel ist. Die Teilchenabstände liegen hier in der Größenordnung von 10—20 μ. Diese Erscheinung wird zurückgeführt auf eine dipolartige Orientierung der Moleküle des Dispersionsmittels, welche die einzelnen Teilchen kugelschalenförmig umgeben und sich gewissermaßen bei engster Packung dieser Schalen ein elektrostatisches Gleichgewicht halten. Der Vortrag wurde durch Lichtbilder erläutert. —

III. Sitzung: Sonnabend, den 27. April, 3.10 bis 6.45 Uhr.

H. Reihlen, Tübingen: *„Über Abbaureaktionen an Carbonylen.“*

Die thermische Zersetzung eines Carbonyls in freies Metall und Kohlenoxyd ist nicht der eines Ammoniakats in Metallsalz und Ammoniak, sondern der eines Acids in Metall und Stickstoff gleichzusetzen. Das Kohlenoxyd in den Carbonylen ist darin ebensowenig in Form von CO-Molekülen gebunden wie der Stickstoff in den Aciden in Form von N_2-Molekülen. Zersetzt man Eisen-nonacarbonyl $[Fe_2(CO)_9]$ dadurch, daß man Mercaptan unter gleichzeitiger intensivster Bestrahlung mit ultraviolettem Licht darauf einwirken läßt, so erhält man das Mercapto-carbonyl $Fe_2(CO)_6(SC_2H_5)_2$ als roten prachtvoll kristallisierenden Körper, F. 75°. Gleichzeitig entstehen Kohlenoxyd und Wasserstoff, und zwar, wenn man bei Temperaturen oberhalb 35° arbeitet, quantitativ nach der Gleichung



$$2Fe(CO)_5 + 2HSC_2H_5 = Fe_2(CO)_6(SC_2H_5)_2 + 4CO + H_2$$

Bei tieferen Temperaturen, z. B. 3° wird jedoch nur ein Bruchteil des zu erwartenden Kohlenoxyds und Wasserstoffs erhalten. Die beiden Gase erscheinen also als thermische Zersetzungsprodukte einer bei höherer Temperatur leicht zerfallenden CHO-Verbindung, wahrscheinlich $H_2C_3O_3$. Zum gleichen Ergebnis führte die Einwirkung von Acetylaceton auf Eisenpentacarbonyl. Es entsteht dabei Eisen-III-acetylacetonat, und zwar, wie Hieber gezeigt hat, ohne daß Kohlenoxyd und Wasserstoff in nennenswerten Mengen entwickelt werden. Bei gleichzeitiger Belichtung mit ultraviolettem Licht werden jedoch beide Gase in großer Menge in Freiheit gesetzt. Hier erscheinen somit Kohlenoxyd und Wasserstoff als Produkte einer sekundären photochemischen Zersetzung. —

Fr. Fichter, Basel: *„Neue Versuche über Elektrolyse von Salzen organischer Säuren.“* —

W. Moldenhauer, Darmstadt: *„Über das elektrochemische Verhalten der Platinmetalle.“* (Nach Versuchen gemeinsam mit E. Grohse-Weischede und E. Kratz.)

Die Platinmetalle lassen sich sämtlich aus schwachsauren Lösungen ihrer Chloride elektroanalytisch bestimmen, an Trennungen ist hingegen nur diejenige des Platins von Iridium, Osmium und Rhodium, nicht aber irgendeine der Begleitmetalle unter sich durchführbar. Der Grund hierfür ist im wesentlichen darin zu suchen, daß die elektrische Abscheidung sämtlicher Platinmetalle eine so außerordentlich hohe Polarisation erfährt, daß die zwischen ihren elektrolytischen Potentialen herrschenden Unterschiede, die zwischen Ruthenium und Rhodium z. B. 0,3 Volt betragen, vollkommen verschwinden und sich schon bei Stromdichten, wie sie bei der Elektroanalyse in Frage kommen, kathodisch stets Potentiale in Nähe des Wasserstoffpotentiales einstellen. Eine Ausnahme macht nur das Platin selbst, das sich auch bei höheren Stromdichten bei Potentialen abscheidet, die einige Zehntel-Volt oberhalb demjenigen des Wasserstoffs liegen. —

J. R. Katz, Amsterdam: *„Über die wirkliche Form der Moleküle der großen Kohlenstoffringe Ruzickas im Zusammenhang mit dem Problem der Polymerisierung.“*

Während Staudinger zuerst angenommen hat, daß die Grundkörper sich bei der Polymerisierung zu langen kettenförmigen Molekülen aneinander lagern, haben nachher er und Pummerer die Möglichkeit der Bildung großer ringförmiger Moleküle gelten lassen. Doch beide Auffassungen scheinen zu einer ganz verschiedenen Form der polymerisierten Moleküle zu führen. Vortr. bringt aber neue Tatsachen, aus denen hervorgeht, daß im Gegenteil beide Auffassungen viel weniger verschieden sind, als man bis jetzt gedacht hat. Denn aus Untersuchungen, die Vortr. — in steter Zusammenarbeit mit Prof.

L. Ruzicka — ausgeführt hat, geht hervor, daß sehr wahrscheinlich die Moleküle der cyclischen Kohlenwasserstoffe (Alkohole, Ketone), soweit sie viele Kohlenstoffatome enthalten, die Form zweier parallel liegender Kohlenwasserstoffketten besitzen, die nur an beiden Enden zusammenhängen. Ruzicka hatte schon darauf aufmerksam gemacht, daß im flüssigen Zustande das Molekularvolum der cyclischen Kohlenwasserstoffe, dividiert durch die Zahl der CH_2-Gruppen, etwa 16 beträgt, eine Zahl, die ziemlich genau übereinstimmt mit der der normalen Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe. Es können daher im Innern dieser Ringe keine großen Vakua anwesend sein. Vortr. hat nun nachgewiesen, daß in den normalen Paraffinen im flüssigen Zustande die Moleküle als kleine Bündel paralleler Stäbchen liegen, in dem das Röntgenspektrum der Flüssigkeiten, verglichen mit dem der flüssigen normalen Säuren und Alkoholen, nur so zu erklären ist. Es stellte sich nun heraus, daß die cyclischen Kohlenwasserstoffe mit 29 und 30 C-Atomen ungefähr das gleiche Röntgenspektrum haben wie die aliphatischen. Durch die Ausbreitung zu monomolekularen Schichten wurde bei den cyclischen Ketonen C_{29} und C_{30} der Beweis geliefert, daß die Oberfläche pro Molekül zweimal so groß ist wie bei einem aliphatischen normalen Alkohol und die Länge der Moleküle halb so groß wie bei den entsprechenden offenen Kohlenstoffketten. Dadurch wird die Form der großen Kohlenstoff-„ringe" mit großer Wahrscheinlichkeit als die von zwei parallelen Ketten gegeben. Es wird daher äußerst schwierig fallen, durch physikalisch-chemische Messungen zu entscheiden, welche der beiden Auffassungen die richtige ist für die Form der polymerisierten Moleküle. —

S. Skraup, Würzburg: *„Über Naphthensäureester."* —

P. Ruggli, Basel: *„Über Benzoylderivate des Diaminoäthylens und ihren Übergang in Imidazolone."*

Das Bis-benzoylamino-äthylen $C_6H_5.CO.NH.CH=CH.NH.CO.C_6H_5$ von Bamberger und Berlé, für welches eine bequeme Darstellung aus Glyoxalsulfat ausgearbeitet werden konnte, wurde den Reaktionen unterworfen, welche in der Regel eine Äthylen- in eine Acetylenbindung verwandeln, doch nahm der Vorgang einen andern Verlauf. Es wurde ein sehr reaktionsfähiges Dibromid erhalten, das mit Alkoholen, Glykolen, Aminen und Wasser in der Kälte schon Austauschreaktionen gibt. Beim Behandeln mit Pyridin verliert es 2HBr, doch ist die entstehende Verbindung kein Acetylen (nicht hydrierbar, Brom wirkt substituierend), sondern durch Ringschluß entstandenes 1-Benzoyl-2-phenyl-glyoxalon-4, was durch Untersuchung der Eigenschaften und Derivate bewiesen wurde. Durch Säuren wird es zu Hippuryl-benzamid aufgespalten (Amidinspaltung); in Alkalien ist es löslich unter Bildung hydrolysierbarer Enolsalze. Die feste Natriumverbindung läßt sich am Kohlenstoff benzylieren; bei der Säurespaltung des Benzylderivates entsteht N-Benzoyl-phenylalanin, Benzoesäure und NH_3. Durch Kupplung mit Diazoverbindungen kennzeichnet sich die Substanz als 4-Glyoxalon. —

Georg Hahn, Frankfurt a. M.: *„Über Yohimbehe-Alkaloide[4])."*

Einleitend schildert der Verfasser die Auffindung, Charakterisierung und Trennungsmethodik der drei neuen — dem Yohimbin isomeren — Nebenalkaloide, des Yohimbens, Allo- und Iso-yohimbins, die, wie Yohimbin, Methylester isomerer Aminosäuren sind. Aus der Umlagerungsfähigkeit des Yohimbensäure-methylbetains in natürliches Yohimben, im Hochvakuum, folgt die α-Stellung der Carboxylgruppe zum anlagerungsfähigen Stickstoff im Yohimben. Die Decarboxylierung der vier Aminosäuren und der Quebrachosäure (aus Cortex Quebracho blanco)[5]), liefert, abgesehen von der Allosäure, die als Hydrierungsprodukt einer der anderen Isomeren angesehen wird, in allen Fällen die gleiche, Yohimbol genannte, decarboxylierte Base. Der Unterschied der isomeren Alkaloide besteht also lediglich in — evtl. sterisch — verschiedener Stellung der Carboxylgruppen zum Stickstoff.

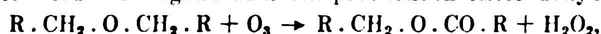
Das Studium der Acetylierung des am leichtesten einheitlich darstellbaren Iso-yohimbins, in das zwei Acetylgruppen eintreten[6]), ergab, daß, außer normaler O-Acetylierung, abnorme Acetylierung an einem der beiden tertiären Stickstoffatome stattfindet. Yohimbin und seine Isomeren sind einsäurige Basen. Der anlagerungsfähige der beiden Stickstoffe wird im folgenden als der aktive, der andere als der latente bezeichnet. Das Diacetyl-isoyohimbin addiert noch ein Molekül Jodmethyl, woraus geschlossen wird, daß der aktive Stickstoff nicht acetyliert worden ist. Bewiesen wird dies durch die Betainisierung dieses Jodmethylates mit Kaliumäthylat, wobei gleichzeitig O-acetyl abfliegt, und darauf folgende Abspaltung von N-acetyl mit $^n/_2$-HCl. Das hieraus resultierende Chlorhydrat müßte, wenn das zweite Acetyl am aktiven Stickstoff säße, mit Kaliumäthylat das gleiche Betain zurückliefern oder in eine Aminosäure übergehen, was nicht der Fall ist. Als Reaktionsmechanismus wird ein der Tiffeneauschen[7]) Reaktion analoger Vorgang angenommen, woraus auf das Vorliegen eines Py-tetrahydro-isochinolinringes geschlossen werden kann. Die durch diese Formulierung geforderte Doppelbindung ist nachweisbar. Ebenso kann das aus dieser Auffassung folgende Verschwinden eines Asymmetriezentrums wahrscheinlich gemacht werden. In dieser Ringöffnung durch Acetylierung, wobei ja der Stickstoff sekundär wird, liegt eine Möglichkeit vor, das Molekül vom latenten Stickstoff her abzubauen.

Interessant ist, daß das Allo-yohimbin nur ein normales O-Mono-acetylprodukt liefert, was im Sinne der Tiffeneauschen Beobachtungen auf ein Hydriertsein des Isochinolins im Benzolkern hinweist, in welchem Falle keine Ringöffnung eintritt.

Das Isoyohimboasäure-methylbetain erleidet mit Alkali unter bestimmten Bedingungen Hofmannschen Abbau, wodurch der aktive Stickstoff in einen stark basischen, sekundären übergeführt wird. Hiermit ist die Möglichkeit gegeben, das Molekül auch vom aktiven Stickstoff her nach bekannten Methoden aufzurollen. —

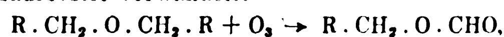
F. G. Fischer, München: *„Über die Einwirkung von Ozon auf Äther und Alkohole."*

Äther vom Typus $R.CH_2.O.CH_2.R$ werden von Ozon leicht angegriffen. In der Reaktionsmischung bleiben 80—90% vom Oxydationsvermögen des verbrauchten Ozons (1 Ozon = 2 Ox.-Äquivalenten) erhalten. Es ist Wasserstoffsuperoxyd entstanden, und zwar als direktes Reduktionsprodukt des Ozons, nicht sekundär als hydrolytisches Spaltstück eines Ozonids. Der Äther wird vorwiegend zum entsprechenden Ester dehydriert:



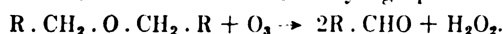
$$R.CH_2.O.CH_2.R + O_3 \rightarrow R.CH_2.O.CO.R + H_2O_2,$$

in geringer Menge unter Sprengung der Kohlenstoffkette in den Ameisensäureester verwandelt:



$$R.CH_2.O.CH_2.R + O_3 \rightarrow R.CH_2.O.CHO,$$

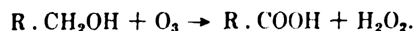
und außerdem in zwei Moleküle Aldehyd gespalten:



$$R.CH_2.O.CH_2.R + O_3 \rightarrow 2R.CHO + H_2O_2.$$

Die von Berthelot und von Harries beschriebenen „Peroxyde" oder „Ozonide" sind Di-oxyalkylperoxyde, aus Aldehyd und Hydroperoxyd sekundär entstanden.

Primäre Alkohole werden durch Ozon hauptsächlich in die Säure übergeführt, ebenfalls unter Wasserstoffsuperoxydbildung:



$$R.CH_2OH + O_3 \rightarrow R.COOH + H_2O_2.$$

Daneben findet in kleinerem Betrage Dehydrierung zum Aldehyd statt:



$$R.CH_2OH + O_3 \rightarrow R.CHO + O_2 + H_2O.$$

Die im Reaktionsprodukt vorhandenen organischen Peroxyde sind auch in diesem Falle sekundär gebildete Di-oxyalkylperoxyde. —

IV. Sitzung. Sonntag, den 28. April, 8.15—11.05 Uhr.

L. Zehnder, Basel: *„Welche Folgerungen müssen die klassische Physik und die Chemie aus dem Prinzip größter Einfachheit ihrer Grundlagen ziehen?"*

In der Neuzeit wird versucht, viele Grundgesetze der klassischen Physik umzustoßen oder ihre Gültigkeit einzuschränken. Die klassische Physik fordert das Prinzip größter Einfachheit ihrer Grundlagen und das Ätherdasein, namentlich

[4]) I. bis IV. Mittlg. über Yohimb.-Alkaloide, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2189; **60**, 669, 707; **61**, 278.

[5]) Mittlg. über Quebracho-Alkaloide, ebenda **60**, 1681.

[6]) A. Schomer, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **1927**, 509.

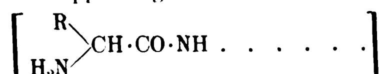
[7]) M. Tiffeneau, Chem. Ztrbl. **1914**, I, 1338; **1915**, II, 80—82.

auch für die Chemie. Verf. leitet daraus naturnotwendige Postulate ab: 1. Die Welt ist aus Substanzen aufgebaut, von denen Kräfte ausgehen. 2. Von der Substanz an sich gehen zwei Grundkräfte aus: die Gravitation als unvermittelte Fernkraft und die Elastizität als Nähekraft. 3. Der Wasserstoffatomkern (Uratom) ist kugelförmig. 4. Der Äther ist eine Substanz wie alle anderen, nur quantitativ von ihnen verschieden. 5. Die Ätheratomgeschwindigkeit ist von der Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit; erstere erzeugt letztere. 6. Das Ätheratom ist 17,8 milliardenmal leichter als das Wasserstoffatom. 7. Die Uratomaggregate, die Kerne der chemischen Atome, werden durch einen mächtigen Ätherdruck zusammengepreßt. 8. Jedes Uratom, jedes Uratomaggregat erhält in Äther von genügender Dichte eine Ätherhülle; dadurch werden diese Aggregate zu chemischen Atomen. 9. Jedes chemische Atom besitzt beständig eine ungeheure Vibrationsenergie, im Zustand absoluter Kälte die Nullpunktsenergie. 10. Die elektrische Energie ist ihrem Wesen nach die „Wärme des Äthers". Der Elektrizitätsmenge entspricht eine Äthermenge, dem Potential die Äthertemperatur. Das Elektron ist ein Ätherwölkchen. — Wenn es den Modernen gelingt, die Ungültigkeit dieser Postulate zu beweisen, muß die klassische Physik durch die moderne Physik ersetzt werden. —

E. Waldschmidt-Leitz, Prag: *„Über die Wirkungsweise proteolytischer Enzyme."* —

W. Graßmann, München: *„Beitrag zur Spezifität peptidspaltender Fermente[8])."*

Die Dipeptidase und die Polypeptidase der Hefe und des Darmes reagieren nach einer von H. v. Euler[9]), E. Waldschmidt-Leitz[10]) und dem Verfasser[11]) vertretenen Auffassung mit der Gruppierung



des Substrates in der Weise, daß die freie NH_2-Gruppe des letzteren die Anlagerung des Enzyms an das Substrat vermittelt. Diese Vorstellung stützt sich u. a. auf die Erfahrung, daß mit der Acylierung der Aminogruppe die Angreifbarkeit von Peptiden durch die genannten Peptidasen verlorengeht. Es war in diesem Zusammenhang von Wichtigkeit, das Verhalten der Prolinpeptide mit endständigem Prolin-N zu untersuchen, bei denen an die Stelle der NH_2-Gruppe der cyclisch gebundene sekundäre Stickstoff getreten ist. Solche Peptide, z. B. Prolylglycin und Prolyl-glycyl-glycin, werden von Lösungen der genannten Enzyme, und zwar auch von den nach den bekannten Adsorptionsverfahren gereinigten, leicht gespalten, die Spaltung fehlt aber völlig oder so gut wie vollständig bei den gereinigten Trocken-Präparaten der beiden Peptidasen sowie bei Präparaten des Pankreas-Trypsins, der Hefe-Proteinase und des Papains. Das für die Spaltung der Prolyl-peptide verantwortliche Enzym ist demnach mit den bisher beschriebenen Peptidasen der Hefe und des Darmes nicht identifizierbar. Es ist möglich, daß auch für die in der Literatur beschriebene Spaltung von Alkyl-peptiden durch Erepsinpräparate dasselbe Ferment verantwortlich zu machen ist. —

Georg Maria Schwab und Herbert Stauffer: *„Über Hydroperoxydzerfall an Kristallen."* (Vorgetragen von G. M. Schwab.)

Zur Stütze der von Schwab und Pietsch[12]) ausgesprochenen Ansicht, daß die aktiven Zentren in Katalysatorflächen in linearen Gebilden, insbesondere Kristallkanten, Korngrenzen und Störungsstellen bestünden, wird versucht, direkt eine bevorzugte katalytische Wirksamkeit von Makrokanten von Kristallen zu beobachten. Zu diesem Zweck werden Mineralkristalle in wäßrigem und Salzkristalle in ätherischem Hydroperoxyd erwärmt und die Lokalisierung der Sauerstoffentwicklung mit Lupe oder Mikroskop untersucht. In beiden Fällen finden sich neben völlig unwirksamen und an der ganzen Oberfläche wirksamen Stoffen solche, die nur an Störungsstellen des Kristallbaus, und auch solche, die ausgesprochen nur an den Kristallkanten eine Hydroperoxydspaltung hervorrufen. Mit noch größerer Schärfe ist daher ein derartiges Verhalten an den kleineren und deshalb idealeren Kristallen praktischer Kontaktmassen zu erwarten. —

O. Schmidt, Heidelberg: *„Die Konstitution des Zuckers aus Hamameli-Tannin."*

Das Hamameli-Tannin ist einem neuartigen Abbau unterworfen worden. Durch mehrtägige Einwirkung von 0,25%iger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure bei 37° geht der Gerbstoff, eine Digalloyl-hexose mit freier Aldehydgruppe, in das Methyl-halbacetal über. Nachdem so die Aldehydgruppe geschützt ist, läßt sich das Tannin ohne Schwierigkeit durch Kochen mit einem Überschuß von $n/_2$-NaOH im Wasserstoffstrom verseifen. Das nach Beseitigung der Gallussäure gewonnene Zuckeracetal (Methyl-hamamelosid), ein farbloser Sirup, läßt sich mit verdünnter Schwefelsäure wesentlich leichter hydrolisieren als z. B. die Methylglucoside, und somit in den freien Zucker (Hamamelose) verwandeln, der bisher durch Abbau mit Tannase erhalten worden war.

Die Reduktion der Hexonsäure des Hamamelis-Zuckers bzw. deren NH_4-Salzes mit konz. HJ (D 1,96) ergab eine Fettsäure mit 6 C-Atomen. Diese wurde durch Veresterung mit ωBr-p-Jodacetophenon identifiziert als Methylpropylessigsäure. Somit ist die Hamamelose: 4-Methylol-Pentantetrol(1,2,3,4)-al(5). —

K. R. Andreß, Darmstadt: *„Röntgenographische Untersuchungen zum Strukturproblem der Cellulose."*

Das Röntgendiagramm der nativen Cellulose läßt sich befriedigend indizieren, wenn man einen monoklinen Elementarbereich von folgenden Maßen zugrunde legt:

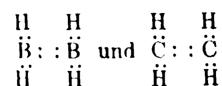
$$a = 8{,}2\ \text{Å};\ b = 10{,}3\ \text{Å};\ c = 7{,}8\ \text{Å};\ \beta = 84^\circ.$$

Die qualitative Betrachtung der Interferenzintensitäten führt zu dem Schluß, daß das Cellulosegitter aus zwei gleichen Teilgittern besteht, die in der Faserrichtung um 2,8 Å gegeneinander verschoben sind. Unter Zugrundelegung des Cellulosemodells nach K. H. Meyer und H. Mark lassen sich Werte für die Atomlagen angeben, die von den etwa achtzig erfaßbaren Interferenzen fast alle qualitativ richtig wiedergeben. Die Annahmen, die dabei naturgemäß über die Bezifferung gemacht werden müssen, sind durchaus plausibel.

Das Diagramm der mercerisierten Cellulose führt auf einen monoklinen Elementarkörper mit den Maßen: $a = 8{,}1$ Å; $b = 10{,}3$ Å; $c = 9{,}1$ Å; $\beta = 62^\circ$. Dabei entspricht die Lage der Netzebenen des Äquators den Forderungen des Experiments. Die Intensitätsdiskussion, die in ähnlicher und gleich vollständiger Weise wie bei der nativen Cellulose durchgeführt wurde, läßt sich auch hier mit der Kettenstruktur von cellobioseartig verbundenen Glucoseresten gut vereinbaren. Der Vergleich der Gitter von mercerisierter und nativer Cellulose führt zu folgenden Aussagen: 1. Die Identitätsperiode und damit die Ausdehnung der Glucosereste in der Faserrichtung ist unverändert geblieben. 2. Die gegenseitige Lage benachbarter Ketten hat sich den neuen Maßen des Elementarkörpers entsprechend verändert. 3. Alle Hexosen haben sich um annähernd denselben Betrag von 17° im positiven Sinn gedreht. 4. Die relative Verschiebung der beiden gleichen Teilgitter hat sich etwas geändert (2,2 Å). 5. Eine Änderung der Atomgruppierung innerhalb der Individualgruppen, die zur Änderung des chemischen Charakters führen würde, hat nicht stattgefunden. —

Dr. E. Wiberg, Karlsruhe: *„Über die Konstitution des einfachsten Borwasserstoffs."*

Die Oktettlehre fordert für die beiden Boratome des Diborans B_2H_6 die Elektronenkonfiguration $\ddot{B}::\ddot{B}$, die genau der Elektronenkonfiguration des Äthylens $\ddot{C}::\ddot{C}$ entspricht. Hier wie dort können vier Protonen durch gewöhnliche homöopolare Bindungen gebunden werden:



[8]) Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1307 [1929].

[9]) H. v. Euler und K. Josephson, Ztschr. physiol. Chem. **157**, 122 [1926], u. a. a. O.

[10]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 359 [1927]; **61**, 299, 640, 645 [1928].

[11]) Ztschr. physiol. Chem. **175**, 18 [1928]; Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 656 [1928].

[12]) Schwab u. Pietsch: Ztschr. physiol. Chem **1**, 385 [1928]; Ztschr. Elektrochem. **35**, 135 [1929]; Ztschr. physiol. Chem. **2**, 262 [1929]; Chem.-Ztg. **52**, 1004 [1928]; Ztschr. Elektrochem. **35** [1929], im Druck. Pietsch, Kotowsky u. Berend, ebenda im Druck.

Damit verbleiben beim Diboran noch zwei Protonen, die sich in besonderer Weise[13]) innerhalb der Elektronenhülle der beiden Boratome anordnen; eine Sonderstellung, welche experimentell nachgewiesen werden kann, indem bei der Reaktion des Diborans mit Ammoniak stets nur zwei der sechs Wasserstoffatome an Ammoniak abgegeben werden:



$$B_2H_6 + 2NH_3 \rightarrow NH_4^+ \, {}^-(B_2H_4) \, NH_4^+.$$

Könnte man die beiden Protonen in die Bor-Kerne hineinzwingen, so ginge Diboran in Äthylen über. Da sich aber die Protonen nur in der Außenelektronenhülle befinden, stellt Diboran nur einen äthylen-ähnlichen Körper dar. Diese Ähnlichkeit zeigt sich in den chemischen (Addition von Na, HOX, HBr, Br_2, Reduktionsvermögen) und physikalischen Eigenschaften (Diboran: Schmp. — 93°, Schmp. — 166°, Schmp. der Bromverbindung etwa 10°; Äthylen: Schmp. — 102°, Schmp. — 169°, Schmp. der Bromverbindung 16°). —

[13]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **173**, 199 [1928]; **179**, 309 [1929]; Helv. chim. Acta **12**, 225 [1929].

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Deutsche Chemische Gesellschaft*).

Jahrhundertfeier von A. Kekules Geburtstag

am 6. und 7. September 1929 in Bonn.

Programm: Donnerstag, den 5. September, abends 9 Uhr: Begrüßungsabend in den oberen Sälen der Lese- und Erholungsgesellschaft, Koblenzer Str. 35. Freitag, den 6. September, vormittags 10 Uhr c. t.: Festakt im neuen großen Hörsaal der Universität (Eingang Hofgartenseite). 1. Begrüßungsansprachen; 2. Festrede von Geh.-Rat Prof. Dr. H. Wieland, München. Nachmittags 4 Uhr c. t.: Vorträge im neuen großen Hörsaal der Universität. 1. Prof. Dr. Paul Pfeiffer, Bonn: *„Koordinationstheoretische Untersuchungen und Ziele."* 2. Prof. Dr. Otto Diels, Kiel: *„Die ‚Dien-Synthesen', ein ideales Aufbauprinzip organischer Stoffe."* Abends 8 Uhr (pünktl.): Festessen in den oberen Sälen der Lese- und Erholungsgesellschaft, Koblenzer Str. 35 (Preis des trockenen Gedecks RM. 5,—). Samstag, den 7. September, vormittags 10 Uhr c. t.: Vorträge im neuen großen Hörsaal der Universität. 1. Prof. Dr. Paul Karrer, Zürich: *„Beitrag zur Kenntnis der Carotinoide."* 2. Prof. Dr. Otto Hahn, Berlin: *„Die Elemente der letzten Reihe des periodischen Systems."* Nachmittags 3½ Uhr: Dampferfahrt auf dem Rhein. Für die Damen der Festteilnehmer ist am Freitag nachmittag ein Ausflug vorgesehen; Samstag vormittag sind die Damen von der Bonner Verkehrsgesellschaft zu einer Autorundfahrt eingeladen. Im Direktorzimmer des Chemischen Instituts sind während der Tagung Erinnerungsgegenstände an August Kekule ausgestellt. Anmeldungen an Prof. Dr. P. Pfeiffer, Bonn, Meckenheimer Allee 98.

*) An der Tagung können auch solche Mitglieder des V. d. Ch. teilnehmen, die der Chemischen Gesellschaft nicht angehören.

RUNDSCHAU

„Metallisierte" Banknoten. Nach einem neuen Verfahren aus dem Laboratorium von Dr. M. U. Schoop-Zürich sind Patente für eine Erfindung angemeldet worden, die von weittragender Bedeutung sein können. Unter gewissen Versuchsbedingungen gelingt es, mit einer bestimmten Stahllegierung Banknotenpapier zu überziehen, wobei sich das Metall mit dem Papier völlig verbindet, ohne es zu verletzen oder äußerlich zu ändern. Derartig metallisierte Banknoten sind viel widerstandsfähiger als gewöhnliche, sie lassen sich schwer zerreißen und auch schwer verbrennen. Derartig behandelte Banknoten können nach Angabe des Erfinders nicht gefälscht werden. Wir beabsichtigen, demnächst einen Aufsatz zu bringen, welcher über das neue Verfahren von Dr. Schoop eingehender berichtet. (52)

Davy-Jubiläum. Anläßlich des 100. Todestages von Sir H. Davy wurde in Ischl eine Gedenktafel für Davy, der dieses Bad besucht hatte, enthüllt. Der Feier wohnten der englische Geschäftsträger in Wien und der österreichische Bundeskanzler bei. (50)

Friedrich-Wöhler-Straße. Anläßlich des 100. Jahrestages der Entdeckung des Aluminiums wurde eine Straße der Stadt Wien nach Friedrich Wöhler benannt. (49)

Die **Metallgesellschaft A.-G.,** Frankfurt a. M., hat eine eigene Zeitschrift, „Mitteilungen aus dem Arbeitsbereich der Metallgesellschaft", herausgebracht, deren 1. Heft Aufsätze über „Das Rösten sulfidischer Metallerze", „Die Einführung der elektrischen Gasreinigung in der europäischen Industrie" und „Statistische Zusammenstellungen über Blei, Kupfer, Zink und Zinn" enthält. (48)

Wenzelsches Adreßbuch der Chemischen Industrie. Der Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin N 24, Friedrichstraße 105 b, bereitet die 17. Auflage des bekannten Adreßbuches vor und bittet um möglichst umgehende Rücksendung der Fragebogen. (45)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Dr. med. et phil. J. Schüller[1]), o. Prof. der Pharmakologie und Direktor des pharmakologischen Institutes der Universität Köln, hat den Ruf an die Universität Göttingen abgelehnt.

In der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Frankfurter Universität haben sich habilitiert: Dr. E. Lorenz für Physik, Dr. G. Hahn für organische Chemie, Dr. Boris Rajewsky für Physik und physikalische Grundlagen der Medizin.

Gestorben sind: Dr. phil. Th. Hoffmann, München, Stadtchemiker, vor kurzem. — Fr. W. Küttner, Seniorchef der Küttner-Werke A.-G., Sehma-Pirna, vor kurzem.

Ausland. Gestorben: Dr., Dr.-Ing., Dr. phil. h. c. Karl Freiherr Auer von Welsbach, Ehrenmitglied des Vereins deutscher Chemiker, auf Schloß Welsbach in Kärnten, kurz vor Vollendung des 71. Lebensjahres, am 4. August. — Dir. R. Kunze, New York, früher Vorstandsmitglied des deutschen Kalisyndikates Berlin, seit 1927 Leiter der amerikanischen Filialen der N. V. Potash Export Maatschappij, Amsterdam, in Bad Reichenhall im 58. Lebensjahre am 30. Juli. — Ernest Twitchell, Fettchemiker, am 6. Juli im Alter von 66 Jahren in Cincinnati.

[1]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. **42**, 238 [1929].

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Messen und Wägen. Von W. Block. VIII + 339 S. Spamer, Leipzig 1928. RM. 28,—.

„Diese Schrift will vielmehr nur eine einfache und ausführliche Einleitung geben, wie man die Grundmessungen, die für einen Chemiker von Bedeutung sind, ausführt, und wie man überhaupt Messungen vornimmt . . ."

Damit hat Verf. Zweck und Ziel seines Buches angegeben, zugleich auch Stoffauswahl und Umfang begründet, wobei die Bezeichnung „Grundmessungen" nicht zu eng ausgelegt wird. Zu beachten ist die Darstellung in Form eines Lehrbuches, das seine Benutzer in das besprochene Gebiet auch einführen und nicht nur „Rezeptsammlung" sein will. Deshalb wird bewußt auf die Vollständigkeit und manchem zu knappe Darstellung etwa eines „Kohlrauschs" verzichtet.

Recht eingehend behandelt werden Rauminhalts- und Dichtebestimmungen sowie Wägungen und Temperaturmessungen. Über Längen- und Winkelmessungen wird das im Laboratorium Wünschenswerte gebracht. Aus der Optik werden Photometer, Refraktometer, Interferometer und Polarimeter behandelt. Die wesentlichen elektrischen Meßapparate und Meßverfahren werden kurz, aber übersichtlich dargestellt.

Überall werden Hinweise auf praktische Handgriffe und zu kritischem Beurteilen der Messungen gegeben. Bemerkenswert sind die ausführliche Besprechung feiner Wägungen und Dichtebestimmungen mit ihren Hilfsbeobachtungen, die Fehlerbestimmung von Gewichtssätzen, Pyknometern, chemischen Meßgeräten, ferner die Aufstellung verschiedener Hilfstabellen zur Erleichterung von Zahlenrechnungen. — Besonders ist noch hinzuweisen auf die einleitenden, ausführlichen Abschnitte über

Meßgenauigkeit und Zahlenrechnen, über das physikalische Maßsystem und auf das erste Kapitel. Hier bespricht Geheimrat Dr. Plato, einer der besten Kenner dieses Gebietes, eingehend die historische Entwicklung und die Grundlagen unseres metrischen Systems. — Diese Kapitel bedeuten eine begrüßenswerte Erweiterung für eine „Einleitung" zur praktischen Physik, die leider meist, selbst in größeren Lehrbüchern der Physik, zu stiefmütterlich behandelt werden. Durch ihre Kenntnis wird manches Eigenartige verständlich, z. B. der auch für Chemiker häufig zu beachtende Unterschied zwischen Körpermaß (Kubikdezimeter) und Raummaß (Liter), die sich von den beiden, voneinander unabhängigen Grundeinheiten des metrischen Systems, Meter und Kilogramm, ableiten. Übrigens wird als jetziger Wert des deutschen nationalen Kilogrammprototyps 1 kg + 0,002 mg (nicht mehr + 0,006) angesehen.

Außer dem Chemiker dürfte das Buch dem Naturwissenschaftler und Techniker, zur Einführung auch dem Studierenden der Physik nützlich sein. Verbreitung ist ihm, zumal wegen der allgemeinen Abschnitte, auch in Kreisen der Lehrer an höheren Schulen zu wünschen.

Ein Schönheitsfehler sind die verschiedenen kleinen Druckfehler; z. B. muß es heißen auf S. 20: Baeyer, S. 70: (Pferdestärke =) Sekundenerg., S. 71: m · g (mg ist doppeldeutig), S. 255: 10% Rh Pt, S. 289: für gelbes Licht nahezu 90° (für Na-Licht 81°).

Bei einer Neuauflage könnte eine einheitliche Überarbeitung, auch des ersten Kapitels, einige Weitläufigkeiten und Wiederholungen beseitigen (z. B. die zu eingehende Beschreibung der Ausführungsformen von Längenmaßen und Gewichten, des Polarplanimeters, der Mikrowaagen). Dafür könnten die einfachen elektrischen Hitzdrahtstrommesser erwähnt und die optischen Meßgeräte ausführlicher behandelt werden.

Lenk. [BB. 294.]

Luminescenzanalyse im filtrierten Ultraviolettlicht. Ein Hilfsbuch beim Arbeiten mit den Analysenlampen von Prof. Dr. P. W. Danckwortt. 106 Seiten und 39 Abbildungen im Text und auf 16 Tafeln. Akademische Verlags-G. m. b. H., Leipzig 1928. Geh. RM. 6,50, geb. RM. 7,80.

Es dürfte heute kaum mehr notwendig sein, dem Chemiker eine Erklärung über die Luminescenzanalyse im filtrierten Ultraviolettlicht zu geben, obwohl es sich um eine bis vor kurzem noch kaum gekannte physikalische Methode handelt. Mit beispielloser Geschwindigkeit hat das Verfahren in den chemischen Laboratorien der verschiedensten Gebiete Eingang gefunden.

Schon im Jahre 1903 zeigte Wood, daß man ein Ultraviolettlicht isolieren kann, das frei von sichtbaren Strahlen ist, wenn man es durch geeignete Flüssigkeitsfilter hindurchschickt, und er wandte dieses „Woodsche Licht" in der Spektralphotographie an. H. Lehmann (1910) dehnte die Anwendung des filtrierten Ultraviolettlichtes auf ein allgemeineres analytisches Gebiet aus, indem er die für gewisse Stoffe charakteristische Fluorescenzerregung, die sich durch ein Aufleuchten in dem „dunkelen" Licht bemerkbar macht, beobachtete. Das schlagartige Einsetzen des Gebrauches der Methode in neuesten Zeiten ist jedoch geknüpft an das Erscheinen einer einfachen und verhältnismäßig billigen Apparatur für ihre Durchführung, nämlich der „Hanauer Analysen-Quarzlampe", der alsbald ähnliche Vorrichtungen gefolgt sind. Man betrachtet unter diesen Lampen, in deren Strahlen alles Nichtfluorescierende dunkel bleibt, den zu untersuchenden Gegenstand und gewinnt aus Intensität und Farbe der aufleuchtenden Fluorescenz die Indizien für eine analytische Entscheidung.

Danckwortt, der selber praktische Verdienste auf dem Gebiete der Luminescenzanalyse besitzt, besonders durch die von ihm vervollkommnete und vereinfachte photographische Wiedergabe der Fluorescenzbilder, hat in seinem Werkchen das in den wenigen Jahren des eigentlich aktuellen Bestandes der Methode angehäufte Beobachtungsmaterial in kritischer, erschöpfender und doch übersichtlicher Weise zusammengefaßt. Er hat damit ein erstes Lehrbuch der Fluorescenzanalyse geliefert, für die ihm alle und auch diejenigen, die sich selber mit der Entwicklung des Verfahrens abgegeben haben, zu Dank verpflichtet sind. Er versäumt dabei nicht, auf die Gefahren der so mühelos durchzuführenden Methode aufmerksam zu machen, die vieldeutige Ergebnisse, nicht selten nur wertvolle Hinweise ohne sichere Entscheidungen liefern kann. Um dem Leser einen Begriff zu vermitteln, was die Luminescenzanalyse umfaßt und was in dem Buch geboten wird, sei das Inhaltsverzeichnis wiedergegeben. Es gliedert sich nach einem Vorwort und der Einleitung in: I. Apparative Einrichtung. II. Methodik, a) Qualitative Beobachtung, b) Quantitative Messungen. III. Anorganische Verbindungen. IV. Mineralien, Perlen und Edelsteine. V. Organische Verbindungen. VI. Pharmazie und Pharmakognosie. VII. Technik, a) Gerberei und Papierfabrikation, b) Textilindustrie, c) Gummiindustrie, d) Lack- und Farbindustrie, e) Silicatindustrie, f) Brennstoffindustrie, g) Zuckerindustrie, h) Seidenraupenzucht. VIII. Biologie und Medizin. IX. Lebensmittelchemie. X. Gerichtliche Chemie. XI. Photographische Wiedergabe von Luminescenzbildern. XII. Mikroskopische Beobachtung und Mikrophotographien. Endlich findet man am Schlusse eine wohl ziemlich erschöpfende Zusammenstellung der Literatur.

O. Gerngross. [BB. 280.]

Leitfaden für Gießerei-Laboratorien. Von Prof. Dr.-Ing. e. h. B. Osann. 3. durchgesehene Auflage, 12 Abbildungen im Text, 64 Seiten. Verlag J. Springer, Berlin. 1928. Geh. M. 3,—.

Das Büchlein verdankt seine Entstehung Ferienkursen für Gießerei-Ingenieure, die der Verfasser seit langen Jahren an der Bergakademie zu Clausthal abgehalten hat, und ist vor allem für die Gießereileute geschrieben, die keine spezielle chemische Ausbildung genossen haben. Demgemäß beschränken sich die Ausführungen über die einzelnen Analysenverfahren auf das Notwendigste, und nur bewährte, in der Praxis seit langem erprobte Methoden sind aufgenommen worden.

Der Verfasser teilt den Stoff mit glücklicher Hand in drei Abschnitte, deren erster und naturgemäß ausführlichster sich mit der Beschreibung der Verfahren selbst befaßt; ein Abschnitt über die chemischen Vorgänge bei den einzelnen Bestimmungen schließt sich an, und ein Kapitel, das allgemeine Anweisungen über Probenahme und chemische Operationen enthält, vervollständigt die Ausführungen der beiden ersten Teile. Die Beschränkung des Umfanges im Hinblick auf die Benutzung des Büchleins führt dazu, auf eine Reihe wichtiger und schneller Methoden, wie sie heute nicht nur in Stahlwerkslaboratorien, sondern auch wohl in Gießereilaboratorien verwendet werden, zu verzichten, und zur Bestimmung der in Frage kommenden Eisenbegleitelemente jeweils einen, selten zwei oder mehrere Wege anzugeben. Die Besprechung des umständlichen Kohlenstoff-Bestimmungsverfahrens nach Särnström und des colorimetrischen Verfahrens nach Eggertz, die beide ja nur noch vereinzelt Anwendung finden, hätte man fortlassen und dafür neuere Verfahren, um das Schwefel-Bestimmungsverfahren nach Holthaus zu nennen, einfügen können. Das Eingehen auf die Reaktionen, die sich bei den Bestimmungen abspielen, ist sehr dankenswert, da man gerade bei hüttenmännischen Laboratoriumsbüchern ähnlichen Charakters öfter einen knappen Hinweis auf die chemischen Vorgänge vermißt. Derartige Erläuterungen soll man gerade im Interesse des angedeuteten Selbststudiums berücksichtigen und ihnen einen genügenden Raum gewähren. Es wäre zu begrüßen, wenn kleinere Irrtümer, wie z. B. Angaben über die Existenz von Chromosulfat in heißer, saurer Lösung (S. 54) oder von Alkalisulfid (S. 57) in oxydierenden, alkalischen Sintergemischen sowie deren Behandlung durch entsprechende Reaktionsgleichungen in einer späteren Auflage ausgemerzt würden.

Ist das vorliegende Buch nach Inhalt und Fassung auch kaum geeignet, Studierenden technischer Hochschulen als Leitfaden für analytische Arbeiten zu dienen — dazu verlangt der Laboratoriumsbetrieb hüttenmännischer Institute heutzutage doch zu vieles, was in diesem Buche seinem Wesen nach keinen Eingang finden konnte —, so ist doch zu betonen, daß das Büchlein dem Gießereifachmann in der Praxis ein zuverlässiger Berater sein kann. Gerade die heute schwer übersichtliche Fülle zum Teil wenig überprüfter Methoden gebietet, den chemisch weniger Durchgebildeten in möglichst eindeutiger Weise mit den für ihn in Frage kommenden Verfahren bekannt zu machen, und diesen Zweck erfüllt der besprochene Leitfaden für Gießerei-Laboratorien in glücklicher Weise.

O. Meyer. [BB. 361.]

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN • • • GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR. FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.
BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

		Inland	Ausland
1)	Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2)	Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—	„ „ 46.—
3)	Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—	„ „ 35.—
4)	„Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—	„ „ 43.—
5)	Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—	„ „ 80.—
6)	alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.
BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — BEILAGEN nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 33 17. AUGUST 1929 • SEITE 833—848 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

SIEMENS & HALSKE

Laboratoriums- und Meßeinrichtungen

für alle Zweige der chemischen Industrie, von Anlagen einfachster Art bis zu den größten Einrichtungen.

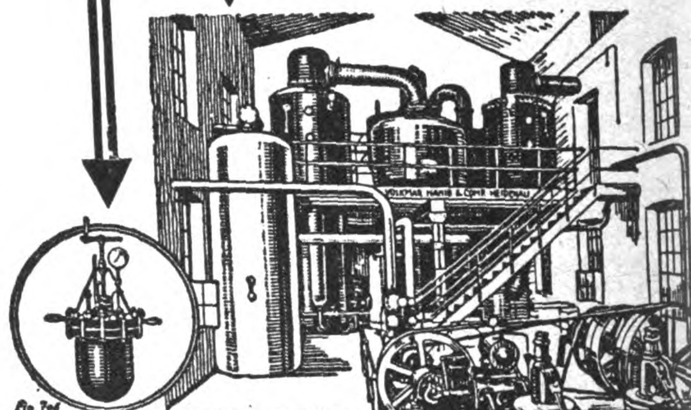
Wir verfügen über reiche Erfahrungen auf diesem Gebiet und können daher allen Wünschen gerecht werden.

Druckschrift auf Wunsch!



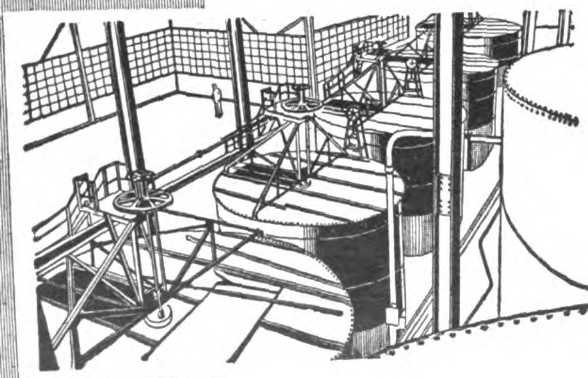
Siemens & Halske A.-G.
Wernerwerk, Berlin-Siemensstadt

Gestützt auf vieljährige Erfahrungen, führen wir **vom kleinsten Laboratoriumsapparat** bis zur größten Anlage sämtliche Arbeiten für die **Chemische Industrie** aus



VOLKMAR HÄNIG & COMP.
HEIDENAU-DRESDEN

DORRCO



DORR-GEGENSTROM-DEKANTATION

PHOSPHORSÄURE
LITHOPONE
BLANC FIXE
ÄTZNATRON
TONERDEHYDRAT
U. A. M.

DORR GESELLSCHAFT m. b. H.
BERLIN, W 62 + KIELGANSTR 1

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen durch
Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Corneliusstrasse 3

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 833—848 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 17. August 1929, Nr. 33

Neue Erkenntnisse über die Spezifität und den Wirkungsmechanismus der zuckerspaltenden Enzyme.

Von Dr. RUDOLF WEIDENHAGEN, Institut für Zuckerindustrie, Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie auf der 42. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 24. Mai 1929 in Breslau.

(Eingeg. 11. Juni 1929.)

Man war bisher gewohnt, für die hydrolytische Spaltung der zusammengesetzten Zucker charakteristische, spezifische Enzyme verantwortlich zu machen. So schrieb man beispielsweise die Hydrolyse der Maltose einer Maltase, die der Saccharose einer Saccharase, die der Cellobiose einer Cellobiase usw. zu. Zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen kam man aber mit der Annahme solcher spezifischen Disaccharidasen noch nicht aus und war genötigt, innerhalb der einzelnen Enzymbereiche nochmals besondere Spezifitäten, also weitere individuelle Enzyme einzuführen. So sollten bei der enzymatischen Spaltung des Rohrzuckers, um ein Beispiel zu nennen, zwei Saccharasen, eine Gluco- und eine Fructosaccharase, tätig sein, von denen die eine im Glucose-, die andere aber im Fructoseteil des Rohrzuckers angreifen sollte. Diese Anschauung ist auf Grund von Hemmungs- und Affinitätsmessungen von Kuhn[1]) begründet worden. Für die Maltase und die β-glucosidischen Disaccharide hat Leibowitz[2]) ähnliche Vorstellungen entwickelt. Beide knüpfen wohl an die ältere, zuerst von Armstrong[3]) postulierte Verschiedenheit von Emulsin- und Kefirlactase im Sinne einer Gluco- und Galactolactase an. Auf Einzelheiten, besonders auf die mathematische Behandlung des Zweienzymproblems, kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Auch die als Zweiaffinitätstheorie in die Literatur übergegangene Auffassung der schwedischen Schule[4]) soll nur kurz erwähnt werden. Danach wird die Spaltung des Rohrzuckers zwar nur durch ein Enzym, eine Saccharase, hervorgerufen, die intermediäre Verknüpfung des Enzyms mit dem Substrat während der enzymatischen Katalyse soll aber an zwei Stellen erfolgen, von denen die eine in den Fructose-, die andere in den Glucoseteil verlegt wird. Es ist interessant, festzustellen, daß mit Hilfe der einzelnen Theorien immer wieder eine organische Trennung der im Tier- und Pflanzenreich am gleichen Substrat tätigen Enzyme versucht worden ist. Es darf mit vollem Recht behauptet werden, daß keine der entwickelten Vorstellungen zur Erklärung aller beobachteten Erscheinungen vollständig ausreichte. Nicht umsonst hat daher Kuhn[5]) die Bahn für eine erneute Diskussion des Problems freigelegt.

Untersuchungen[6]) über die enzymatische Spaltung des Rohrzuckers durch verschiedene Hefen, Aspergillaceen und tierische Organe führten uns nun zu einer Arbeitshypothese, die sich für die weiteren Untersuchungen als außerordentlich fruchtbar erwiesen hat und die heute, glaube ich, den Anspruch erheben kann, als wohlbegründete Theorie zu gelten.

Spezifische, disaccharidspaltende Enzyme existieren überhaupt nicht. Es gibt lediglich einfache Glykosidasen[7]), deren Spezifität auf die sterische und konfigurative Anordnung des glykosidisch verknüpften Zuckers beschränkt ist. Das heißt, die Natur des glykosidischen Paarlings ist für den Eintritt des Spaltungsvorganges völlig belanglos. Es ist also gleichgültig, ob die Verknüpfung mit einem Aglucon, wie bei den einfachen Glykosiden, oder mit einem Monosaccharidrest, wie bei den Disacchariden, oder schließlich mit einem Disaccharidrest, wie bei den Trisacchariden, erfolgt ist. Wenn nur der glykosidisch verknüpfte Zuckerrest unverändert erhalten ist, so ist der Angriff durch ein und dasselbe Enzym von vornherein gegeben. Eine solche Vorstellung führt zu eigenartigen Folgerungen. Für die Spaltung von Disacchariden des Maltosetyps, wo nur ein Zucker glykosidisch verknüpft ist, ist nur eine Glykosidase existenzberechtigt, dagegen ist für die nicht reduzierenden Disaccharide bei der Ungleichheit der Komponenten infolge der doppelten glykosidischen Verknüpfung die Tätigkeit zweier Glykosidasen zu fordern. Da der Rohrzucker zu dieser letzten Gruppe von Disacchariden zählt, so müssen hier in der Tat zwei Enzyme, die β-h-Fructosidase und die α-Glucosidase, in Erscheinung treten. Dieselbe α-Glucosidase muß aber infolge der gleichen α-glucosidischen Konfiguration der Maltose auch zur Maltosespaltung befähigt sein. Dieses Verlangen war zunächst nicht mit der von Willstätter und Bamann[8]) bei Unterhefen durchgeführten Trennung von Maltase und Saccharase in Einklang zu bringen. Der Widerspruch konnte aber überraschenderweise geklärt werden[9]). Die vermeintliche Trennung der beiden Enzyme ist nämlich in Wirklichkeit als Trennung der geforderten α-Glucosidase und β-h-Fructosidase aufzufassen. Die abgetrennte α-Glucosidase zeigt neben Maltosespaltung auch die verlangte Hydrolyse des Rohrzuckers. Diese Erscheinung ist dadurch experimentell zugänglich, daß die α-Glucosidase der Hefe bei neutraler Reaktion wirkt und im optimalen p_H-Bereich von 4,7 der β-h-Fructosidase in ihrer Wirkung vollständig sistiert ist. Willstätter und Bamann haben bei ihren Trennungsversuchen naturgemäß nur im sauren p_H-Bereich die Rohrzuckerspaltung verfolgt, da sie eine Spaltung dieses Zuckers durch die abgetrennte Maltase beim damaligen Stande der Forschung nicht in Erwägung ziehen konnten. Die Spaltung ist infolge der Abtrennung der β-h-Fructosidase bei einem p_H von 4,7 verschwunden, tritt dafür aber bei neutraler Reaktion infolge der Anwesenheit der α-Glucosidase wieder auf.

---

[1]) Ztschr. physiol. Chem. **129**, 57; **150**, 221; **163**, 1.

[2]) Ebenda **149**, 184; **154**, 64.

[3]) Proceed. Roy. Soc., London, Serie B, **80**, 322.

[4]) v. Euler, Enzyme und Co-Enzyme als Ziele und Werkzeuge der chemischen Forschung, Stuttgart 1926.

[5]) Ztschr. physiol. Chem. **163**, 11.

[6]) Weidenhagen, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **78**, 125; **78**, 406. Derselbe u. Dey, ebenda **78**, 242.

[7]) Entsprechend dem Nomenklaturvorschlag von Oppenheimer (Ztschr. angew. Chem. **37**, 831).

[8]) Ztschr. physiol. Chem. **151**, 273.

[9]) Weidenhagen, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **78**, 539 u. 781 vgl. auch Naturwiss. **16**, 654.

Weitere überraschende Beobachtungen haben sich bei den vom Rohrzucker ableitbaren Trisacchariden Raffinose und Melecitose ergeben[10]). Es zeigt sich, daß die Substitution durch einen weiteren Zuckerrest ausreicht, um die Wirkung des einen Enzyms vollständig auszuschalten. Raffinose ist nur durch β-h-Fructosidase spaltbar, die Angriffsmöglichkeit der α-Glucosidase ist sozusagen durch den Galactoserest abgeschnitten. Umgekehrt verhält es sich bei der Melecitose. Hier ist die Wirkung der β-h-Fructosidase ausgeschaltet, und nur die α-Glucosidase ist zur Spaltung befähigt. Dabei ergab sich ein sofortiger Zerfall des Trisaccharids in seine drei Komponenten. Auch der zweite Glucoserest haftet nämlich in α-glucosidischer Bindung. Die nach der früheren Anschauung für die Spaltung des Turanoseteiles notwendige Turanase ist eben wieder identisch mit α-Glucosidase. Durch geeignete Mischungen der beiden Enzyme kann man weitere eigenartige Erscheinungen hervorgerufen. So haben wir ein Glucosidase-Fructosidase-Gemisch bereitet, bei dem die optimale Spaltung des Rohrzuckers beim Neutralpunkt, die der Raffinose aber bei einer Wasserstoffionenkonzentration von 4,7 lag. Dieser Befund kommt dadurch zustande, daß die Spaltung der Raffinose, wie bereits ausgeführt, nur durch den Fructosidaseanteil des Fermentgemisches möglich ist, daß beim Rohrzucker andererseits im sauren Bereich nur die Fructosidase wirkt, beim Neutralpunkt aber sich die Glucosidasewirkung addiert. Eine Erklärung gemäß den früheren Vorstellungen, wonach Saccharase und Raffinase als identische Enzyme anzusehen waren, würde hier unmöglich sein. Die Trisaccharidbefunde sind aber noch in anderer Beziehung bedeutungsvoll. So günstige Verhältnisse wie bei der Hefe liegen nämlich durchaus nicht in allen pflanzlichen und tierischen Organen vor. Vielmehr ist bei den meisten die optimale p_H-Wirkungszone von Glucosidase und Fructosidase identisch. Hier würde sich also die Tätigkeit der beiden Enzyme und ihr Einzelanteil an der Spaltung überhaupt nicht nachweisen lassen. Die gleichzeitige Prüfung der Trisaccharidspaltung gibt uns die Möglichkeit an die Hand. Haben wir neben Rohrzuckerspaltung eine bedeutende Raffinosespaltung und eine zu vernachlässigende Melecitosespaltung vor uns, so liegt Fructosidasewirkung vor wie bei den meisten Hefen. Haben wir aber neben Rohrzuckerspaltung eine bedeutende Melecitosespaltung und eine zu vernachlässigende Raffinosespaltung, so liegt hauptsächlich Glucosidasewirkung vor. Solchen Fall haben wir im Gerstenmalzauszug und in der Mucosa des Dünndarmes vorgefunden. In der Tat zeigt also der tierische Organismus eine gegenüber den Hefen abweichende Spaltung des Rohrzuckers. Sie ist aber nicht für das Tierreich als charakteristisch anzusprechen, da wir im Pflanzenreich, wie schon erwähnt, beim Gerstenmalz die gleiche Erscheinung vor uns haben. Ich möchte sogar so weit gehen, zu behaupten, daß das Gerstenmalz und der tierische Darm a priori überhaupt nicht auf die Spaltung von Rohrzucker eingestellt sind. Beide müssen ja in erster Linie auf die bei der Stärkespaltung entstehende Maltose wirken. Die Spaltung des Rohrzuckers ist lediglich eine zwangsläufige Nebenerscheinung infolge der gleichen α-glucosidischen Konfiguration dieses Substrats. Bei der leichten Spaltbarkeit des Rohrzuckers durch Mineralsäuren ist auch kaum anzunehmen, daß bei der Aufnahme von Rohrzucker durch den tierischen Organismus nennenswerte Mengen den Magen ungespalten passieren und erst im Darmtraktus zerlegt werden müssen.

Ich hatte eingangs erwähnt, daß Leibowitz auch für die Maltose die Existenz zweier Enzyme, nämlich von Glucosido- und Glucomaltasen, gefordert hatte. Nachdem die spezifische Maltase als solche überhaupt verschwunden ist, war von vornherein die Existenz eines noch weitergehend spezifischen Enzyms, das zu einem nicht glykosidisch verknüpften Zucker Verwandtschaft zeigen sollte, sehr unwahrscheinlich. Eine Nachprüfung der experimentellen Unterlagen hat die Haltlosigkeit der Annahme solcher Enzyme ergeben[11]). Die Glucomaltasen sind mit α-Glucosidase identisch. Abweichungen in der p_H-Abhängigkeit reichen zur Charakterisierung neuer Enzyme nicht aus. Worauf die Erscheinung, daß gleiche Enzyme am selben Substrat solche Unterschiede zeigen, im übrigen zurückzuführen ist, haben wir noch nicht einwandfrei klären können.

Mit den neuen Befunden haben natürlich auch die anderen spezifischen disaccharidspaltenden Enzyme als selbständige Individuen aufgehört zu bestehen. Melibiase ist mit α-Galactosidase, Lactase mit β-Galactosidase identisch. Ebenso ist die Spaltung aller β-glucosidischen Disaccharide, wie Cellobiose, Gentiobiose und aller β-Glucoside durch dieselbe β-Glucosidase zu fordern. Unsere Untersuchungen über diesen letzten Punkt sind noch nicht abgeschlossen, bisher haben sich aber alle Erscheinungen unter der Annahme eines Enzyms erklären lassen.

Die früher als sehr verwickelt angesehenen Spezifitätsverhältnisse der Carbohydrasen sind auf drei einfache Grundtypen zurückgeführt, für welche die Bezeichnungen „Strukturspezifität", „Stereospezifität" und „Ringspezifität" vorgeschlagen wurden[12]). Das Bestehen von Strukturspezifität bedingt, daß bereits geringe Veränderungen am glykosidischen Angriffszucker ausreichen, um die Enzymwirkung auszuschalten. So werden epimere Glykoside von verschiedenen Enzymen gespalten; Beispiel: die Verschiedenheit von Glucosidase und Galactosidase. Aber wie bereits bei den Trisacchariden auseinandergesetzt wurde, werden schon Substitutionen im Angriffszucker nicht ohne Ausschaltung der enzymatischen Wirksamkeit vertragen. Die Asymmetrie des glykosidischen C-Atoms, die zwei stereomere strukturidentische Zucker im Gefolge hat, bedingt wieder zwei spezifische Enzyme. Beispiel: die Verschiedenheit von α- und β-Glucosidase. Diese Spezifität wurde als „Stereospezifität" bezeichnet. Schließlich soll die „Ringspezifität" besagen, daß Veränderungen in der Sauerstoffbrücke abermals verschiedene Enzyme im Gefolge haben. So wird β-n-Methylfructosid nicht durch β-h-Fructosidase gespalten, und α-n-Glucosidase spaltet nicht α-h-Methylglucosid. Im ganzen zeigt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung von Enzym und Substrat in bezug auf die Punkte, welche ihre Individualität bedingen. Ich sehe hier einen wichtigen Hinweis auf die stoffliche Natur der Carbohydrasen, deren Nachweis als das lockendste Ziel der Enzymchemie bezeichnet werden muß. Damit wird auch die Frage nach dem Wirkungsmechanismus, der Enzym und Substrat beherrscht, endgültig gelöst werden können. Seit den bahnbrechenden Untersuchungen von Michaelis und Menten[13]) über die Kinetik der Invertinwirkung sind wir gewohnt, die Reaktion zwischen

[10]) Weidenhagen, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 78, 781.

[11]) Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 78, 788.

[12]) Ebenda 79, 139.

[13]) Biochem. Ztschr. 49, 333.

Enzym und Zucker als Zwischenreaktionskatalyse zu betrachten, deren Kinetik dem Massenwirkungsgesetz in seiner einfachsten Form folgt. Die weiteren Konsequenzen, die sich in mathematischer Beziehung aus dieser Betrachtungsweise ergeben, und die Auswertung der experimentellen Befunde können in dieser kurzen Übersicht nicht näher behandelt werden. Nur so viel sei erwähnt, daß nach unseren neuesten Untersuchungen ein Teil der Schlüsse, die zu ziehen man sich berechtigt glaubte, hinfällig geworden ist. Wir konnten zeigen[14]), daß die β-h-Fructosidase des Aspergillus oryzae gemäß den Kriterien von Michaelis und Rona[15]) eine auf Affinität beruhende Hemmung durch α-Glucose zeigt, während n-Fructose die Dissoziationskonstante bei wechselnder Substratkonzentration unverändert läßt. Die β-h-Fructosidase der Hefe zeigt aber, wie aus den umfangreichen Untersuchungen von Kuhn[16]) hervorgeht, gerade umgekehrtes Verhalten. Nachdem wir die Identität beider Enzyme erwiesen haben, muß man annehmen, daß die erwähnten Messungen durch „akzessorische" Begleitstoffe entstellt sind, daß also nur „scheinbare" Affinität vorliegt. In Wirklichkeit ist ja auch eine Verwandtschaft der β-h-Fructosidase weder zu α-Glucose noch zur β-n-Fructose zu erwarten. Das Enzym sollte lediglich zu der im Rohrzucker vorliegenden h-Form der Fructose Affinität zeigen. Das steht auch in bester Übereinstimmung mit der Wirkungsweise des Enzyms. Der direkte experimentelle Affinitätsnachweis zu h-Fructose scheitert aber an der Unzugänglichkeit bzw. Unbeständigkeit dieses Körpers. Wir müssen uns also vorläufig damit begnügen, diese Affinität theoretisch anzunehmen, und ich glaube, daß das Bestehen solcher „wirklichen" Affinität im ursprünglichen Sinne von Michaelis und Pechstein[17]) für den Eintritt der Spaltung als hinreichend gelten muß. Eine endgültige Klärung in diesem Punkt werden erst Untersuchungen an isolierten Enzymen geben können, ein Problem, dessen Verwirklichung hoffentlich nicht mehr in zu weiter Ferne liegt. Im Augenblick aber kann das Massenwirkungsgesetz als Grundlage der enzymatischen Kohlehydratspaltungen, wenn auch in eingeschränkter Fassung, weiter wertvolle Dienste leisten.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde ich von Frl. D. Wischnewsky aufs beste unterstützt.

[A. 101.]

[14]) Weidenhagen u. Dey, a. a. O.
[15]) Biochem. Ztschr. 60, 62.
[16]) Ztschr. physiol. Chem. 63, 1.
[17]) Biochem. Ztschr. 60, 90.

Antike Gläser. IV.

Von Prof. Dr. Bernhard Neumann.
Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule zu Breslau.

(Eingeg. 26. April 1929)

Nachstehend sind die Ergebnisse der Untersuchungen an einigen antiken ägyptischen, babylonischen und römischen Gläsern mitgeteilt. Die untersuchten Gläser, die ägyptischen sowohl wie die babylonischen, sind die ältesten, von denen bis jetzt genaue Analysen gemacht worden sind. Die römischen Stücke sind deshalb besonders interessant, weil eins derselben ein Millefioriglas ist, d. h. es sich also um Gläser handelt, die aus einer Zeit stammen, wo die römische Glasmacherkunst auf ihrer höchsten Höhe stand.

Altägyptische Gläser.
(Um 1500 v. Chr.)

Von ägyptischen Gläsern wurden von mir schon früher untersucht und besprochen: 12 Gläser aus Tel el Amarna (um 1400 v. Chr.), 10 Gläser von der Insel Elephantine (2.—1. Jahrhundert v. Chr.), und 2 alexandrinische Gläser (etwa vom Beginn unserer Zeitrechnung)[1]). Die gleichartige Zusammensetzung der Gläser dieser einzelnen Gruppen deutet darauf hin, daß sie lokalen Erzeugungsstätten entstammen, was bei den ersten beiden Gruppen auch in anderer Weise sichergestellt ist. Bei zwei später untersuchten ägyptischen Gläsern aus Gräbern der Umgegend von Theben (etwa 1500 v. Chr.)[2]) war das ziemlich unsicher. Nun war Herr Prof. W. Biltz, Hannover, so liebenswürdig, mir weiteres sicher datiertes Material aus den Gräbern von Gorub Medined (1500 v. Chr.) zur Verfügung zu stellen, von dem an einigen besonderen Stücken Analysen ausgeführt wurden. Es waren lauter Bruchstücke von flaschenförmigen Gefäßen. Der Untergrund, d. h. die Glasmasse, war das typische ägyptische Dunkelblau, meist nur durchscheinend. Ein Bruchstück bestand allerdings aus einem sattblauen durchsichtigen Glase, was bei Gläsern dieses Alters eine Ausnahme und auffällig ist. Noch eigenartiger war ein anderes Bruchstück, ebenfalls fast durchsichtig, aber nicht blau, sondern dunkelviolett. Alle Bruchstücke hatten auf der Oberfläche die bekannten feinen Einlagerungen gelber, graublauer und weißer Streifen der üblichen Form, nur das durchsichtige blaue Glas hatte ausnahmsweise nur weiße (mit Zinnoxyd getrübte) Streifen.

Die Analysen von 4 Gläsern dieser Herkunft sind nachstehend aufgeführt. Dazu ist vorher zu bemerken: Die Gläser haben alle einen geringen Wassergehalt, 0,1—0,19%, sie enthalten sämtlich kein Blei, und die Blaufärbung der ägyptischen Gläser stammt niemals von Kobalt, wie ausdrücklich wieder festgestellt wurde. Die in der Analyse angegebenen geringen Zinnmengen (und etwas Eisenoxyd) stammen aus den aufgelegten fadenförmigen getrübten Streifen, die sich nicht von der Grundmasse des Glases trennen lassen. Die Trübungsmittel finden sich also nur in den Verzierungsfäden, nicht aber in der Grundmasse.

Ägyptische Gläser von Gorub Medined
(1500 v. Chr.)

	Nr. 95 Dunkelblau durchscheinend mit grauen und gelben Einlagen	Nr. 96 Dunkelblau durchscheinend m. graublauen u. gelben Einlagen	Nr. 97 Violett, fast durchsichtig, m. graublauen u. gelben Einlagen	Nr. 98 Sattblau, durchsichtig, mit nur weißen Streifen. Etwas blasig. Ganz klar.
	%	%	%	%
SiO_2	67,80	62.70	62,90	67,03
CaO	3,80	8.80	8,87	7,83
MgO	2,89	3,29	5,49	4,93
Fe_2O_3	0,92	1,07	1,29	1,88
Al_2O_3	3,22	3,82	2,58	2,48
Mn_2O_3	0,54	0,83	1,71	2,64
CuO	1,51	1.00	0,46	0,79
Na_2O	16.08	15,21	12.83	10,12
K_2O	2,08	2,12	1,86	1,82
SO_3	1,01	0,94	1,51	0,75
SnO_2	0,51	0,41	0,42	0,39
	100,36	100,19	99,92	100,66

[1]) Ztschr. angew. Chem. 1925, S. 776 u. 857.
[2]) Ebenda 1927, S. 963.

Überblickt man die Zusammensetzung[3]) dieser vier Gläser, so zeigen sie die typischen Merkmale der altägyptischen Gläser, deren Gehalt an Kalk und Magnesia, ebenso an Eisen und Tonerde immer auf die Verwendung ein und derselben Rohmaterialien (Wüstensand) deutet. Die Färbung ist ebenfalls die übliche Kupfer-Mangan-Färbung. Auch das Verhältnis der beiden Alkalien zueinander ist das übliche, der Gesamtalkaligehalt des violetten und durchsichtigen blauen Glases ist dagegen wesentlich geringer als der Durchschnitt der ein wenig jüngeren Amarna-Gläser. Sie sind vielleicht überhaupt die besten der bisher untersuchten ägyptischen Gläser, was auch durch ihren ausgezeichneten Erhaltungszustand bestätigt wird. Die 1300 Jahre jüngeren Elephantine-Gläser sind ebenfalls viel weicher eingestellt. Die Gläser Nr. 96—98 von Gorub Medined dürften wohl ein und derselben Herstellungsstätte entstammen. Hiervon weicht das etwas trübe Glas Nr. 95 in seiner Zusammensetzung sichtlich ab, es ähnelt aber auffällig dem einen der beiden dunkelblauen Gläser (Nr. 72) aus derselben Zeit „aus der Umgebung von Theben", dessen Zusammensetzung schon früher mitgeteilt wurde[4]). Die jetzt untersuchten Gläser bestätigen wieder und eigentlich noch besser die merkwürdige Tatsache, daß die ältesten ägyptischen Gläser, nämlich solche der 18. Dynastie, glastechnisch viel besser und widerstandsfähiger sind als alle bekannten antiken Gläser der nächsten 2000 Jahre.

Hilprecht[5]) ist übrigens bei seiner Besprechung der Ausgrabungen von El Amarna auf Grund äußerer Betrachtung der Funde zu einem ähnlichen Urteil gekommen: "All the rings and different amulets of pearls .... shows, that the end of the Eighteenth Dynasty, about 1400 B. C., was the best period of Egyptian art, especially in the manufacture of glass and faience articles. Never again such a fine glaze, such a fresh blend of colors, reached as in the pieces of that period."

Es wird nun auch interessieren, zu wissen, ob und was bei den jüngsten ägyptischen Funden im Grabe Tut-ench-Amuns von Glasgegenständen zutage gekommen ist. Tut-ench-Amun ist der Schwiegersohn Echn-Atons (Amenophis IV.); er folgte letzterem etwa ein Jahr nach dessen Tode auf dem Throne. Die aus seiner Regierungszeit stammenden Glasgegenstände sind also noch ein wenig jünger als die von Tel el Amarna (der Residenz Echn-Atons). In dem Buche Howart Carters „Tut-ench-Amun", (2. Band, S. 208, 1927) äußerst sich der Regierungschemiker Lucas am Museum in Kairo wie folgt über die im Grabe gefundenen Glasgegenstände. „Glas wurde in dem Grabe, einige kleine Schalen und Gefässe ausgenommen, nur in Form von Einlagen und Perlen gefunden. Die Perlen des Glases, das im Grab gefunden wurde, waren weiß, rot, blau, grün, gelb und schwarz. Weißes Glas ist sehr selten, nur ein kleines durchschimmerndes Gefäß, mehrere Ringe und ein paar undurchsichtige Perlen aus weißem und schwarzem Glase waren vorhanden. Das Weiß rührt wahrscheinlich von Zinnoxyd[6]) her, das als geeignetes Material schon in Ägypten bekannt war. Durch Analyse konnten wir diese Annahme noch nicht bestätigen." Die Weißtrübung mit Zinnoxyd ist mehrfach von mir festgestellt, z. B. durch die eben mitgeteilten Analysen der vier Gläser, wo die getrübten, farbigen, eingelegten Fäden immer Zinnoxyd enthalten, aber auch besonders augenfällig in den türkisblauen getrübten Amarna-Gläsern. „Rotes Glas ist immer undurchsichtig und ahmt roten Jaspis nach. Schon sein Aussehen beweist, daß die Farbe von Kupferoxydul[6]) herrührt, und die chemische Analyse bestätigt es. Blaues Glas ist undurchsichtig, in einigen Fällen durchscheinend. Es kommt in verschiedenen Tönen vor, in Dunkelblau als Nachahmung von Lapislazuli, in Hellblau und Grünlichblau als Türkisnachahmung. Gerade diese Farbtöne sind chemisch besonders interessant, und die Analyse ergibt, daß alle drei von einem Kupferzusatz herrühren. Nur das dunkle Lapislazuliblau ist gelegentlich mit Kobalt gefärbt, aber unter den vielen, im Grab gefundenen Stücken war es nur bei einem der Fall. Alle anderen blauen Färbungen stammen von Kupfererz her. Kobalt wird in Ägypten nur in sehr geringen Mengen als Verunreinigung von andern Mineralien gefunden. Es ist weder erwiesen noch sehr wahrscheinlich, daß dies den alten Ägyptern bekannt war. Vielmehr ist es fast sicher, daß das nötige Kobalt eingeführt wurde." Was die letzte Bemerkung über die Blaufärbung der Gläser betrifft, so ist auffällig, daß nur ein einziges Stück als kobalthaltig festgestellt wurde. Noch mehr muß auffallen, daß überhaupt ein kobalthaltiges Glas gefunden wurde. Lucas sagt mit Recht, daß sonst die dunkelblauen ägyptischen Gläser allein mit Kupferoxyd blau gefärbt sind. Ich selbst habe nun neun dunkelblaue und einige türkisblaue altägyptische Gläser quantitativ untersucht und nie eine Spur Kobalt nachweisen können; die Färbung kommt immer durch Kupfer- und Manganoxyde zustande.

Es ist bis jetzt überhaupt nur ein einziges Mal mit Sicherheit Kobalt als Färbungsmittel in einem antiken Glase nachgewiesen worden, und zwar in einem alten babylonisch-assyrischen Glase[7]). Bei dieser Gelegenheit habe ich gezeigt, daß die sämtlichen andern Angaben in der Literatur über einen Kobaltgehalt in antiken Gläsern unbewiesen oder falsch sind. Man muß deshalb wohl annehmen, daß auch das im Grabe Tut-ench-Amuns gefundene einzige kobalthaltige Glasstück vielleicht ein babylonisch-assyrisches Erzeugnis ist, welches als besondere Kostbarkeit mit in das Königsgrab gegeben wurde. (Das ägyptische Königshaus stand in nahen verwandtschaftlichen Beziehungen zum König von Mitanni, dessen Land an den Ufern des Euphrat lag.)

Die andern von Lucas an Glasgegenständen des Grabes beobachteten Farben Weiß, Rot, Blau, Grün, Gelb und Schwarz sind von mir schon an Amarna-Gläsern festgestellt und besprochen worden. Richtig ist, daß Grünfärbung nur bei undurchsichtigem Glas auftritt und durch Kupferoxyd und irgendeinen gelben Bestandteil veranlaßt ist (letzterer kann aber nicht gut Bleioxyd sein, da die geringen Mengen keine Gelbfärbung des Glases ergeben können). „Über die gelbe Farbe an altägyptischem Glas gibt es keine Aufzeichnungen, auch ist kein gelbes Glas aus dem Grab analysiert. Nur ein Stück der 18. Dynastie, das mir Dr. H. Carter überließ, wurde untersucht und ergab, daß sein Gelb von einer Mischung aus Antimon und Blei herrührt." Dieser Angabe stehe ich sehr skeptisch gegenüber, da wir in keinem der vielen untersuchten Gläser Antimon angetroffen haben und bei so geringen Mengen Verwechslungen nicht ausgeschlossen sind. Die von uns untersuchten gelben Amarna-Gläser weisen alle erheb-

[3]) Wenn, wie früher, Eisen als Fe_2O_3 und Mangan als Mn_2O_3 in den Analysen angegeben ist, so soll damit keineswegs gesagt sein, daß Eisen und Mangan in dieser Form im Glase vorhanden waren.

[4]) Ztschr. angew. Chem. 1927, S. 963.

[5]) Explorations in Bible Lands, Philadelphia 1903, S. 675.

[6]) In der deutschen Übersetzung steht irrtümlich „Zinkoxyd" und „Kupferoxyd".

[7]) Chem.-Ztg. 1927, S. 1013.

liche Sulfatgehalte auf; in dem honiggelben durchsichtigen Glase liegt also wahrscheinlich Schwefelfärbung vor, vielleicht hat diese auch bei dem undurchsichtigen, fast apfelsinenfarbigen Glase mitgewirkt, die Hauptursache der Färbung ist hier aber gelber Ocker, der im Glasfluß suspendiert ist. „Das schwarze Glas konnte nicht chemisch untersucht und der Farbstoff nicht bestimmt werden". Die schwarzen Gläser sind nach unseren Eeststellungen nicht eigentlich schwarz, sondern, wie man an dünnen Splittern erkennen kann, schwarzviolett oder schwarzgrün. Das violette Schwarz kommt durch eine Häufung von Oxyden des Mangans, Kupfers und Eisens zustande; das grünschwarze Elephantine-Glas war durch fast 10% Eisen grün gefärbt (Eisenoxydulsilicat).

Altbabylonisch-assyrische Gläser
(Um 1400 v. Chr.).

In den Jahren 1888—1896 wurden in Nippur von der Pennsylvania-Universität Ausgrabungen veranstaltet, bei welchen über den Ruinen des Bêl-Tempels eine ausgedehnte Palast- und Befestigungsanlage der seleucidisch-parthischen Zeit (um 250 v. Chr.) aufgedeckt wurde. Dabei kamen auch reichlich Glasbruchstücke zutage, von denen ich einige typische Stücke untersuchen konnte[8]).

In diesen der parthischen Periode angehörigen Schichten fand Peters in einem Raume eine größere Anzahl cassitischer Weihegaben aus geschnittenem Achat, aus dünnen, runden Lapislazuli-Plättchen usw., die mit kurzen Inschriften versehen waren und die zweifellos einer viel älteren Zeit angehören. Die Deutung des Alters und die Herkunft dieser Dinge wurde von Hilprecht richtiggestellt. Die Lapislazuli-Plättchen tragen die Namen der cassitischen Könige Kurigalzu, Nazi-Maruttash und Kadashman-Turgu, welche der Zeit von 1400—1300 v. Chr. angehören. Mit diesen Plättchen aus echtem Lapislazuli zusammen fanden sich auch Gegenstände aus „künstlichem Lasurstein", d. h. einem dunkelblauen undurchsichtigen Glasflusse, die derselben Zeit angehören müssen. Hilprecht berichtet in seinem schon genannten Buche darüber folgendes: „Die genannten cassitischen Weihegaben in Achat, Magnetit, Feldspat, Elfenbein, Türkis, Malachit, Lapislazuli und die Nachahmungen der letztgenannten drei Halbedelsteine in Glas, zusammen mit unbearbeitetem Gold, Amethyst usw., lagen ursprünglich in einem Holzkästchen, von welchem noch verkohlte Reste und Kupfernägel gefunden wurden. Diese kostbaren Gaben sind ursprünglich offenbar von den genannten cassitischen Königen zwischen 1400 und 1300 v. Chr. dem Bêl-Tempel geweiht worden. Tausend Jahre später hat ein parthischer Händler oder Juwelier die Sachen gefunden, hat sie teilweise zerschlagen und auf Arm- und Halsbänder verarbeitet. Über sein Geschäft und seine Zeit ist aber eine weitere Katastrophe hereingebrochen und so sind die Sachen erhalten geblieben, aber mit Gegenständen einer ganz andern Zeitepoche zusammen gefunden worden."

Es war natürlich sehr wünschenswert, etwas über die Zusammensetzung so alter babylonischer Gläser zu erfahren, zumal auch hier wieder bunte, undurchsichtige Glasflüsse wie bei den Ägyptern als Ersatz für die Schmucksteine Türkis und Lapislazuli gedient hatten, und außerdem auch Malachit nachgeahmt worden zu sein schien.

Dem freundlichen Entgegenkommen des Herrn Präsiden Morey und des Herrn Kurator Legrain vom Museum der Pennsylvania-Universität verdanke ich die Möglichkeit, einige dieser kostbaren Stücke untersuchen zu können. Herr Legrain teilte mir allerdings schon mit, daß die Annahme Hilprechts, betreffs der Malachit-Nachahmung, wohl ein Irrtum sein müsse, da eigentlich nur zwei Sorten von Gläsern vorhanden seien, dunkelblaue und hellblaue. Wie die mir überlassenen Fragmente zeigen, ist der Irrtum Hilprechts dadurch zustande gekommen, daß diese altbabylonischen Gläser äußerlich mehr oder weniger weitgehend zersetzt sind. Das dunkelblaue Stück „des künstlichen Lasursteins", über den ich schon an einer anderen Stelle wegen seines Kobaltgehaltes berichtet habe[9]), hatte eine etwa 1 mm starke gelbbraune Rinde (die auch quantitativ untersucht wurde und die 37,8% Wasser enthielt, gegen 0,92% im Kern); die türkisblauen Stücke wiesen äußerlich stellenweise ebenfalls helle bräunliche Überzüge auf, meist waren sie aber nur mehr oder weniger grünlich angelaufen, während der frische Bruch der Stücke das ursprüngliche reine Türkisblau zeigte. Diese grünlichen Verwitterungsschichten sind es, die Hilprecht getäuscht haben. Es lagen tatsächlich nur zwei verschiedene Arten von Gläsern vor, die beide stark getrübt waren und die den natürlichen Halbedelsteinen Lapislazuli und Türkis in bezug auf die Farbe ziemlich nahe kamen. Auch das Türkisglas wies einen relativ hohen Wassergehalt (2,17%) auf. Die beiden nachstehend angeführten Analysen der dunkelblauen und hellblauen Stücke beziehen sich auf die trockne Substanz.

Altbabylonisch-assyrische Gläser von Nippur
(1400 v. Chr.).

	Nr. 99 „Künstlicher Lasurstein" %	Nr. 100 „Künstlicher Türkis" %
SiO_2	65,03	64,41
CaO	5,65	6,19
MgO	2,52	5,59
Fe_2O_3	0,97	1,36
Al_2O_3	2,13	1,52
Mn_2O_3	0,65	0,00
CuO	1,94	2,60
CoO	0,93	0,00
PbO	0,19	0,00
Na_2O	17,37	13,98
K_2O	1,68	2,37
SO_3	1,70	1,28
SnO_2	0,00	0,32
	100,76	99,62

Das Lapislazuli-Glas ist das einzige, bis jetzt vollständig analysierte antike Glas, welches wirklich Kobalt, und zwar in erheblicher Menge (also sicher nicht als zufälligen Bestandteil) enthält. Das Türkisglas enthält kein Kobalt und merkwürdigerweise auch keine Spur Mangan, die Färbung ist allein durch Kupferoxyd (in sehr reichlicher Menge), die Trübung

[8]) Ztschr. angew. Chem. 1928, S. 203.

[9]) Chem.-Ztg. 1927, S. 1013.

durch Zinnoxyd herbeigeführt worden, was immerhin bei diesen alten Gläsern bemerkenswert ist. Dabei soll noch in bezug auf den Mangangehalt erwähnt werden, daß die meisten dieser alten Gläser immer einen Mangangehalt (meist wohl zur Verbesserung der Blaufärbung) aufweisen. Auffällig ist nun, daß auch die ägyptischen Türkisgläser von Tel el Amarna und Elephantine keine Spur Mangan enthalten; also sind die manganhaltigen Zusätze ganz mit voller Absicht bei bestimmten Gläsern gemacht worden.

Die sonstige Zusammensetzung der beiden obigen Gläser weicht nicht so sehr voneinander ab, daß nicht die Herkunft aus ein und derselben (bisher allerdings unbekannten) Erzeugungsstätte wahrscheinlich wäre. Daß die Verwitterung dieser babylonischen Gläser eine so starke ist, liegt vielleicht an den Erdschichten, in denen die Funde ruhten, vielleicht waren aber auch die Gläser nicht richtig durchgeschmolzen, was man bei trüben Gläsern nie recht sehen kann, wofür aber der relativ hohe Sulfatgehalt sprechen könnte. Die gleichaltrigen ägyptischen Amarna-Gläser, welche, abgesehen von einem erheblich höheren Kalkgehalte, ganz ähnliche Zusammensetzung aufweisen, haben sich ungleich besser gehalten. Mir sind jedenfalls so stark verwitterte antike Gläser sonst nicht vorgekommen. Lucas erwähnt allerdings, daß im Grabe Tut-ench-Amuns dunkelblaues Glas stellenweise grau geworden und auch sogar zu Pulver zerfallen war (das helle nicht).

Römisches Millefiori-Glas von Sacrau
(300 n. Chr.).

In den Jahren 1886/87 wurden in Sacrau bei Breslau durch Zufall drei Gräber einer vandalischen Königsfamilie aufgedeckt, die eine Unmenge Metallgegenstände aus Gold, Silber, Bronze, ferner Gegenstände aus Ton, Bernstein, Carneol, Bergkristall und Glas enthielten. Die jüngste der beigegebenen Münzen war eine fast neue Münze von Claudius Gothicus (268—270 n. Chr.), so daß man das Alter dieses Fundes um das Jahr 300 herum ansetzen kann. Berühmt geworden sind von diesem Funde besonders einige römische Becher und Schalen aus Millefiori-Glas, die mit zu den schönsten zählen, die uns aus dem Altertum erhalten sind. Diese habe ich natürlich nicht analysieren können, aber von andern Schalen sind zahlreiche Bruchstücke gesammelt worden, von denen mir Herr Prof. Seger, Direktor des Breslauer Museums für Kunstgewerbe und Altertümer, einige Fragmente freundlichst zur Untersuchung überlassen hat, wofür ich ihm auch an dieser Stelle nochmals bestens danke. Merkwürdigerweise sind die nicht vollständig erhaltenen Schalen in eine Unzahl kleinster Stückchen zerfallen, die alle noch voller Sprünge sind. Die Spannungen in den Millefiori-Gläsern müssen also außerordentlich groß sein; auch die gut erhaltenen Gefäße weisen Sprünge auf. Auffällig ist weiter, daß alle diese Gefäße, wenigstens innen, ausgedreht, d. h. nach der Anfertigung noch ausgeschliffen worden sind. Von solchen Bruchstücken sind vorhanden: die Reste einer dunkelblauen durchsichtigen Schale, ferner einer dunkelgrünen flachen, nur durchscheinenden Millefiori-Schale mit Einlagerung unzähliger kleiner strohgelber Glasfadenbruchstücke in der Grundmasse, und schließlich einer dicken Überfangschale, bestehend aus starkem, ziemlich weißem Glase mit dickem dunkelblauen durchsichtigen Überfang. Untersucht wurden die Reste der erstgenannten blauen und der grünen Millefiori-Schale. Bei der berühmt gewordenen Sacrauer Millefiori-Schale sind die Grundmasse und die Einlagen undurchsichtig. Die Grundmasse besteht aus streifigem violetten Manganglas, in welchem ganz regelmäßig „Streublümchen" eingearbeitet sind, diese haben einen roten Kern aus einem auffällig ziegelroten Hämatinonglase, um welchen strohgelbe und grüne Stabquerschnitte angeordnet sind, wodurch ein außerordentlich reizvolles, farbenfreudiges Muster entstanden ist.

Die Analyse der beiden Schalenfragmente ergab folgendes:

Römische Gläser von Sacrau
(300 n. Chr.).

	Nr. 101. Dunkelblaue, durchsichtige, große, geschliffene Schale	Nr. 102. Dunkelgrüne, durchscheinende Schale mit schwefelgelben Einlagen i. Millefiori-Technik
	%	%
SiO	69,04	66,84
CaO_2	5,76	4,38
MgO	2,64	2,07
Al_2O_3	2,97	3,24
Fe_2O_3	0,94	1,68
Mn_2O_3	0,62	0,57
CuO	1,96	3,23
Na_2O	13,87	16,35
K_2O	2,02	1,41
SO_3	Spur	0,71
	99,82	100,55

Die dunkelblaue Schale ist ein Kupferoxydglas; Kobalt wurde nicht gefunden.

Bei der anderen dunkel-blaugrünen Schale konnte natürlich nur eine Gesamtanalyse ausgeführt werden, da die kleinen gelben, nur etwa 1 mm starken und 2—3 mm langen Stäbchen nicht isoliert werden konnten. Die Grünfärbung ist hier durch Kupferoxyd hervorgebracht, dessen Menge sehr erheblich ist. Die gelbe Farbe der Einlagen kann (da Blei und Antimon vollständig fehlen) eigentlich nur durch gelben Ocker erreicht worden sein, obwohl die Farbe mehr schwefelgelb aussieht. Zinnoxyd kann hier nicht als Trübungsmittel gedient haben, da solches nicht vorhanden war.

Die Zusammensetzung dieser beiden Gläser aus der Blütezeit der römischen Glasmacherkunst weicht sowohl von der der in Deutschland viel gefundenen römischen Hohlgläser[10]) wie auch von der der früher untersuchten römischen Mosaikwürfel von Salona[11]) erheblich ab. Der Alkaligehalt der Sacrauer Gläser ist ziemlich mäßig, jedenfalls viel geringer als bei den vorgenannten Gläsern. Das blaue Glas war ganz sulfatfrei, was bei antiken Gläsern eine Merkwürdigkeit ist. Der Magnesiagehalt ist etwas höher wie sonst bei römischen Gläsern; auffällig hoch dagegen ist der Tonerdegehalt. Der Erhaltungszustand ist deshalb, dank dieser günstigen Zusammensetzung, ein recht guter.

Die Analysen sind von Frl. H. Hoffmann ausgeführt worden, der ich für die dabei verwendete Mühe und Sorgfalt meinen besten Dank sage. [A. 73.]

[10]) Ztschr. angew. Chem. 1925, S. 781/82.
[11]) Ebenda 1927, S. 964.

Die Fortschritte in der organischen Chemie seit dem Jahre 1924.

Von Dr. Erich Lehmann, Berlin.
Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule.

(Eingeg. 15. Mai 1929.) (Fortsetzung aus Heft 32, S. 821.)

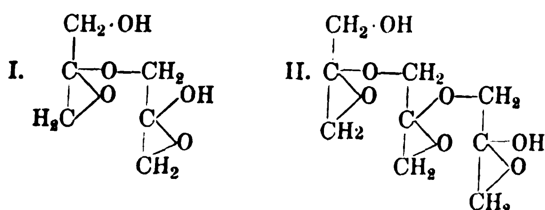
A. Allgemeiner Teil.

Inhaltsübersicht:

III. Isomerieerscheinungen.

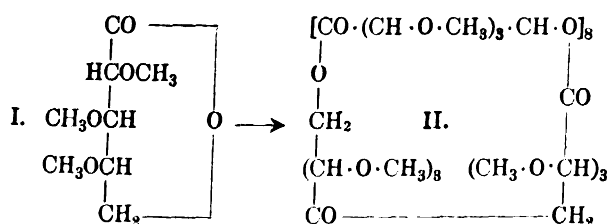
1. *Polymerie.*

Dem Studium von Polymerisationsvorgängen widmen sich seit kurzem P. A. Levene und Mitarbeiter[52]). Die Kondensation von Propylenoxyd liefert beim Erhitzen den Diäther des Propylenglykols. Glycid bildet je nach Bedingungen Glyceringlycidäther oder ein aus sechs Molekülen Glycid gebildetes viscoses Produkt. Aus Epichlorhydrin entstehen mit Kaliumacetat Acetylglycid, Diacetin, Diacetylglycerylglycid, Triacetyldiglycerylglycid und höhere Kondensationsprodukte. Dioxyaceton erfährt beim Stehen Autokondensation zu I. Ob II ebenfalls spontan entsteht oder erst bei der Vakuumdestillation, bleibt unentschieden. Glycidacetat gibt



nach Erhitzen und Stehenlassen Kondensations- und Polymerisationsprodukte, darunter ein dimeres und ein polymeres vom Mol.-Gew. 1450.

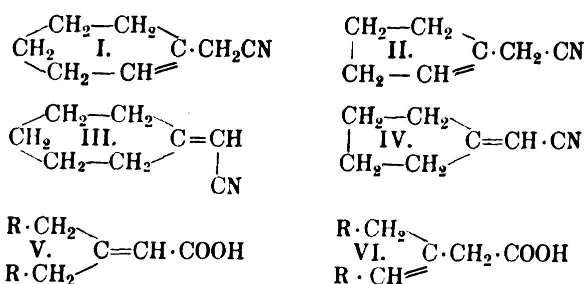
H. D. K. Dew und W. N. Haworth[53]) gelang die Polymerisation von 2,3,4-Trimethyl-1-arabonsäurelacton I



in Gegenwart von Salzsäure und Acetylchlorid zu II. Daß die Polymerisation unter Betätigung von Nebenvalenzkräften der Sauerstoffbrücken geschehen sein könnte, halten die Autoren für unmöglich.

2. *Stellungsisomerie.*

Die Löslichkeitsbeziehungen zwischen isomeren Verbindungen untersuchten D. H. Andrews, G. T. Kohmann und Mitarbeiter[54]). Die gegenseitige Löslichkeit der 3-Dinitrobenzole, der o-, p-, m-Nitroaniline, der o-, m-, p-Nitrochlorbenzole steht mit der nach dem Gesetz von der idealen Lösung in guter Übereinstimmung. Die Beobachtungen an ternären Systemen führen zur Aufstellung ternärer Löslichkeitsdiagramme, mit deren Hilfe Mischungen isomerer Substanzen analysiert werden können. — Die Untersuchungen von T. M. Lowry und Mitarbeitern[55]) über dynamische Isomerie beschäftigen sich mit dem Einfluß verschiedener Ionen auf die Mutarotation der Zucker. Da die Mutarotation durch inerte Lösungsmittel verhindert wird, ist zu schließen, daß bei der Mutarotation durch Einwirkung des Wassers die intermediäre Aldehydform gebildet wird. (Vgl. hierzu Ingold im Kap. Tautomerie). — Unter Komplexisomerie versteht E. Hertel[56]) die Erscheinung, daß zwei Stoffe einander auf zwei verschiedene Arten addieren, so daß zwei verschiedene Molekülverbindungen entstehen, die nicht derselben Klasse angehören. Diese Verhältnisse werden an Molekülverbindungen von Polynitrophenolen mit aromatischen Aminen erläutert. Es ergeben sich folgende zwei Gruppen: 1. die echten Nitrophenolate vom Typus $(NO_2)_xAr.OH \ldots N(R'R'')Ar'$ und 2. die Nitrophenolverbindungen zweiter Art vom Typus $HO\text{-}Ar(NO_2)_x \ldots Ar'.NR'R''$. Beim Typus 1 findet Anlagerung zwischen Hydroxylwasserstoff und Aminstickstoff statt, beim Typus 2 Absättigung des Restfeldes der NO_2-Gruppen gegen die Residualaffinitäten des Benzolkerns vom Amin. — In einer längeren Untersuchungsreihe beschäftigen sich R. P. Linstead, G. A. Kon und Mitarbeiter[57]) mit dem eine Doppelbindung enthaltenden System von drei Kohlenstoffatomen und dem in diesem System auftretenden Bindungswechsel zwischen α,β- und β,γ-Doppelbindung. An den Nitrilen I und II, die β,γ-Struktur besitzen, wurde gefunden, daß sie gegenüber Cyanacetamid in der α,β-Form III und IV reagieren.



Offenkettige Säuren vom Typus V werden durch Alkali in diejenigen vom Typus VI übergeführt; derselbe Übergang findet auch bei den cyclischen Säuren statt, die den Nitrilen III und IV entsprechen. Bei der Umwandlung der Säuren V und VI in die Ketone VII und VIII bleibt die Lage der Doppelbindung erhalten; in der cyclischen Reihe dagegen entsteht aus den beiden α,β-β,γ-isomeren

---

[52]) Journ. biol. Chemistry **75**, 325; **77**, 685; **78**, 23; **79**, 363; Chem. Ztrbl. **28**, I, 1382, II, 536, 1664; **29**, I, 40.

[53]) Journ. chem. Soc. London **1927**, 776; Chem. Ztrbl. **27**, II, 43.

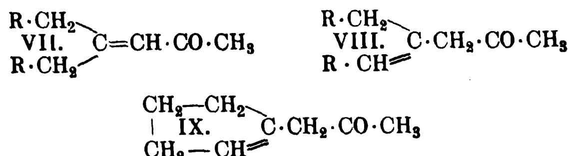
[54]) Journ. physical Chem. **29**, 914; Chem. Ztrbl. **25**, II, 1879; Journ. physical Chem. **29**, 1041; **39**, 1048; Chem. Ztrbl. **26**, I, 7; **26**, I, 30, 70, 2770; Journ. physical Chem. **32**, 593; Chem. Ztrbl. **28**, I, 2690.

[55]) Journ. chem. Soc. London **1927**, 1733, 2539, 2554; **1928**, 1333, 3167; Chem. Ztrbl. **27**, II, 1559; **28**, I, 31; II, 764; **29**, I, 995; Journ. physical Chem. **130**, 125; Chem. Ztrbl. **28**, I, 183; Chem. Reviews **4**, 231; Chem. Ztrbl. **28**, I, 465.

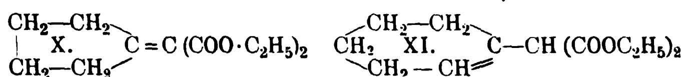
[56]) Liebigs Ann. **45**, 179; Chem. Ztrbl. **27**, I, 1465.

[57]) Journ. chem. Soc. London **123**, 2440; **127**, 616; **127**, 815; **1926**, 1792, 2128, 2727, 3101; **1927**, 362; Chem. Ztrbl. **24**, I, 311; **25**, I, 2685, II, 27; **26**, II, 2163, 2574; **27**, I, 726/28, 1295, 2649; Journ. chem. Soc. London **1927**, 1536, 1549, 2579, 2585, 2594; **1928**, 1630, 2343, 2514; Chem. Ztrbl. **27**, II, 1952; **28**, I, 498, II, 1002, 2452.

Säuren der Formen II und IV das gleiche Produkt IX. Einwirkung von Natrium-alkoholat



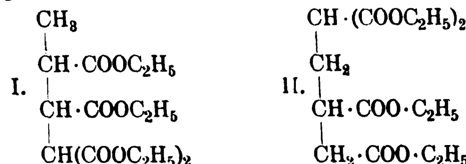
veranlaßt auch bei den acyclischen Ketonen Umlagerung, und zwar in die β,γ-Struktur. Die entsprechenden Benzoylverbindungen der acyclischen Reihe sind in α,β- wie auch in β,γ-Struktur für sich beständig, können aber durch Natrium-alkoholat umgelagert werden; in der cyclischen Reihe dagegen sind α,β- und β,γ-Phase im Gleichgewicht miteinander und nicht voneinander zu trennen. Bei der Kondensation von Cyclopentanon und -hexanon mit Malonester entsteht im Falle des Fünfrings der α,β-ungesättigte Ester X, im Falle des Sechsringes der β,γ-ungesättigte XI, und die Methylierung ergibt in



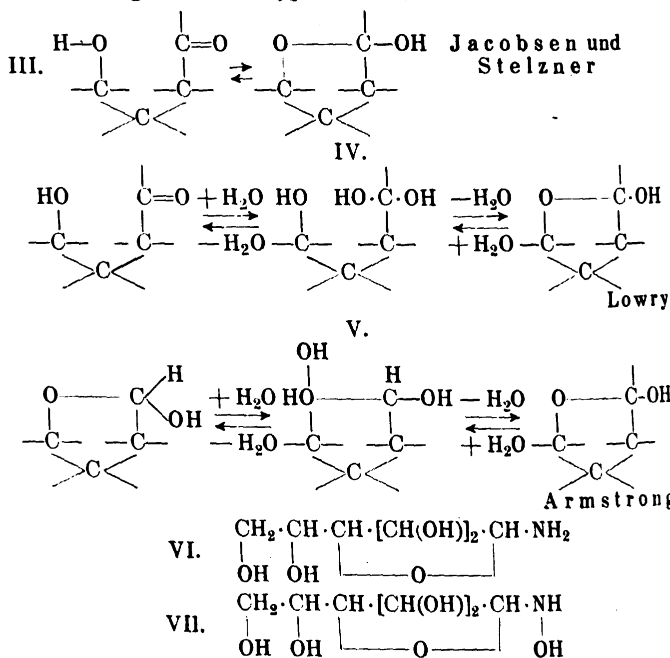
beiden Fällen β,γ-Methylderivate. Die Ausdehnung der Versuche auf cyclische Ketone zeigte, daß Cyclohexenyl-cyclohexanon, Cyclopentyliden-cyclopentanon, Isopropyliden-cyclopentanon, Campherphoron, Pulegon und Isopulegon sowohl in der α,β- als auch in der β,γ-Form reagieren können. Säuren des Dreikohlenstoffsystems mit endständiger Phenylgruppe besitzen in der β,γ-Konfiguration größere Stabilität. Die γ-Phenylgruppe übt eine ausgesprochen stabilisierende Wirkung auf die β,γ-Doppelbindung aus. Diese Wirkung ist auch bei den β-Alkylzimtsäuren vorhanden.

3. *Tautomerie.*

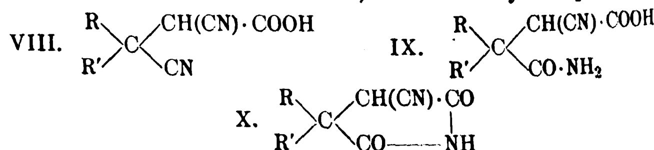
Für den Begriff der Tautomerie versucht A. Cornillot[58]), aufbauend auf der von Laar[59]) vertretenen Annahme einer Schwingung einzelner Atome zwischen den Bindungssphären gewisser anderer Atome, eine atomistische Erklärung zu geben. — Den Verlauf einfacher Umsetzungen bei tautomeren Verbindungen, insbesondere die Bildung von C-Substituenten aus Salzen von Ketoenolen und Halogenalkylen diskutiert K. v. Auwers[60]) im Hinblick auf die drei bisher dafür aufgestellten Hypothesen: 1. Primäre Bildung von Additionsprodukten mit nachfolgender Spaltung; 2. primäre Bildung der normalen Sauerstoffderivate und Umlagerung in die Kohlenstoffderivate; 3. Ablösung des Metalls als Metallhalogenid, Auftreten freier Radikale, bei geringer Reaktionsfähigkeit des Alkyls teilweise oder völlige Umlagerung der Enol- in die Ketoradikale, schließlich Vereinigung der Radikale. Versuche an Oxycumarilsäureestern und am 1-Cyan-cyclohexan-2-on haben gezeigt, daß gesättigte Halogenalkyle die Bildung von Sauerstoffderivaten, Alkyl- und Benzylhalogenide die von Kohlenstoffderivaten begünstigen. Diese Tatsachen lassen sich nach der Anlagerungshypothese (1.) gut erklären. Bei den Pyrazolen, Indazolen und Tetrahydroindazolen lassen sich dieselben Umsetzungen in verständlicher Weise erklären, wenn man sie teils als Substitutions-, teils als Additionsvorgänge ansieht. — Den Mechanismus des Tautomerieaustauschs und den Einfluß der Struktur auf Beweglichkeit und Gleichgewicht versuchen C. K. Ingold und J. F. Thorpe[61]) an den Beispielen der ein bewegliches Dreikohlenstoffsystem enthaltenden Glutacon-, Citracon- und Itaconsäureester zu klären. Die beim Glutaconester ihr Maximum erreichende Beweglichkeit zeigt sich auch bei den beiden andern. Bei der Addition von Natrium-Malonester an Citraconester entstehen die beiden Ester I und II. Die beiden genannten Autoren und J. W. Baker und Mitarbeiter[62]) beschäftigen sich in ausgedehnten Untersuchungen über Ringkettenautomerie auch mit der Mutarotation der Zucker. Auf Grund kinetischer Betrachtungen kommen die genannten Untersucher zu dem



Schluß, daß die Ansichten von Lowry und Armstrong IV und V unmöglich zutreffen können. Nach der Theorie von Lowry IV dürften das Glucoseimin VI wie auch das Glucoseoxim VII keine Mutarotation zeigen, denn diese Theorie erfordert das Vorhandensein einer OH-Gruppe an dem Kohlenstoffatom, an dem die Umlagerung stattfindet. Die Theorie von Armstrong erfordert ein Wasserstoffatom an diesem Kohlenstoffatom, wonach Fructose keine Mutarotation zeigen dürfte. Verbindungen vom Typus VIII, worin RR'-Dimethyl,



Cyclohexan oder Cycloheptan bedeuten, bilden unter dem Einfluß von Säuren Säureamide IX und Imide X. Im Falle der Dimethylverbindung entstehen beide (IX und X); im Falle des Cycloheptanringes nur Amid, im Falle des Cyclohexanringes nur Imid. Dieses verschiedene Verhalten deutet darauf hin, daß der Cycloheptanring



[58]) Ann. Chim. (10) 7, 227; Chem. Ztrbl. 27, II, 236.

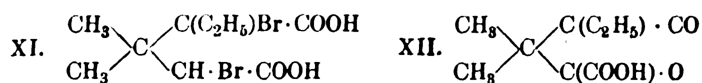
[59]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 648 [1885].

[60]) Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturwiss., Marburg 1925; Chem. Ztrbl. 26, I, 2347.

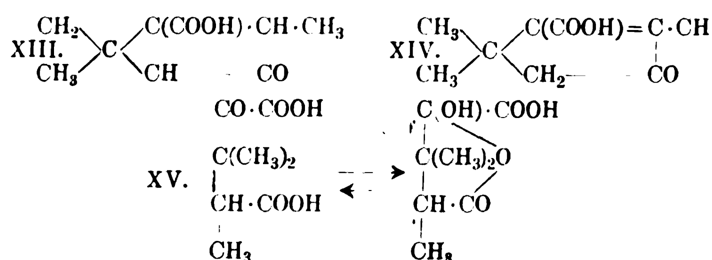
[61]) Journ. chem. Soc. London **1926**, 1477; Chem. Ztrbl. **26**, II, 1403.

[62]) Journ. chem. Soc. London **125**, 268; **125**, 1830; **127**, 567; **127**, 985; **1927**, 531; **127**, 1027; **125**, 2524; **1926**, 1132; **79**, 729; **123**, 3303; **1926**, 663; **1926**, 1836; **1928**, 365; Chem. Ztrbl. **24**, I, 2242, II, 2464; **25**, I, 2623, II, 805; **27**, I, 2643; **25**, II, 806; **25**, I, 842; **26**, II, 889; **01**, II, 109; **24**, I, 644; **26**, I, 3320; **26**, II, 2162; **28**, I, 2597.

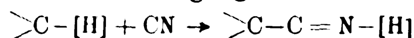
nicht in einer Ebene liegt. (Vgl. Kap. Ringsysteme.) Das Dibromderivat der β,β-Dimethyl-α-äthylglutarsäure XI zeigt große Neigung zur Lactonringbildung unter Eli-



minierung des Halogens. Mit Alkali tritt je nach den Bedingungen Abspaltung von Oxalsäure, einfache Lactonbildung oder Lacton- und gleichzeitig Trimethylringschluß (XII) ein. Die auf Tautomerie beruhende Bildung des Dreikohlenstoffringes tritt auch bei Cyclohexan- und Phoronderivaten auf. Der entgegengesetzte Vorgang, Tautomerisierung unter Öffnung des Dreiringes, vollzieht sich an der bicyclischen Verbindung XIII, die in den Monocyclus XIV übergeht. Daß Ketosäuren auch in der tautomeren Form des Oxylactontypus existieren, konnte an der α-Keto-β,β-γ,γ-tetramethylglutarsäure und an der Balbianoschen Säure XV[63a]), deren Struktur damit endgültig festgelegt ist, bewiesen werden. — Auf Ringketten-

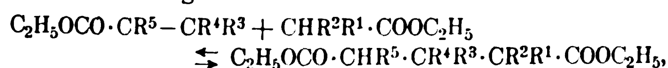


tautomerie wird auch der Übergang der farblosen Base in das gefärbte Salz bei den Fluoresceinen und Rhodaminen zurückgeführt. — Tautomere Umwandlungen und deren Zusammenhang mit Additionsreaktionen studierten Ingold und Mitarbeiter[63]) zunächst am Cyaniminadditionsprozeß. Der Vorgang



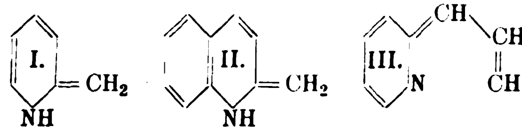
$$>C-[H] + CN \rightarrow\ >C-C=N-[H]$$

ist umkehrbar, denn β-Imino-α-cyan-α-phenyl-β-o-tolyläthan, $C_7H_7 . C(:N[H]) . CH(C_6H_5) . CN$, spaltet sich leicht in Phenylacetonitril und o-Tolunitril; β-Imino-α-cyan-β-phenylpropionsäureäthylester, $C_6H_5 . C(:N[H]CH(CN) . COOC_2H_5$, in Cyanessigester und Benzonitril. In beiden Fällen bestehen Gleichgewichte. Dieser Sonderfall findet eine Erweiterung in der Michaelreaktion:



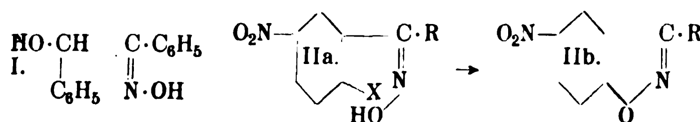
$$C_2H_5OCO\cdot CR^5-CR^4R^3 + CHR^2R^1\cdot COOC_2H_5 \rightleftarrows C_2H_5OCO\cdot CHR^5\cdot CR^4R^3\cdot CR^2R^1\cdot COOC_2H_5,$$

in der der Einfluß der Struktur auf Beweglichkeit und Gleichgewicht folgendermaßen formuliert werden kann: a) Gruppen R^1 und R^2. „Negative" Gruppen, wie CN und $COOC_2H_5$, erleichtern sowohl den direkten als auch den rückläufigen Prozeß. Alkylgruppen verhindern Addition; die Wirksamkeit steigt mit dem Molekulargewicht; b) Gruppen R^3 und R^4. Gegenwart einer oder zweier β-Substituenten in den Alkylestern verringert die Tendenz zur Addition; c) Gruppe R^5. Ein α-Substituent verhindert die Addition je nach Größe und polarem Charakter. — Im Pyridin und im Chinolinring prägen sich die tautomeren Eigenschaften besonders deutlich aus. Dies demonstriert A. Tschitschibabin[64]) am Picolin und am Chinaldin. Beide lassen sich in Mono- und Dibenzoylprodukte umsetzen, aus denen man auf die Existenz der tautomeren Formen I und II schließen muß. Ringschlüsse durch Umsetzung von I mit Halogenaldehyden oder -ketonen geben das Ringsystem III, das mit Indolizin bezeichnet wird.

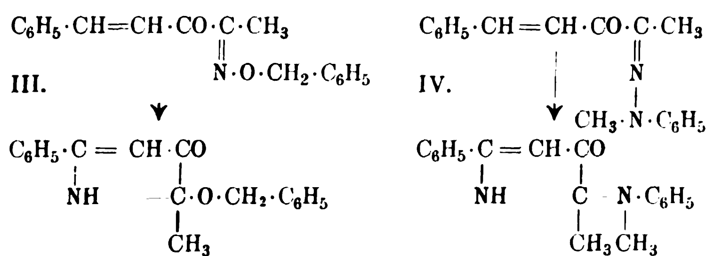


4. *Umlagerungen.*

Die Untersuchungen über Umlagerungen erstrecken sich hauptsächlich auf die Beckmannsche Umlagerung und die Pinakolinumlagerung. Auf Grund von Literaturbeispielen und eigenen Studien kommen J. Meisenheimer und Mitarbeiter[65]) zu dem Schluß, daß die Beckmannsche Umlagerung sich in einer der bisher üblichen Ansicht gerade entgegengesetzten Weise abspielt, denn die Umwandlung von α-Benzoinoxim führt nicht zu α-Phenylindoxyl, sondern zu N-Oxy-α-phenylindol. Die Wasserabspaltung muß sich demnach so vollziehen, daß zunächst eine Anlagerung des einen Benzolkerns an den Oximidostickstoff, dessen Hydroxyl ihm abgekehrt ist, erfolgt. Demnach ergeben sich für die Benzoinoxime gerade die entgegengesetzten Raumformeln, wie sie bisher üblich waren, also für das α-Oxim die Struktur I. — Die Konfiguration der Benzophenon-, Acetophenon- und Benzaldoxime legt Meisenheimer[66]) dadurch fest, daß er von den 6-Halogen-3-Nitroverbindungen IIa ausgeht.



Die Nitrogruppe macht das Halogen so beweglich, daß bei der anti-Form mit Alkali sofort Ringschluß zu IIb eintritt. Die syn-Oxime werden nur langsam angegriffen. Daraus folgt wiederum, daß die Raumformeln der Ketoxime und die von Hantzsch aufgestellte Skala für die Wirkung der Radikale auf das Oximhydroxyl in umgekehrtem Sinne abzuändern sind. — Einen weiteren Beitrag zur Beckmannschen Umlagerung bringt O. Diels[67]) mit der Umlagerung, die bei der Hydrolyse des Benzylätherperchlorats vom Benzyldiacetyl-monoxim III und vom Benzaldiacethyl-methyl-phenylhydrazon IV vor sich geht. Unter Stellungswechsel des Benzyläther- bzw. des Methylanilinrestes tritt Bildung von Fünfringsystemen ein. Beckmannsche Umlagerung



mit optisch aktiven Radikalen nehmen L. W. Jones und E. S. Wallis[68]) vor. Von den drei Möglichkeiten: 1. daß das Radikal sich racemisiert, 2. daß es aktiv bleibt und seine Konfiguration behält, oder 3. daß es aktiv bleibt und Waldensche Umkehrung erfährt, verwirklichen sich nur die erste und zweite. — Die Vorgänge bei der Umlagerung aromatischer Glykole und Aldehyde, insbesondere

[63]) Journ. chem. Soc. London 125, 1319; 127, 469; 1926, 1868; Chem. Ztrbl. 24, II, 834; 25, II, 539; 26, II, 2555.

[63a]) Vgl. Bardhan, Journ. chem. Soc. London 1928, 2397, 2604; Chem. Ztrbl. 28, II, 2348/49.

[64]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1607; Chem. Ztrbl. 27, II, 1031.

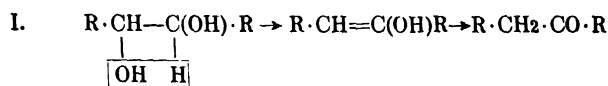
[65]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 289; Chem. Ztrbl. 24, I, 1784.

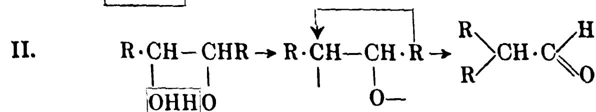
[66]) Liebigs Ann. 446, 205; 444, 94; Chem. Ztrbl. 26, I, 1992; 25, II, 1435.

[67]) Liebigs Ann. 451, 225; Chem. Ztrbl. 27, I, 1462.

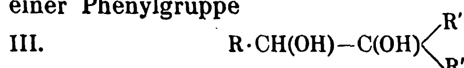
[68]) Journ. Amer. chem. Soc. 48, 169; Chem. Ztrbl. 26, I, 2575.

die Hydrobenzoin- und die Semipinakolinumlagerung, haben M. Tiffeneau, A. Orechow und J. Lévy[69]) eingehend durchgeprüft. Die Dehydratation substituierter Glykole kann allgemein im Sinne folgender Schemata verlaufen:





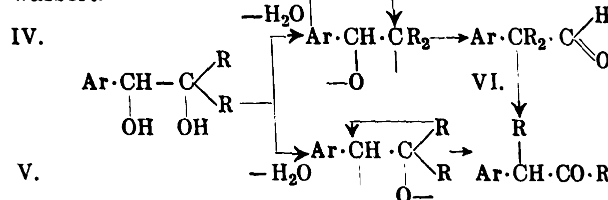
Bei der Vinyldehydratation, die in der aliphatischen Reihe die Regel ist, entsteht ohne Umlagerung ein Keton, bei der Pinakolindehydratation II unter Hydrobenzoinumlagerung ein Aldehyd[70]). Für das Zustandekommen der Semipinakolinumlagerung ist das Vorhandensein einer Phenylgruppe



[69]) Chem. Reviews 182, 67; Chem. Ztrbl. 26, I, 1984; Bull. Soc. chim. France 33, 1832; Chem. Ztrbl. 24, I, 1515.

[70]) Bull. Soc. chim. France 37, 1410; 39, 67; Chem. Ztrbl. 26, I, 1165, 2684.

an der CH(OH)-Gruppe in III notwendige Bedingung, und zwar werden Aryldialkylglykole mit verdünnter Schwefelsäure nach IV (Semipinakolinumlagerung) entwässert.



Phenyl- und Anisylbenzylglykol werden von Schwefelsäure jeder Konzentration nach V umgewandelt, denn ein intermediär nach IV gebildeter Aldehyd könnte nur durch konzentrierte Säure zum Keton umgelagert werden. Phenyl-methyl-äthyl-glykol wird von konzentrierter Schwefelsäure nur nach V unter Platzwechsel der Äthylgruppe zu 3-Phenyl-pentanon-2, von verdünnter Säure nur nach IV zu Phenyl-äthyl-propanal dehydratisiert. Da der Aldehyd nur durch konzentrierte Schwefelsäure nach VI zum Keton isomerisiert wird, so muß das mit verdünnter Schwefelsäure gebildete Keton direkt nach V aus dem Glykol entstanden sein.

(Fortsetzung folgt.)

Über die Ernährung von Preßhefe mit anorganischen Ammoniumverbindungen.

Dr.-Ing. Werner Stach.

Als man in der Hefefabrikation daranging, in den Nährflüssigkeiten den organisch gebundenen Stickstoff durch anorganisch gebundenen Stickstoff zu ersetzen, tauchte die Frage auf, ob dieser Ersatz für die Hefe nicht von schlechtem Einfluß ist. Man hatte zuerst das Empfinden, daß organisch gebundener Stickstoff, also in Form von Eiweiß und seinen Abbauprodukten in den Maischen, für die Hefe wesentlich bekömmlicher sein müßte, und man konnte sich des Eindrucks nicht erwehren, daß die anorganische Bindung des Stickstoffs an die schädliche Schwefelsäure doch für die Hefe unvorteilhaft ist. Man dachte dabei wohl auch an die Säuerung des Ackerbodens, wenn man ihn längere Zeit mit Ammoniumsulfat künstlich düngt.

Die praktischen Versuche jedoch zeigten, daß man in der Lufthefefabrikation einen Teil des organischen Stickstoffs ohne Bedenken durch anorganisch gebundenen Stickstoff (Ammoniumsulfat und Ammoniak) ersetzen kann. Vergleicht man in diesem Zusammenhang wieder die Verhältnisse in der Landwirtschaft, so konnte dies eigentlich nicht wundernehmen. Denn der Mehrzahl aller Pflanzen steht der Stickstoff nur in Form des Nitrates zur Verfügung, und es bedarf erst der reduktiven Überführung in die Ammoniumverbindung, um den Stickstoff überhaupt assimilationsfähig zu machen. Die Pflanze kann also auch den direkt nicht zu verwendenden Stickstoff für die Ernährung geeignet machen.

Die praktischen Erfahrungen über die Verwendung von Ammoniumverbindungen zur Ernährung der Hefe ohne Schädigung ihrerseits sind dann auch durch wissenschaftliche Arbeiten von Wohl und Scherdel[1]) ergänzt. In Lüftungsversuchen konnten sie feststellen, daß man den Stickstoff des Malzkeimauszuges bis zu 50% durch Ammoniumstickstoff ersetzen kann. Dabei soll weder die Hefeausbeute leiden, noch ihr Stickstoffgehalt sich ändern.

In einer vorjährigen Veröffentlichung bezweifelt nun Herr H. Claassen[2]) diese Ergebnisse und erklärt, daß den Versuchen von Wohl und Scherdel die richtige Grundlage fehlt. Somit ist das Stickstoffersatzproblem wieder akut geworden.

Wohl und Scherdel arbeiteten nämlich so, daß sie, wenn der Stickstoff des Malzkeimauszuges z. B. zu 50% durch anorganischen Stickstoff ersetzt werden sollte, auch 50% des im Auszug gelösten Stickstoffs in Rechnung setzten. Nach den Untersuchungen von Claassen[3]) ist dies jedoch falsch, da nicht aller gelöster Stickstoff assimilationsfähig ist. Weiter macht Claassen die Einwendung, daß die Arbeiten von Wohl und Scherdel auf die Praxis nicht direkt übertragbar sind, weil man hier mit einer wesentlich höheren Stickstoffkonzentration als in den Wohlschen Versuchen arbeitet und dann die Hefe in erster Linie den Ammonstickstoff bevorzugt.

Aus diesen Gründen sah sich Claassen veranlaßt, die Versuche zu wiederholen und ihnen die dreifache Stickstoffkonzentration zugrunde zu legen. In der Zeitschrift für angewandte Chemie 41, 1161 [1928] führt er seine Ergebnisse an, und er will bewiesen haben, daß die Wohlsche Arbeitsregel, ohne Gefahr 10—50% des organischen Stickstoffs ersetzen zu können, nur für eine gewisse Stickstoffkonzentration gilt. Bei der Arbeit mit der erhöhten Konzentration jedoch soll nach seinen Versuchen die Hefeernte um 26,5% zurückgehen, wenn man z. B. 40% organischen Stickstoff durch Ammoniumverbindungen ersetzt. Auch die Qualität, Haltbarkeit und Triebkraft sollen dabei nachlassen und der Stickstoffgehalt in der Erntehefe zunehmen. Damit will Claassen bewiesen haben, „daß die von Wohl aufgestellte Arbeitsregel für den praktischen Betrieb der Hefeherstellung nicht brauchbar ist, weil dabei die Hefeernten so stark vermindert werden, daß ein wirtschaftlicher Betrieb ausgeschlossen ist und auch die Eigenschaften der Hefe derart beeinflußt werden, daß sie nur eine minderwertige Bäckereihefe ist." So drückt sich Herr Claassen wörtlich aus.

Bei der Bedeutung dieser Tatsache ist es unbedingt erforderlich, die Analysen und Ergebnisse von Claassen einer genauen Betrachtung zu unterziehen.

Die zweite vertikale Reihe gibt dabei an, wieviel Prozent des organischen Stickstoffs in den einzelnen Versuchen durch Ammoniumstickstoff ersetzt wurden. Die nächste Rubrik zeigt, wie durch den Ersatz der Stickstoffgehalt der Erntehefe langsam, aber stetig ansteigt und bei 100% das Maximum erreicht. Dieses Ergebnis ist möglich und soll nicht angefochten werden. Es zeigt zugleich, wie der Einfluß des Stickstoffersatzes schon bei 10, 20 und 30% deutlich ist und wie sich dieser Einfluß in steigendem Maße geltend macht, je mehr organischer Stickstoff ersetzt wird.

Eigenartigerweise soll dieses Prinzip für die Triebkraft und Haltbarkeit der Erntehefe nicht mehr zutreffen.

Während die Hefe bei 0 und 10% anorganischem Stickstoff eine Triebkraft von 67 bzw. 64 Minuten aufweist, wird sie bei 20—40% deutlich schlechter und steigt bis auf 76 Minuten. Daraus muß man also schließen, daß entweder die Ammoniumverbindungen ungeeignet sind oder die Verminderung an organischem Stickstoff schädlich ist. *Jedenfalls müßte sich dieser deutlich schädliche Einfluß des Stickstoffersatzes bei weiterer Steigerung bis auf 60, 80 und 100% noch deutlicher*

oder mindestens ebenso stark bemerkbar machen, und es ist wohl unerklärlich, wie die Triebkraft sich sogar verbessert. Bei 80 und 100% Ersatz soll die Hefe sogar die hervorragende Triebkraft von nur 51 Minuten haben. Ich glaube daher, daß ein Fehler irgendwelcher Art vorliegt.

Dasselbe scheint für die Haltbarkeit der Erntehefen zu gelten. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, soll schon bei Verwendung von 20% anorganischem Stickstoff die Haltbarkeit der Hefe von 72 auf 24 Stunden (bei 35°) heruntergehen. Bei 30, 40 und 60% Ersatz wird nach Claassen die Hefe ebenfalls schlecht. Bei gesteigertem Ersatz wird seine Hefe jedoch wieder gut und erreicht die Haltbarkeit von 72 Stunden. Demnach wäre ein geringer Zusatz schädlich, während ein höherer für die Haltbarkeit einflußlos und für die Backzeit sogar nützlich ist!!!

Wodurch diese Unmöglichkeiten bedingt sind, kann natürlich nicht ohne weiteres gesagt werden. Es scheint jedoch möglich zu sein, daß eine falsche Verwendung der Ausgangshefe (Stellhefe) die Ursache hierfür sein wird. Aus den Angaben von Claassen, betreffend Stickstoff der Stellhefe, ist nämlich ersichtlich, daß für jeden Gärversuch eine andere Stellhefe verwendet wurde. Da nun ohne weiteres klar ist, daß man Stellhefen nie qualitativ gleichwertig heranzüchten kann und weiterhin die Erntehefe stark durch die Stellhefe beeinflußt wird, so ist es auch unbedingt erforderlich, für alle zu vergleichenden Gärversuche dieselbe Stellhefe zu verwenden. Vielleicht sind durch Nichtbeachtung dieser Forderung die unwahrscheinlichen Ergebnisse von Claassen zu erklären.

Literatur:

[1]) Wohl und Scherdel, Ztschr. angew. Chem. 35, 41 [1921].

[2]) Claassen, Versuche über den Ersatz der Malzkeime in der Lufthefefabrikation durch Ammoniakverbindungen. Ztschr. angew. Chem. 41, 1161 [1928].

[3]) Claassen, Ztschr. angew. Chem. 39, 443, 880 [1926]; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1926, S. 349.

Entgegnung.

Die Ausführungen von Dr. Stach beruhen auf Mißverständnissen und irrtümlichen Auffassungen; sie lassen sich in kurzen Sätzen widerlegen und richtigstellen.

1. Den Pflanzen steht bei der heute üblichen Düngung zunächst mehr Ammoniak als Nitrat zur Verfügung. Das Ammoniak wird dann zum größten Teil durch Bodenbakterien in Nitrate übergeführt. Diese werden von den Pflanzen leichter und schneller aufgenommen und assimiliert als Ammoniak.

2. Stach bestreitet nicht, daß die Hefeernte bei alleiniger Verwendung von organischem Stickstoff am größten ist und beim Ersatz dieses Stickstoffs durch Ammoniakstickstoff auch in den Grenzen 10—50% vom Gesamtstickstoff erheblich kleiner wird, wenn man nach den Vorschriften von Wohl und Scherdel und mit der dreifachen Stickstoffkonzentration arbeitet. Dieser Nachweis war aber der Hauptzweck der Versuche, und er allein genügt als Beweis, daß die von Wohl aufgestellte Arbeitsregel für den praktischen Betrieb nicht brauchbar ist. Dies um so mehr, als Wohl und Scherdel diese Tatsache ebenfalls durch Versuche nachgewiesen haben.

3. Stach bleibt für die Behauptung, daß ein schädlicher Einfluß des Ersatzes von organischem Stickstoff durch Ammoniakstickstoff auf die Triebkraft der Hefe innerhalb der Grenzen 10—50% sich noch deutlicher bei stärkerem Ersatz bemerkbar machen müsse, den Beweis schuldig. Meine Versuche beweisen gerade das Gegenteil; zur Widerlegung hätte Stach eigene Versuche ausführen, zum mindesten aber Belege für seine Behauptung aus der Literatur beibringen müssen. Das gilt auch für seine Behauptungen betreffend Haltbarkeit der Hefe.

4. Stach behauptet, daß meine Befunde über die Eigenschaften der Hefen unmöglich seien und glaubt, daß nur falsche Verwendung der Stellhefe die Ursache sei. Was er als Beweis dafür anführt, ist irrig. Die Stellhefen einer richtig geleiteten Hefefabrik sind immer so gleichartig, daß sie in der Betriebswürze dauernd fast gleiche Ernten an Versandhefe von sehr gleichmäßigen Eigenschaften erzeugen, also ebenso auch bei Versuchen wirken. Außerdem sind, wie aus der Tafel ersichtlich ist, bei den Versuchspaaren 2 und 4, 3 und 5, 7 und 9, 8 und 10 die beiden Versuche gleichzeitig nebeneinander und mit Stellhefe derselben Züchtung ausgeführt worden.

Im übrigen haben Wohl und Scherdel bei ihren grundlegenden Versuchen ebenfalls verschiedene Stellhefen mit verschiedenem Stickstoffgehalt verwendet, wie es ja auch bei solchen viel Zeit und Arbeit in Anspruch nehmenden Versuchen nicht zu vermeiden ist.

5. Die Beanstandungen meiner Versuchsergebnisse durch Stach beruhen, wie mir scheint, hauptsächlich auf einer Verwechslung der Begriffe „Stickstoffersatz" und „Stickstoffzusatz". Ersatz des organischen Stickstoffs durch Ammoniakstickstoff liegt nur vor, wenn man die für die Züchtung der Hefeernte nötige Menge Stickstoff in Form einer Mischung von organischem Stickstoff mit Ammoniakstickstoff nimmt. Zusatz von Ammoniakstickstoff ist dagegen die Zugabe dieses Stickstoffs zu einer Nährlösung, die bereits die gesamte nötige Menge assimilierbaren Stickstoffs in Form organischen Stickstoffs enthält, also eine Menge von organischem Stickstoff, die gleich der beim Ersatz angewendeten Menge von gemischter Stickstoffnahrung ist. Hefezüchtungen mit Zusatz von Ammoniak beruhen auf einer von Henneberg im Jahre 1910 in einer Anzahl lehrreicher und grundlegender Versuche angegebenen Arbeitsweise, solche mit Ersatz machen die Arbeitsregel von Wohl und Scherdel aus.

Dr. H. Claassen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie.

Berlin-Dahlem, 1. Juli 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. Freundlich.

Hans Laser: „*Versuche über Radiumwirkung auf Gewebewachstum in vitro.*"

Das bisherige Ergebnis der Untersuchungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Zellen der Gewebekulturen auf Bestrahlung mit einer Wachstumshemmung reagieren, die schon bei geringen Dosen deutlich meßbar ist. Nicht alle Dosen haben den gleichen Effekt, die Wachstumshemmung richtet sich nach der Polyferationsgeschwindigkeit der Kulturen. Für eine bestimmte Wachstumsgeschwindigkeit der Kulturen ist die Latenz für alle wirksamen Dosen gleich. Die untersuchten Carcinom- und Sarkomzellen haben sich nicht als absolut strahlungsempfindlicher erwiesen als die normalen Zellen.

Prof. Hahn betont im Anschluß daran, daß im Prinzip die Wirkung jeder Bestrahlung, seien es Röntgenstrahlen, seien es α-Strahlen, β- oder γ-Strahlen, die gleiche sei, nur quantitativ unterscheiden sich die Wirkungen, die immer auf der Absorption von Elektronen beruhen, die ionisierend wirken. Die Wirkung der Strahlen ist proportional der absorbierten Menge und ihrer Ionisierungsstärke. —

Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatforschung.

Gläser mit seltenen Erden.

Prof. Dr. Weidert vom Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatforschung, Leiter des Laboratoriums für technische Optik an der Technischen Hochschule in Berlin, hatte eine Anzahl technischer Berichterstatter in sein Laboratorium geladen, um ihnen einen Überblick über seine neuen Arbeiten auf dem Gebiete der Glasforschung zu geben. Er behandelte zunächst die Stellung der seltenen Erden im periodischen System der Elemente und ihre Gewinnung aus dem Monazitsand durch fraktionierte Kristallisation. Die erste Anwendung der seltenen Erden war bekanntlich die zur Herstellung von Gasglühstrümpfen. Heute sind eine ganze Reihe neuer Anwendungsgebiete erschlossen, so die Gewinnung von Mesothorium, die Herstellung des sogenannten Auermetalls für Feuerzeuge und neuerdings bei der Glasfabrikation. Hier kommen Neodym und Praseodym in Frage. Lange Zeit waren diese beiden Elemente so untrennbar, daß man ein Gemisch derselben als Didym benannte. 1 g Neodym oder Praseodym kostete vor dem Kriege 20,— RM., heute ist der Preis ganz erheblich niedriger. Didymgläser wurden schon im Kriege zur optischen Geheimtelegraphie benutzt. Gläser mit Cer verwendet man als Brillengläser zur Fernhaltung der ultravioletten Strahlen, Zirkon zur Herstellung von getrübten Opalgläsern. Neodymglas ist besonders geeignet, durch seine Vorschaltung vor Queck-

silberlampen monochromatisches Licht zu erzeugen, dieses Verfahren dürfte sich daher für alle Untersuchungen bald einführen, wo man auf monochromatisches Licht angewiesen ist und hauptsächlich mit Natrium-Licht arbeitet, beispielsweise also in der Zuckerindustrie. Neodymglas läßt Rot oder Grün schärfer erscheinen, man kann es also benutzen, um eine nicht völlige Farbenblindheit zu korrigieren. Neuerdings werden Neodym und Praseodym auch zur Herstellung von Kunstgläsern im großen angewandt. Bei diesen Kunstgläsern ist die Farbe von der Dicke des Glases abhängig, so daß verschieden dicke Stellen ein wechselndes Farbenspiel zeigen. Ebenso ist die Farbe dieses Kunstglases abhängig von der beleuchtenden Lichtart, beispielsweise erscheinen Praseodymgläser bei gewöhnlichem Tageslicht grün, bei Kerzenlicht fast farblos. Gerade wegen dieses Farbenwechsels mit der Schichtdicke des Glases werden solche Gläser auch zur Herstellung von künstlichen Schmucksteinen verwendet.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Brennkrafttechnische Gesellschaft e. V. und Bremer Bezirksverein Deutscher Ingenieure.

Kraft und Brennstoff-Tagung für die Schiffahrt am Dienstag, dem 3. September 1929, in Bremen. Aus dem Programm: I. Teil: 9 Uhr. Vorträge in den Technischen Staatslehranstalten, Bremen, Kleine Allee. 1. Generaldirektor Spaeth, Rhenania-Ossag Mineralölwerke A.-G., Düsseldorf: *„Belieferung der Schiffahrt mit Heiz- und Kraftölen."* — Prof. Dr. W. Wilke, I. G. Farbenindustrie A.-G., Oppau: *„Stand und Ziele der Kohleverflüssigung."* — Besichtigung des Schnelldampfers „Bremen" auf Einladung des Norddeutschen Lloyd. — Die Teilnehmerkarten für die Tagung versendet auf Anfordern kostenfrei die Geschäftsstelle der Brennkrafttechnischen Gesellschaft e. V., Berlin W 9, Potsdamer Straße 19.

Die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften

hält ihre nächste Hauptversammlung am Montag, dem 26. Mai 1930, in Heidelberg ab.

Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche.

Die diesjährige Hauptversammlung findet vom 11. bis 14. September 1929 in Salzburg statt.

RUNDSCHAU

Victor Meyer-Theodor Curtius-Stiftung. Freunde, Schüler und Verehrer von Theodor Curtius werden zu einer Spende aufgerufen, die der Beschaffung eines würdigen, wenn auch einfachen Bronzebildes dienen soll. Aus den Überschüssen dieser Spende hofft man eine Victor Meyer-Theodor Curtius-Stiftung errichten zu können. Die Stiftung würde der chemischen Gesellschaft Heidelberg anvertraut werden.

Vor drei Jahrzehnten war in Heidelberg eine Victor-Meyer-Stiftung gegründet worden, aus deren Zinsen gute, aus dem chemischen Institut der Universität hervorgegangene Doktorarbeiten ausgezeichnet wurden. Die Stiftung war aus dem Überschuß einer Sammlung für eine Büste Victor Meyers entstanden, ist aber in der Inflation vernichtet worden. Sie soll in obiger Stiftung neu aufleben. Man will besonders gute Arbeiten Bedürftiger durch Zuschüsse in einer dem Examen folgenden Assistentenzeit belohnen.

Einzahlungen werden erbeten auf Postscheckkonto der Heidelberger Chemischen Gesellschaft „Nr. 6508 Karlsruhe" mit Vermerk „Curtius-Spende" oder mit dem gleichen Vermerk zugunsten des Kontos der Heidelberger Chemischen Gesellschaft bei der Rheinischen Creditbank Filiale Heidelberg. Bei Zahlung von RM. 70,— und mehr wird auf Wunsch eine verkleinerte, 10—15 cm hohe Nachbildung des Reliefs aus Bronze geliefert.

Der Aufruf ist unterzeichnet von: Georg Bredig, August Darapsky, Max Bodenstein, Carl Duisberg, Karl Freudenberg, Heinrich Goldschmidt, August Klages, Ernst Müller, Karl Fr. Schmidt, Robert Stollé, Max Trautz, Heinrich Wieland. (54)

Änderungen der Schiedsgerichtsordnung. Die vom Deutschen Ausschuß für das Schiedsgerichtswesen herausgegebene Schiedsgerichtsordnung vom 1. April 1925 hat mit Wirkung vom 1. April 1929 in einigen Punkten eine neue Fassung erhalten. Die Änderungen betreffen vor allem die Zusammensetzung des Schiedsgerichtes, das in Zukunft in der Regel aus drei Schiedsrichtern besteht, sowie das Verfahren bei der Ablehnung von Schiedsrichtern. Hier ist nunmehr als entscheidende Instanz mangels andrer Vereinbarungen der Parteien das nach § 1045 der Zivilprozeßordnung vorgesehene ordentliche Gericht zuständig.

Die neue Fassung der Schiedsgerichtsordnung, die auch die einschlägigen Bestimmungen der Zivilprozeßordnung (§ 41 bis 48 und § 1025 bis 1047) über das Schiedsrichterliche Verfahren, sowie über die Ablehnung von Schiedsrichtern enthält, ist von der Geschäftsstelle des Deutschen Auschusses für das Schiedsgerichtswesen, Berlin NW 7, Ingenieurhaus, zum Preise von 1 RM. zu beziehen.

Kontingentierung der Hörerzahl an den ungarischen Hochschulen. Laut Verordnung des ungarischen Kultus- und Unterrichtsministers ist im Sinne der Gesetzartikel XXV aus dem Jahre 1920 und XIV aus dem Jahre 1928 das Kontingent der zu den Studien an den Universitäten, der Technischen Hochschule, der Volkswirtschaftlichen Fakultät und den Rechtsakademien zulässigen Hörer auf bestimmte Zahlen festgelegt worden. (53)

Trinatriumphosphat als Reinigungsmittel. Nach der United States Tariff Commission nimmt in den Vereinigten Staaten der Verbrauch an Trinatriumphosphat außerordentlich zu. Es wird unter den verschiedensten Handelsnamen, teilweise auch im Gemisch mit Borax und anderen Ingredienzien, als Reinigungsmittel in Haushalt und Industrie verwendet und ist außerdem wertvoll als Weichmachungsmittel für Wasser in Wäschereien, als Emulsifikator für Fett, wie auch zur Entfernung von Farbflecken beim Waschen. (Scient. Amer. 1929, Mai 460.). (58)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Geh. Kommerzienrat Dr.-Ing. e. h. Ph. Rosenthal, Gründer und Generaldirektor der Porzellanfabrik Ph. Rosenthal & Co. A.-G., feierte vor kurzem sein 50jähriges Berufsjubiläum.

Ernannt wurde: Nahrungsmittelchemiker Dr. G. Halfpaap, Bentheim, zum Direktor der Staatlichen Chemischen Untersuchungsanstalt bei der Auslandsfleischbeschaustelle Bentheim.

Gestorben sind: Apotheker und Nahrungsmittelchemiker Dr. F. Decker vor kurzem in Ludwigshafen. — Chemiker A. Holle, Wassertechnologe in Düsseldorf, am 12. August im Alter von 60 Jahren. — Prof. Dr. Morgen, früher langjähriger Dozent für Agrikulturchemie, Fütterungslehre und anorganische Chemie, und Vorstand der Landwirtschaftlichen Versuchsstation an der Landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim, am 4. August, im Alter von 74 Jahren.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Probleme der modernen Physik. Von P. Debye. 221 S. J. Hirzel, Leipzig 1928. Geh. RM. 18,—, geb. RM. 19,50.

Diese Sammlung von 28 Arbeiten ebensovieler Autoren stellt eine Festgabe für Arnold Sommerfeld aus Anlaß seines 60. Geburtstages dar. Keine Festrede könnte die erfolgreiche Wirksamkeit dieses Mannes eindringlicher zum Bewußtsein bringen, als das Verzeichnis der 28 Verfasser, die alle seine Schüler sind und in deren Händen fast ausschließlich die moderne Physik das ward, was sie heute ist. So ist denn über den Wert dieses Buches kein Wort zu verlieren. Im Wesen solcher Jubelbände liegt es nun, daß die einzelnen Arbeiten ganz verschiedenen Gebieten angehören, was bei der Vielseitigkeit des Jubilars hier besonders in Erscheinung tritt;

weiter aber sind sie, schon wegen der terminmäßigen Ablieferung, von recht verschiedener Bedeutung. Für den reinen Chemiker wird freilich nicht viel abfallen, da fast alle Arbeiten Vertrautheit mit der betreffenden Materie meist physikalischer Art voraussetzen; wer sich aber den Grenzgebieten nicht verschließt, wird manches Reizvolle finden. So die grundlegenden Gedanken (London) über den Mechanismus der homöopolaren Bindung; eine Systematik (Grimm und Wolff) der Eigenschaftssprünge chemischer Reihen; die röntgenographische Interpretation einer neuen trigonalen Modifikation des Carborunds (Ott); einen Satz über das Kristallwachstum (Kossel); eine kurze Betrachtung über Elektrolyte (Debye); einen Beitrag zur Koordinationstheorie der Ionengitter (L. Pauling). Alles andere gehört der reinen Physik an; Ferromagnetismus, röntgenoptische Studien, Bandenspektren, Photoeffekt; daneben rein theoretische Dinge der Statistik und einige wenige Probleme aus der Praxis, wie Schmiermittelreibung (Hopf); elektrischer Durchschlag (Rogowski). Und so wird, weil vieles gebracht wurde, manchem etwas gebracht sein. *Bennewitz.* [BB. 95.]

Quantentheorie und Chemie. Von Dr. H. Falkenhagen. 142 Seiten. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1928. Kart. RM. 10,—.

Den Inhalt bildet die Wiedergabe einer Reihe von Vorträgen verschiedener Autoren, die im Juni 1928 in Leipzig gehalten wurden; dementsprechend ist der Zusammenhang der einzelnen Abschnitte nur lose. Es behandeln: W. Kossel: Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum. C. N. Hinshelwood: Probleme der Energieübertragung in der chemischen Reaktionskinetik. F. London: Quantentheorie und chemische Bindung. P. A. M. Dirac: Zur Quantentheorie des Elektrons. E. Fermi: Über die Anwendung der statistischen Methode auf die Probleme des Atombaues. A. Eucken: Wärmeleitfähigkeit von Nichtmetallen und Metallen. N. V. Sidgwick: Die Rolle des Elektrons in der chemischen Bindung.

Wie man sieht, handelt es sich um sehr aktuelle Fragen, die auch den Chemiker angehen; um so mehr ist es zu begrüßen, daß die Autoren (mit Ausnahme von Dirac) sich einer im allgemeinen leicht verständlichen Sprache bedient haben und nur wenig Spezialkenntnisse voraussetzen. So sind die Vorträge Kossel, Hinshelwood und Sidgwick ganz elementar gehalten und dürften den Reaktionskinetiker besonders reizen. Der Stoff, den London behandelt, ist an sich schwierig, indessen in einer so einfachen Form dargestellt, daß er in Anbetracht seiner Wichtigkeit für den Chemiker — Valenzproblem! — zur obligatorischen Lektüre empfohlen werden müßte. Fermi und Dirac gehen tiefer auf die Quantenmechanik ein und verlangen die Kenntnis früherer Arbeiten. Immerhin ist das Thema des ersteren, weitere Klärung des periodischen Systems, ebenfalls für den Chemiker wichtig. Der Beitrag Euckens ist wohl in erster Linie für den Physiker bestimmt. Zusammengefaßt: ein Buch, das modernste Probleme in knappster Form dem Leser nahebringt. *Bennewitz.* [BB. 62.]

Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie. Von Prof. Dr. Otto Fürth. 6. Lieferung. F. C. W. Vogel. RM. 15,—.

Mit der 6. Lieferung ist nunmehr das zweibändige Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie abgeschlossen. Die letzte Lieferung umfaßt die 63. bis 75. Vorlesung und behandelt den Fettstoffwechsel und allgemeinen Stoffwechsel. In seiner in früheren Besprechungen schon oft hervorgehobenen reizvollen, frischen Darstellungsweise behandelt F. in diesen Vorlesungen einige der wichtigsten und gegenwärtig im Brennpunkt der wissenschaftlichen Forschung stehenden Ernährungsfragen. Fettsucht, Fettmast, die Bildung der Acetonkörper beim Diabetes, Acidose und Coma diabeticum werden durchgesprochen. Die für die praktische Ernährungsphysiologie wichtigen Gebiete der Vitamine und Avitaminosen erfahren eine auf den international anerkannten Arbeiten beruhende Darstellung. Sehr interessant ist in den weiteren Vorlesungen die Stellungnahme des Verf. zur Wirkung der Oxydationsfermente und Katalasen, in denen er die vielen Irrungen und Überschätzungen, die auf diesem Gebiete lange Jahre das Erkennen getrübt haben, in klarer Weise herausbringt.

Wie am Anfang, so kann man auch am Ende des Werkes darüber nur Befriedigung empfinden. Es ist bei der ungeheuren und verwirrenden Fülle der wissenschaftlichen Produktion außerordentlich erfreulich, daß sich wieder ein Gelehrter gefunden hat, der einen Überblick von hoher Warte über das Vorhandene zu geben vermag und sich auch nicht scheut, seine eigene subjektive Meinung unbekümmert zum Ausdruck zu bringen. Es ist zu wünschen, daß das Werk viele Freunde findet. *Scheunert.* [BB. 259.]

Pharmazeutische Synonyma. Unter Berücksichtigung des geltenden und älterer Deutscher Arzneibücher, pharmazeutischer Kompendien sowie fremdsprachlicher Arzneibücher zusammengestellt von Dr. R. Brieger, wissenschaftlichem Redakteur der Pharmazeutischen Zeitung. 276 S. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geb. RM. 16,—.

Dem nicht pharmazeutisch vorgebildeten Chemiker ist schon die offizielle pharmazeutische Nomenklatur meist wenig geläufig; noch weniger sind es die unzähligen Synonyma, lateinische sowohl wie modern-fremdsprachliche, denen man in Literatur und Verkehr verhältnismäßig häufig begegnet und deren Kenntnis notwendig ist, wenn Mißverständnisse vermieden werden sollen. Wurde doch z. B. vor wenigen Jahren in einem angesehenen Referatenblatt castor oil allen Ernstes mit „Biberfett" übersetzt statt mit Ricinusöl! Das Bedürfnis für eine entsprechende Zusammenstellung der in Frage kommenden Bezeichnungen bzw. Synonyma ist also zweifellos vorhanden. Im Gegensatz zu einem anderen, unlängst an dieser Stelle besprochenen (Ztschr. angew. Chem. **42**, 139 [1929]) einschlägigen Buch stellt das vorliegende etwas nach jeder Richtung hin Mustergültiges dar, sowohl inhaltlich wie hinsichtlich Anordnung des Stoffes. Es dürfte wohl die zweckentsprechendste derartige Zusammenstellung sein, die bisher erschienen ist, und kann durchaus empfohlen werden. *Zernik.* [BB. 82.]

Ubbelohde's Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette. Zweite, neubearbeitete Auflage, in vier Bänden. Herausgegeben von Dr. Hans Heller. 1. Band. S. Hirzel, Leipzig 1929. XVI u. 791 S. Geh. RM. 68,—; geb. RM. 75,—.

Seit dem Erscheinen der 1. Auflage sind 21 Jahre vergangen. Während dieses Zeitraumes wurde auf dem Gebiete der Fette mehr denn je gearbeitet. Eine zusammenfassende Darstellung alles dessen, was von dem vielen Neuen bleibenden Wert zu behalten verspricht, mit dem, was sich bereits als sicherer Besitz an wissenschaftlichen Erkenntnissen und brauchbaren technischen Verfahren erwies, war längst dringend nötig. Es muß deshalb sehr begrüßt werden, daß endlich eine solche Kompilation in Form einer Neuauflage des Handbuches von Ubbelohde und Goldschmidt erscheint. An derselben sind die Herausgeber der 1. Auflage, die sich mit dieser Arbeit als technische Schriftsteller ersten Ranges erwiesen hatten, allerdings nicht mehr beteiligt. Prof. Ubbelohde ist seit geraumer Zeit auf anderen Gebieten tätig, Dr. Franz Goldschmidt ist leider schon vor einigen Jahren allzu früh gestorben. Glücklicherweise fand der Verlag in Dr. Heller einen kompetenten Fachmann, der die Opferwilligkeit besaß, in die Bresche zu treten. — Der vorliegende 1. Band der Neuauflage enthält eine vom Herausgeber verfaßte historische Einleitung, zwei Kapitel über die Fette und Wachse in der Pflanze und im tierischen Organismus — das eine von E. Gilg und P. N. Schürhoff, das andere von E. Eckardt —, eine Übersicht der Fett- und Wachs-Chemie von K. H. Bauer, einen Abschnitt über Lipoide (Phosphatide) von B. Rewald und die von E. Böhm verfaßte ausführliche Beschreibung der Fabrikation von Ölen und Fetten. Die Analyse der Fette, der in der 1. Auflage über 10 Bogen gewidmet waren, wird mit Recht überhaupt nicht behandelt.

Im Abschnitt über die Chemie der Fette und Wachse sind deren Bestandteile nicht ganz gleichmäßig behandelt; manche Säuren, Alkohole usw. werden sehr gründlich beschrieben und die einschlägigen Untersuchungen ausführlichst wiedergegeben, dagegen fehlen andere gänzlich, darunter wichtige, sogar ganze Sonderklassen wie die Säuren der Koniferen-Wachse (Juniperinsäure, Sabininsäure) und alle natürlichen

Dicarbonsäuren (Japansäure und ihre Homologen). Das Kapitel über Sterine wurde vielleicht schon längere Zeit vor der Drucklegung geschrieben, denn die Fortschritte in der Erkenntnis der Konstitution des Cholesterins, die Windaus, Wieland und Diels im letzten Jahrzehnt erzielten, werden nicht berücksichtigt, ebenso fehlt beim Ergosterin jeder Hinweis auf die epochale Entdeckung seiner Umlagerung in Vitamin D. Bei den Glycerid-Synthesen vermißt man die ausgezeichnete Methode von Helferich und Angaben über die Darstellung optisch-aktiver Glyceride. Im Abschnitt über enzymatische Fettspaltung werden die grundlegenden Untersuchungen über Lipasen von Willstätter und seinen Schülern nicht einmal erwähnt. Die Mehrzahl der Leser hätte es wohl auch begrüßt, wenn die vielen physiko-chemischen Arbeiten verschiedenster Richtung über Fette und Fett-Bestandteile mehr berücksichtigt oder sogar in einem eigenen Abschnitt behandelt worden wären. Das gilt besonders auch für die röntgenographischen Untersuchungen des Feinbaus der Fettsäuren von Herzog, Becker und Janke, Müller und Shearer, Trillat und anderen Forschern, dann für die äußerst wichtigen Beobachtungen von Harkins, Langmuir, Adam, Stewart, Woog und anderen über die Orientierung der Fettsäure- und Glycerid-Moleküle auf festen und flüssigen Unterlagen, über die Struktur dünnster Fetthäutchen usw. Von diesen und anderen Lücken abgesehen, bietet die Zusammenstellung ein recht gutes Bild vom heutigen Stand der Fettchemie.

Der größte, die Fabrikation der Öle und Fette behandelnde Teil des Bandes ist vollkommen auf der Höhe der Zeit. Verfasser und Herausgeber haben den Spruch „Prüfet alles und behaltet das Beste" in vorbildlicher Weise beherzigt. Die reiche Ausstattung mit vielen, größtenteils neuen und sehr klaren, übersichtlichen Abbildungen macht das Buch besonders wertvoll. *Grün.* [BB. 56.]

Joseph König, Sein Leben und seine Arbeit. In Gemeinschaft mit den Söhnen Dr. jur. Friedrich König und Reg.- und Landeskulturrat Maximilian König bearbeitet von Dr. phil. Johann Großfeld, wissenschaftliches Mitglied an der Staatlichen Nahrungsmitteluntersuchungsanstalt in Berlin. Mit dem Bildnis Joseph Königs und 15 Abbildungen im Text und auf Tafeln. VII und 292 Seiten. Verlagsbuchhandlung Paul Parey, Berlin 1928. Brosch. RM. 14,—.

Die Würdigung des Lebenswerkes eines großen Forschers ist besonders dann wichtig, wenn die Darstellung gleichsam die Geschichte eines Wissenszweiges umfaßt, dessen Zusammenhänge auf das innigste mit der Persönlichkeit des Forschers verknüpft sind. Dies gilt im besonderen Maße für den greisen Joseph König, dessen 85. Geburtstag am 15. November 1928 der Anlaß zur Abfassung des vorliegenden Werkes gewesen ist. In knappen Strichen wird das Werden und Wachsen, das Lernen und Streben des Jubilars dargestellt, und auf der breiten Grundlage seiner rastlosen und erfolgreichen Lebensarbeit formt sich das Bild seines Schaffens. Am 1. Januar 1871 mit der Leitung der neugegründeten Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Münster i. W. betraut, erkennt J. König seine Lebensaufgabe. Als unerforschtes Neuland stellt sich dem jungen Forscher dieses Gebiet dar. Mit dem Rüstzeug der Chemie hat er sich vorangekämpft, mit einer fast unübersehbaren Reihe wichtiger Arbeiten die Grundlagen der Agrikulturchemie mit legen helfen. Und von der landwirtschaftlichen Erzeugung her führt ihn der Weg folgerichtig zur wichtigsten wirtschaftlichen Verwertung dieser Naturprodukte, zur Lebensmittelchemie. Auf diesem Gebiete insbesondere bedeutet sein Name ein Programm, den Anfang einer neuen Schwesterdisziplin der Chemie.

Die Verfasser entwerfen von der Lebensarbeit Joseph Königs ein eindrucksvolles Bild. Aus der Vielfältigkeit und Mannigfaltigkeit der Einzelheiten wächst so recht die Vorstellung seiner umfassenden und grundlegenden Bedeutung. Man erkennt, wie er als Pfadfinder der Chemie neue Wege für eine fruchtbare Anwendung gewiesen hat.

So setzen die Verfasser dem hochbetagten Forscher ein ehrendes Denkmal, das für Gegenwart und Nachwelt eine reiche Quelle des Verstehens und Erkennens sein wird. *K. Täufel.* [BB. 125.]

Die Textilfasern. Ihre physikalischen, chemischen und mikroskopischen Eigenschaften. Von J. Merritt Matthews, Ph. D. ehem. Vorstand d. Abteilung Chemie u. Färberei an der Textilschule in Philadelphia. Herausgeber des „Colour Trade Journal and Textile Chemist". Nach der vierten amerikanischen Auflage ins Deutsche übertragen von Dr. Walter Anderau, Ing.-Chemiker, Basel. Mit einer Einführung von Prof. Dr. H. E. Fierz-David. Mit 387 Textabbildungen. Verlag von Julius Springer Berlin, 1928.

Das umfangreiche Werk behandelt sämtliche Textilfasern, welche heute zur Herstellung von Gespinsten und Geweben dienen, mit Einschluß der Kunstfasern. Außerordentlich wertvoll erscheint mir vor allen Dingen, abgesehen von der gewissenhaften Registrierung aller chemischen und physikalischen Eigenschaften der einzelnen Fasern, daß der Verfasser über das hinaus noch die verschiedenen Veredlungsoperationen, mit Ausschluß allerdings der Färberei, in den Rahmen des Werkes eingefügt hat. Wir finden daher eine eingehende Behandlung der Kunstwollherstellung, der Carbonisation bei der Wolle, Entbasten, Bleichen und Beschweren der Seide, das Wasserdichtmachen und Feuerfestmachen von Baumwollgeweben, dann besonders wertvoll die Mercerisation und verschiedene Appreturverfahren, wie den Kalander-Finish, Glanzeffekte verschiedener Herstellung, Kreppeffekte und den sogenannten „Swiss-Finish", worunter er die neuen Verfahren zur Herstellung der verschiedenen Glasbatiste (Verfahren Heberlein) versteht, in ausgiebiger Weise behandelt.

Die künstlichen Seiden werden nicht allein hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens und mikroskopischen Bildes berücksichtigt, es wird auch der Herstellung die gebührende Berücksichtigung geschenkt. Vielfach finden wir zur Illustration des Textes Abbildungen eingestreut, welche allerdings zum Teil älteren, klassischen Werken entnommen sind. Sehr zu begrüßen ist, daß der Verfasser auch solches Fasermaterial berücksichtigt hat, das in neuerer Zeit nur vorübergehend für die Textilindustrie Bedeutung gehabt hat, z. B. die Nesselfaser, dann die s. Zt. als Spinnmaterial vorgeschlagenen Samenhaare des Wollgrases.

Die analytische Untersuchung der Fasern ist in einem besonderen Kapitel berücksichtigt, und was besonders wertvoll ist, das Werk enthält die erweiterte und vervollständigte Höhnel'sche Tabelle zur systematischen Bestimmung der Pflanzenfasern, auf Grund ihres mikroskopischen und mikrochemischen Verhaltens. Besondere Berücksichtigung haben auch die Mischgewebe, welche ja heute eine an Bedeutung stets zunehmdere Rolle spielen, gefunden; es sind eine ganze Anzahl von Methoden angegeben, welche gestatten, qualitativ und quantitativ ihre Komponenten festzustellen.

Zum Schlusse folgen noch die bekannten Methoden zur Prüfung fertiger Textilfabrikate, das Carbonisieren, Analyse der Beschwerungsmittel bei Seidenfabrikaten, Bestimmung von Öl und Fett in Garnen und Tuchen, Appreturanalyse, dann die Prüfung von wasserdichten Geweben.

Das Werk enthält wohl alles, was zur Kenntnis der textilen Rohmaterialien und Vorstufen der Veredlung sowie textilen Zwischenprodukten erforderlich ist, und ist in seiner Art einzig dastehend. Gebührende Würdigung von Seiten der Spinner, Weber und Ausrüster ist ihm unzweifelhaft gesichert. *Haller.* [BB. 262.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Hüttendirektor a. D. Vita 70 Jahre alt.

Am 21. Juli feierte der langjährige Chefchemiker der Friedenshütte, Herr Albert Vita, in Obernigk bei Breslau seinen 70. Geburtstag.

Nach Besuch der Technischen Hochschule Wien, an der er beide Staatsprüfungen ablegte, begann er 1883 in Witkowitz seine Laufbahn als Chemiker. Drei Jahre später ging er als Chefchemiker nach Düdelingen (Luxemburg) und kehrte nach weiteren drei Jahren nach Oberschlesien zurück. Er übernahm dort die Leitung des Laboratoriums der Friedenshütte und baute die beiden Benzolfabriken, die zu den ersten in Oberschlesien überhaupt gehörten.

Sein Schaffensdrang begnügte sich aber nicht allein mit dem Laboratorium, sondern betätigte sich auch in der

Kokereipraxis, am Hochofen und in der Direktion. Neben dieser vielseitigen Tätigkeit fand er auch Zeit zu wissenschaftlicher Arbeit. Als Mitglied des Chemiker-Ausschusses veröffentlichte er verschiedene Aufsätze, so über die Untersuchung von Gasen im Stahl, und wurde vor allem bekannt durch sein im Verlage Julius Springer erschienenes Buch „Chemische Untersuchungsmethoden für Eisenhütten und Nebenbetriebe", in dem er äußerst wertvolle, weil praktisch erprobte Methoden aus allen Gebieten der Laboratoriumstechnik der Eisenhüttenwerke niederlegte.

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Rheinischer Bezirksverein. Dr. Otto Ambros, Biochemisches Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh., Werk Oppau: *„Wege und Ziele der Enzymchemie"*; vorgetragen am 13. April 1929 zu Köln im Verein deutscher Chemiker.

Enzyme sind stoffliche Katalysatoren mit spezifischem Reaktionsvermögen. Durch die Kolloidnatur der enzymatisch wirksamen Materialien ist auch das elektrochemische Verhalten des Enzymkomplexes bzgl. der Beeinflussung seiner Reaktionsgeschwindigkeit durch die Wasserstoffionenkonzentration bestimmt. Von besonderer Bedeutung wurde der Ausbau der Adsorptionstechnik durch R. Willstätter und seine Schule. Es ist dabei als grundlegend zu betonen, daß die Selektivität der bekannten gealterten Tonerden nicht durch physikalische Adsorptionswirkungen, sondern durch feinere Kräfte nach Art chemischer Affinität zustande kommt. An den Beispielen der Peroxydase und des Invertins wird die Reinigung der Enzyme vorgeführt und an dem Enzymsystem des Verdauungstraktus eine Analyse des Enzymgemisches erläutert. Neben diesen Enzymen selbst bestehen jedoch noch besondere Aktivatoren und Hemmungskörper, welche einmal die enzymatischen Leistungen regulieren und andererseits auch den Wirkungsbereich eines Enzymes zu erweitern fähig sind. An einem physiologisch interessanten Beispiel konnten A. Harteneck und Vortr. den Zusammenhang zwischen der Reife einer Papayafrucht und der Einstellung ihres Enzymsystems zeigen. In ausführlicher Weise wurde die Methodik der Enzymchemie behandelt und dabei versucht, daraus auch dem organisch arbeitenden Chemiker Anregungen zu geben.

Die Kinetik der homogenen Enzymkatalyse zeigt einen grundsätzlichen Unterschied von der Gaskatalyse, der darin besteht, daß bei der Enzymreaktion auch die Spaltprodukte um die aktiven Gruppen des Katalysators konkurrieren und somit auf die Reaktionsgeschwindigkeit hemmend wirken. Vortr. bespricht die derzeitigen Anschauungen über den Angriffsort des Enzymes am Substrat und weist besonders auf die letzten Fortschritte in der Proteasenchemie von E. Waldschmidt-Leitz, Prag, und W. Graßmann, München, hin. Es wurde anerkannt, das Proteasen zur Verankerung an Proteinkörpern bestimmter chemischer Gruppen bedürfen, und es ist zu erwarten, daß sich auf dieser Erkenntnis eine gesicherte neue Systematik der Proteasen aufbauen wird.

Durch diese Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Spezifität eines Enzyms ist ein neuer Beitrag gegeben für die Rolle der Enzymchemie als analytisches Hilfsmittel in der Chemie der hochmolekularen Verbindungen. Unter Hinweis auf die vielfachen Anwendungen der Enzymchemie in der Physiologie und Medizin glaubt Vortr., daß die Enzymchemie überall dort einsetzen wird, wo schonende Methoden notwendig sind, um Aufklärung in den komplizierten Gebieten der hochmolekularen Chemie zu geben.

Hannoverscher Bezirksverein. Sitzung vom 11. Juni 1929. Anwesend: 70 Mitglieder und Gäste.

Prof. Dr. Keppeler: *„Neuere Untersuchungen über Glas."*

Vortr. beschäftigte sich vorwiegend mit der chemischen Resistenz der Gläser. Die Myliussche Einteilung in hydrolytische Klassen bietet einen wertvollen Hinweis für das Verhalten der Gläser. Insbesondere kommt die Grenze, die die mehr oder weniger resistenten Gläser von den mangelhaften Gläsern trennt, auch darin zum Ausdruck, daß diese Gläser dauernd einem starken Angriff von Wasser ausgesetzt sind, während die Gläser der hydrolytischen Klasse 1 bis 4 mehr oder weniger rasch durch die vorhergehende Wasserbehandlung in der Angreifbarkeit zurückgehen. In einer mit Herrn Böhmerf durchgeführten Untersuchung konnte ein Überblick über die Kali-Kalk-Kieselsäure-Gläser gewonnen werden. Es zeigt sich, daß Kaligläser schlechter sind als äquivalent zusammengesetzte Natrongläser. Die entgegenstehenden Erfahrungen des Chemikers mit Kaligläsern erklären sich dadurch, daß Kaliglas bei äquivalenter Zusammensetzung leichter schmilzt als Natronglas, ferner aber weniger zum Kristallisieren (Entglasen) neigt als Natronglas, und daß infolgedessen Kaligläser mit sehr hohem Kieselsäuregehalt und entsprechender Schwerschmelzbarkeit erhalten werden können, wie sie in äquivalenter Zusammensetzung mit Natron nicht erhalten werden können. Eine weitere, mit Herrn Scholle durchgeführte Untersuchung beweist die außerordentlich starke Verbesserung von Natron-Kalk-Kieselsäuregläsern durch Tonerdezusatz. Von den tonerdefreien Alkali-Kalk-Kieselsäure-Gläsern ist keines so wenig angreifbar, daß es in die erste hydrolytische Klasse einzureihen wäre. Diese Widerstandsfähigkeit läßt sich aber leicht erreichen durch Zusatz von Tonerde, die um so stärker wirkt, je angreifbarer das Glas ohne Tonerdezusatz ist. Wichtige Ergebnisse hat auch eine mit Herrn Maenicke durchgeführte Arbeit über Flaschengläser ergeben. Die herkömmliche Färbung und der Wunsch, billige Rohmaterialien zu verschmelzen, haben zu Glaszusammensetzungen mit hohem Gehalt an Tonerde, Eisen und geringem Alkaligehalt geführt, die sich fast so widerstandsfähig erweisen wie die besten chemischen Gerätegläser (Jena 20 und SI Neutral). Trotzdem werden dauernd Klagen der Bierbrauer laut, die chemische Natur des Flaschenglases könnte bei der Lagerung von Bier auftretende Fehler verursachen. Andererseits liegt eine Herabsetzung der Ansprüche im Interesse der Glasfabrikation, um alkalireiches und damit schneller schmelz- und verarbeitbares Glas benützen zu können. Es sind also mehrere Gründe vorhanden, die Frage der an Flaschenglas zu stellenden Ansprüche erneut zu prüfen. Die außerordentlich geringen Mengen an löslichen Stoffen in den heutigen Flaschen lassen die Annahme des chemischen Einflusses des Glases auf das Bier als unzutreffend erscheinen. Versuche mit Zusatz von geringen Alkalimengen zeigen, daß diese weder den Geschmack noch die Farbe und Klarheit des Bieres ändern. Weiter haben vergleichende Prüfungen von Flaschen gezeigt, daß in Flaschen mit einer Auslaugbarkeit von 93,5 mg Bier sich besser hielt als in den üblichen weniger angreifbaren Flaschen mit 10—15 mg Auslaugbarkeit. Ein Vergleich der Stärke der Trübung, die beim Lagern von Bier in Flaschen verschiedener Art auftrat, ergab einen Hinweis auf den Einfluß der Farbe. In rein braunen, aber chemisch weniger resistenten Flaschen war das Bier ungetrübt, während in rein grünen Flaschen die Trübung besonders stark war. Die Aufnahme der Absorptionsspektren der Gläser zeigte ganz parallel mit der Zunahme der Trübung ein Längerwerden des Spektrums nach dem kurzwelligen Ende zu. Demnach scheint für die Haltbarkeit des Bieres die Farbe der Flaschen von größerem Einfluß als ihre chemische Resistenz zu sein.

Ähnlich sind amerikanische Erfahrungen zu deuten, und das Ergebnis bestätigt die von Emslander aufgestellte Vermutung des Einflusses kurzwelligen Lichtes. Würden die im Gang befindlichen weiteren Untersuchungen den starken Einfluß der Farbe bestätigen, so würde wohl die altbekannte grüne Bierflasche von der braunen mehr und mehr verdrängt werden, ein Vorgang, für den bereits in der Praxis deutliche Anzeichen vorhanden sind.

Dr. K. Meisel: *„Versuch einer Strukturdeutung des Chromtribromids."* — Nachsitzung im „Spaten."

Bezirksverein Dresden. Sitzung vom 30. Mai 1929. Anwesend etwa 350 Mitglieder und Gäste.

Priv.-Doz. Dr. Friedr. Müller: *„Die Entwicklung der modernsten Vorstellungen über den Bau des Atoms auf quanten- und wellenmechanischer Grundlage."*

Gegen die physikalische Seite des Bohrschen Atommodells sind seit Jahren verschiedene Einwände erhoben worden, die sich in der Hauptsache auf folgende beiden Punkte stützen: 1. wurde auf der einen Seite die Gültigkeit der Elektrodynamik für alle Berechnungen ausdrücklich ge-

fordert, während andererseits gerade für das umlaufende Elektron auf den stationären Bahnen durch Bohrs Postulat der Nichtaussendung von Strahlung während des Umlaufs die elektrodynamischen Gesetze nicht gelten sollten. 2. Sollten die Elektronenbahnen für das ausgesandte Licht bestimmend sein, obwohl die Aussendung von Lichtstrahlung während des Übergangs eines Elektrons von einer Bahn zur anderen stattfinden sollte.

Die neue Quanten- und Wellenmechanik geht an die Beseitigung dieser Widersprüche durch eine Kritik von Grundbegriffen unserer Mechanik heran. Insbesondere sieht sie ihre Aufgabe darin, die Korpuskular- und die Wellentheorie des Lichts unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zu vereinigen. Beide Theorien hatten bisher ihre Berechtigung nebeneinander, je nach den zu deutenden Erscheinungen. So ist z. B. der lichtelektrische Effekt nur mit der Korpuskular-, die Erscheinung der Interferenz nur mit der Wellentheorie zu erklären. Die Schwierigkeiten verschwinden, wenn man gegenüber den klassischen Ansichten einen nicht mehr so unbedingt strengen Zusammenhang zwischen einer elektromagnetischen Welle und der von ihr mitgeführten Energie annimmt. Nach den bisherigen Ansichten enthält auch der kleinste Teil einer solchen Welle einen seiner Größe proportionalen Energiebetrag, der sich mit der Welle zusammen ausbreitet. Nach der neuen Mechanik dagegen soll die Energie der Welle in nicht so strenger Weise bis in ihre feinsten Teile mit ihr verknüpft sein. Dadurch ist es einerseits denkbar, daß sich die Welle in beliebig viele Teile spaltet — womit im Sinne der klassischen Wellentheorie z. B. die Interferenzerscheinungen zu deuten sind, — andererseits aber ist auch die Möglichkeit gegeben, daß die Energie der Wellen im Sinne der Quantentheorie an bestimmten Stellen konzentriert ist, wodurch sich der lichtelektrische Effekt erklären läßt. Diese Überlegungen bilden die Grundlage der Schrödingerschen Wellenmechanik, die auf Arbeiten von de Broglie zurückgeht, der sich jedes bewegte Materieteilchen mit einem Schwingungsvorgang auf Grund der Beziehung $mc^2 = h \cdot \nu$ verknüpft dachte. Die bisherige Mechanik entspricht nach Schrödinger nur der geometrischen Optik und muß durch eine Wellenmechanik verallgemeinert und verfeinert werden. Die in der Natur auftretenden Wellen, z. B. die durch einen Stein im Wasser erzeugten Wellen, sind sogenannte Wellengruppen, die sich durch Überlagerung eines spektralen Bereiches von unbegrenzten Wellenzügen zu einem begrenzten Wellenzug mittlerer Wellenlänge aufbauen lassen, dessen Amplitude in einiger Entfernung vom Hauptmaximum praktisch Null ist. Von den Lichtwellen geben mehrere Wellengruppen, die in einem engen räumlichen Winkelbereich alle möglichen Orientierungen aufweisen, durch Überlegung ein sogenanntes Wellenpaket, das ein Interferenzmaximum nur in einem Punkte aufweist. Die Energie des Wellenpakets ist um einen, und zwar den Punkt konzentriert, in welchem die Wellengruppen in ihrer Phase übereinstimmen. Als solche Wellenpakete sind nun die „Wellenkorpuskeln" aufzufassen, insbesondere auch die Protonen und Elektronen. Bei der Darstellung eines Elektrons als kreisendes Wellenpaket läßt sich nun zeigen, daß ein solches Wellenpaket überhaupt nur dann zustande kommen kann, d. h. ein Elektronenumlauf nur dann möglich ist, wenn nach einem einmaligen Umlauf eines Wellenzuges um den Kern Anfang und Ende des Wellenzuges mit gleicher Phase zusammentreffen, da in jedem anderen Falle durch Interferenz Auslöschen eintritt, ein Wellenpaket also nicht entstehen kann. Es kann nur entstehen, wenn die Wellenlänge ein ganzzahliger Bruchteil der Kreisbahnlänge ist. Diese Forderung ist identisch mit der Bohrschen Quantenbedingung für die stationären Kreisbahnen, eine gleiche Ableitung ist für die elliptischen Bahnen durchführbar. An Stelle der Bohrschen stationären Bahnen treten also nach Schrödinger die eindeutigen und stetigen Wellen, die im Atom auftreten können, und die sich aus eindeutigen Differentialgleichungen analog den Eigenschwingungen einer eingespannten Saite berechnen lassen. Das Bohrsche Modell erscheint als ein Grenzfall, der für große Quantenzahlen gültig ist, für kleine Quantenzahlen dagegen kann das Bohrsche Modell nicht mehr aufrecht erhalten werden. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie in der Optik, wo man für große Raumgebiete geometrisch in Lichtstrahlen denken kann, während man für kleine Gebiete, z. B. für die Beugungserscheinungen, das Licht als Wellenbewegung auffassen muß.

Schon vor Schrödinger erfolgte ein Vorstoß auf das Bohrsche Modell durch Heisenberg, der — dann unterstützt durch Born und Jordan — seine sogenannte Quantenmechanik aufstellte. Diese verzichtet auf jedes anschauliche Modell und gibt lediglich eine in sich konsequente mathematische Beschreibung der Atomvorgänge. Bei den neuen Gesetzen des Strahlungsmechanismus werden die Zustandsgrößen des Atoms durch unendlich viele bestimmte Zahlen gekennzeichnet, die Einzelgesetze gehen über in Gesetze über Gesamtheiten, mathematisch drückt sich das in der Rechnungsweise mit gitterartig angeordneten Gesamtheiten von Funktionen, den sogenannten Matrizen, aus.

Das Merkwürdige und Interessante nun ist, daß trotz der ganz verschiedenen Ansicht die Theorien von Schrödinger und Heisenberg mathematisch in ihren Ergebnissen völlig übereinstimmen. Wellenmechanik von Schrödinger und Quantenmechanik von Heisenberg stehen im selben Verhältnis wie kinetische Theorie und Thermodynamik, nämlich ganz verschiedene Behandlungsweise und doch gleiche Ergebnisse.

Die mit der ständig verfeinerten Meßtechnik erhaltenen Resultate der Spektroskopie vermögen bisher die neue Theorie gut zu stützen. Wesentlich ist aber, daß es gelungen ist, auch an Kathodenstrahlen Interferenz- und Beugungserscheinungen hervorzurufen, d. h. die Wellennatur der Elektronen nachzuweisen!

An sich brauchen wir eine anschaulichere Vorstellung des „punktförmigen Elektrons" nicht aufzugeben, wir müssen aber nach der neuen Mechanik auf seine bestimmte Lokalisierung in Raum und Zeit verzichten. Nach Heisenberg sind auch bei idealster Verfeinerung der Meßmethoden alle Beobachtungen an etwaigen Größen mit Naturnotwendigkeit nicht absolut genau zu erhalten. Damit rührt die neue Mechanik an das Kausalprinzip und legt die Frage nahe, ob in der Natur überhaupt eine andere Gesetzlichkeit als eine rein statistische existiert.

Studentische Ortsgruppe Greifswald vom Bezirksverein Pommern des Vereins deutscher Chemiker. Sitzung vom 26. Juni 1929.

Dr. Weidenhagen, Berlin: *„Über die Spezifität und den Wirkungsmechanismus der kohlehydratspaltenden Enzyme*[1]*."*

Prof. Dr. Herbig †

Am 17. Juli verschied in Chemnitz Professor Dr. Herbig, langjähriges, verdientes Mitglied des Vereins deutscher Chemiker, in weiten Kreisen bekannt als Textil- und Färbereichemiker. Herbig wurde am 9. November 1860 geboren, studierte in Dresden, Würzburg und Leipzig Chemie und trat im Jahre 1888 als Assistent für Chemie in den Lehrkörper der Chemnitzer Technischen Lehranstalten ein. Als Lehrer an der damaligen Werkmeisterschule und der Färbereischule entfaltete er eine umfassende und erfolgreiche Tätigkeit. Im Jahre 1895 erhielt er Titel und Rang eines Professors, 1904 wurde ihm das Ritterkreuz des Albrechtordens verliehen. Eine große Zahl wissenschaftlicher Arbeiten hat er in den angesehensten Textilfachblättern erscheinen lassen. Die Industrie der Fette, Seifen und Türkischrotöle verdankt ihm wichtige Fortschritte. Im Jahre 1926 mußte der vollrüstige Mann nach fast 40jähriger Tätigkeit in den Ruhestand treten, den er mit rastloser Arbeit, besonders an der zweiten Auflage seines Werkes „Die Öle und Fette in der Textilindustrie", ausfüllte. Trotz seiner Krankheit führte er diese Arbeit mit zäher Energie zu Ende, vier Tage vor seinem Tode konnte er sie abschließen.

Herbig war Mitglied der Analysenkommission der „Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung, Berlin". Sein Kollege, Professor Dr. Rother, sprach an seiner Bahre Worte ehrenden Angedenkens, auch im Namen der Direktion der Staatl. Akademie für Technik und der Ortsgruppe Chemnitz des Vereins deutscher Chemiker.

Dr. Rammstedt.

[1]) Vgl. Seite 833.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.

Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 34 | **24. AUGUST 1929 * SEITE 849—864** | **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 849—864 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 24. August 1929, Nr. 34

Über den Parachor, eine Anwendung der Oberflächenspannung zur Konstitutionserforschung chemischer Verbindungen.

Von A. Sippel,
Physikalisch-chemisches Seminar der Universität Würzburg.

(Eingeg. 22. Mai 1929.)

I.

Definition des Parachors nach Sugden [1]).

Zur Klärung der Frage nach dem feineren Aufbau der Moleküle müssen in immer steigendem Maße Messungen der physikalischen Konstanten chemischer Stoffe herangezogen werden. In den seltensten Fällen allerdings ergibt eine experimentell direkt zugängliche Größe ohne weiteres einen brauchbaren Hinweis auf den Bau des betreffenden Moleküls. Man muß gewöhnlich mehrere Größen in bestimmter Weise kombinieren. Das einfachste Beispiel für ein solches Verfahren ist das Molvolumen V. Hier wird die Dichte D, eine direkt meßbare Größe, mit dem Molgewicht M kombiniert zu

(1) $$V = \frac{M}{D},$$

wobei M aus völlig unabhängigem experimentellen Material ermittelt sein kann.

Das Molvolumen V ist bekanntlich von der Temperatur abhängig und setzt deshalb für die Vergleichung verschiedener Stoffe vergleichbare Temperaturen voraus. So hat z. B. Kopp die Größen V bei den jeweiligen Siedepunkten der einzelnen Stoffe verglichen; die praktische Bedeutung des Koppschen Molvolumens beim Siedepunkt ist jedoch heute nicht sehr groß. Man kann aber auch versuchen, das Molvolumen mit anderen physikalischen Eigenschaften des Stoffes zu verknüpfen, und zwar mit dem Ziel, für jeden chemischen Stoff, d. h. für jedes wohldefinierte chemische Molekül, eine Größe zu bilden, die von äußeren Bedingungen in gleichem Maße unabhängig ist wie die chemische Formel selbst, durch die ja die Unveränderlichkeit im Bau des Moleküls symbolisiert wird.

Eine solche, besonders von der Temperatur, vom Druck, also auch vom Aggregatzustand, sowie vom Lösungsmittel genügend unabhängige Größe ist dann wirklich ein Charakteristikum für ein Molekül, gebildet allein aus den Ergebnissen rein physikalischer Messungen, und sie ist einem Stoff genau so eigentümlich wie seine in ähnlichem Maße unveränderliche Strukturformel.

Das bekannteste Beispiel für eine solche Größe ist wohl die Molrefraktion R, die aus der geeigneten Verknüpfung von V mit dem direkt gemessenen optischen Brechungsindex n entsteht:

(2) $$R = V \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Nach älterer Ansicht sollte R ein Maß für das wahre Eigenvolum eines Mols vorstellen; neuerdings betrachtet man R als Maß für die Deformierbarkeit der Moleküle in einem elektrischen Felde. Es leuchtet ein, daß beide — übrigens in ihrer physikalischen Bedeutung anschauliche Größen — ziemlich weitgehend von äußeren Bedingungen unabhängig sein werden, was ja der sehr ausgebreiteten experimentellen Erfahrung für R entspricht.

In diesem Referat soll über eine von S. Sugden aufgefundene Verknüpfung von V mit einer anderen physikalischen Konstante berichtet werden, nämlich mit der Oberflächenspannung γ reiner Flüssigkeiten, die Sugden [3] zu der Funktion des „Parachor" P[2]) verbindet:

(3) $$P = \frac{M}{D-d} \cdot \gamma^{1/4}.$$

Hier bedeuten: M das Molekulargewicht, D die Dichte des flüssigen Stoffes, d die Dichte des bei gleicher Temperatur koexistierenden Dampfes und γ den Zahlenwert der bei gleicher Temperatur gemessenen Oberflächenspannung[3]) in $\frac{\text{Dyn.}}{\text{cm}}$. In vielen Fällen ist $d << D$[4]), und man kann ohne merklichen Fehler die einfache Form benützen:

(3a) $$P' = V \cdot \gamma^{1/4}.$$

Diese Funktion P erweist sich als praktisch temperaturunabhängige Eigenschaft bei vielen Stoffen.

Am überzeugendsten geht dies aus folgender graphischen Prüfung hervor. Es ist zwar bekannt, daß beide Größen, D — d und γ, mit steigender Temperatur abnehmen und bei der kritischen Temperatur gleichzeitig den Wert Null erreichen. Wie verschieden jedoch der Verlauf beider Funktionen ist, veranschaulicht Abb. 1 und 2 an einem typischen Beispiel.

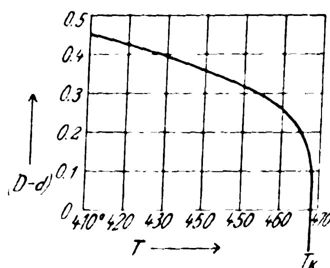


Abb. 1. Differenz D—d als Funktion der absoluten Temperatur. Beispiel: Äthyläther.

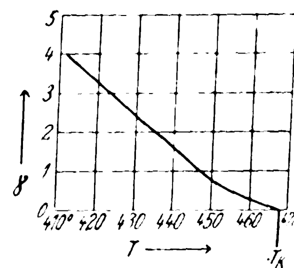


Abb. 2. Oberflächenspannung γ als Funktion der absoluten Temperatur. Beispiel: Äthyläther.

Eine einfache Gesetzmäßigkeit gibt sich erst dann zu erkennen, wenn man log γ als Funktion des log (D — d) für mehrere Substanzen über einen sehr großen Temperaturbereich (etwa 200°) aufträgt[5]). Das Ergebnis dieses Verfahrens ist eine Schar von nahezu parallelen Geraden. Dies ist aus der folgenden Abb. 3

[1]) Die Literatur ist am Schlusse chronologisch geordnet; eckig eingeklammerte Ziffern beziehen sich auf dieses Verzeichnis.

[2]) Wir behandeln entgegen Ephraim (Chemische Valenz- und Bindungslehre, S. 191) „Parachor" als Maskulinum. Das Wort leitet sich ab von ὁ χῶρος der Raum.

[3]) Die experimentellen Methoden zur Ermittlung von γ sollen hier nicht besprochen werden.

[4]) In der Nähe des Siedepunktes, wo d ziemlich groß wird, kann die Dampfdichte näherungsweise berechnet werden. [4], 1540.

[5]) So sind I. E. Verschaffelt und F. de Block vorgegangen in einer Abhandlung über den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung, Temperatur und Dichte in der Wis-en Natuurkundig Tijdschrift, Deel IV, 1928, S. 96. Ein solches Verfahren empfiehlt sich bei irgendwelchen Eigenschaften von Flüssigkeiten, siehe z. B. Perschke, Ztschr. Elektrochem. 35, 15 [1929].

zu ersehen für die Stoffe: Äthyläther, Benzol, Äthylacetat, Methylformiat, Chlorbenzol, Kohlenstofftetrachlorid und Schwefeldioxyd[6]).

Die einzelnen Stoffe erfüllen nach diesem graphischen Befunde die lineare Beziehung:

(4) $\log \gamma = A + n \cdot \log (D - d)$.

Die Geraden sind nahezu parallel, d. h. n ist praktisch unabhängig von der chemischen Konstitution der

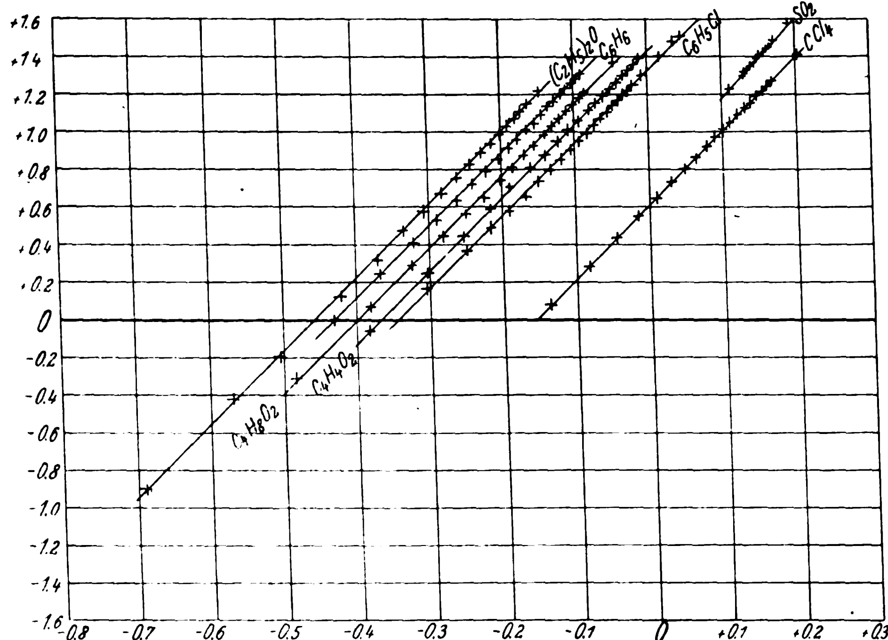


Abb. 3. Log γ als Funktion des log (D—d)*)

*) Die vierte Kurve von links gilt für Methylformiat, $C_2H_4O_2$.

verschiedenen Stoffe; der Wert von n liegt sehr nahe bei 4. Dagegen stellt der Wert A eine für jeden Stoff charakteristische Größe dar, die von der Temperatur unabhängig ist. Delogarithmiert man (4), so bekommt man:

(4a) $\gamma = 10^A \cdot (D - d)^n$ [7])

oder:

(4b) $\frac{1}{D-d} \cdot \gamma^{\frac{1}{n}} = 10^{\frac{A}{n}} = C$

als temperaturunabhängige Konstante für den betrachteten Stoff.

Multiplikation dieser Gleichung mit dem Molgewicht führt nun direkt zu der Größe P, Sugdens Parachor:

(5) $\frac{M}{D-d} \cdot \gamma^{\frac{1}{n}} = M \cdot C = P$.

Wenn nun $d << D$ ist, dann kann man für $\frac{M}{D-d}$ die Größe V einführen und erhält:

(5a) $V \cdot \gamma^{\frac{1}{n}} = MC = P$.

[6]) Die Daten für die sechs ersten Stoffe sind der genannten Abhandlung von I. E. Verschaffelt und F. de Block entnommen; die Darstellungen für Äthylalkohol, Methylalkohol und Essigsäure würden zwischen die der ersten sechs Stoffe hineinfallen; sie zeigen ein ganz ähnliches Bild wie diese. Siehe Anm. 14. Über SO_2, dessen Daten sich über einen Bereich von etwa 100° erstrecken, siehe S. 12.

[7]) Über die theoretische Ableitung einer derartig gebauten Formel aus der Zustandsgleichung vgl. folgende Arbeiten: I. D. v. d. Waals, Arch. Néerland. Sciences exact. nat. 28, 121 [1894]; R. D. Kleemann, Philos. Magazine (6), Bd. 21, 82 [1911]; MacLeod, Trans. Faraday Soc. 19, 38 [1923]; J. E. Verschaffelt, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences, (5) 12, 566 [1926]; A. Gyemant, Handb. d. Physik, Bd. 7, 393 ff., Berlin 1927.

Sugden setzt allgemein $n = 4$ (vgl. Formel 3 und 3a). Tatsächlich weichen aber die graphisch bestimmten Werte von n fast immer etwas davon ab; so finden Verschaffelt und Block (l. c.) bei den sechs für Abb. 3 verwendeten Stoffen im Mittel $n = 3{,}88$. So geringe Abweichungen der Größe n von 4 fallen für die Geltung der später behandelten Regelmäßigkeiten praktisch wenig ins Gewicht, wenn sie bei allen Stoffen gleichmäßig vorhanden sind. Weitere Nachprüfungen unsererseits ergaben gelegentlich noch stärker von 4 abweichende Werte, z. B. bei aromatischen Aminen Werte von $n = 3{,}3$—$3{,}4$, bei SO_2 $n = 4{,}2$. Ob es zweckmäßig ist, für n einen anderen Wert als 4 allgemein zu gebrauchen oder in einzelnen Fällen statt des Mittelwerts von n den tatsächlich gefundenen Wert für die Berechnung von P zu verwenden, kann erst an Hand eines umfangreicheren Materials entschieden werden. — Unangenehmer sind die Fälle, wo sich beim Auftragen des log γ gegen log (D — d) keine Gerade, sondern eine Kurve ergibt, z. B. bei Wasser. Doch scheinen solche Fälle selten zu sein und nur bei ausgesprochen anomalen Flüssigkeiten vorzukommen.

Die Verwertung von P für Fragen der chemischen Konstitution ist das Verdienst Sugdens. Damit ist zu der Ausnützung der Eötvösschen Regel für die Abschätzung des Assoziationsgrades und zu den Arbeiten von Langmuir[8]), Harkins[9]) und Adam[10]), welche die Erscheinungen an dünnen Häuten schwerlöslicher Stoffe auf Wasser zu Messungen der Moleküldimensionen benutzt haben[11]), eine dritte neuartige Nutzbarmachung von capillaren Messungen für chemische Fragen getreten. —

Um einen Anhaltspunkt für die physikalische Bedeutung des Ausdruckes $V \cdot \gamma^{1/4}$ zu geben, sei an den Befund erinnert, daß γ etwa proportional dem Kohäsionsdruck $\frac{a}{V^2}$ ist[12]), nämlich dem Druck, der von Laplace in die Theorie der Flüssigkeiten eingeführt wurde und seit van der Waals für den gesamten liquiden Zustand (Dämpfe und Flüssigkeiten) eine so wichtige Rolle spielt.

Aus Gleichung (3) bzw. (5) geht hervor, daß allgemein für die Temperatur, bei der $\gamma = 1$ ist (was z. B. für flüssiges CO_2 bei etwa 20° der Fall ist):

$$V = P \text{ wird.}$$

Der Parachor eines Stoffes ist also numerisch gleich dem Molvolumen für diejenige Temperatur, wo $\gamma = 1$ ist; bei diesen Temperaturen ist der Kohäsionsdruck in den verschiedenen betrachteten Flüssigkeiten daher praktisch gleich. Man kann also in dem Vorgehen Sugdens eine Reduktion des Molvolumens $V = \frac{M}{D}$ auf möglichst gut vergleichbaren inneren Zustand der verschiedenen Stoffe erblicken.

II.

Allgemeines über die Anwendung des Parachors.

Eine Größe, die als Charakteristikum für ein chemisches Molekül anzusehen ist, soll dem Chemiker

[8]) Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1848 [1917].

[9]) Harkins, Davies u. Clark, ebenda 39, 541 [1917]; eine Übersicht siehe bei Harkins, Ztschr. physikal. Chem. 139, 647 [1928].

[10]) Proceed. Roy. Soc., London, 99, A, 336 [1921]; 101, A. 452, 516 [1922]; 103, A, 676, 687 [1923].

[11]) Über die Vereinbarkeit dieser Befunde mit den Sugdenschen Anschauungen vgl. [2], 1167.

[12]) Siehe z. B. die Ausführungen von G. Bakker, Handb. d. Experimentalphysik 6, S. 201 f., Leipzig 1928.

möglichst deutliche Auskünfte über den feineren Bau des Moleküls liefern, besonders über die Arten der darin vorkommenden chemischen Bindungen; d. h. eine solche Funktion wie die Molrefraktion oder der Parachor soll zwei Forderungen erfüllen: a) bei normalen Verbindungen streng additiv sein, b) Besonderheiten der Bindungsarten deutlich und theoretisch verständlich wiedergeben. Demgemäß zerfällt sie in zweierlei wesentlich verschiedenartige Beträge, nämlich erstens in eine Summe von Atomkonstanten und zweitens in eine Summe von Beträgen, die den Bindungsarten der Atome zugeordnet sind und daher den Zustand des Gesamtmoleküls charakterisieren, z. B. die Ungesättigtheit. Hierbei setzt Sugden — ähnlich wie es bei der üblichen Zerlegung der Molrefraktion geschieht — den P-Wert einer normalen einfachen Bindung gleich Null.

Was die Forderung a) — strenge Additivität der Atomäquivalente — betrifft, so ist bekannt, daß die Molrefraktion diesem Verlangen nur mangelhaft entspricht[13]), besonders z. B. bei Molekülen, die Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Die Parachoratomkonstanten dagegen tun dies fast vollständig: Für jedes Atom wird nur eine einzige Konstante verwendet, mit Ausnahme des Estersauerstoffs (dessen Konstante sich nur geringfügig von der gewöhnlichen unterscheidet) und des Hydroxylsauerstoffs[14]).

Die Atomkonstanten werden in folgender Weise ermittelt: Man errechnet zunächst in einer homologen Reihe gesättigter Verbindungen durch Differenzbildung die CH_2-Konstante (Wert 39); dann setzt man diesen Wert in den Parachor eines Paraffins ein und bekommt den Wasserstoffparachor (Wert 17,1); hieraus ergeben sich dann die übrigen Atomkonstanten von selbst, wenn man zu ihrer Berechnung jeweils von gesättigten Verbindungen ausgeht. Der einfachen Bindung wird, wie nochmals betont sei, kein eigener Wert zuerkannt.

Die bis jetzt bekannten Atomkonstanten sind in folgender Tabelle I zusammengestellt:

Tabelle I.
Die Parachoratomkonstanten[1]).

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 17,1							
Li ca. 50	Be 38	B 16,4	C 4,8	N 12,5	O[2]) 20,0	F 25,7	
Na „ 80		Al 39	Si ca. 25	P 37,7	S 48,2	Cl 54,3	
K „ 110			Ti 45,3		Cr 53,7		
		Ga 50,0		As 50,3	Se[3]) 62,5	Br 68,0	
Rb „ 130							
			Sn 56,7	Sb 66,0	Te ca. 86	J 91,0	
Cs „ 150							Os[4]) 80 Pt 68
Au „ 54	Hg 69	Te 64	Pb 76,4	Bi 92			

[1]) Die Atomkonstanten scheinen im allgemeinen eine periodische Funktion der Ordnungszahl zu sein, wobei die Elemente der vierten Vertikalgruppe jeweils den kleinsten Wert besitzen. [4], 1526.

[2]) Der Wert für O in Estern beträgt 18,4, für O im Hydroxyl 13,3; dieser letzte Wert scheint in gleicher Weise für die Alkohole, Phenole und die niedrigen und mittleren Fettsäuren bis zur Caprinsäure einschießlich verwendbar zu sein. [14], 26, 27 und [22], 161.

[3]) Vergl. die verschiedenen Angaben [27], 1059.

[4]) Wird von Sidgwick angezweifelt, da der Wert nur aus einer einzigen Verbindung (OsO_4) unter ganz bestimmten Annahmen berechnet ist.

Sind die Atomkonstanten derart festgelegt, so macht beim Parachor die Auffindung der Bindungs- und Ringincremente keine besonderen Schwierigkeiten. Die bis jetzt bekannten Konstanten sind im folgenden zusammengestellt:

[13]) Vgl. jedoch die neueren Bemühungen von R. Samuel, Ztschr. Physik 49, 95 [1928], 53, 380 [1929], wo eine interessante Revision der Lehre von den Refraktionsäquivalenten vorgeschlagen wird. — Zur Gegenüberstellung von Molrefraktion und Parachor siehe [12].

[14]) [14], 26. Die Gleichung (4) ist jedoch für Methylalkohol und besonders für Äthylalkohol gut erfüllt; in beiden Fällen ist n = 3,8 (vom Verfasser berechnet). Der Parachorwert für Sauerstoff im Hydroxyl dürfte also wohl wirklich konstant und temperaturunabhängig sein.

Tabelle II.
Die Parachor-Mehrfachbindungs- und Ringkonstanten.

P=Wert der Doppelbindung (Zeichen ⊨)	C=C, C=N, C=O[1]), C=S, N=O[2]), N=N[3])	23,2
P=Wert der Dreifachbindung (Zeichen ⫢)	C≡C, C≡N	46,6

Dreiring[4])	16,7
Vierring	11,6
Fünfring	8,5
Sechsring	6,1

[1]) Gilt für jede Art von Carbonylgruppen.

[2]) Gilt nur für die einfache Nitrosogruppe und für N = O in Salpetrigsäureestern, ferner für die eine der beiden N = O-Bindungen in Salpetersäureestern.

[3]) Siehe S. 852.

[4]) Gemittelt aus Derivaten des Cyclopropans, aus Äthylenoxyd und Epichlorhydrin.

Die Konstanten der Atome, Mehrfachbindungen und Ringe sind, wie aus den Tabellen I und II hervorgeht, größenordnungsmäßig gleich. Auffällig hoch ist der Atomwert für Wasserstoff[14a]). Im Vergleich mit den Molvolumwerten bei gewöhnlicher Temperatur sind die Parachorwerte der meisten Verbindungen sehr hoch und bewegen sich im allgemeinen zwischen 100 und 300 Einheiten. Dies erklärt sich natürlich daraus, daß die vierten Wurzeln aus der Oberflächenspannung bei den meisten Stoffen bei gewöhnlicher Temperatur wesentlich größer als 1 sind.

Die recht beträchtlichen Incremente der doppelten und dreifachen Bindung geben sich als Abweichung von etwa 10—30% bzw. 20—60% des Gesamtwerts P deutlich zu erkennen.

Der Fehler von P, soweit er durch die Meßmethoden gegeben ist (D auf 0,1%, γ auf 0,5%, d. h. $\gamma^{1/4}$ auf etwa 0,1% genau), beläuft sich nach Sugden[15]) auf ± 0,2%. Die tatsächlich bei 167 untersuchten Stoffen gefundenen Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung halten sich bei 145 Stoffen innerhalb 2%, bei 104 Stoffen innerhalb 1%. Diese Abweichungen mögen teilweise auf die oben erwähnten Schwankungen des Exponenten in der Gleichung (4a) bzw. in einigen Fällen auf Abweichungen der Kurve in Abb. 3 von der Geraden zurückgehen.

Besonders charakteristisch und für die theoretische Auffassung der P-Werte wichtig sind folgende zwei Tatsachen: a) Die Gleichheit der verschiedenen Doppelbindungsincremente, b) der Betrag der Dreifachbindung als fast genau das Doppelte des Doppelbindungsincrements: ⊨ = 2 ⊢.

Dieser Befund hat Sugden — in Anlehnung an die Lewissche Theorie der homöopolaren Bindung — wohl zuerst veranlaßt, die Bindungs-Parachorwerte als ein direktes Maß für die an einer Bindung beteiligte über die normale Zahl 2 hinausgehende Elektronenzahl oder auch für die Anzahl latenter Valenzen anzusehen. Der Elektronenüberschuß beträgt bei der Doppelbindung 2, bei der Dreifachbindung aber 4 Elektronen, also doppelt so viel, genau entsprechend den P-Äquivalenten.

Die gleiche Annahme genügt nun nach Sugden, um aus dem P-Werte ⊢ des „Zweirings" auch eine befriedigende Deutung für die P-Werte anderer Ringsysteme abzuleiten. Dies geschieht, indem die latenten Valenzen[16]) auf die Anzahl aller dem Ring zugehöri-

[14a]) Durch die Größe dieses Werts wird in den Reihen der Grimmschen „Pseudoatome", z. B. F, OH, NH_2, CH_3, die fortschreitende Abnahme der Volumwerte für F, O, N, C überkompensiert und das regelmäßige Anwachsen der Volumina mit der Anzahl eingelagerter H-Atome gewährleistet. Siehe [31].

[15]) [7], 139, 140, und [3], 1188.

[16]) D. h. die Anzahl der H-Atome, die zur Verwandlung eines gesättigten Ringes in eine offene gesättigte Kette nötig wäre.

gen Atome verteilt werden. Sugden kommt so zu folgendem Quotienten U als Maß der Ungesättigtheit eines Ringes:

$$U = \frac{\text{Anzahl latenter Valenzen.}}{\text{Atomzahl des Ringes.}} \quad (6)$$

Bei der Doppelbindung ist sowohl Zähler wie Nenner dieses Bruches gleich 2, d. h. für das |‾-Increment ist U = 1; für einen beliebigen Ring gibt U daher den Bruchteil von |‾, d. h. von 23,2 an, der für den Ring als Increment zu erwarten ist.

Zur Erläuterung diene ein Beispiel: n-Hexen und Cyclohexan unterscheiden sich dadurch, daß ersteres einen Zweiring, letzteres einen Sechsring besitzt. Die Zahl der latenten Valenzen, nämlich 2, ist in beiden Fällen gleich, verteilt sich aber im ersten Fall auf 2, im zweiten auf 6 Atome, so daß Gleichung (6) zufolge $U_1 = \frac{2}{2} = 1$; $U_2 = \frac{2}{6} = 0{,}33$ ist. Den U-Werten entsprechen (siehe unten!) die P-Incremente: für die Doppelbindung wird ein solches von 23,2, für den Sechsring ein solches von nur 6,1 Einheiten gefunden. Dies läuft darauf hinaus, daß meistens sehr sicher mit Hilfe des P. zwischen ringförmiger und offener Kettenanordnung entschieden werden kann.

Wir stellen für die wichtigsten Ringe den jeweiligen theoretischen Ausdruck U × 23,2 dem direkt empirisch ermittelten Increment gegenüber:

Tabelle III.
Berechnete und beobachtete Ringincremente.

Bindungsart	U	Theor. Increment U × 23,2	Beob. Increment
Sechsring	2/6	7,7	6,1
Fünfring	2/5	9,3	8,5
Vierring	2/4	11,6	11,6
Dreiring	2/3	15,5	16,7
Doppelbindung . .	2/2	23,2	23,2
Dreifache Bindung	4/2	46,4	46,6

Es ergibt sich also eine hinreichend gute Übereinstimmung, welche die Grundannahme Sugdens über die Bedeutung von |‾ stützt.

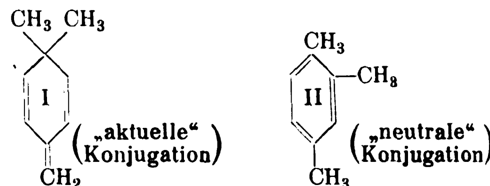
Für kondensierte Ringe ist nach Sugden einfach die Summe der Ringincremente zu verwenden; so sind für Naphthalin und Chinolin zwei Sechsringe zu berechnen, für Phenanthren deren drei[17]).

Wie nochmals betont sei, berechtigt nur eine wirklich weitgehende Unabhängigkeit der Incremente von den Liganden zu dieser Zerlegung. Nach Sugden schwanken tatsächlich die Sechsringincremente für Benzol, Methylcyclohexan, Pyridin und Piperidin nur zwischen 5,5 und 8,2 Einheiten.

Bei Dreiringen ist Sugden allerdings gezwungen zuzugeben, daß der Parachor sich hier offenbar nicht streng additiv verhält, da das Increment je nach den Substituenten im Ring bedeutend schwankt und infolgedessen der in obiger Tabelle mitgeteilte Wert 16,7 als Mittel aus ziemlich verschiedenen Einzelwerten anzusehen ist (sie schwanken zwischen 12,9 und 20,2). —

Vor der Molrefraktion zeichnet sich der Parachor offenbar durch eine viel größere Einfachheit in den Beziehungen der Bindungsbeiträge aus. Doch haben beide Größen, R und P, ihre eigentümlichen Vorzüge. So erlauben die Exaltationen konjugierter Systeme bei der Molrefraktion oft zwischen Isomeren gleichen Sättigungsgrades zu unterscheiden, z. B. zwischen Formel I und II für C_9H_{12} [18]).

Zwischen diesen Formeln kann der Parachor nicht unterscheiden, weil beidemal 1 Sechsring + 3 Doppelbindungen vorliegen, d. h. eben gleicher Sättigungsgrad. Weitere ähnliche



Gef.: R_D = ber. $R_D + 1{,}94$ Gef.: R_D = ber. $R_D + 0{,}38$.

Beispiele sind: Anilin-Picolin, Dimethylpyrazin-Phenylhydrazin, Thiocyansäureäthylester und Äthylthiocarbimid. Von allen diesen Beispielen sind nur die Parachorwerte des letzten Paares untersucht worden und haben sich als praktisch gleich ergeben (209,1 bzw. 211,7[19]); dagegen gilt für die Molrefraktion aller genannten Stoffe nach Brühl der Satz[20]): „Daß Sättigungsisomere niemals auch nur in grober Annäherung gleiches Refraktions- oder Dispersionsvermögen besitzen."

Die beiden Methoden ergänzen sich also in glücklicher Weise, und man kann sagen: So wichtig wie für die Molrefraktion die Exaltationen der konjugierten Systeme, so wichtig sind für die Parachormethode die nur von der Atomzahl abhängigen Ringincremente. (Die Ringkonstanten der Molrefraktion folgen, wenn solche überhaupt gefunden werden, komplizierten Gesetzmäßigkeiten[21])).

Vergleicht man weiter den Geltungsbereich der beiden Methoden, so hat die Parachormethode den Vorzug, auch auf unpolare anorganische Verbindungen, wie Säurechloride und Säureester und — allerdings weniger gut — auf die geschmolzenen Salze anwendbar zu sein[22]).

Wenn auch zweifellos für ein endgültiges Urteil das Material noch nicht genügend ausgedehnt ist, kann doch schon heute der Parachor als ein ziemlich wertvolles Hilfsmittel der Strukturchemie gelten, um so mehr als relativ wenige Messungen erforderlich sind: Eine Messung der Dichte D_{fl} und der Oberflächenspannung γ der reinen Flüssigkeit bei gleicher — im übrigen beliebiger — Temperatur. Allerdings muß γ an reinen Oberflächen gemessen werden[23]). Messungen an Lösungen, wie sie etwa für die Ermittlung der Molrefraktion praktisch wichtig sind, können für Berechnung von P-Werten des gelösten Stoffes nicht allgemein verwendet werden: nur wenn die γ-Werte für Lösungsmittel und gelösten Stoff sich wenig unterscheiden, gelten einfache Mischungsregeln (in anderen Fällen hat sich empirisch die Möglichkeit einer extrapolatorischen Bestimmung ergeben) [25]. Von unschmelzbaren Stoffen kann der P nicht bestimmt werden. [A. 86.]

(Schluß folgt.)

[17]) Berechnet man für kondensierte Ringe eigene Incremente aus der Ungesättigtheit des Gesamtringsystems, wie dies S. S. Bhatnagar und B. Singh tun [14], so wird die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung nicht besser; zudem müßten in eine konsequente Berechnung von U auch die Doppelbindungen der Ringe einbezogen werden; im Fall cumulierter Doppelbindungen käme man zu ganz falschen Werten. Vgl. die Carbimide [4], 1534.

[18]) v. Auwers u. Ziegler, Liebigs Ann. 425, 222. 225 [1921].

[19]) Der einzige Fall, in dem der Parachor ausnahmsweise zwischen Sättigungsisomeren unterscheidet, ist die Cis-trans-Isomerie. Cis-Verbindungen haben im allgemeinen einen um mehrere Einheiten höheren P. [5], 1869. Auffällig ist, daß sich die der Cis-trans-Isomerie so verwandte Isomerie der o- und p-substituierten Benzolderivate (ähnliche Fp.- und Kp.-Regelmäßigkeiten usw.) nach Sugden im Parachor nicht bemerkbar macht [6].

[20]) Ztschr. physikal. Chem. 16, 227 [1895].

[21]) Vgl. v. Auwers, Liebigs Ann. 415, 135 [1918], 422, 148 [1921]; ferner F. Krollpfeiffer, ebenda 430, 161 [1923]. Es muß natürlich berücksichtigt werden, daß die Messungen der Refraktion sich auf eine ganz unvergleichlich größere Anzahl von Stoffen erstrecken.

[22]) Die oben genannten Neuberechnungen von Samuel für die Molrefraktion scheinen auch hier das Bild zugunsten dieser zu ändern.

[23]) γ kann durch sehr geringe Verunreinigungen der Oberfläche u. U. recht bedeutend verändert werden. Vgl. [25].

Die Fortschritte in der organischen Chemie seit 1924. (Allgemeiner Teil.)

Von Dr. ERICH LEHMANN, Berlin.
Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule.

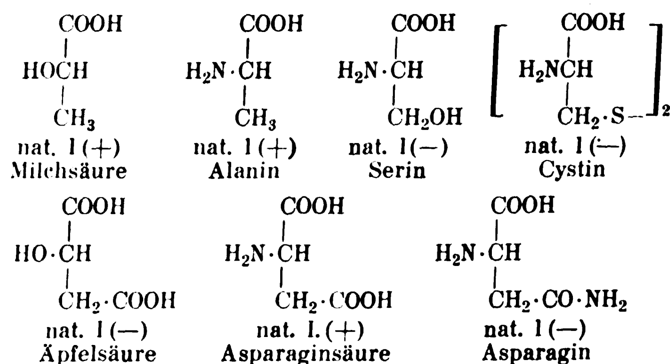
(Eingeg. 15. Mai 1929.) (Fortsetzung aus Heft 33, S. 842.)

Inhalt: IV. Stereochemie. 1. Konfiguration. 2. Sterische Hinderung. 3. Rotation. 4. Racemisierung. 5. Ringsysteme.

IV. Stereochemie.

1. *Konfiguration.*

Die von A. Schoenflies (Kristallsysteme und Kristallstruktur, Leipzig 1891) für die Kristallographie aufgestellte Symmetrielehre überträgt K. Weißenberg[71]) auf den Molekülbau und sucht damit die Grundlage für eine einheitliche Stereochemie aller Aggregatzustände und Phasen zu geben, indem er von der Forderung ausgeht, daß sie hypothesenfrei und universell sein und gestatten müsse, aus der Einreihung des experimentellen Materials in die auf sie gegründete Systematik die gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen geometrischer Konfiguration und stereochemischen Eigenschaften abzulesen. Eine allgemeinverständliche Darstellung der neuen Lehre kann im Rahmen dieses Berichtes nicht gegeben werden. — A. Reis[72]) zeigt an Hand der neuen Symmetrielehre, wie die Strukturformel aus dem Kristallbau abzuleiten ist. Die Molekülsymmetrie als Grundlage des Molekülbaus und die Konfiguration nur einer C—C-Bindung wird am Beispiel der Weinsäure und am Pentaerythrit erläutert, dessen Struktur H. Mark und K. Weißenberg[73]) mit Hilfe eines graphischen Auswertungsverfahrens von Schichtliniendiagrammen festlegen. Die vier CH_2OH-Gruppen sind an den vier Ecken der Grundfläche einer vierseitigen Pyramide zu denken, deren Spitze das zentrale C-Atom einnimmt. Dieser Befund wird von M. L. Huggins und St. B. Hendrick[74]) bestätigt. — In einer zusammenfassenden Mitteilung macht W. Hückel[75]) darauf aufmerksam, daß die Konfigurationsänderungen nicht nur bei Substitutionen am asymmetrischen Kohlenstoffatom vorkommen, sondern auch bei solchen an anderer Stelle des Moleküls. Die bisherigen Erfahrungen erstrecken sich besonders auf Verbindungen mit der Gruppierung $\overset{*}{C}H.C=O$. Hier ist wahrscheinlich intermediäre Enolisierung unter Bildung einer Doppelbindung am asymmetrischen C-Atom die Ursache. — Eine andere Gruppe von Umlagerungen betrifft die Hydrolyse von Verbindungen mit $\overset{*}{C}$—O-Bindung. Hierher gehört die Verseifung von Estern optisch aktiver Alkohole und Spaltung der cyclischen Halbacetale in der Zuckergruppe. In letzteren Fällen bleibt das asymmetrische Kohlenstoffatom nur scheinbar unberührt. — Die Arbeiten von K. Freudenberg[76]) über sterische Reihen ordnen die natürlichen, optisch aktiven, einfachen Amino- und Oxysäuren der d- bzw. l-Reihe zu und versuchen, auf Grund der Konfigurationsreihen biochemische Zusammenhänge aufzudecken. Ausgehend von dem Gedanken, daß analoge Verbindungen gleicher Konfiguration unter gleichen Bedingungen entsprechende Änderung ihrer Drehung erleiden, werden Milchsäure und Alanin in einer Anzahl von Derivaten verglichen. Aus Versuchen mit Derivaten des natürlichen rechtsdrehenden Alanins und der linksdrehenden d-Milchsäure ergibt sich dieselbe Reihenfolge wie bei der l-Milchsäure. Mit dieser muß daher das natürliche Alanin entsprechend der Annahme von Clough[77]) in der Konfiguration übereinstimmen, es muß daher als l(+)-Alanin bezeichnet werden. Für folgende natürliche Oxy- und Aminosäuren ist daher gleiche Konfiguration anzunehmen:



Für das Problem der Waldenschen Umkehrung folgt daraus, daß Einwirkung von salpetriger Säure auf Alanin, Serin und Asparaginsäure ohne Umlagerung verläuft[78]). Waldensche Umkehrung tritt jedoch ein bei der Umwandlung von d(+)-Milchsäure über den Toluol-p-sulfosäureester mit Ammoniak in das l(+)-Alanin, das wiederum mit salpetriger Säure ohne Umkehrung in l(+)-Milchsäure übergeht. Nach dem gleichen Verfahren gelingt auch die Synthese von Aminozuckern. — Die oben angenommene Gleichheit zwischen der Konfiguration der natürlichen Äpfelsäure und Asparaginsäure konnte an analogen Derivaten beider Säuren bewiesen werden. Biochemisch ergibt sich daraus für die Äpfelsäure, daß für ihre Entstehung die symmetrische Hydrierung ihrer Oxo-Stufe, der Oxalessigsäure, anzunehmen ist. Führt die Oxydation der Glucose zuerst zur Zuckersäure, die zu Ketipinsäure disproportioniert wird, so kann aus dieser die Bildung von Citronensäure erklärt werden. Aus derselben Ketipinsäure kann durch Säurespaltung und anschließende Hydrierung Äpfelsäure entstehen, die fast immer in Gesellschaft von Citronensäure auftritt. Für die Oxalessigsäure als Vorstufe der Äpfelsäure spricht ferner der räumliche Zusammenhang zwischen Oxy- und Aminosäuren. — B. Holmberg[79]) entschied an einigen einfachen Halogen- und Thiosäuren über ihre Einreihung in die d- oder l-Serie. Carbothionäpfelsäuren und l-Methylxanthogenamide werden neu dargestellt und stereochemisch eingeordnet. Bei der Hydrolyse der l(+)-β-Cl-succeinamidsäure in β-Malamidsäure und weiter in Äpfelsäure tritt sterische Um-

[71]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1526; Chem. Ztrbl. 26, II, 1813; Ztschr. Krystallogr. Mineral. 62, 13, 52; Ztschr. Physik 34, 406, 420, 433; Ztschr. Elektrochem. 31, 530.

[72]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1543, 1553; Chem. Ztrbl. 26, II, 1815/16.

[73]) Ztschr. Physik 17, 301, Chem. Ztrbl. 24, I, 158.

[74]) Journ. Amer. chem. Soc. 48, 164; Chem. Ztrbl. 26, I, 2321.

[75]) Ztschr. angew. Chem. 39, 842; Chem. Ztrbl. 26, II, 1257.

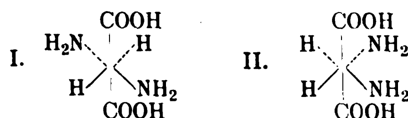
[76]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1547; 58, 148, 1753, 2399; 60, 2447; 61, 1083; Chem. Ztrbl. 24, II, 2027; 25, I, 948; II, 2269; 26, I, 1963; 28, I, 1520; II, 437.

[77]) Journ. chem. Soc. London 113, 526; 127, 2808; 1926, 1674; Chem. Ztrbl. 19, I, 713; 26, I, 2092; II, 2412.

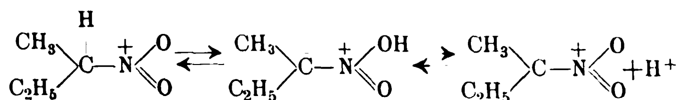
[78]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1547; 55, 1340; 58, 148; 58, 2399; 58, 1753; Chem. Ztrbl. 24, II, 2027; 25, I, 948; 26, I, 1963; 25, II, 2269.

[79]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1822, 1834; 59, 125, 1558, 1569; 60, 2185, 2198; Chem. Ztrbl. 25, II, 2255; 26, I, 2377; 26, II, 2410/11; 27, II, 2442 ff.

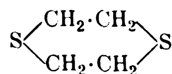
stellung ein. — R. Kuhn und Mitarbeiter[80]) entdeckten neuartige Umkehrerscheinungen an den Glycidsäuren cis- und trans-Äthylenoxyd-α,β-dicarbonsäuren, die durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Fumar- und Maleinsäure und Salzsäureabspaltung aus den entstehenden Cl-Äpfelsäuren erhalten werden. Bei Verkochung liefert die trans-Glycidsäure meso-Weinsäure, die cis-Glycidsäure Traubensäure. Dieser Befund steht im Gegensatz zu der bisherigen Annahme, wonach bei Öffnung eines Sauerstoffringes die Hydroxylgruppen cis-Stellung einnehmen sollen. Die neue Art der Ringöffnung fordert zu erneuter Diskussion entsprechender Ringsprengungen bei den Zuckern, der Beckmannschen Umlagerung und der Stereochemie der Oxime heraus. — Aus der geringen Beständigkeit der Halogenwasserstoffverbindungen der d,l-Diaminobernsteinsäure im Gegensatz zu der Beständigkeit der gleichen Verbindungen der meso-Säure ist auf eine verschiedene Basizität der Aminogruppen zu schließen. Die Salzbildung an der zweiten Aminogruppe wird um so schwieriger sein, je näher beide Gruppen einander stehen, und die schon geladene Gruppe wird auf H+ eine Abstoßung ausüben. Folglich müssen die Aminogruppen in der



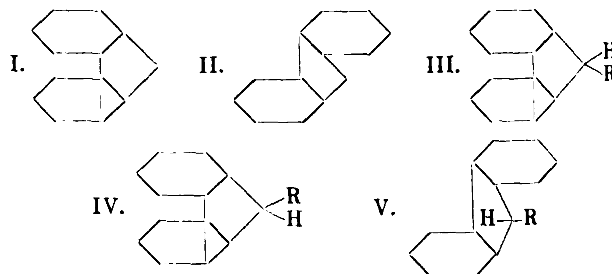
meso-Säure (I) weiter voneinander entfernt stehen als in der d,l-Säure (II)[81]). — Die von Freudenberg und Mitarbeitern[82]) nachgewiesene konfigurative Beziehung der d-Äpfelsäure zur d-Weinsäure konnte durch Umwandlung in die Chloräpfelsäuren I und II sichergestellt werden. Demselben Untersucher und Mitarbeitern gelang die Darstellung des optischen Antipoden des 2-Nitrobutans. Da auch das Na-Salz wider Erwarten optisch aktiv war, wird für dieses eine aus C, O, N bestehende Dreiringformel bzw. eine Formulierung gemäß der Oktettheorie diskutiert, wonach die Umlagerung Nitrokörper ⇄ Acinitrokörper als intramolekulare Verschiebung der semipolaren Doppelbindung erscheint. Nur der Wasserstoffkern wechselt seinen Platz, ohne daß



eine Umgruppierung von Elektronen und Verschwinden der optischen Aktivität eintritt. Bei der Reduktion von Aldehyden der Formel $R.C\lessgtr^{H}_{O}$, worin R = COOH oder $-CH=CH-CH_3$ ist, entsteht d,l-Glykol, ist $R = C_6H_5$, $-CH=CH_2$ oder $-CH=CH.C_6H_5$, so entsteht nur meso-Glykol. — E. V. Bell und G. M. Bennett[83]) berichten über die stereochemischen Verhältnisse bei Disulfoxyden. Da in den optisch aktiven Sulfoxyden R.SO.R′ die drei an Schwefel gebundenen Atome nicht in einer Ebene liegen, müssen bei zwei Sulfoxydgruppen



cis-trans-Isomere auftreten. Ebenso zeigen Derivate des Dithians (s. Formel) diese Erscheinung. In bezug auf die bei der Hydrolyse von optisch aktivem Propylenoxyd eintretende Waldensche Umkehrung stellen P. A. Levene und Mitarbeiter[84]) fest, daß die alkalische Hydrolyse ohne, die saure jedoch mit Umkehrung verläuft. — Über den Einfluß des Lösungsmittels auf das Vorzeichen der Umwandlungsprodukte von β-Oxy-β-phenylpropionsäuren in β-Br-β-phenylpropionsäuren berichten A. M. Ward und G. Senter[85]). Waldensche Umkehrung tritt durch Wechsel des Lösungsmittels ein bei Verbindungen, bei denen Phenyl- und Carboxylgruppe gleichzeitig an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebunden sind; hängt nur eine dieser Gruppen an diesem Kohlenstoffatom, so tritt keine Umkehrung ein. Die erwähnte bromhaltige, aktive Säure erleidet auch Umkehrung bei der Umsetzung mit Ammoniak zu β-Oxy-β-phenylpropionsäureamid. An der Reaktion von Phenyl-Cl- und Br-essigsäureionen mit Wasser erläutert G. Senter den Vorgang der Racemisierung bei chemischer Umsetzung. Bei der Hydrolyse des Cl-Äthylbenzols zum entsprechenden Alkohol tritt Waldensche Umkehrung ein. — Die Stereoisomerie der 9-Aminofluorene erörtern R. Kuhn und Mitarbeiter[86]) unter dem Gesichtspunkt, daß Verknüpfung der beiden Benzolkerne einer Äthylenbindung verglichen werden könne. Es sind also cis-trans-Isomere zu erwarten, deren Modelle in I und II dargestellt sind. Alle



Kernsubstitutionsprodukte in einem Kern bzw. verschiedene Substituenten in beiden Kernen können in optisch aktiven Antipoden auftreten. Von der cis-Form leiten sich zwei verschiedene, nicht spaltbare 9-Derivate III und IV ab, von der trans-Form nur eins, V. Es sind also zwei unspaltbare cis-Formen, eine racemische trans-Form und zwei optisch aktive trans-Formen möglich. In bezug auf den Bau des Diphenylsystems[87]) wird ein Verfahren zur Berechnung der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten von Diaminen entwickelt, die gefundenen Konstanten unter dem Gesichtspunkt der Theorie von Bjerrum[88]) erörtert und eine Nutzanwendung der gemachten Erfahrungen auf das Problem des Benzidins versucht. Die „geknickte" Benzidinformel von Kefler[89]) ist abzulehnen, denn sie gründet sich auf die Existenz des Mononaphthylbenzidins von Keller[90]), das jedoch aus einem Gemisch zweier anderer Verbindungen besteht. Sodann wird versucht, die Entscheidung zwischen Volumwirkung der Substituenten und Feld-

[80]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 919; 61, 481, 483, 504; Chem. Ztrbl. 25, II, 183; 28, I, 2927 ff.

[81]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1427; 59, 479; Chem. Ztrbl. 25, II, 2204; 26, I, 2667.

[82]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1339; 59, 2514; 60, 1297, 1565; Chem. Ztrbl. 27, I, 995; II, 1009/11.

[83]) Journ. chem. Soc. London 1927, 1798, 1803; 1928, 86, 3189; Chem. Ztrbl. 27, II, 1811; 28, I, 1531; 29, I, 882.

[84]) Journ. Biol. Chem. 73, 263; 74, 343; 75, 337, 587; Chem. Ztrbl. 28, II, 233/34; 28, II, 761/62.

[85]) Journ. chem. Soc. London 125, 2137; 129, 1847; 1927, 445; Chem. Ztrbl. 25, I, 47; 26, I, 633; 27, I, 2906.

[86]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1432; Chem. Ztrbl. 25, II, 2207.

[87]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 488; Liebigs Ann. 455, 254, 272; Chem. Ztrbl. 26, I, 2669; 27, II, 936/37.

[88]) Ztschr. physikal. Chem. 106, 220; Chem. Ztrbl. 23, III, 1589.

[89]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 3253 [1907].

[90]) Ebenda 37, 2880 [1904].

wirkung der Benzolkerne zu treffen durch Vergleich der Racemisierungsgeschwindigkeiten der drei bisher als α-, β- und γ-Säuren bekannten Dinitro-diphensäuren, von denen die α-Säure als p-p'-Dinitro-diphensäure, die β-Säure als o,p'-Säure, die γ-Säure als o,o'-Säure anzusprechen sind. Das Wesen der Umlagerung der o,p'-Säure in die Racemverbindung erblicken die Untersucher in der Schwingung des die p'-Nitrogruppe tragenden Kerns um die durch beide Kerne gelegte Achse. Einen weiteren Beitrag zur Stereochemie des Diphenyls liefern J. Meisenheimer und Mitarbeiter[91]). Am 6,6'-Diamino-o-ditolyl wird dargelegt, daß bei bestimmter Substitution in der „gestreckten" Diphenylformel, nämlich bei gleichartig geladenen Atomen wie N und C in der Methyl- und Aminogruppe stark abstoßende Kräfte auftreten müssen, die die Drehbarkeit der Diphenylringe behindern, woraus die Existenz zweier spiegelbildisomerer Formen folgt. Diese Stereoisomerie muß verschwinden, wenn die Substituenten sich gegenseitig anziehen. Dies ist auch der Fall, wenn man in der genannten Verbindung die Aminogruppen acetyliert und die Methylgruppen in Carboxyle verwandelt. Nach Verseifung der Acetyle tritt völlige Racemisierung unter gleichzeitiger Lactonbildung ein. — In Fortsetzung seiner ausgedehnten Untersuchungsreihe über das asymmetrische Stickstoffatom berichten Wedekind und Mitarbeiter[92]) über die Aktivierung einer asymmetrischen Tertiärbase in Gestalt von Salzen mit optisch aktiven Säuren. Ein Fall von echter Autoracemisation liegt im optisch aktiven N-Methyl-N-alkyltetrahydroisochinoliumjodid vor.

2. *Sterische Hinderung.*

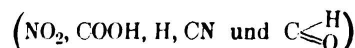
Die Theorie der sterischen Hinderung versucht W. Hückel[93]) dadurch auf eine breitere Grundlage zu stellen, daß er die Untersuchung der sterisch behinderten Reaktion als einen Teil der Aufgabe betrachtet, die Reaktionsgeschwindigkeit in Beziehung zur Konstitution zu setzen. Dieser Betrachtung wird die Gleichung von Trautz zugrunde gelegt:

$$K = \alpha \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$$

worin q die Aktivierungsenergie bedeutet, die nötig ist, um die reagierenden Moleküle in den reaktionsfähigen Zustand zu versetzen; α ist die Aktionskonstante, die die Häufigkeit der erfolgreichen Nahewirkung der Moleküle angibt. Die von Vavon[94]) gemessenen Veresterungsgeschwindigkeiten der cis- und trans-Form eines substituierten Cyclohexanols, wie auch die von zahlreichen, von Olsson[95]) vorgenommenen Messungen über die Verseifungsgeschwindigkeiten von primären, sekundären und tertiären Alkoholen geben kein ganz einheitliches Bild. Olsson (l. c.) findet die Verseifungsgeschwindigkeit der untersuchten Ester in alkalischer Lösung symbat der Säurestärke. Wo dies nicht zutrifft, soll ein sterisches Hindernis vorhanden sein. — Die Tatsache, daß 2,3-Dimethylchinoxalin sich mit o-Methoxybenzaldehyd nur zum Monostyrylderivat kondensiert, während mit anderen aromatischen Aldehyden auch Distyrylderivate entstehen, führen Bennett und Willis[96]) auf sterische Hinderung zurück.

3. *Rotation.*

Th. St. Patterson und Mitarbeiter[97]) stellten Nachprüfungen an über die Gültigkeit des van t'Hoffschen Gesetzes von der optischen Überlagerung, wonach das Mittel aus den Drehungen der d- und l-Formen gleich der Drehung der inaktiven Verbindung sein soll. — l- und d-sekundäre Oktylester der Weinsäure und der l-, und d- und racemisierten Dimethoxybernsteinsäuren folgen diesem Prinzip nicht. — B. K. Singh und Mitarbeiter[98]) beobachteten die Drehungswirkung von Phenyl-, o,m,p-Tolyl- und Naphthylsubstituenten im d-Campherimid und in der d-Campheramidsäure. Die Substitution einer Arylgruppe am Imidwasserstoff erhöht die Drehung, und zwar stärker als Substitution der Benzylgruppe. Der Einfluß des Lösungsmittels ist in allen Fällen bedeutend, und zwar im gleichen Sinne wie die Dielektrizitätskonstanten $CH_3.OH > C_2H_5OH > CH_3.CO.CH_3$. Die Drehung erhöht sich beim Öffnen des Campherimids zu Campheramidsäure beträchtlich. Die Absorptionsspektren zeigen, daß die Verbindungen, die die größere Zahl konjugierter Doppelbindungen besitzen, sowohl stärker drehen als auch stärker absorbieren. — H. G. Rule und Mitarbeiter[99]) führen die optische Drehung verschieden substituierter Derivate einer optisch aktiven Verbindung auf die verschieden große Polarität der substituierenden Gruppen zurück. Diese Gruppen lassen sich je nach Polarität in eine Reihe bringen, wie sie ähnlich auch für die Substitution im Benzolkern besteht. Je nach ihrer Stellung in dieser „Spannungsreihe" wirken die Substituenten auf asymmetrische Kohlenstoffatome mehr oder weniger ein. Im allgemeinen wird festgestellt, daß Ersatz von Wasserstoff in einer aktiven Verbindung durch einen positiven Substituenten


$(NO_2, COOH, H, CN$ und $C\lessgtr^{H}_{O})$

die Rotation im entgegengesetzten Sinne beeinflußt wie Ersatz durch einen negativen Substituenten (OH, CH_3, Cl, OCH_3, Br, NH_2, J, $N(CH_3)_2$). Die Untersuchungen werden an Menthyl- und β-Octylestern substituierter Essigsäuren vorgenommen. Es ergab sich folgende Reihe: $CN > Cl > Br > OH > OCH_3 > OC_2H_5 > CH_3 > COOH > H$. — J. Read und A. M. MacMath[100]) erblicken in den von ihnen dargestellten 1-Oxyhydrindaminsalzen der Cl-Br-methansulfosäure und der Cl-Br-essigsäure Fälle von potentieller, optischer Aktivität, insofern, als die Salze sich durch organische Lösungsmittel leicht in aktive Komponenten der Formel lBlS oder LBdlS trennen lassen. Ebenso leicht aber erfolgt auch Racemisierung schon bei Entfernung des Lösungsmittels. Ferner zeigt sich, daß die Atome H, Cl, Br zusammen mit COOH am asymmetrischen Kohlenstoffatom bedeutend beweglicher sind als zusammen mit SO_3H. — H. Kenyon und

---

[91]) Ebenda 60, 1425; Chem. Ztrbl. 27, II, 565.

[92]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2325; 61, 1364, 2471; Chem. Ztrbl. 28, I, 348; II, 244; 29, I, 1003.

[93]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1517; Chem. Ztrbl. 28, II, 1544.

[94]) Bull. Soc. chim. France (4) 43, 667; 41, 1638; (4) 39, 224; 41, 357; Chem. Ztrbl. 28, II, 981; I, 1181; Chem. Ztrbl. 26, II, 1413; 27, I, 3070; II, 813.

[95]) Ztschr. physikal. Chem. 133, 233; Chem. Ztrbl. 28, II, 1058.

[96]) Journ. chem. Soc. London 1928, 1960; Chem. Ztrbl. 28, II, 1567.

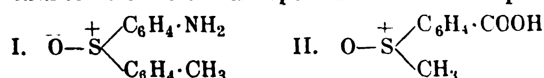
[97]) Journ. chem. Soc. London 125, 1475, 2579; 1926, 3224; 1927, 50; Chem. Ztrbl. 24, II, 1335; 25, I, 832; 27, II, 1581, 1817.

[98]) Quarterly, Journ. Ind. Chem. Soc. 3, 389; Journ. chem. Soc. London 1926, 504; Chem. Ztrbl. 27, I, 1447; 26, I, 3226.

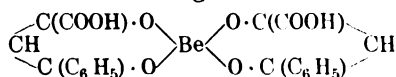
[99]) Jour. chem. Soc. London 125, 1121; 127, 2188; 1926, 553, 2116, 3202; Chem. Ztrbl. 24, II, 641; 26, I, 913; 3226; 26, II, 2789; 27, I, 1426.

[100]) Journ. chem. Soc. London 1926, 2183; 127, 1572; Chem. Ztrbl. 26, II, 2551; 25, II, 1741.

H. Phillips und Mitarbeiter[101]) beschäftigen sich mit der Abhängigkeit der optischen Drehung von der chemischen Konstitution. Die Rotationsdispersionen von aktivem α-Terpineol in Alkohol, Benzol und anderen Lösungsmitteln scheinen einfach zu sein, denn die Kurve $\frac{1}{\alpha}$ über λ^2 gab eine gerade Linie. Mit dem Grad des Ungesättigtseins steigt der Wert für λ_0, mit steigendem Molekulargewicht wächst λ_0 in der Vinylreihe, während es in der Äthylreihe fällt. Die Ester mit Fettsäuren und mit Benzoesäure kehren die Drehung der Alkohole um. Die p-Toluolsulfinsäureester des 1-β-Octanols und des l-Menthols zeigen Mutarotation und bei der Umesterung Wechsel des Drehsinnes. Da in Sulfoxyden zwischen Schwefel und Sauerstoff eine semipolare Doppelbindung liegt, mußte sie sich in optisch aktive Komponenten



spalten lassen. Dies glückte beim 4'-Amino-4-methyldiphenylsulfoxyd I und beim m-Carboxylphenylmethylsulfoxyd II. Daraus folgt, daß im Einklang mit der Elektronentheorie der Valenz die vierte Wertigkeit des S^{IV} von den drei andern verschieden ist. Beide Verbindungen zeigen komplexe Rotationsdispersion. P. A. Levene und Mitarbeiter[102]) oxydierten optisch aktive Mercaptane zu den entsprechenden Sulfosäuren und fanden, daß ausnahmslos, falls nicht Racemisierung eintrat, Änderung des Drehungssinnes stattfand. Die Drehungsrichtung änderte sich auch bei der Überführung einiger Carbinole in die zugehörigen Halogenide, z. B. bei den aktiven Butylmethylcarbinolen, den Phthalsäureestern des Benzylphenylcarbinols usw. — W. H. Mills und R. A. Gotts[103]) stellten aus der nicht aktiven Benzoylbrenztraubensäure einen rechts- und einen linksdrehenden Berylliumkomplex dar, der Mutarotation zeigte. Die Konfiguration muß man sich nach der Formel so vorstellen, daß die beiden Ringebenen einander schneiden.



Die Doppelbindungen sind absichtlich weggelassen. Auch bei den entsprechenden Kupfer- und Zinksalzen fand sich dieselbe Erscheinung.

[101]) Journ. chem. Soc. London **125**, 2304; **127**, 1094, 1169, 2552; **1926**, 658, 2079, 1841; **1927**, 188; Chem. Ztrbl. **25**, I, 494; II, 1916, 1917; **26**, I, 1538, 3316; **26**, II, 2293, 2294; **27**, I, 2646.

[102]) Journ. biol. Chemistry **60**, 685; **63**, 85; **65**, 507, 515; Chem. Ztrbl. **24**, II, 2241; **25**, I, 2368; **26**, I, 1148.

[103]) Journ. chem. Soc. London **1926**, 3121; Chem. Ztrbl. **27**, I, 1293.

4. *Racemisierung.*

Zur vollständigen Spaltung von Racematen bedient sich A. W. Ingersoll[104]) einer Methode, deren erste Stufe in der Verwendung nur einer aktiven Komponente besteht. Das nach Abtrennung der einen Komponente übrigbleibende Gemisch wird auf der zweiten Stufe des Verfahrens mit einer äquivalenten Menge der inaktiven Form der ursprünglich angewendeten Komponente gelöst. — P. A. Levene[105]) studierte die Racemisierungsgeschwindigkeit von Peptiden und Ketopiperazinen bei Einwirkung von Alkali. Für das d-Alanyl-d-alaninanhydrid ergibt sich, daß unter der Wirkung schwacher Alkalien die Racemisierung schneller verläuft als die Hydrolyse; in stärkerem Alkali ist die Abnahme der optischen Drehung dem Hydrolisierungsgrade proportional. Gleiche Behandlung von Glycyl-l-alanyl-l-alanylglycin, l-Alanylglycinanhydrid und Gelatine ergab folgende Resultate: 1. Bei niedriger Alkalikonzentration $\left(\frac{n}{10}\right)$ findet bei Ketopiperazinen bis 80%, bei Peptiden keine Racemisierung statt. 2. Steigerung der Alkalität auf 1 n bewirkt nur minimale Racemisierung. 3. Die Racemisierung der Peptide wächst mit der Alkalikonzentration, mit der Zeit und der Temperatur. 4. Innerhalb der Peptidreihe wächst die Racemisierungsgeschwindigkeit mit der Zahl der im Peptid gebundenen Aminosäuren. 5. Unter den Tetrapeptiden zeigte Glycyl-l-alanyl-l-alanylglycin größere Racemisierungsgeschwindigkeit als Diglycyl-l-alanylglycin. Gelatine ließ innerhalb kurzer Zeit keine Racemisierung erkennen. Aus der Linksverschiebung der Drehung von Gelatine, die mit verdünnter Natronlauge vorbehandelt und mit Schwefelsäure vollständig hydrolysiert wird, ist auf das Vorhandensein von Diketopiperazinen im Eiweißmolekül der Gelatine zu schließen, da diese Bausteine durch Alkali leicht racemisiert werden, während Prolin, Glutaminsäure und Lysin aktiv bleiben. Casein verhält sich gerade umgekehrt wie Gelatine: bei verdünnterem Alkali ist die Racemisierung geringer als bei stärkerem. — F. D. Aguirreche[106]) schließt aus der größeren Viscosität des d-Äthyltartrates im Vergleich zu der racemischen Verbindung auf die Existenz flüssiger Racemate. [A. 82.]

(Schluß folgt.)

[104]) Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2264; Chem. Ztrbl. **28**, II, 1770.

[105]) Journ. biol. Chemistry **70**, 355, 365; **63**, 661; **68**, 277; **70**, 219; Journ. gen. Physiol. **8**, 183; Chem. Ztrbl. **27**, I, 594; **25**, II, 302; **26**, I, 677; **26**, II, 880; **27**, I, 100.

[106]) Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **23**, 409; Chem. Ztrbl. **26**, I, 877.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Titrimetrische Bestimmung von Alkalifluoriden und von Kieselsäure.

Von Dr. W. Siegel, Berlin-Charlottenburg.

(Eingeg. 9. Juli 1929.)

Die Kontroverse zwischen den Herren P. Fuchs und F. Feigl in Nr. 26, S. 704, Ztschr. angew. Chem., veranlaßt mich, eine quantitative analytische Methode bekanntzugeben, die ebenfalls auf der Bildung komplexer Fluorverbindungen beruht. Die Methode hat mir schon 1925 im Fabrikbetrieb, hauptsächlich für Reihenanalysen von Alkalifluoriden, vorzügliche Dienste geleistet.

Es handelt sich in erster Linie um eine titrimetrische Fluorbestimmung durch Messen des Säureverbrauchs, der für die Reaktion



(1) $6AF + SiO_2 + 4HCl = A_2SiF_6 + 4ACl + 2H_2O$

benötigt wird. Hier bedeutet A = Na bzw. K oder NH_4. Man gibt zu der Lösung des Fluorids (im Falle des schwerer löslichen Fluornatriums genügt es, eine Aufschlämmung anzuwenden) Kieselsäure und titriert unter Anwendung von Methylrot als Indikator bis auf bleibende Rotfärbung. Ich habe in der Regel $^n/_2$-HCl angewendet. 1 cm³ $^n/_2$-Säure entspricht 0,01425 g F. Zuerst glaubte ich, im Interesse eines raschen Reaktionsverlaufs die Kieselsäure als Sol anwenden zu müssen, wie man es durch Neutralisation einer verdünnten Wasserglaslösung erhält. Es hat sich aber dann gezeigt, daß man auch das frisch

gefällte Gel und schließlich ebenso gut das Präparat von Kahlbaum verwenden kann. Natürlich überzeugt man sich durch einen blinden Versuch, daß die Kieselsäure neutral ist und selbst keine Säure verbraucht.

Die Ausführung der Analyse kann in der Kälte oder unter schwacher Erwärmung erfolgen. Die Säure wird anfangs fast augenblicklich, gegen Schluß etwas langsamer verbraucht. Die nach meiner Methode erzielten Resultate wichen von der üblichen gravimetrischen Bestimmung unregelmäßig um etwa ± ½% ab. Die Methode kann am einfachsten nachgeprüft werden, indem man z. B. Kaliumsilicofluorid in bekannter Weise nach

(2) $K_2SiF_6 + 4KOH = 6KF + SiO_2 + 2H_2O$

unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert und im Anschluß daran gegen Methylrot mit Säure nach Gleichung (1) zurücktitriert. Der Verbrauch an Säure entspricht dem vorhergegangenen Verbrauch an Lauge.

Voraussetzung für die Brauchbarkeit der Methode ist, daß keine anderen Metallverbindungen als die der Alkalien bzw. des Ammoniums vorhanden sind. Bei Gegenwart von Calciumsalzen z. B. reagiert die Lösung infolge der Dissoziation des Calcium-silicofluorids viel früher sauer, bevor sämtliches Fluor durch Komplexbildung verbraucht ist. Die Erwartung, daß durch Zugabe eines Überschusses von Kaliumchlorid die Bildung von Calcium-silicofluorid zugunsten der von Kalium-silicofluorid genügend weit zurückgedrängt werden könnte, hat sich nicht erfüllt.

Natürlich sind ferner bei der Analyse die möglichen Verunreinigungen der Fluoride durch Alkalicarbonat, Bifluorid und Silicofluorid zu berücksichtigen. Reagiert eine Probe nach Zusatz von $CaCl_2$ alkalisch, so kann außer Alkalicarbonat auch noch Kieselsäure vorhanden sein, Silicofluoride dagegen nicht. Durch Titration in Gegenwart von Chlorcalcium gegen Phenolphthalein erhält man den Gehalt an Alkalicarbonat. Ist Kieselsäure zugegen, so ist bei einer zweiten Titration ohne Zusatz von Chlorcalcium und mit Methylrot als Indikator der Säureverbrauch größer. Aus der Differenz, die für die Bildung von Silicofluorid nach Gleichung (1) verbraucht worden ist, wird SiO_2 berechnet, und zwar entspricht 1 cm^3 $n/_2$-Säure 0,0075 g SiO_2. Reagiert dagegen das Fluorid sauer, so kann außer Bifluorid (wenn von der Gegenwart einer fremden Säure einmal abgesehen wird) noch Silicofluorid vorhanden sein, freie Kieselsäure dagegen nicht. Man bestimmt in ein und derselben Probe unter Zusatz von Chlorcalcium zuerst gegen Methylrot den Gehalt an Bifluorid, dann gegen Phenolphthalein nach Gleichung (2) den Gehalt an Silicofluorid.

Wie aus dem weiter oben Gesagten schon hervorgeht, ist die Methode auch für die Bestimmung von Kieselsäure anwendbar. Anstatt, wie beschrieben, für die acidimetrische Bestimmung von Fluoriden Kieselsäure zuzusetzen, muß man nur für die acidimetrische Bestimmung der Kieselsäure einen Zusatz von Alkalifluorid machen, dessen Gehalt an Kieselsäure natürlich in Rechnung zu setzen ist. Bei der Analyse von Wasserglas z. B. kann man zu derselben Probe, in der man in bekannter Weise den Alkaligehalt bestimmt hat, Alkalifluorid zugeben und weiter mit Säure titrieren. Aus dem erneuten Verbrauch an Säure berechnet sich, wie oben angegeben, der Gehalt an SiO_2. Das Alkalifluorid muß in der oben beschriebenen Weise analysiert sein und in gewogener Menge zugegeben werden, damit die Verunreinigungen in Rechnung gesetzt werden können. Ob die Methode außer bei der Analyse von Wasserglas auch für andere Fälle der Kieselsäurebestimmung anwendbar ist, kann nicht ohne weiteres gesagt werden. Es müßten zuvor die Fehlerquellen, die durch die Möglichkeit der Adsorption anderer Verbindungen als der der Alkalien an der Kieselsäure gegeben sind, erforscht werden. [A. 123.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE



60. Jahresversammlung des Iron and Steel Institute.

London, 2. und 3. Mai 1929.

Vorsitzender: Prof. Henry Louis.

Prof. H. Louis: *„Überblick über die Entwicklung der Eisenindustrie von frühesten Zeiten an."*

Die erste Verwendung des Eisens durch die Menschen ist niemals genau ermittelt worden, wahrscheinlich ist Eisen in nennenswerten Mengen zuerst im südlichen Gebiet des Kaukasus hergestellt worden, etwa 3000 v. Chr. Die Reduktion der Erze zu metallischem Eisen dürfte damals wohl den primitiven Metallurgen bekannt gewesen sein, aber von dieser einfachen Reduktion bis zu der Herstellung von Eisen in verwertbarer Form war ein weiter Weg. Eisenoxyd wird zu metallischem Eisen bei tiefen Temperaturen nicht über 500° reduziert, aber das so erhaltene Eisen ist mehr oder weniger pulverig und für praktische Zwecke nicht verwendbar. Um Eisen als kohärente Masse, die einer weiteren Bearbeitung fähig ist, zu erhalten, braucht man beträchtlich höhere Temperaturen. Die ersten Nachrichten über die Erzeugung der notwendigen Wärme können wir ägyptischen Wandbildern entnehmen (etwa 2500 v. Chr.). Zu jener Zeit wurde Eisen als sehr wertvolle und seltene Substanz angesehen. An alten Stücken, die in Schweizer Seen und in Hallstatt in Österreich aufgefunden wurden, sieht man Bronzegegenstände mit Eiseneinlagen, die deutlich darauf hinweisen, daß das Eisen als das wertvollere Metall angesehen wurde. Das Alter der in Hallstatt aufgefundenen Gegenstände verlegt man in die Zeit von 1000 bis 875 v. Chr. Die ersten Nachrichten über die Erzeugung eines scharfen Feuers durch mechanische Mittel führen in die Zeit von Thothmes III., etwa 1500 v. Chr., zurück. Jedenfalls müssen wir nach den Überlieferungen annehmen, daß selbst in den Zentren der höchsten Kultur jener Zeit die Eisenbearbeitung noch nicht den hohen Stand der Bronzebearbeitung erreicht hat. Andererseits steht fest, daß man in den Ländern am Mittelmeer, wo die Kenntnis der Metallbearbeitung älter und die Zivilisation weiter entwickelt war, imstande war, genügend hohe Temperaturen zu erzeugen, um Kohlenstoffe mit Eisen zu vereinigen; niedriggekohlter Stahl oder stahlartiges Eisen ist dort schon in sehr frühen Zeiten hergestellt worden, wie aus einzelnen Stellen der Odyssee hervorgeht. Die Verwendung großer Öfen und die Erzeugung hoher Wärme macht wohl die Herstellung eines Stahls möglich, und dies wäre sicherlich leichter erfolgt, wenn manganhaltige Erze an Stelle der gewöhnlichen Eisenerze verwendet worden wären. Horaz und Ovid erwähnen die hervorragenden Eigenschaften des Norischen Eisens (Steiermark und Kärnten). In England wurde in den südlichen Landesteilen Eisen sicherlich vor der Invasion Cäsars hergestellt. Die Funde der größten Menge römischen Eisens lagen bei Corbridge in Northumberland. Sie stammen wahrscheinlich aus der Zeit zwischen 350 und 380 v. Chr. Sicher ist die Art der Eisenerzeugung um diese Zeit herum überall die gleiche gewesen, wahrscheinlich direkte Reduktion durch Holzkohle in Öfen von wahrscheinlich nicht mehr als 3—4 Fuß Höhe, die durch Blasebälge angefeuert wurden. Die Temperatur war nur hoch genug, um weiches Eisen zu erzeugen oder im besten Falle mit geeigneten Erzen ein stahlähnliches Eisen. Scheinbar hat diese Art der Eisenerzeugung in den nächsten 1000 Jahren sich unverändert erhalten. Die Entwicklung der Gußverfahren hat ihren Ursprung in Deutschland.

3. *Ausschußbericht über die Heterogenität von Stahlblöcken.*

Der vom Iron and Steel Institute eingesetzte Ausschuß zur Erforschung der Heterogenität in Stahlblöcken hat eine Reihe von Arbeiten durchgeführt. H. J. Andrew und D. Binnie, Glasgow, haben die Liquidus- und Solidus-Gebiete einiger Handelsstähle näher erforscht. Die Liquidus- und Solidus-Kurven der untersuchten Handelsstähle stimmen hinsichtlich Temperatur und Kohlenstoffgehalt mit dem Eisenkohlenstoff-Diagramm überein, vorausgesetzt, daß der Mangangehalt unter 45% liegt. Nickelchrom- und Nickelstähle erstarren bei tieferen Temperaturen als reine Kohlenstoffstähle. Die Schmelzpunkte liegen annähernd bei der gleichen Temperatur wie bei den einfachen Kohlenstoffstählen von gleichem Kohlenstoffgehalt. Nickelchromstähle mit Molybdängehalt unterscheiden sich von den molybdänfreien Nickelchromstählen dadurch, daß ihre Erstarrungspunkte durch kleine Mengen Molybdän nicht beeinflußt werden, ihre Schmelzpunkte aber durch Molybdän im Verhältnis der anwesenden Mengen beträchtlich erniedrigt werden. Nickel- und Nickelchromstähle zeigen geringere Seigerung hinsichtlich des Kohlenstoffs. Nickelchromstähle mit Molybdän zeigen Seigerung von Molybdän-Carbid, da durch diese Verbindung das Liquidus-Solidus-Gebiet erweitert wird. Die Liquidus- und Solidus-Kurven der Kohlenstoffstähle entsprechen den von Carpenter und Keeling gefundenen. Die Untersuchungen über die Löslichkeit der Eisen- und Mangan-Sulfide im Stahl zeigten, daß Schwefel in einer Eisenschwefellegierung in Lösung gehalten werden kann durch rasches Abschrecken der Schmelze, und daß die Abscheidung von Eisensulfid beim Erhitzen der Legierung auf etwa 900° erfolgt. —

1. *Bericht des Hochofenausschusses über Hochofenanlagen in der Praxis.*

Die Entwicklung der Hochofenkonstruktionen in den letzten Jahren ging mehr zu einer Verbesserung von Einzelheiten als in der Richtung der Annahme neuer Verfahren. In den Vereinigten Staaten geht man zu immer größeren Öfen über und hat Fortschritte in der Wirtschaftlichkeit, im Brennstoffverbrauch und in der Senkung der Herstellungskosten erreicht. In Deutschland sucht man das gleiche Ziel zu erreichen durch Auswahl und Aufbereitung des Materials, durch Siebung oder Sinterung der Erze, des Kalkzuschlags und Kokses. Man ist so zu größeren Durchsätzen gekommen. Der Bericht beschäftigt sich mit den Verfahren der Gasreinigung durch Trockenfiltration, durch Waschen mit Wasser und durch elektrische Niederschlagung. Große Sorgfalt legt man jetzt auf die Meßverfahren. Vortr. verweist auf die Versuche in Deutschland, von einem Schaltraum aus entweder elektrisch oder hydraulisch alle Öfen zu regulieren.

G. R. Bolsover, Sheffield: *„Sprödigkeit in weichem Stahl.“*

Bei Gegenständen, die aus weichem Stahl guter Qualität hergestellt wurden, tritt immer dann Sprödigkeit auf, wenn die Gegenstände nach ihrer Formgebung auf eine kritische Temperatur erhitzt wurden, z. B. nach der Erhitzung von Preßstücken für die folgende Galvanisierung. Das Material als ganzes bleibt vollkommen dehnbar, aber jeder Versuch, gebogene Stellen wieder geradezuziehen, führt zum Bruch. Der Bruch ist dichtkörnig im Vergleich zu der normalen Faserstruktur des Bruches an anderen Stellen des gleichen Stahles, die nicht vor dem Erwärmen deformiert wurden. Weicher Stahl wird spröde, wenn er über gewisse Grenzen deformiert und auf annähernd 250° wieder erhitzt wird. Die undeformierten Teile des gleichen Stahles bleiben vollkommen dehnbar. Die Druckfestigkeitswerte an so kalt bearbeitetem und wieder erhitztem Stahl gehen von annähernd 90 Fuß je Pfund auf 10 zurück bei der Untersuchung bei Zimmertemperatur. Die Festigkeitswerte steigen mit steigender Untersuchungstemperatur. Weicher Stahl bleibt im gehärteten und getemperten Zustand dehnbar bei einer niederen Temperatur als der gleiche Stahl unter Normalbedingungen. Ursprünglich langsame Abkühlung verursacht die Sprödigkeit erst bei höherer Temperatur. Wird normaler Stahl nachher bearbeitet und wieder erhitzt, dann wird er bei einer höheren Temperatur spröde, als wenn er nur bearbeitet wurde, und zwar wieder bei einer höheren Temperatur, als die Sprödigkeit bei normalem Material auftritt. Steigender Phosphorgehalt erhöht die Sprödigkeit unter den genannten Bedingungen, doch wurde dies nur bei Stählen beobachtet, die nach der Kaltbearbeitung wieder erhitzt wurden. Vortr. glaubt, daß die auftretende Sprödigkeit durch die starke Wirkung der Kaltbearbeitung erklärt werden kann. Die Zunahme der Härte durch Kaltbearbeitung kann man leicht erklären durch die allmähliche Abnutzung der Flächen geringsten Gleitwiderstands, die zunehmende Zugspannungen für weitere Deformationen erfordern würde. Man nimmt jetzt an, daß eine Wiedererhitzungstemperatur von 250—300° genügt, um Rekristallisation längs der Flächen der größten Bewegung im deformierten Material herbeizuführen. Diese Rekristallisation längs dieser Flächen ohne Rekristallisation in der ganzen Masse führt zu inneren Spannungen im Stahl, und die beobachtete Sprödigkeit ist nach Ansicht des Vortr. auf diese inneren Spannungen zurückzuführen. —

R. H. Greaves, H. H. Abram und S. H. Rees, Woolwich: *„Über die Erosion an Waffen.“*

Infolge der starken Beanspruchung, denen die Seele, Kaliber, die Bohrungen der Feuerwaffen ausgesetzt sind, wird nach jedem Schuß etwas Metall von der Oberfläche entfernt. Die Bohrungen abgefeuerter Waffen zeigen eine harte martensitische Oberfläche infolge der Erwärmung der Oberflächenschicht und der darauf folgenden raschen Abkühlung durch Wärmeleitung. Sie zeigen weiter ein Netzwerk feiner Risse infolge der durch die abwechselnde Erwärmung und Abkühlung hervorgerufenen Spannungen. Diese Wirkungen scheinen jedoch nicht die maßgebenden Faktoren für die Erosion zu sein, diese ist vielmehr auf das Schmelzen und Wegwaschen einer dünnen Oberflächenschicht bei jedem Schuß durch den der Ladung folgenden hocherwärmten Gasstrom zurückzuführen. —

G. M. Hankins und G. W. Ford, Teddington: *„Die mechanischen und metallurgischen Eigenschaften von Federstählen.“*

In den gewöhnlichen käuflichen Federstahlblechen hat man gewöhnlich eine dünne Schicht entcarburierten Metalles an der Oberfläche, und diese Oberflächenschicht ist weicher als der Kern des Bleches. Der Ermüdungswiderstand des Federstahles schwankt mit seiner Härte, und die Ermüdungsgrenze der Oberflächenschicht ist kleiner als die des Innern der Platte. Die Biegemomente an Federstahlblechen bewirken große Spannung an der Oberfläche, und da diese Oberflächenschicht durch die decarburierte Haut Unregelmäßigkeiten zeigt, ist sie Ermüdungsrissen zugänglich bei Beanspruchungen, die unterhalb der Ermüdungsgrenze des Metalls liegen. Wenn an der Oberflächenhaut ein Riß auftritt, dann genügt die Zugbeanspruchung, um den Riß in das innere feste Material auszudehnen und so die Störungen herbeizuführen. Man muß daher die Entcarburierung auf ein Minimum beschränken. Polierung der Federstahlbleche nach der letzten Wärmebehandlung kann in manchen Fällen von Wert sein, auch Polieren der Bleche nach dem Walzen und vor der Wärmebehandlung dürfte von Vorteil sein. Dr. W. Rosenhain hebt die Bedeutung dieser Untersuchungen unter den jetzigen Verhältnissen bei der Herstellung von Federstahl hervor. Vortr. denkt insbesondere an die Federn für Motoren und Fahrzeuge verschiedenster Art. —

E. G. Herbert und P. Whitaker, Manchester: *„Die Differentialmethode zur Messung der Dicke von gehärteten Schalen, ohne sie zu zerschneiden.* —

Dartrey Lewis, Bridgeport: *„Über die Umwandlung von Austenit in Martensit in einem Stahl mit 0,8% Kohlenstoff.“*

Auf Grund seiner Untersuchungen kommt Vortr. zu dem Schluß, daß ein Stahl mit 0,8% Kohlenstoff in einem geschmolzenen Salzbad bei 232° ein verhältnismäßig stabiles Austenitgefüge zeigt, das beim Abkühlen in Martensit übergeht. Das Abkühlen kann langsam oder schnell erfolgen, ohne praktischen Einfluß auf die endgültige Härte, die etwa 650 Brinell-Härtegrade beträgt. Eine Härtung in zwei Stufen kann technisch Anwendung finden für die Härtung von Stählen mit bis zu 0,8% Kohlenstoff, weil diese Methode wissenschaftlich genau kontrolliert werden kann. Die Geschwindigkeit, mit der die Martensitumwandlung auftritt, kann sehr langsam gemacht werden, und in den Fällen, in denen der Stahl ohne Abkühlung

auf Zimmertemperatur genommen wird, kann die Menge des gebildeten Martensits genau bestimmt werden. Dieses Verfahren kann zur Vermeidung der Abschreckrisse und -sprünge beitragen. Die Tatsache, daß der Austenitzustand im Stahl bei 232° mindestens 5 Minuten lang stabil ist, eröffnet die Möglichkeit der Formverarbeitung bei dieser Temperatur. Die Teile könnten dann durch Abkühlen an der Luft gehärtet werden. Wenn der Austenit in einem Stahl mit 0,8% Kohlenstoff sich unterhalb 232° zersetzt, dann ist die Reaktion sehr schnell und das Produkt harter Martensit. Oberhalb dieser Temperatur, bis zu 316°, tritt die Umwandlung verhältnismäßig langsam auf, das Produkt hat martensitisches Aussehen, aber die Nadeln sind sehr groß und die Härte gering. —

E. H. Lewis, Wishaw: *„Ergebnisse der sich über einen Zeitraum von 20 Minuten erstreckenden Beobachtungen an Hochöfen mit getrocknetem Wind.“*

Die Verwendung von getrocknetem Wind, der mit Hilfe einer Silicagel-Entwässerungsanlage getrocknet war, führte vor allem zu Kohleersparnis. Je Tonne Eisen konnten 112 Pfund Kohle gespart werden. Der Siliciumgehalt des Eisens sank bei Verwendung des getrockneten Windes, und man konnte, wenn gute Kohle zur Verfügung stand, basisches Eisen herstellen mit weniger als 1% Silicium und weniger als 0,06% Schwefel. Der Kohleverbrauch je Tonne Eisen betrug 1622 Pfund. Die Nebenproduktengewinnung wurde verbessert, je Tonne Kohle stieg die Kreosotölausbeute um 0,718 Gallonen. Der Ammoniakverlust entsprach 1,13 Pfund Ammoniumsulfat je Tonne Kohle. Das Optimum der Trocknung lag bei 1 bis 1,5 g an Wasser je Kubikfuß Luft.

Im Anschluß an diese Angaben wünscht Prof. C. H. Desch einige Angaben über die Lebensdauer des Silicagels. Lewis erklärt, daß nach den Untersuchungen keine merklichen Änderungen des Gels nach 2 bis 3 monatiger Benutzung aufgetreten waren. Eine bestimmte Menge Teer geht sicherlich durch die Anlage, denn es sind beträchtliche Mengen Teer in den Gasen enthalten, und man kann sehr schwer die letzten Spuren beseitigen. Die auf dem Silicagel sich niederschlagenden Kohlenwasserstoffe bewirken eine geringe Verfärbung, können aber leicht durch Steigerung der Aktivierungstemperatur um 10 oder 15° entfernt werden. Nach dieser Behandlung war das Silicagel sogar noch wirksamer als vorher. —

A. L. Norbury, Birmingham: *„Gefügediagramme für Gußeisen und abgeschreckte Stähle.“*

Bei der Herstellung einer Reihe von Tiegelgüssen von grauem Eisen verschiedenen Kohlenstoff- und Siliciumgehalts aus Mischungen von schwedischem Weißeisen, Armco-Eisen, Ferrosilicium, Ferromangan und Ferrophosphor zeigte sich, daß die erhaltenen Eisen gleiche chemische Zusammensetzungen besaßen, die Gußstücke aber trotz gleicher Bedingungen im Gefüge sehr von einander abwichen, ebenso in ihren mechanischen Eigenschaften, in ihrem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff und ihrer Neigung zum Erstarren. Es wurden die Gefügediagramme für eine Reihe von Verbindungen aufgenommen, so für Eisen-Kohlenstofflegierungen mit 0, 2 und 4% Silicium. In diesen Diagrammen konnten für das Austenit-Graphit-Eutektikum und für das Austenit-Zementit-Eutektikum sowohl normale als unterkühlte Systeme festgestellt werden. Es wird angenommen, daß graues Eisen entsprechend dem normalen Graphit-Austenitsystem kristallisiert, wenn Graphitkeime in der Schmelze vorhanden sind. Diese Eisen enthalten dichte Graphitplättchen und neigen zu perlitischem Aussehen. Umgekehrt tritt, wenn Graphitkeime nicht vorhanden sind, Unterkühlung auf, und der Graphit wird in Form sehr kleiner Blättchen abgeschieden, die zu einer Vereinigung mit Ferrit neigen. Im Falle des weißen Eisens nimmt man an, daß die Graphitkerne die Abscheidung geringer Mengen des Graphit-Eutektikums bedingen, welches wieder die Ausscheidung des weißen Eisen-Eutektikums bei möglichst höchster Temperatur und folgendes Zusammenwachsen (Koalescenz) bedingt. In grauem Eisen hat man die Neigung des dichten Graphits zur Vereinigung mit Perlit und des feinen Graphits mit Ferrit erklärt unter Annahme, daß die den Graphitblättchen nächstliegende feste γ-Lösung Kohlenstoff in fester Lösung hält, entsprechend der geringeren festen Löslichkeit des Graphits, während die weiter von den Graphitplättchen entfernte x-Lösung Kohlenstoff in fester Lösung hält, entsprechend der höheren festen Löslichkeit von Zementit. Infolgedessen ist, je dichter und in geringeren Mengen die Graphitblättchen vorhanden sind, der Gehalt an Kohlenstoff in fester Lösung um so größer. Temperaturen und Zusammensetzungen in dem Diagramm mit 0, 2 und 4 % Silicium wurden bestimmt, und auch die Erniedrigung der Umwandlungspunkte in Stählen, infolge des Abschreckens, wurde in einem Gefügediagramm als Form der Unterkühlung dargelegt. —

Sir Charles Parsons und M. Duncan, Newcastle-upon-Tyne: *„Ein neues Verfahren zur Herstellung von dichtem Stahl.“*

Vortr. beschreiben ein neues Verfahren zur Vermeidung der Seigerungen und axialen Undichtheiten, das sich auf das Prinzip stützt, daß die Erstarrung von unten nach oben gehen soll und die Isothermen parallel dem Boden des Blocks laufen. Das Verfahren beruht in der Herstellung von Gußstahlblöcken in einer Form, deren Längsdimensionen größer sind als die Querdimensionen. Die Seitenwände der Form sind mit dickem, schwer schmelzendem Material bedeckt. Die Form wird auf hohe Temperaturen vorerhitzt, bevor der geschmolzene Stahl hineinfließt, die Oberfläche des geschmolzenen Metalls wird nach dem Gießen noch erwärmt, so daß die obere Schicht zuletzt erstarrt. In den ungeätzten Proben finden sich noch zahlreiche, meist sehr kleine Einschlüsse. Das neue Verfahren ist den alten Gußweisen mit Rücksicht auf die Seigerung vorzuziehen. Wichtig ist, daß man den Gußstahl zu annehmbaren Preisen herstellen kann. —

L. B. Pfeil, Swansea: *„Die Oxydation von Eisen und Stahl bei hohen Temperaturen.“*

Für die Erklärung des Mechanismus der Oxydation von Stahl und Eisen zieht Vortr. vier Hauptpunkte heran, 1. die Oberflächenschicht ist normalerweise dicht, fest und frei von Sprüngen und Rissen, trotz der Oxydation, die eine Ausdehnung bis zu 100% hervorruft. 2. Die Oberflächenschicht besteht aus drei voneinander deutlich unterscheidbaren Schichten, die in Aussehen, Struktur und Zusammensetzung verschieden sind. Mit sehr wenigen Ausnahmen sind die Nichteisenelemente, die vor der Oxydation im Eisen vorhanden waren, in der innersten dieser drei Schichten enthalten. 3. Fremde Stoffe, die in die Oberfläche des Eisens gebracht werden, werden durch diese Bildung der Oberflächenschicht nicht verdrängt, sondern bleiben unverändert erhalten und werden von dieser Schicht vollkommen eingehüllt. 4. Bei langsamer Oxydation tritt Bildung einer starken Kristallschicht auf mit glatten Kristallflächen. Die Oberfläche zeigt manchmal starke Erhebungen. Diese durch die Versuche gefundenen Tatsachen sind nicht vereinbar mit der allgemein angenommenen Ansicht, daß die Oberfläche der Außenhaut zu Beginn der Oxydation entsteht, und daß weitere Oxydation diese zunächst geformte Oberflächenschicht in das Innere verschiebt. Die äußere Schale des Häutchens wird zuletzt gebildet, die mittlere Schicht zuerst. Dies ist nur möglich, wenn eine flüchtige Eisenverbindung von kurzer Lebensdauer auftritt. Der einzige Mechanismus der Oxydation, der mit den beobachteten Tatsachen in Einklang gebracht werden kann, ist eine Diffusion unter Annahme, daß das Eisen nach außen, der Sauerstoff nach innen durch die Häutchenschicht diffundiert. Wichtig ist die Tatsache, daß die Oberflächenhaut normalerweise an Eisen ungesättigt ist, und daß metallisches Eisen sich mit dieser Oberflächenhaut verbinden wird, wenn die beiden beim Erhitzen miteinander in Berührung kommen.

G. W. Usherwood weist darauf hin, daß hinsichtlich der Reduktion von Ferrioxyd durch Kohlenmonoxyd bemerkenswerte Ergebnisse erhalten wurden. Bei der Röntgenanalyse wurde festgestellt, daß Magnetit nur 5% Ferrooxyd auflösen kann, während Ferrooxyd 39% Magnetit zu lösen vermag. Prof. Desch meint, die vorgebrachten Tatsachen werfen ein ganz neues Licht auf die Oxydationsvorgänge bei hohen Temperaturen, möglicherweise stehen sie auch in Zusammenhang mit der Oxydation bei tiefen Temperaturen. —

I. M. Robertson, London: *„Über die Mikrostruktur von rasch abgekühlten Stählen.“*

Vortr. untersucht die Struktur von kleinen Stahlstücken, die im geschmolzenen Zustand abgekühlt wurden bei Temperaturen zwischen 600 und 220°. Er untersucht insbesondere die Strukturen, die man erhält, wenn Austenit bei allmählich

sinkenden Temperaturen sich zersetzt. Die endgültige Zusammensetzung des Zersetzungsprodukts von Austenit scheint in großem Maße zu schwanken mit der Erniedrigung der Temperatur. Wenn die Umwandlungen bei normaler Temperatur vor sich gehen, dann besteht das Produkt in der Hauptsache aus α-Eisen und Zementit. Wird die Umwandlungstemperatur erniedrigt, dann wird mehr Kohlenstoff im α-Eisen in Lösung gehalten und scheidet sich in geringerem Maße als Zementit ab. Die kristallographische Form des Zersetzungsproduktes des Austenits hängt davon ab, ob die Zersetzung durch allotrope Umwandlung oder durch Zementitbildung eingeleitet wird. Die Umwandlung beim ersten Haltepunkt wird durch Zementit eingeleitet, die Umwandlungen beim zweiten Haltepunkt durch allotrope Umwandlungen. Die Beziehungen zwischen den Haltepunkten werden dadurch bestimmt, daß allotrope Umwandlung und Zementitbildung durch Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit in verschiedener Weise beeinflußt werden. Die Zementitbildung wird durch zunehmende Steigerung der Abkühlungsgeschwindigkeit etwas verlangsamt, dann unterbrochen und unterdrückt. Die allotrope Änderung wird mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit allmählich erniedrigt. In Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt geht die Struktur direkt aus Perlit und Ferrit in feste Lösungen über. Durch Zunahme der Abkühlungsgeschwindigkeit werden zwei Strukturserien erhalten. Innerhalb jeder sind die Änderungen in der Struktur allmählich; alle beim zweiten Haltepunkt erhaltenen Strukturen können getempert werden, und die getemperte Struktur steht zu der ursprünglichen Struktur, zu der Zeit und Temperatur des Temperns in enger Beziehung. Hinsichtlich der kristallographischen Form besteht keine Beziehung zwischen dem Abkühlen bei verschiedener Geschwindigkeit und dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen. Man kann aber auf einem dieser beiden Wege zu dem gleichen Endgefüge kommen. Wird die feste α-Lösung, die durch sehr rasches Abkühlen erhalten wird, wieder erhitzt, dann scheidet sich allmählich aus der Lösung Kohlenstoff ab und bildet Zementit. Durch Erwärmen auf verschiedene Temperaturen kann man alle Gefüge zwischen fester Lösung und Ferrit-Zementit-Aggregat erhalten. So kann die durch Tempern oberhalb 600° erhaltene Kornstruktur die gleiche Konstitution besitzen wie das fächrige Gefüge, aber die kristallographische Form und die allgemeinen Eigenschaften dieser beiden Gefüge sind vollkommen voneinander verschieden. —

T. E. Rooney und G. Barr, Teddington: *„Ein Verfahren zur Bestimmung des Wasserstoffs im Stahl."*

Die Untersuchungen wollen feststellen, ob ein Stahl, in Berührung mit Wasserstoff unter Druck bei erhöhter Temperatur längere Zeit gelassen, merkliche Mengen Wasserstoff enthält. In einer besonders ausgebildeten Apparatur konnte in weichen Stählen Wasserstoff mit einem Katharometer leicht und rasch ermittelt werden. Die Methode ist sehr empfindlich und gestattet noch den Nachweis von 0,5 Milliliter Wasserstoff. Bei Temperaturen von etwa 600° wird der Wasserstoff durch einstündiges Erhitzen in Freiheit gesetzt. Höhere Temperaturen, bis zu 900°, ergaben keine größeren Wasserstoffmengen, verursachten aber in geringen Mengen eine Zersetzung der vorhandenen Kohlenwasserstoffgase. —

W. E. Simons, Cardiff: *„Die A. I. B.-Sinteranlagen in den Cardiff-Werken der Firma Guest Keen & Nettlefolds, Ltd."*

Die schlechten Wirkungen feinkörnigen Materials im Hochofen sind allgemein bekannt. Die Aufarbeitung des Materials vor dem Einbringen in den Hochofen ist das Merkmal der modernen amerikanischen und europäischen Verfahren. Willcox hat festgestellt, daß durch Brechen und Sieben des Erzes, Kokes und Kalkzuschlags man die Ausbeute der Öfen um 12% steigern kann. In vielen europäischen Anlagen bringt man in den Hochofen kein Material, das kleiner als ein Kubikzoll ist. Eine gute Sintermasse soll porös und frei von feinen Bestandteilen sein. In den Cardiff-Werken der Firma Guest Keen & Nettlefolds Ltd. wurde durch Einführung der Absiebung der feinen Erze und Sinterung eine erhöhte Wirtschaftlichkeit erzielt. Der Koksverbrauch konnte um einen Zentner verringert werden, die Sintermenge schwankt zwischen 16—25% der Erzcharge. Die in den Mischer gebrachten Materialien sind in der Regel trocken, sie werden im Mischer mit einem feinen Wasserstrahl angefeuchtet, die Mischmasse soll etwa 15% Wasser enthalten. Die Materialien müssen frei von Kalk sein. Bei der Sinterung von Eisenerzen und Flugasche ist ein Kohlenstoffgehalt von etwa 7% erforderlich. —

H. Sutton, Farnborough: *„Der Einfluß des Beizens auf die Eigenschaften des Stahles."*

Im allgemeinen wird Stahl durch Beizen nach gewöhnlicher Art in Schwefelsäure oder anderen Säurelösungen spröde. Der Grad der Sprödigkeit hängt von der Zusammensetzung und den Zustandsbedingungen des Stahls wie auch des Beizmittels ab. Die durch Beizen hervorgerufene Sprödigkeit des Stahls ist in der Regel am größten, wenn der Stahl in seinem härtesten Zustand ist, sie ist am geringsten, wenn der Stahl in seinem weichsten Zustand ist. 70 Minuten langes Eintauchen in kochendes Wasser beseitigt die durch das Beizen hervorgerufene Sprödigkeit und führt praktisch fast vollkommen zum ursprünglichen Zustand. Das gleiche Ergebnis wird erzielt, wenn man den gebeizten Stahl mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt. Das Sprödewerden durch Beizen des Stahls kann mit einer Abnahme der Zugfestigkeit verbunden sein. Diese Festigkeitsabnahme wurde nur bei Stählen beobachtet, die imstande sind, durch Wärmebehandlung verhältnismäßig hart zu werden, und zwar wurde diese Erscheinung bei diesen Stählen nur beobachtet nach dem Härten und Tempern bei niedrigen oder mäßigen Temperaturen. Werden Stähle mit mittlerem oder hohem Kohlenstoffgehalt, die in einem bestimmten Temperaturgebiet gehärtet und getempert wurden, in diesem Zustand einer Deformation unterworfen, so neigen sie dazu, an den deformierten Stellen Sprünge zu zeigen. Es konnte gezeigt werden, daß diese Sprünge während des Beizens auftreten. Diese Beizsprünge wurden bei weichem Stahl oder den untersuchten Stahllegierungen nie beobachtet. Zusatz organischer Stoffe und Kolloide zum Beizbad vermindern die Sprödigkeit des Stahls nicht, Pyridin und Chinolin verringern die Sprödigkeit nach dem Beizen. Elektrolytische Beize in neutralen oder alkalischen Lösungsmitteln kann unter bestimmten Bedingungen ohne merkliche Sprödigkeit des Stahles durchgeführt werden. Anodisches Beizen ist weniger schädlich als kathodisches. Die Untersuchungen zeigen den schädlichen Einfluß des Wasserstoffes, der sich während des Beizvorganges an der Oberfläche des Stahles bildet.

Dr. Pfeil hebt als besonders interessant die Beobachtung über den Einfluß der Deformation auf die Beizsprödigkeit hervor. Möglicherweise kann das Eindringen von Wasserstoff in das Metall die Erscheinung klären. Dr. Hatfield meint, daß die Erscheinungen nicht so sehr als Spannungsrisse anzusehen sind, sondern auf verschiedene Löslichkeit zurückgeführt werden können. Sutton erklärt, daß die Versuche an geglühten Stahlblechen zeigten, daß bei Anwendung gewöhnlicher Säuren, wie z. B. 10%iger Schwefelsäure, als Beizmittel die Sprödigkeit nur in geringem Maß auftrat. In normalem Stahl war der Einfluß des Beizens auf die Sprödigkeit nur sehr gering, während gehärteter Kohlenstoffstahl während des Beizens sehr leicht Risse erhielt. —

RUNDSCHAU

Institut für physiko-chemische Medizin. Ein Institut für physiko-chemische Medizin ist an der Universität Kiel eingeweiht worden. Das Institut verdankt seine Schaffung vornehmlich Prof. Dr. Schade. Es hat sich u. a. die Begründung einer Molekular-Pathologie zum Ziel gesetzt. (Deutsche Allgemeine Zeitung, No. 363, vom 7. August.) (56)

Ein Pflanzenschutzgesetz in Österreich wurde im Bundesgesetzblatt vom 12. Juli 1929, unter Nr. 252, veröffentlicht. Es enthält u. a. grundsätzliche Bestimmungen bezüglich des Schutzes von Kulturpflanzen vor Krankheiten und Schädlingen. (55)

Ergosterin in Mumien. Im Gehirn einer ägyptischen Mumie koptischen Ursprungs, die aus Gräbern aus Antinoe, Oberägypten, stammt (etwa um 500 n. Chr.), ist von H. King, O. Rosenheim und T. A. Webster, die am National Institute for Medical Research in London arbeiten, Ergosterin, die Muttersubstanz des Vitamins D, festgestellt worden. Ergosterin hält sich nach diesen Forschern bemerkenswert gut in

tierischen Geweben wie Gehirn, Gallensteinen, Blut, Haut usw., da es dort durch das ihm nahe verwandte Cholesterin geschützt wird. Im isolierten Zustand ist es sehr instabil. Bei der betreffenden Mumie hatte keine Einbalsamierung stattgefunden, die Körperorgane befanden sich an der ursprünglichen Stelle und waren nur durch die trockene ägyptische Atmosphäre zusammengeschrumpft und mumifiziert. (Science News-Letter, 16, 48.) (57)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Gestorben: Geh. Komm.-Rat H. Thieme, Zeitz, Inhaber und Seniorchef der Seifen- und Parfümeriefabrik C. H. Oehmig-Weidlich, Zeitz, am 19. August im Alter von 87 Jahren.

Ausland. Gestorben: Oberreg.-Rat M. Spiegel, Chef der Lack-, Farben- und Firnisfabrik der Firma Julius Maklary & Co., Budapest, im Alter von 61 Jahren vor kurzem. — Mag. pharm. E. Zifferer, Gründer des chemisch-pharmazeutischen Großbetriebes Gimborn & Zifferer, jetzt A.-G., am 8. August im Alter von 54 Jahren in Wien.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Einführung in das chemische Praktikum für Studierende der Chemie, Hüttenkunde und des Höheren Lehramts von Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. Otto Ruff. 9 Abbildungen, 86 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1927.

In bezug auf den Anfangsunterricht in Chemie herrscht vielfach, und zwar mit Recht, Unzufriedenheit, und es wird deshalb eine Reihe von Abänderungsvorschlägen über die Durchführung des Anfängerunterrichts gemacht. Einen solchen stellt die vorliegende Einführung von Ruff dar. Es wird hier der Einführungsunterricht in die allgemeine Chemie mit dem analytischen Unterricht verflochten.

Die Einteilung des Stoffes im Ruffschen Buche ist zweckmäßig; es werden im ersten Abschnitt die Halogene, im zweiten Abschnitt die Alkalimetalle und im dritten die Sauerstoff-Schwefel-Gruppe behandelt, um wieder von dort zu den Erdalkalimetallen überzuspringen. So werden zuerst die charakteristischsten Metalle und Metalloide und ihre Verbindungen behandelt, dann erst werden die Elemente der fünften, dritten und vierten Reihe und schließlich die Schwermetalle durchgenommen. Dabei werden aber auch weniger wichtige Elemente, wie z. B. die Platinmetalle, Titan, Zirkon, Thor, Kobalt und Nickel, angeführt.

Nach meinen Erfahrungen ist es für den Naturwissenschaftler und ebenso für den Chemiker, der ohne besondere chemische Kenntnisse die Hochschule bezieht, nicht vorteilhaft, sofort mit einer solchen Fülle von Einzelreaktionen bekannt zu werden; die Hauptzüge drohen dann zu verschwinden. Dagegen ist für die Studierenden an den Technischen Hochschulen, bei denen die analytische Seite ganz besonders betont werden muß, also für Studierende der Hüttenkunde und für Mineralogen, die vorliegende Einführung warm zu empfehlen. Hier ist die Zeit nicht ausreichend, die breiter angelegte Einführung des Kohlschütter-Smith-Haberschen Buches durchzuarbeiten, und eine Verbindung der Einführung in allgemeine Chemie ist hier vorteilhaft. Für Chemiker und für Naturwissenschaftler möchte ich dagegen die allgemeine Einführung vorziehen. *H. Staudinger.* [BB. 297.]

Annual Survey of American Chemistry. Vol. III. July 1, 1927 to July 1, 1928. Edited by Clarence J. West. 395 Seiten. Chemical Catalog Co., Inc., New York, 419 Fourth Avenue. 1928. Geb. Doll. 3,—.

Der dritte Band der jährlichen Übersicht der amerikanischen Chemie gibt wieder, in zahlreichen kleinen Kapiteln von berufenen Autoren geschrieben, eine ausgezeichnete Orientierung über den Stand und die Entwicklungstendenzen der Chemie in Nordamerika. Da das Buch „under the auspices of the Division of Chemistry and Chemical Technology National Research Council" erscheint, gibt deren Chairman F. C. Whitmore ein kurzes Geleitwort bei, das verzeichnet, daß, „während noch einige Opposition gegen den Gedanken einer Übersicht von streng nationalem Charakter besteht, die Aufnahme der ersten beiden Bände zeigt, daß sie einen nützlichen Platz in der technischen Literatur ausfüllt". In einigen wenigen der 46 Kapitel sind kurze Verweise auf außeramerikanische Arbeiten gegeben, wie z. B. bei der „Bestimmung von Kristallstruktur durch Röntgenstrahlen" und beim „Kautschuk". Wie schon im zweiten Band fällt auch hier auf, daß in Amerika keine Arbeiten über Alkaloide erschienen sind. Eine Reihe der Kapitel des zweiten Bandes ist nicht wieder bearbeitet, dafür sind andere dazugekommen, die dann über die Ergebnisse von 2 Jahren referieren, wie „Kalk und Gips" usw. *Behrle.* [BB. 370.]

Annuario per le industrie chimiche e farmaceutiche. Anno X, 1927. Roma, Proveditorio Generale dello Stato, 1928. Jahrbuch der chemischen und pharmazeutischen Industrien. Jahrgang 1927. Herausgegeben von der Generaldirekton der Industrie und der Bergwerke beim Ministerium für Volkswirtschaft, Rom.

Der stattliche Band gibt in einem ersten Teil von 40 Seiten eine Übersicht über die Produktion und den Umsatz in den wichtigsten chemischen Industrien Italiens im Jahre 1927. Bei jedem Produkt werden die in diesem Jahr erreichten technischen Fortschritte sowie auch etwaige Mängel, die sich hier und da herausstellten, im Vergleich zu den vorhergehenden Jahren herangezogen. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Ausnutzung der einheimischen und der eingeführten Rohstoffe und die Verarbeitung der sich ergebenden Nebenprodukte gerichtet unter besonderer Berücksichtigung derjenigen italienischen Rohstoffe und Nebenprodukte, die im Lande selbst weiterverarbeitet werden könnten, jedoch noch ausgeführt werden.

Zwecks rascherer Orientierung über die Fortschritte der italienischen chemischen Industrie sind dem Text Diagramme eingefügt, welche Einfuhr und Ausfuhr in den wichtigsten chemischen Produktionszweigen seit 1913 wiedergeben. Beim Vergleich der Daten des Jahres 1927 mit denen der beiden vorhergehenden Jahre ergibt sich für 1925 ein Maximum der italienischen chemischen Produktion, während die Jahre 1926 und 1927 eine teilweise Verminderung der Produktion aufweisen. Anderseits wurde jedoch ein entsprechender Ausgleich erreicht durch die Produktionssteigerung an konzentrierter und rauchender Schwefelsäure, Salpetersäure, Soda, Natronlauge, synthetischem Ammoniak, Nitraten und Kunstseide. Ähnliche Fortschritte weisen die Gärungs-, Zement- und Sprengstoffindustrie auf, während die Herstellung von Celluloid und kinematographischen Filmen, die Verarbeitung der Pyritabbrände und die Fetthärtung noch im vollen Ausbau begriffen sind.

Das vorliegende Jahrbuch gewinnt erhöhtes Interesse noch dadurch, daß es die Wirkung der 1927 durchgeführten Stabilisierung der Lira auf die Entwicklung der italienischen Industrie zum Ausdruck bringt.

Der zweite, statistische Teil umfaßt auf 700 Seiten die gesamte italienische chemische, metallurgische und bergbauliche Produktion von 1927, die Einfuhr und Ausfuhr der hauptsächlichen chemischen und technischen Produkte Italiens, Österreichs, Frankreichs, Deutschlands, Englands, der Schweiz und der Vereinigten Staaten. Anschließend wird eine Übersicht über die Zollbehandlung dieser Produkte in den wichtigsten Industrieländern im Vergleich zu den italienischen Zollvorschriften gegeben.

Die einzelnen Produkte werden dann in alphabetischer Reihenfolge mit den erzeugenden Firmen in einem besonderen Abschnitt aufgeführt. Den Abschluß bilden ein alphabetisches Register aller Firmen der italienischen chemischen Industrie und ein Generalregister.

Das Jahrbuch bringt, ebenso wie seine bisher erschienenen Ausgaben, für den an der italienischen chemischen Industrie Interessierten eine Fülle interessanter Daten, für deren Zuverlässigkeit die Namen der Herausgeber und der Mitarbeiter bürgen. Es kann als Nachschlagewerk daher bestens empfohlen werden. *Sander.* [BB. 207.]

Dispersoidanalyse. Von Friedrich Vincenz von H a h n. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1928.

Dieser dritte Band des O s t w a l d schen Handbuches der Kolloidwissenschaft bringt eine ausführliche Darstellung der Dispersoidanalyse, d. h. der Methoden zur Bestimmung von Teilchengrößen und ihrer theoretischen Grundlagen.

Die mannigfaltigen Verfahren zur Messung von Teilchendurchmessern auf optischem, ultramikroskopischem und diffusiometrischem Wege, die Methoden der Sedimentationsanalyse und eine Reihe von speziellen Verfahren werden eingehend behandelt. So bringt das Werk eine reichliche Fülle experimentellen Materials; auf die große Anzahl von Apparaturen wird recht ausführlich eingegangen, ihre Handhabung anschaulich auseinandergesetzt, und ihre Leistungsfähigkeit kritisch gewertet. Besonders begrüßenswert ist es, daß in dieser Darstellung ausführlicher auf die theoretischen Grundlagen eingegangen ist.

Auch Gebiete der angewandten Kolloidchemie sind stellenweise in die Darstellung mit einbezogen worden, und es werden lehrreiche Beispiele gegeben, aus denen hervorgeht, welch wichtige Rolle dispersoidanalytische Methoden in der Bodenkunde, Geologie, Anstrichtechnik, Nahrungsmittelchemie und Biologie spielen.

Etwas kurz dürften die Kapitel über dispersoidanalytische Messungen der Viscosität sowie Oberflächenaktivität sein, während die Abschnitte über Dispersoidanalyse mittels Röntgenstrahlen und durch Interferenzmikroskopie besonders bemerkenswert sind. *W. Beck*, Berlin-Dahlem. [BB. 186.]

Repetitorien für technische Assistentinnen, Anorganische Chemie. Von Dr. Lucy L e w y. Verlag C. F. Pilger & Co., Berlin SW 48, 1928.

Im Wesen eines Repetitoriums liegt es, daß der Verfasser bei dem Leser vielerlei Einzelkenntnisse voraussetzt und ihm nur die wichtigsten Tatsachen und Theorien vorführt, damit das ungeordnete Wissen sich befestigt und gegenwärtig wird. Die zu diesem Zwecke nötige Übersichtlichkeit und schlagwortartige Knappheit finden wir in dem vorliegenden Büchlein. Die an sich berechtigte, ja nötige Kürze darf aber nicht übertrieben werden, so zwar, daß das Schema zur Fessel oder gar zum „spanischen Stiefel" wird. Das habe ich aber an dem vorliegenden Buch, neben vielerlei Einzelheiten, auszustellen. So wird z. B. auf Seite 10 behauptet, Kohlenstoff und Wasserstoff seien Bestandteile j e d e r organischen Verbindung, und die organische Chemie wird auf Seite 9 als „Chemie der Kohlenwasserstoffe" definiert, während es doch eine beträchtliche Zahl wichtiger organischer Verbindungen gibt, die keinen Wasserstoff enthalten; auf Seite 20 finden sich, dem Schema der Äquivalenzgewichte zuliebe, die Behauptungen: „Ein N und ein O können sich nicht verbinden", und „Ein N mit 2 O geht auch nicht . . .", während auf Seite 63 Stickstoffoxyd NO und Stickstoffdioxyd NO_2 richtig angeführt sind.

Solcher Beispiele könnte ich noch viele bringen. Ich möchte daher der Verfasserin empfehlen, bei einer neuen Auflage das Büchlein an Hand guter Lehrbücher sehr gründlich durchzuarbeiten, damit die technischen Assistentinnen, für die es in erster Linie bestimmt ist, einen richtigen Begriff von Chemie bekommen. *Rassow.* [BB. 138.]

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. W i e n und F. H a r m s unter Mitwirkung von H. L e n z. Band XXIII, 1544 Seiten. Akademische Verlagsges., Leipzig 1928.

Der Band, äußerlich in zwei Teilbände zerlegt, enthält P h o s p h o r e s c e n z und F l u o r e s c e n z von P. L e n a r d, Ferd. S c h m i d t und R. T o m a s c h e k, 1038 Seiten. — L i c h t e l e k t r i s c h e W i r k u n g von P. L e n a r d und A. B e c k e r, 473 Seiten.

„Die bisherigen, kurz gefaßten zusammenfassenden Darstellungen können nur den befriedigen, der sich mit den zeitweilig üblich gewordenen theoretischen Auffassungen und mit Erläuterung derselben durch einige Beispielsfälle von Erscheinungen begnügen will. Solche Darstellungen von noch im Werden befindlicher Kenntnis wirken sogar schädlich, da sie immer vor einem Teil der Tatsachen die Augen verschließen helfen, während sie den andern Teil einseitig schematisiert fast als unabänderlicher hinstellen als es die Tatsachen sind." Mit diesen Worten formuliert L e n a r d in einer kurzen und sehr charakteristischen Einführung den e i n e n Gesichtspunkt, der ihn bei der Abfassung seines Buches geleitet hat. Der andere Gesichtspunkt wird nicht ausgesprochen. Er heißt etwa: Gruppierung des gesamten Tatsachenmaterials um die Arbeiten L e n a r d s und seiner Mitarbeiter. — L e n a r d s Lebenswerk steht überragend im Mittelpunkt. Mehr oder weniger enge Beziehung zu L e n a r d s Arbeiten, das ist der Maßstab, nach dem die Behandlung des übrigen Stoffes nach Art und Umfang zu bemessen ist.

Wer irgendeine Einzelheit aus den Arbeiten L e n a r d s und seiner Schule suchen will, der hat es in Zukunft bequem. Er braucht nur in diesem Buch zu blättern oder das sehr übersichtliche Inhaltsverzeichnis zu Hilfe zu nehmen, um in kurzer Zeit jede, und sei es noch so ausgefallene, Einzelheit zu finden. Es ist einfach alles vorhanden, Bilder, Zitate ganzer Sätze, Tabellen, Einzelzahlen, ja oft selbst technisches Detail der zufällig benutzten Hilfsmittel. Gewiß — ein Handbuch der Physik, das alle Arbeiten namhafter heutiger Autoren in gleicher Ausführlichkeit exzerpieren wollte, müßte auf einige hundert Bände veranschlagt werden. Aber das soll uns keineswegs die dankbare Freude rauben, daß L e n a r d, wenn auch von dreien seiner bekanntesten Schüler unterstützt, sich die ganz große Mühe gemacht hat, sein Lebenswerk in diesem Umfang zusammenzufassen. L e n a r d ist ein Forscher von so ausgesprochener Eigenart, seine Beobachtungskunst in vielem so vorbildlich, daß er sehr wohl auch im Rahmen eines großen Handbuches eine Sonderstellung beanspruchen darf. Den eigentlichen Nutzen wird dies Buch stiften, wenn man es nie allein, sondern stets neben den anderen bekannten Monographien der behandelten Gebiete benutzt. Das gilt vor allem für Leser, die L e n a r d „nicht schon eingehend mit dem Gegenstand Befaßte" nennt. Die Ergänzung durch andere Darstellungen wird zur unerläßlichen Pflicht, wenn es sich um historische Fragen handelt.

Für die Leser dieser Zeitschrift dürften vor allem zwei Abschnitte von Wert sein: Das VI. Kapitel, das sehr ausführliche Angaben über die Herstellung einzelner Phosphore bringt, und, obwohl zum Teil recht knapp gefaßt, das XV. Kapitel über die Lichtemission bei chemischem Umsatz, mit Einschluß des tierischen Leuchtens.

Für den Referenten und sicher auch für manche seiner Fachgenossen liegt eine weitere Bedeutung des Buches in einer anderen Richtung. Fast jeder Abschnitt drängt ihm die Frage auf: Bringt die Darstellung der Autoren wirklich den grundsätzlichen Fortschritt, den L e n a r d in seiner Einführung erstrebt? Oder waren nicht doch unsere bisherigen zusammenfassenden Darstellungen im großen und ganzen auf dem richtigen Weg? Der Referent kann nicht verhehlen, mehr der letztgenannten Auffassung zuzuneigen. *R. W. Pohl.* [BB. 310.]

Partielle Differentialgleichungen. Von G. H o h e i s e l. (Sammlung Goeschen). 159 Seiten. Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin-Leipzig 1928. Geb. RM. 1,50.

Das Bändchen stellt die Fortsetzung der vom gleichen Verfasser herrührenden „Gewöhnlichen Differentialgleichungen" (Goeschen, Bd. 920) dar und setzte deren Kenntnis voraus. Behandelt werden partielle Differentialgleichungen erster Ordnung mit 2 bis n Veränderlichen und solche zweiter Ordnung mit 2 Veränderlichen; nach den elementar lösbaren Fällen wird das allgemeine Problem mit Hilfe der Berührungstransformationen dargelegt. Die Behandlungsweise ist ungemein knapp, so daß dem weniger Geübten viel Mühe bei der Lektüre entsteht. Beispielsweise wäre ein Hinweis angebracht, daß unter φ_x die partielle Ableitung nach x verstanden wird, dagegen das v in φ_v eine Laufzahl darstellt. Ebenso wäre eine häufigere Numerierung der Gleichungen und diesbezügliche Rückverweisung empfehlenswert. Mag somit das Bändche für den Mathematiker wertvoll sein, so dürfte es den Bedürfnissen des Fernerstehenden weniger entsprechen. *Bennewitz.* [BB. 368.]

AWF-Schrift 222. Graphisches Rechnen. Beispielsammlung und Richtlinien für Anfertigung und praktische Ausgestaltung von Rechentafeln. Herausgegeben vom Ausschuß für wirtschaftliche Fertigung (AWF) beim Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit (RKW). 144 Seiten im Dinformat A 5. Beuth-Verlag, Berlin (ohne Jahreszahl). Brosch. RM. 2,75.

Die Nomographie ist ein Zweig der angewandten Mathematik. Das Nomogramm oder die Rechenzeichnung ist dazu bestimmt, immer wiederkehrende Rechnungen innerhalb bestimmter Zahlenbereiche vorwegzunehmen, so daß in jedem

Bedarfsfall die gesuchte Größe aus den jeweils gegebenen Größen auf einfachste Weise ermittelt werden kann. Es muß noch immer betont werden, daß zum praktischen Gebrauch des fertigen Nomogrammes weder das Verständnis der zugrunde liegenden mathematischen Funktion noch der geometrischen Konstruktion notwendig ist.

Dagegen erfordert die Herstellung der Nomogramme ein gewisses Maß von mathematischen und geometrischen Kenntnissen. Immerhin ist für die einfacheren Nomogrammtypen und ihre Kombinationen, die in der praktischen Anwendung schon recht weit führen, der Bedarf an Mathematik weit geringer und elementarer, als vielfach angenommen wird.

Aber die Anfertigung wirklich brauchbarer Nomogramme ist auch eine Kunst, die es versteht, unter Beachtung der geometrischen Zwangsläufigkeiten die vorhandenen Freiheiten zum Zwecke einer möglichst praktischen, dem jeweils vorliegenden Problem gut angepaßten Ausgestaltung zu benutzen.

Hier setzt das kleine, aber inhaltsreiche Buch ein. Es ist kein eigentliches Lehrbuch der Nomographie mit umfassender theoretischer Darstellung; dennoch ist es viel mehr als ein bloßes schematisches Rezeptbuch, um die für bestimmte Gleichungen möglichen nomographischen Formen zu finden. Es soll den Teilnehmern an Kursen über Nomographie in die Hand gegeben werden oder als Ergänzung der Lehrbücher dienen. Es bietet Richtlinien, Vergleiche und will den Hersteller von Nomogrammen zur selbständigen Kritik erziehen. In Anordnung, Übersicht, Klarheit des Ausdrucks und der Abbildungen ist das Buch mustergültig. Mit der Herausgabe haben sich das Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit und der Obmann des Ausschusses für graphisches Rechnen beim AWF., Studienrat H. Schwerdt, und seine Mitarbeiter ein Verdienst erworben. *Liesche.* [BB. 4.]

Soluble Silicates in Industry. Von James G. Vail. American Chemical Society Monograph Series. 443 S. Book Department The Chemical Catalog Company 1928. Dollar 9,50.

Der winzige Ausschnitt aus der chemischen Technologie, der in diesem Buche behandelt wird, ist zu einem solch umfangreichen Wissensgebiete angeschwollen, daß der Verfasser nicht weniger als 20 000 Einzelangaben seiner Kartei zu verarbeiten hatte, gewiß ein bedenklich stimmender Gradmesser für die Atomisierung unserer Wissenschaft. Es ist der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft zu danken, daß sie einen großzügigen und man kann sagen erfolgreichen Versuch unternommen hat, dieser babylonischen Verwirrung durch ein Sammelunternehmen zu steuern. Das vorliegende Buch ist ein kleiner Teil dieses Sammelunternehmens, das hier die löslichen Silicate in den Mittelpunkt stellt und dabei weit her aus Kolloidchemie, Technologie usw. alles Wissenswerte zusammenstellt. Obwohl über 1000 Fußnoten für eingehende Literaturbearbeitung zeugen, ist das Buch aber doch keine einfache Literaturzusammenstellung, sondern kritisch gesichtet und aus einem Guß.

Die Kolloidchemie der Kieselsäure und der Silicate steht im Vordergrund des theoretischen Teils, der alle bedeutsamen Tabellen und graphischen Darstellungen der Originalarbeiten wiedergibt. Der technologische Teil macht die Vorgänge der Herstellung von Wasserglas und dessen Präparaten bildlich klar. Eingehende Bearbeitung findet dann die vielfache Verwendung von Wassergläsern in Zementen und anderen Bindemitteln, in künstlichen Fasern und Klebstoffen, in Überzügen aller Art, in der Keramik, im Haushalte usw. Die Angabe von Rezepten ist allerdings vermieden worden.

Wer mit Wasserglas und seinen Lösungen irgendwie zu tun hat, kann ohne dieses Werk nicht auskommen. Es wird hiermit warm empfohlen. *Salmang.* [BB. 374.]

Die galvanischen Metallniederschläge und deren Ausführung. (Galvanostegie und Galvanoplastik.) Von Hubert Steinach und Georg Buchner. Mit Nachtrag: Neuere Fortschritte der Galvanotechnik. Von Dr. Alfred Wogrinz. Vierte, neubearbeitete, ergänzte und verbesserte Auflage. Verlag M. Krayn, Berlin. RM. 10,—, RM. 12,—.

Dieses in der Galvanotechnik seit Jahren bekannte Werk erscheint in vierter Auflage und gibt in leicht verständlicher Weise Aufklärung über die chemischen Grundbegriffe, Methoden der Analysen galvanischer Bäder und der elektrolytischen Metallabscheidung selbst. Die einzelnen galvanischen Bäder finden eingehende Würdigung, wie dies auch in den bisherigen Auflagen der Fall war. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die jetzige vierte Auflage den unveränderten Abdruck der dritten Auflage, Seite 1 bis 188, darstellt und nur eine Ergänzung durch einige Kapitel über „Neuere Fortschritte der Galvanotechnik" von Dr. Wogrinz erfahren hat. Dadurch ist jedoch bedingt, daß die vorliegende Neuauflage nicht das geschlossene Ganze darstellt, das man eigentlich von einer solchen erwartet, und es wäre deshalb zu begrüßen, wenn dieser Mangel bei der nächsten Auflage vermieden wird, wie dies in dem Vorwort zu den „Neueren Fortschritten der Galvanotechnik" in Aussicht gestellt wird. Ebenso wie der Neudruck der vierten Auflage, zerfällt auch der geschaffene Anhang in einen theoretischen und einen praktischen Teil. In beiden Abschnitten sind die Neuerungen der letzten Jahre auf dem Gebiete der Galvanotechnik und Galvanoplastik berücksichtigt, und es ist erfreulich, darin auch Abbildungen über die Anwendung der Fließarbeit in der Galvanotechnik sowie auch ausführliche Angaben über moderne Metallveredlung durch Verchromen zu finden. Vermißt wurden vom Ref. die für den praktisch arbeitenden Galvanotechniker besonders wichtigen Kalkulationsbeispiele, ebenso wie auch Angaben über die Reaktionsbestimmung galvanischer Bäder auf dem Wege der Wasserstoffzahlbestimmung, die für Hochleistungsnickelbäder besondere Bedeutung gewonnen hat; bei einer Neubearbeitung wäre auch das für die heutige Praxis des Verchromens besonders wichtige Nickel-Chromverfahren eingehend zu beschreiben. Der Leser findet jedoch in der vorliegenden Neuausgabe sehr viel Neues und Interessantes, und das Buch dürfte besonders dem praktisch arbeitenden Galvanotechniker, der für theoretische Abhandlungen keine Zeit und Muße hat, viele Anregungen zur Verbesserung seiner eigenen Arbeitsmethoden geben. *E. Krause.* [BB. 87.]

Der Feldversuch in der Praxis. Von E. Möller-Arnold und E. Feichtinger. Verlag Julius Springer, Wien 1929.

Während der Feldversuch früher vornehmlich Sache des Agrikulturchemikers, der landwirtschaftlichen Versuchsstationen und der landwirtschaftlichen Hochschulinstitute war, dringt er heute erfreulicherweise mehr und mehr auch in die landwirtschaftliche Praxis ein. Denen aber, die den Feldversuch hier benutzen, fehlte bis heute eine praktische Anleitung. In einer der Sache nach jeder Richtung hin voll gerecht werdenden Weise behebt nun diesen Mangel die von Möller-Arnold und Feichtinger verfaßte Schrift. Das Buch beginnt mit einer theoretischen Abhandlung über die Fehlerrechnung und über die Ausschaltung systematischer Bodenfehler. Zum praktischen Teil überleitend, folgen allgemeine Angaben über Form, Anordnung, Größe und Zahl der Teilstücke. Der praktische Teil stellt dann alles Wichtige dar, was über Felddüngungsversuche zu den verschiedenen Kulturpflanzen, über Sortenversuche und über andere besondere Arten von Versuchsanstellungen zu sagen ist. Abschnitte über die Versuchsbuchführung und über die Auswertung der Versuchsergebnisse folgen hierauf, und es schließt sich ein vierter Abschnitt an, der die mit den Feldversuchen verknüpften Laboratoriumsarbeiten behandelt. Daß außer allen wichtigen Untersuchungen, die an den Ernteprodukten vorzunehmen sind, auch die wichtigsten Methoden der Bodenuntersuchungen hier dargestellt sind, wird von vielen Benutzern des Buches sicherlich freudig begrüßt werden. Der fünfte und letzte Abschnitt des Buches beschäftigt sich dann noch mit der Verteilung der Versuchsarbeiten über ein bzw. mehrere Jahre.

Möller-Arnolds und Feichtingers Buch kann man nur als bestens gelungen bezeichnen. Allen, die praktisch mit Feldversuchen zu tun haben, wird es ein sehr brauchbarer Führer und Berater in allen Fragen der Versuchsanstellung sein, und denen, die sich nur theoretisch für den Feldversuch interessieren, wird es eine Fülle von Belehrung gewähren. Da das Buch gleichzeitig einem stark empfundenen Bedürfnis entgegenkommt, so steht außer Zweifel, daß es seinen Weg machen wird. *Kappen.* [BB. 5.]

Die Reagenzien und Reaktionen des Deutschen Arzneibuches, 6. Ausgabe. Von Dr. Herbert Harms, Berlin-Lichterfelde. 236 Seiten. Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin 1928. Preis RM. 15,—.

In alphabetischer Anordnung des Stoffes wird ein Kommentar zur 6. Auflage des Deutschen Arzneibuches gegeben.

Reagenzien und Reaktionen werden ausführlich — das Buch bringt in engstem Druck auf 236 Seiten eine Fülle von Material — behandelt. Interessant ist die starke Betonung der historischen Seite. Auf Grund sorgfältigsten Quellenstudiums wird auch bei einfacheren Reaktionen dem Autor nachgegangen und dabei auf die ersten Anfänge der wissenschaftlichen Chemie zurückgegriffen. Dies macht das Buch auch für den genauen Kenner des Arzneibuches wertvoll. Es kann im übrigen infolge der Einfachheit und Klarheit seiner Darstellung allen empfohlen werden, die ohne umfassende chemische Kenntnisse an Prüfungen nach dem Arzneibuch herangehen.

H. P. Kaufmann. [BB. 33.]

Gummi-Kalender 1929, Jahrbuch der Kautschuk-Industrie; ein Hilfsbuch für Kaufleute, Techniker, Händler und Reisende der Kautschuk-, Asbest- und Celluloidbranche. Herausgegeben von Prof. Dr. E. A. Hauser und Dr. Kurt Maier. Union Deutsche Verlagsgesellsch., Zweigniederlassung Berlin.

Die vorliegende 14. Auflage hat gegenüber der vorigen schon äußerlich gewonnen durch übersichtliche Gliederung in einen technischen und wirtschaftlichen Teil, der die rasche Auffindung des Gesuchten erleichtert. Auch inhaltlich ist das Buch um einige wichtige Abschnitte erweitert.

Der technische Teil bringt zunächst einen kurzen Überblick über die Kautschukforschung des vergangenen Jahres sowie über Latexverwendung und -verarbeitung, die ja in der jüngsten Zeit an Bedeutung gewaltig gewonnen hat. Stark erweitert ist der Abschnitt über Prüfung von Kautschuk- und Asbestwaren; er gibt u. a. eine Zusammenstellung der wichtigsten für die Kautschukindustrie gebräuchlichen Normblätter. Ein weiteres Kapitel: Rohmaterial und Fabrikationskosten, ist im großen und ganzen unverändert geblieben.

Der wirtschaftliche Teil gliedert sich in folgende Abschnitte: Rohkautschukmarkt; Organisation der Kautschuk- und Asbestwirtschaft; als neuer Beitrag: Betriebsvorschriften für Gummi- und Celluloidwarenfabriken; Geschäftspraxis des Gummiwarenhändlers; Lieferbedingungen für technische Artikel (welch letztere beiden allerdings etwas knapp geraten sind und nur einen Teil der in Frage kommenden Dinge behandeln); Produktions- und Bilanzstatistik. Das Schlußkapitel unterrichtet an Hand eines umfangreichen Zahlenmaterials über den Welthandel mit Gummi-, Asbest- und Celluloidwaren.

Dem Gummifachmann braucht der Kalender kaum besonders empfohlen werden; ihm ist er seit Jahren ein unentbehrliches Hilfs- und Nachschlagebuch. Aber auch jeder Nichtfachmann, der Gummi in irgendeiner Form im Betrieb verwenden muß, findet nützliche, beim Einkauf zu berücksichtigende Angaben über Qualität, Normen, Lieferanten usw., so daß sein Besitz praktisch für jede Industrie und jedes Gewerbe wertvoll erscheint.

Miedel. [BB. 6.]

Der Lebensmittelchemiker (Der Nahrungsmittelchemiker). Von Prof. Dr. E. Bames im Preußischen Ministerium für Volkswohlfahrt in Berlin. Merkblätter für Berufsberatung der Deutschen Zentralstelle für Berufsberatung der Akademiker e. V. Verlag Trowitzsch & Sohn, Berlin SW 48, Wilhelmstr. 29.

Zu den bisher erschienenen, sehr verdienstvollen „Merkblättern für Berufsberatung" hat sich nun dieses neue gesellt, das in kurzen Zügen das Wissenswerteste für denjenigen enthält, der Lebensmittelchemiker[1]) werden will. Es wird seinen Zweck trotz der Kürze oder gerade deswegen recht gut erfüllen. Leider muß man eine ernstliche Einschränkung machen. An einer Stelle heißt es: „Der Lebensmittelchemiker ist Beamter, und zwar entweder Staatsbeamter an einer staatlichen Nahrungsmitteluntersuchungsanstalt oder kommunaler Beamter an einer kommunalen öffentlichen Untersuchungsanstalt oder Beamter einer Landwirtschaftskammer." Hier müßte die Einschränkung gemacht werden: „Der Lebensmittelchemiker, soweit er die Beamtenlaufbahn einschlägt . . .", denn bekanntlich sind zahlreiche Lebensmittelchemiker, wie Bames nur nebenbei bemerkt, in Betriebslaboratorien und als private Chemiker beschäftigt. Bames hebt nicht genügend hervor, welche große Rolle die Lebensmittelchemiker als öffentlich angestellte und vereidigte Chemiker spielen. Er übersieht, daß über ganz Deutschland verbreitet, die Lebensmittelchemiker als Inhaber von öffentlichen chemischen Laboratorien eine wichtige Rolle spielen bei der Sicherung einwandfreier Lebensmittel für die Bevölkerung. Es müssen deshalb diejenigen, die sich dem Beruf widmen, wissen, daß neben den beamteten Lebensmittelchemikern gerade diese privaten Lebensmittelchemiker, soweit sie öffentlich angestellt und vereidigt sind, wichtige Funktionen ausüben. Wer diesen Beruf gewissenhaft ausübt und Tüchtiges leistet, kann ideell wie materiell sich eine Stellung verschaffen, die nicht hinter derjenigen der beamteten Lebensmittelchemiker zurückbleibt, materiell oft über sie hinausgeht.

Mit diesen Einschränkungen kann das vorliegende Merkblatt nur empfohlen werden.

H. Zellner. [BB. 176.]

[1]) Das Wort „Lebensmittelchemiker" ist zur Zeit noch so gut wie unbekannt. Allgemein heißt es immer „Nahrungsmittelchemiker". Doch wollen wir hier dem Autor folgen und das (an sich richtigere) Wort wählen.

Materiallehre für die Textilindustrie. Von Joseph Spennrath. Vierte verbesserte Auflage von Dr. E. Ristenpart. Verlag M. Krayn, Berlin 1928. RM. 14,—; geb. RM. 16,—.

Während die dritte Auflage des Buches von einem Techniker bearbeitet wurde, ist die vierte Auflage von einem Chemiker erweitert worden. Hierbei ist der Teil, der sich auf die mechanische Verarbeitung der Rohstoffe bezieht, unverändert geblieben; hinzugefügt wurden jedoch Angaben über die physikalische und chemische Beschaffenheit der Rohstoffe. Durch diese Erweiterung hat das Buch zweifellos gewonnen. Der sorgfältig durchgeführte Hinweis auf die Quellen, denen die Angaben entnommen sind, ist für die Besucher der Textilfachschulen, für die das Buch in erster Linie bestimmt ist, von besonderem Wert, regen sie doch in wünschenswerter Weise zu weiterem Studium der Eigenschaften der Rohstoffe an.

Den Ersatzfasern, denen oft eine übertriebene Bedeutung beigemessen wird, ist dadurch der richtige Platz eingeräumt worden, daß genaue Angaben über ihre beschränkte Verwendung gemacht worden sind. Mit Recht sind dagegen Cellulose und Kunstseide in besonderen Abschnitten eingehender behandelt worden. Die knapp gefaßten und doch vollständigen Ausführungen über die Kunstseide sind besonders zu loben.

Nach allem ist das Buch in seiner Neubearbeitung ein empfehlenswertes Lehrmittel für Textilfachschulen.

Gürtler. [BB. 88.]

Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. Achter Band (1924—1927). Herausgegeben von Professor Dr. Franz Fischer, Geheimer Regierungsrat, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr. Gebrüder Borntraeger, Berlin 1929.

Der neue Band der „Gesammelten Abhandlungen" erscheint nach einer längeren Pause, woraus sich sowohl sein großer Umfang erklärt als auch die Tatsache, daß der größte Teil der Abhandlungen bereits in der „Brennstoff-Chemie" und anderen Zeitschriften veröffentlicht war. Unveröffentlicht sind einige Arbeiten über Carbide der Eisengruppe, über Zersetzung von Methan und eine Anzahl kleinerer Untersuchungen. Die im 8. Band abgedruckten Abhandlungen umfassen in erster Linie die Berichte über experimentelle Arbeiten, von denen besonders diejenigen über das Bergin-Verfahren, über das Pilzwachstum auf Kohle, über die Kohlenwasserstoffsynthese von größtem Interesse sind. Sehr zu begrüßen ist, daß die im 7. Band nur auszugsweise gebrachten, anderweitig veröffentlichten Untersuchungen des Instituts vollständig abgedruckt sind, so daß die „Gesammelten Abhandlungen" nunmehr ein lückenloses Bild der Arbeiten des Kohlenforschungs-Instituts geben. Die Ausstattung des Buches ist so gut wie die der früheren Bände.

Fürth. [BB. 107.]

Gas aus Kohle (Gaserzeugung). Berlin 1929. Verlag der Technisch-Wissenschaftlichen Lehrmittelzentrale, Berlin. Geh. RM. 0,90.

Während die „TWL" sich bisher auf die Herstellung von Bildern und Lichtbildern beschränkte, wird mit diesem Heftchen zum ersten Male eine gedruckte Erläuterung des Bildmaterials herausgebracht. In knapper, klarer Darstellung liest man: I. Entwicklung und Grundlagen der Gaserzeugung, II. Gewinnung des Rohgases, III. Reinigung des Gases und Gewinnung der Nebenerzeugnisse. IV. Betriebskontrolle und Verteilung des Gases. — Das Heftchen eignet sich vortrefflich für den technologischen Unterricht an Schulen und Hochschulen, und bildet hoffentlich den Anfang einer Reihe ähnlicher Veröffentlichungen.

A. Binz. [BB. 250.]

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN • • • GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR. FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 35 — 31. AUGUST 1929 • SEITE 865—884 — 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

Reagenzien und Reaktionen werden ausführlich — das Buch bringt in engstem Druck auf 236 Seiten eine Fülle von Material — behandelt. Interessant ist die starke Betonung der historischen Seite. Auf Grund sorgfältigsten Quellenstudiums wird auch bei einfacheren Reaktionen dem Autor nachgegangen und dabei auf die ersten Anfänge der wissenschaftlichen Chemie zurückgegriffen. Dies macht das Buch auch für den genauen Kenner des Arzneibuches wertvoll. Es kann im übrigen infolge der Einfachheit und Klarheit seiner Darstellung allen empfohlen werden, die ohne umfassende chemische Kenntnisse an Prüfungen nach dem Arzneibuch herangehen.

H. P. Kaufmann. [BB. 33.]

Gummi-Kalender 1929, Jahrbuch der Kautschuk-Industrie; ein Hilfsbuch für Kaufleute, Techniker, Händler und Reisende der Kautschuk-, Asbest- und Celluloidbranche. Herausgegeben von Prof. Dr. E. A. Hauser und Dr. Kurt Maier. Union Deutsche Verlagsgesellsch., Zweigniederlassung Berlin.

Die vorliegende 14. Auflage hat gegenüber der vorigen schon äußerlich gewonnen durch übersichtliche Gliederung in einen technischen und wirtschaftlichen Teil, der die rasche Auffindung des Gesuchten erleichtert. Auch inhaltlich ist das Buch um einige wichtige Abschnitte erweitert.

Der technische Teil bringt zunächst einen kurzen Überblick über die Kautschukforschung des vergangenen Jahres sowie über Latexverwendung und -verarbeitung, die ja in der jüngsten Zeit an Bedeutung gewaltig gewonnen hat. Stark erweitert ist der Abschnitt über Prüfung von Kautschuk- und Asbestwaren; er gibt u. a. eine Zusammenstellung der wichtigsten für die Kautschukindustrie gebräuchlichen Normblätter. Ein weiteres Kapitel: Rohmaterial und Fabrikationskosten, ist im großen und ganzen unverändert geblieben.

Der wirtschaftliche Teil gliedert sich in folgende Abschnitte: Rohkautschukmarkt; Organisation der Kautschuk- und Asbestwirtschaft; als neuer Beitrag: Betriebsvorschriften für Gummi- und Celluloidwarenfabriken; Geschäftspraxis des Gummiwarenhändlers; Lieferbedingungen für technische Artikel (welch letztere beiden allerdings etwas knapp geraten sind und nur einen Teil der in Frage kommenden Dinge behandeln); Produktions- und Bilanzstatistik. Das Schlußkapitel unterrichtet an Hand eines umfangreichen Zahlenmaterials über den Welthandel mit Gummi-, Asbest- und Celluloidwaren.

Dem Gummifachmann braucht der Kalender kaum besonders empfohlen werden; ihm ist er seit Jahren ein unentbehrliches Hilfs- und Nachschlagebuch. Aber auch jeder Nichtfachmann, der Gummi in irgendeiner Form im Betrieb verwenden muß, findet nützliche, beim Einkauf zu berücksichtigende Angaben über Qualität, Normen, Lieferanten usw., so daß sein Besitz praktisch für jede Industrie und jedes Gewerbe wertvoll erscheint.

Miedel. [BB. 6.]

Der Lebensmittelchemiker (Der Nahrungsmittelchemiker). Von Prof. Dr. E. Bames im Preußischen Ministerium für Volkswohlfahrt in Berlin. Merkblätter für Berufsberatung der Deutschen Zentralstelle für Berufsberatung der Akademiker e. V. Verlag Trowitzsch & Sohn, Berlin SW 48, Wilhelmstr. 29.

Zu den bisher erschienenen, sehr verdienstvollen „Merkblättern für Berufsberatung" hat sich nun dieses neue gesellt, das in kurzen Zügen das Wissenswerteste für denjenigen enthält, der Lebensmittelchemiker[1]) werden will. Es wird seinen Zweck trotz der Kürze oder gerade deswegen recht gut erfüllen. Leider muß man eine ernstliche Einschränkung machen. An einer Stelle heißt es: „Der Lebensmittelchemiker ist Beamter, und zwar entweder Staatsbeamter an einer staatlichen Nahrungsmitteluntersuchungsanstalt oder kommunaler Beamter an einer kommunalen öffentlichen Untersuchungsanstalt oder Beamter einer Landwirtschaftskammer." Hier müßte die Einschränkung gemacht werden: „Der Lebensmittelchemiker, soweit er die Beamtenlaufbahn einschlägt...", denn bekanntlich sind zahlreiche Lebensmittelchemiker, wie Bames nur nebenbei bemerkt, in Betriebslaboratorien und als private Chemiker beschäftigt. Bames hebt nicht genügend hervor, welche große Rolle die Lebensmittelchemiker als öffentlich angestellte und vereidigte Chemiker spielen. Er übersieht, daß über ganz Deutschland verbreitet, die Lebensmittelchemiker als Inhaber von öffentlichen chemischen Laboratorien eine wichtige Rolle spielen bei der Sicherung einwandfreier Lebensmittel für die Bevölkerung. Es müssen deshalb diejenigen, die sich dem Beruf widmen, wissen, daß neben den beamteten Lebensmittelchemikern gerade diese privaten Lebensmittelchemiker, soweit sie öffentlich angestellt und vereidigt sind, wichtige Funktionen ausüben. Wer diesen Beruf gewissenhaft ausübt und Tüchtiges leistet, kann ideell wie materiell sich eine Stellung verschaffen, die nicht hinter derjenigen der beamteten Lebensmittelchemiker zurückbleibt, materiell oft über sie hinausgeht.

Mit diesen Einschränkungen kann das vorliegende Merkblatt nur empfohlen werden.

H. Zellner. [BB. 176.]

[1]) Das Wort „Lebensmittelchemiker" ist zur Zeit noch so gut wie unbekannt. Allgemein heißt es immer „Nahrungsmittelchemiker". Doch wollen wir hier dem Autor folgen und das (an sich richtigere) Wort wählen.

Materiallehre für die Textilindustrie. Von Joseph Spennrath. Vierte verbesserte Auflage von Dr. E. Ristenpart. Verlag M. Krayn, Berlin 1928. RM. 14,—; geb. RM. 16,—.

Während die dritte Auflage des Buches von einem Techniker bearbeitet wurde, ist die vierte Auflage von einem Chemiker erweitert worden. Hierbei ist der Teil, der sich auf die mechanische Verarbeitung der Rohstoffe bezieht, unverändert geblieben; hinzugefügt wurden jedoch Angaben über die physikalische und chemische Beschaffenheit der Rohstoffe. Durch diese Erweiterung hat das Buch zweifellos gewonnen. Der sorgfältig durchgeführte Hinweis auf die Quellen, denen die Angaben entnommen sind, ist für die Besucher der Textilfachschulen, für die das Buch in erster Linie bestimmt ist, von besonderem Wert, regen sie doch in wünschenswerter Weise zu weiterem Studium der Eigenschaften der Rohstoffe an.

Den Ersatzfasern, denen oft eine übertriebene Bedeutung beigemessen wird, ist dadurch der richtige Platz eingeräumt worden, daß genaue Angaben über ihre beschränkte Verwendung gemacht worden sind. Mit Recht sind dagegen Cellulose und Kunstseide in besonderen Abschnitten eingehender behandelt worden. Die knapp gefaßten und doch vollständigen Ausführungen über die Kunstseide sind besonders zu loben.

Nach allem ist das Buch in seiner Neubearbeitung ein empfehlenswertes Lehrmittel für Textilfachschulen.

Gürtler. [BB. 88.]

Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. Achter Band (1924—1927). Herausgegeben von Professor Dr. Franz Fischer, Geheimer Regierungsrat, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr. Gebrüder Borntraeger, Berlin 1929.

Der neue Band der „Gesammelten Abhandlungen" erscheint nach einer längeren Pause, woraus sich sowohl sein großer Umfang erklärt als auch die Tatsache, daß der größte Teil der Abhandlungen bereits in der „Brennstoff-Chemie" und anderen Zeitschriften veröffentlicht war. Unveröffentlicht sind einige Arbeiten über Carbide der Eisengruppe, über Zersetzung von Methan und eine Anzahl kleinerer Untersuchungen. Die im 8. Band abgedruckten Abhandlungen umfassen in erster Linie die Berichte über experimentelle Arbeiten, von denen besonders diejenigen über das Bergin-Verfahren, über das Pilzwachstum auf Kohle, über die Kohlenwasserstoffsynthese von größtem Interesse sind. Sehr zu begrüßen ist, daß die im 7. Band nur auszugsweise gebrachten, anderweitig veröffentlichten Untersuchungen des Instituts vollständig abgedruckt sind, so daß die „Gesammelten Abhandlungen" nunmehr ein lückenloses Bild der Arbeiten des Kohlenforschungs-Instituts geben. Die Ausstattung des Buches ist so gut wie die der früheren Bände.

Fürth. [BB. 107.]

Gas aus Kohle (Gaserzeugung). Berlin 1929. Verlag der Technisch-Wissenschaftlichen Lehrmittelzentrale, Berlin. Geh. RM. 0,90.

Während die „TWL" sich bisher auf die Herstellung von Bildern und Lichtbildern beschränkte, wird mit diesem Heftchen zum ersten Male eine gedruckte Erläuterung des Bildmaterials herausgebracht. In knapper, klarer Darstellung liest man: I. Entwicklung und Grundlagen der Gaserzeugung, II. Gewinnung des Rohgases, III. Reinigung des Gases und Gewinnung der Nebenerzeugnisse. IV. Betriebskontrolle und Verteilung des Gases. — Das Heftchen eignet sich vortrefflich für den technologischen Unterricht an Schulen und Hochschulen, und bildet hoffentlich den Anfang einer Reihe ähnlicher Veröffentlichungen.

A. Binz. [BB. 250.]

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR. FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1,20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 35 **31. AUGUST 1929 • SEITE 865—884** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Reagenzien und Reaktionen werden ausführlich — das Buch bringt in engstem Druck auf 236 Seiten eine Fülle von Material — behandelt. Interessant ist die starke Betonung der historischen Seite. Auf Grund sorgfältigsten Quellenstudiums wird auch bei einfacheren Reaktionen dem Autor nachgegangen und dabei auf die ersten Anfänge der wissenschaftlichen Chemie zurückgegriffen. Dies macht das Buch auch für den genauen Kenner des Arzneibuches wertvoll. Es kann im übrigen infolge der Einfachheit und Klarheit seiner Darstellung allen empfohlen werden, die ohne umfassende chemische Kenntnisse an Prüfungen nach dem Arzneibuch herangehen.

H. P. Kaufmann. [BB. 33.]

Gummi-Kalender 1929, Jahrbuch der Kautschuk-Industrie; ein Hilfsbuch für Kaufleute, Techniker, Händler und Reisende der Kautschuk-, Asbest- und Celluloidbranche. Herausgegeben von Prof. Dr. E. A. Hauser und Dr. Kurt Maier. Union Deutsche Verlagsgesellsch., Zweigniederlassung Berlin.

Die vorliegende 14. Auflage hat gegenüber der vorigen schon äußerlich gewonnen durch übersichtliche Gliederung in einen technischen und wirtschaftlichen Teil, der die rasche Auffindung des Gesuchten erleichtert. Auch inhaltlich ist das Buch um einige wichtige Abschnitte erweitert.

Der technische Teil bringt zunächst einen kurzen Überblick über die Kautschukforschung des vergangenen Jahres sowie über Latexverwendung und -verarbeitung, die ja in der jüngsten Zeit an Bedeutung gewaltig gewonnen hat. Stark erweitert ist der Abschnitt über Prüfung von Kautschuk- und Asbestwaren; er gibt u. a. eine Zusammenstellung der wichtigsten für die Kautschukindustrie gebräuchlichen Normblätter. Ein weiteres Kapitel: Rohmaterial und Fabrikationskosten, ist im großen und ganzen unverändert geblieben.

Der wirtschaftliche Teil gliedert sich in folgende Abschnitte: Rohkautschukmarkt; Organisation der Kautschuk- und Asbestwirtschaft; als neuer Beitrag: Betriebsvorschriften für Gummi- und Celluloidwarenfabriken; Geschäftspraxis des Gummiwarenhändlers; Lieferbedingungen für technische Artikel (welch letztere beiden allerdings etwas knapp geraten sind und nur einen Teil der in Frage kommenden Dinge behandeln); Produktions- und Bilanzstatistik. Das Schlußkapitel unterrichtet an Hand eines umfangreichen Zahlenmaterials über den Welthandel mit Gummi-, Asbest- und Celluloidwaren.

Dem Gummifachmann braucht der Kalender kaum besonders empfohlen werden; ihm ist er seit Jahren ein unentbehrliches Hilfs- und Nachschlagebuch. Aber auch jeder Nichtfachmann, der Gummi in irgendeiner Form im Betrieb verwenden muß, findet nützliche, beim Einkauf zu berücksichtigende Angaben über Qualität, Normen, Lieferanten usw., so daß sein Besitz praktisch für jede Industrie und jedes Gewerbe wertvoll erscheint.

Miedel. [BB. 6.]

Der Lebensmittelchemiker (Der Nahrungsmittelchemiker). Von Prof. Dr. E. Bames im Preußischen Ministerium für Volkswohlfahrt in Berlin. Merkblätter für Berufsberatung der Deutschen Zentralstelle für Berufsberatung der Akademiker e. V. Verlag Trowitzsch & Sohn, Berlin SW 48, Wilhelmstr. 29.

Zu den bisher erschienenen, sehr verdienstvollen „Merkblättern für Berufsberatung" hat sich nun dieses neue gesellt, das in kurzen Zügen das Wissenswerteste für denjenigen enthält, der Lebensmittelchemiker[1]) werden will. Es wird seinen Zweck trotz der Kürze oder gerade deswegen recht gut erfüllen. Leider muß man eine ernstliche Einschränkung machen. An einer Stelle heißt es: „Der Lebensmittelchemiker ist Beamter, und zwar entweder Staatsbeamter an einer staatlichen Nahrungsmitteluntersuchungsanstalt oder kommunaler Beamter an einer kommunalen öffentlichen Untersuchungsanstalt oder Beamter einer Landwirtschaftskammer." Hier müßte die Einschränkung gemacht werden: „Der Lebensmittelchemiker, soweit er die Beamtenlaufbahn einschlägt . . .", denn bekanntlich sind zahlreiche Lebensmittelchemiker, wie Bames nur nebenbei bemerkt, in Betriebslaboratorien und als private Chemiker beschäftigt. Bames hebt nicht genügend hervor, welche große Rolle die Lebensmittelchemiker als öffentlich angestellte und vereidigte Chemiker spielen. Er übersieht, daß über ganz Deutschland verbreitet, die Lebensmittelchemiker als Inhaber von öffentlichen chemischen Laboratorien eine wichtige Rolle spielen bei der Sicherung einwandfreier Lebensmittel für die Bevölkerung. Es müssen deshalb diejenigen, die sich dem Beruf widmen, wissen, daß neben den beamteten Lebensmittelchemikern gerade diese privaten Lebensmittelchemiker, soweit sie öffentlich angestellt und vereidigt sind, wichtige Funktionen ausüben. Wer diesen Beruf gewissenhaft ausübt und Tüchtiges leistet, kann ideell wie materiell sich eine Stellung verschaffen, die nicht hinter derjenigen der beamteten Lebensmittelchemiker zurückbleibt, materiell oft über sie hinausgeht.

Mit diesen Einschränkungen kann das vorliegende Merkblatt nur empfohlen werden.

H. Zellner. [BB. 176.]

[1]) Das Wort „Lebensmittelchemiker" ist zur Zeit noch so gut wie unbekannt. Allgemein heißt es immer „Nahrungsmittelchemiker". Doch wollen wir hier dem Autor folgen und das (an sich richtigere) Wort wählen.

Materiallehre für die Textilindustrie. Von Joseph Spennrath. Vierte verbesserte Auflage von Dr. E. Ristenpart. Verlag M. Krayn, Berlin 1928. RM. 14,—; geb. RM. 16,—.

Während die dritte Auflage des Buches von einem Techniker bearbeitet wurde, ist die vierte Auflage von einem Chemiker erweitert worden. Hierbei ist der Teil, der sich auf die mechanische Verarbeitung der Rohstoffe bezieht, unverändert geblieben; hinzugefügt wurden jedoch Angaben über die physikalische und chemische Beschaffenheit der Rohstoffe. Durch diese Erweiterung hat das Buch zweifellos gewonnen. Der sorgfältig durchgeführte Hinweis auf die Quellen, denen die Angaben entnommen sind, ist für die Besucher der Textilfachschulen, für die das Buch in erster Linie bestimmt ist, von besonderem Wert, regen sie doch in wünschenswerter Weise zu weiterem Studium der Eigenschaften der Rohstoffe an.

Den Ersatzfasern, denen oft eine übertriebene Bedeutung beigemessen wird, ist dadurch der richtige Platz eingeräumt worden, daß genaue Angaben über ihre beschränkte Verwendung gemacht worden sind. Mit Recht sind dagegen Cellulose und Kunstseide in besonderen Abschnitten eingehender behandelt worden. Die knapp gefaßten und doch vollständigen Ausführungen über die Kunstseide sind besonders zu loben.

Nach allem ist das Buch in seiner Neubearbeitung ein empfehlenswertes Lehrmittel für Textilfachschulen.

Gürtler. [BB. 88.]

Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. Achter Band (1924—1927). Herausgegeben von Professor Dr. Franz Fischer, Geheimer Regierungsrat, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr. Gebrüder Borntraeger, Berlin 1929.

Der neue Band der „Gesammelten Abhandlungen" erscheint nach einer längeren Pause, woraus sich sowohl sein großer Umfang erklärt als auch die Tatsache, daß der größte Teil der Abhandlungen bereits in der „Brennstoff-Chemie" und anderen Zeitschriften veröffentlicht war. Unveröffentlicht sind einige Arbeiten über Carbide der Eisengruppe, über Zersetzung von Methan und eine Anzahl kleinerer Untersuchungen. Die im 8. Band abgedruckten Abhandlungen umfassen in erster Linie die Berichte über experimentelle Arbeiten, von denen besonders diejenigen über das Bergin-Verfahren, über das Pilzwachstum auf Kohle, über die Kohlenwasserstoffsynthese von größtem Interesse sind. Sehr zu begrüßen ist, daß die im 7. Band nur auszugsweise gebrachten, anderweitig veröffentlichten Untersuchungen des Instituts vollständig abgedruckt sind, so daß die „Gesammelten Abhandlungen" nunmehr ein lückenloses Bild der Arbeiten des Kohlenforschungs-Instituts geben. Die Ausstattung des Buches ist so gut wie die der früheren Bände.

Fürth. [BB. 107.]

Gas aus Kohle (Gaserzeugung). Berlin 1929. Verlag der Technisch-Wissenschaftlichen Lehrmittelzentrale, Berlin. Geh. RM. 0,90.

Während die „TWL" sich bisher auf die Herstellung von Bildern und Lichtbildern beschränkte, wird mit diesem Heftchen zum ersten Male eine gedruckte Erläuterung des Bildmaterials herausgebracht. In knapper, klarer Darstellung liest man: I. Entwicklung und Grundlagen der Gaserzeugung, II. Gewinnung des Rohgases, III. Reinigung des Gases und Gewinnung der Nebenerzeugnisse. IV. Betriebskontrolle und Verteilung des Gases. — Das Heftchen eignet sich vortrefflich für den technologischen Unterricht an Schulen und Hochschulen, und bildet hoffentlich den Anfang einer Reihe ähnlicher Veröffentlichungen.

A. Binz. [BB. 250.]

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS:
PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ 38.—	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ 28.—	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ 36.—	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ 66.—	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ 84.—	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1,20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.**, Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 35 — **31. AUGUST 1929 * SEITE 865—884** — **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 865—884 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 31. August 1929, Nr. 35

Wesen, Wirkung und Bewertung chemischer Pflanzenschutzmittel.

Von Prof. Dr. G. Gassner, Braunschweig.

(Vortrag in der Sitzung vom 4. Februar 1929 des Bezirksvereins Braunschweig des Vereins der deutschen Chemiker.)

(Eingeg. am 26. April 1929.)

Als Pflanzenkrankheiten im weitesten Sinne bezeichnen wir jede Abweichung vom normalen Verlauf der Lebensvorgänge, die in der Art stattfindet, daß die Entwicklung der Pflanzen ungünstig beeinflußt wird. Als Ursache von Pflanzenkrankheiten kommen daher sowohl anorganische Faktoren wie auch Krankheitserreger in Frage. Die anorganischen Ursachen sind entweder physikalischer oder chemischer Natur; wenn Klima oder Boden den jeweiligen Ansprüchen des pflanzlichen Organismus nicht entsprechen, so kommt es zu einer schlechteren oder auch typisch krankhaften Entwicklung der Pflanze. Soweit es sich um schädliche klimatische Einflüsse handelt, lassen sich chemische Mittel nicht oder nur in ganz beschränktem Umfange als Schutzmittel anwenden. Anders steht es bei Bodeneinflüssen, wo wir durch die Art der Düngung die Möglichkeit haben, innerhalb weiter Grenzen die Bodenverhältnisse den Ansprüchen der Pflanze anzupassen. In erster Linie ist hier die Regulierung der Bodenreaktion durch Düngemittel, insbesondere durch Kalk, zu erwähnen, wobei wir allerdings nicht von Pflanzenschutzmitteln im eigentlichen Sinne zu sprechen pflegen.

Für den Chemiker sind diejenigen Pflanzenkrankheiten, welche durch parasitäre Erreger pilzlicher oder tierischer Art verursacht werden, deshalb von besonderem Interesse, weil die Möglichkeit besteht, diese Krankheiten weitgehend durch die Anwendung chemischer Mittel zu bekämpfen. Bei allen Infektionskrankheiten können wir grundsätzlich zwischen Allgemeinerkrankungen und lokalen Infektionen bzw. Schädigungen unterscheiden, wobei allerdings von vornherein festgestellt werden muß, daß bei Pflanzenkrankheiten die Schädigungen fast stets, wenigstens zunächst, lokaler Natur sind. Die Parasiten infizieren niemals gleichzeitig die ganze Pflanze, sondern greifen zunächst nur irgendwelche Pflanzenteile an. Sind diese Einzelangriffe außerordentlich zahlreich, so kommt es natürlich auch zu einer allgemeinen Schwächung oder Erkrankung des ganzen Organismus. Werden durch den Angriff der Parasiten lebenswichtige Teile, z. B. das Gefäßsystem der Pflanze, getroffen, so können andere Pflanzenteile, deren Ernährung durch die Vernichtung des Gefäßsystems gestört wird, ebenfalls in Mitleidenschaft gezogen werden. Grundsätzlich aber ist daran festzuhalten, daß alle parasitären Pflanzenkrankheiten schließlich lokal begrenzt sind.

Auf diesen Punkt ist besonders Wert zu legen, wenn wir einen Einblick in das Wesen der chemischen Pflanzenschutzmittel gewinnen wollen. Es liegt natürlich nahe, Pflanzenkrankheiten mit den Erkrankungen des tierischen und menschlichen Organismus zu vergleichen. Bei einem solchen Vergleich ist aber unter allen Umständen zu berücksichtigen, daß zwischen den Krankheitserscheinungen bei Pflanze und Tier grundsätzliche Unterschiede vorliegen, welche sich natürlich auch in der Auswahl und in der Anwendung derjenigen chemischen Stoffe äußern müssen, welche zur Bekämpfung der einzelnen Krankheiten dienen.

Wir hatten bereits gesehen, daß Pflanzenkrankheiten zunächst stets lokaler Natur sind, während es sich bei Erkrankungen tierischer Organismen weitgehend um Allgemeinerkrankungen handelt. Dieser Unterschied wird dadurch bedingt, daß nur der tierische Organismus durch den Blutkreislauf ausgezeichnet ist, so daß eingedrungene Krankheitskeime durch das Blut leicht im ganzen Körper verbreitet werden können. Der pflanzliche Organismus entbehrt des Blutkreislaufes. Gewiß haben wir auch bei der Pflanze Leitungsbahnen, welche den ganzen Organismus durchziehen und für den Stoffwechsel der Pflanze von größter Wichtigkeit sind. In diesen Leitungsbahnen werden aber nur Wasser und die im Wasser gelösten Nährsalze oder aber Lösungen organischer Stoffe transportiert, die von einem Teil der Pflanze zu einem anderen Teil überführt werden müssen. Auch nicht im entferntesten können wir diesen Stofftransport mit dem Blutkreislauf des tierischen Organismus in unmittelbaren Vergleich setzen.

Dieser grundsätzliche Unterschied zwischen Pflanze und Tier erklärt uns zunächst die Tatsache, daß Allgemeinerkrankungen des ganzen Organismus bei der Pflanze durch Verschleppung der Keime in den Leitungsbahnen nicht oder kaum vorkommen; er erklärt uns weiter auch die ganz verschiedenartige Anwendungs- und Wirkungsweise chemischer Mittel bei der Bekämpfung von Tier- und Pflanzenkrankheiten.

Bei Infektionskrankheiten des tierischen Organismus spielt heute die serologische Behandlung eine überaus wichtige Rolle, sei es, daß es sich um eine passive Immunisierung durch Einführung von Antikörpern in die Blutbahn handelt, sei es, daß der Weg der aktiven Immunisierung eingeschlagen wird, indem abgeschwächte Krankheitskeime in die Blutbahn gebracht werden, worauf dann erst die Bildung der Antikörper einsetzt. Auf dem Gebiete der Pflanzenkrankheiten ist eine Bekämpfung und Heilung auf serologischem Wege unmöglich. Alle bisherigen Versuche, dieses Ziel zu erreichen, sind fehlgeschlagen. Sie mußten ergebnislos bleiben, weil die Pflanze des Blutkreislaufes entbehrt und in ungleich geringerem Maße eine organische Einheit darstellt als das Tier; die Selbständigkeit der einzelnen Zellen, aus denen sich der pflanzliche Organismus zusammensetzt, ist eben eine weit größere als diejenige der tierischen Zellen.

Die Anwendung von chemischen Heilmitteln erfolgt bei Erkrankungen des tierischen und menschlichen Organismus so, daß diese Heilmittel in irgendeiner Weise, sei es per os oder durch Injektion oder aber auch durch äußeres Auftragen dem Organismus einverleibt werden. Bei der Pflanze ist ein solcher Weg nicht oder nur in ganz beschränktem Umfang gangbar. Die pflanzlichen Zellen haben ein ausgeprägtes Wahlvermögen und nehmen daher nur diejenigen Stoffe auf, die normalerweise für ihre Ernährung von Wichtigkeit sind. Es ist daher außerordentlich schwer, chemische Heilmittel in das Innere einer Pflanze einzuführen, wenn man nicht gerade den Weg wählt, solche Stoffe in die Leitungsbahnen und in das Gewebeinnere zu injizieren oder durch andere Wunden eindringen zu lassen. Wenn wir die innere Aufnahme zu Heilzwecken als innere Chemo-

therapie bezeichnen, so spielt diese also bei der Heilung tierischer und menschlicher Krankheiten eine außerordentliche Rolle, fällt aber bei Pflanzenkrankheiten so gut wie ganz fort. Neuerdings sind zwar Versuche gemacht, auch Pflanzenkrankheiten auf dem Wege der inneren Chemotherapie zu bekämpfen. Diese Versuche haben aber bis jetzt zu keinem nennenswerten Erfolge geführt und werden auch schwerlich jemals praktische Bedeutung erlangen; es wird kaum möglich sein, etwa die einzelnen Individuen eines ganzen Getreidefeldes künstlich innerlich mit chemotherapeutischen Stoffen zu versorgen. Nur bei großen und wertvollen Pflanzen, wie z. B. bei Obstbäumen, könnte man überhaupt daran denken, durch innere Darreichung von chemischen Stoffen das Verhalten dieser Pflanzen gegenüber Parasiten zu beeinflussen.

Wir sehen also, daß bei der Bekämpfung oder zur Heilung von Pflanzenkrankheiten auf chemischem Wege wesentlich größere Schwierigkeiten vorliegen als bei Tierkrankheiten. Da chemische Mittel von der Pflanze im allgemeinen nicht freiwillig aufgenommen werden, und da die zwangsweise Aufnahme in das Innere praktisch meist nicht durchführbar ist, kann es sich nur um die äußere Anwendungsmöglichkeit handeln. Daraus folgt, daß die chemischen Mittel, die wir zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten anwenden können, in der Hauptsache oder ausschließlich rein äußerlich wirkende Mittel sind. Diese äußerlich wirkenden Mittel sind natürlich nicht imstande, Krankheitserreger im Innern der Pflanze maßgeblich zu beeinflussen. Sie können daher nur einen prophylaktischen Wert besitzen, indem sie dem Eindringen der Krankheitserreger in das Innere vorbeugen. Daher sprechen wir auch nicht von chemischen Pflanzen**heil**mitteln, sondern wir reden von Pflanzen**schutz**mitteln bei denjenigen chemischen Stoffen, welche zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten bestimmt sind.

Das Problem der Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten auf chemischem Wege muß also davon ausgehen, Mittel zu finden, welche bei äußerer Anwendung auf die Pflanzen die an die Oberfläche der Pflanzen gelangenden Parasiten entweder direkt abtöten oder ihre Entwicklung hemmen. Es ist einleuchtend, daß auch hierbei Art und Anwendung der Pflanzenschutzmittel von der Natur, der Lebensweise und der Verbreitung der Parasiten in ganz besonderem Maße abhängig sind. In wie hohem Maße dieses der Fall ist, sehen wir am besten, wenn wir einige Beispiele von Pflanzenschutzmitteln zur Bekämpfung pflanzlicher und tierischer Parasiten kurz besprechen.

Was zunächst pflanzliche, also vor allem pilzartige Krankheitserreger anbetrifft, so haben die praktischen Erfahrungen schon seit langem gezeigt, daß oft auch verhältnismäßig nah verwandte Parasiten den Gebrauch verschiedenartiger Pflanzenschutzmittel erforderlich machen. Die sogenannten falschen Meltaupilze, zu denen der falsche Meltau des Weines und der Rübe sowie vor allem der Erreger der Krautfäule der Kartoffel, *Phytophthora infestans*, gehören, werden durch Kupfermittel bekämpft. Da die Wirkung des reinen Kupfersulfates Verbrennungen der Pflanzen nach sich zieht, gebraucht man zweckmäßig eine Kombination von Kupfervitriol und Kalk, die unter dem Namen „Bordelaiser Brühe" bekannt ist.

Im Gegensatz zu den falschen Meltaupilzen wird zur Bekämpfung der echten Meltaupilze, die der Familie der Erysiphaceen angehören, Schwefel verwendet. Die Wirksamkeit der Schwefelpräparate steigt mit der Feinheit der Verteilung; die neueren Schwefelpräparate sind daher kolloidaler Natur. Während man früher der Ansicht war, daß die unter der Einwirkung der Sonnenstrahlen einsetzende Bildung von schwefliger Säure die fungizide Wirkung bedingt, nehmen wir heute an, daß schwache Schwefeldämpfe entstehen, welche die Keimung der Meltausporen und damit eine Neuinfektion verhindern. Denn sowohl Kupferkalk als auch Schwefel wirken weniger abtötend, als vielmehr entwicklungshemmend, indem die durch Windströmungen oder in anderer Weise auf die Pflanzen gelangenden Krankheitskeime an ihrer weiteren Entwicklung, insbesondere an der Keimung gehindert werden.

Weitere Beispiele von Pflanzenkrankheiten, die durch chemische Mittel bekämpfbar sind, stellen die Brandpilze dar. Bei den meisten Brandpilzen erfolgt die Infektion in der Weise, daß auf dem Felde oder erst später bei der Ernte oder beim Drusch die Sporen dieser Pilze an das Saatgut gelangen; sie keimen dann gleichzeitig mit dem Korn dort aus und infizieren nunmehr die vorher gesunde Pflanze. Da sich im weiteren Verlauf der Erkrankung bestimmte Pflanzenteile in schwarze, staubförmige Massen verwandeln, werden diese Pilze als Brandpilze bezeichnet. Die Bekämpfung dieser Pilze erfolgt am einfachsten durch Behandlung des Saatgutes mit chemischen Mitteln, wodurch die dem Saatgut anhaftenden Sporen abgetötet oder doch in ihrer Entwicklung gehemmt werden, ohne daß die Keimfähigkeit des Saatgutes leidet. Je nachdem, ob das Saatgut in die fungizide Flüssigkeit getaucht oder damit besprengt wird, oder aber ob staubförmige Mittel in Anwendung kommen, sprechen wir von Tauchbeize, Benetzungsbeize und Trockenbeize. Bei den beiden erstgenannten Verfahren erfolgt der eigentliche Beizvorgang, d. h. das Abtöten der Krankheitskeime, während der Berührung des Saatgutes mit der Beizflüssigkeit. Bei den Trockenbeizen setzt das Abtöten bzw. die Entwicklungshemmung der Sporen erst nach der Aussaat im Erdboden ein, wenn die Bodenfeuchtigkeit die trocken aufgebrachten Mittel löst. Das älteste chemische Beizmittel stellt das Kupfersulfat dar, das aber besser nicht rein, sondern wegen der sonst zu beobachtenden Schädigung ebenfalls in Verbindung mit Kalk, also als Kupferkalkbrühe, angewendet wird. Auch heute noch wird Kupfervitriol als Beizmittel angewendet, obwohl es längst durch bessere Mittel überholt ist. Rein geschichtlich schließt sich an das Kupfervitriol die Entdeckung des Formaldehyds als Beizmittel an, der jedoch bei vielen Brandkrankheiten bald nicht mehr in Frage kam, weil sich auch hier oft starke Schädigungen des Saatgutes herausstellten; auch ist die Wirkung des Formaldehyds gegen gewisse Krankheitskeime nur unvollkommen. Nur bei der Bekämpfung des Haferflugbrandes hat Formaldehyd heute noch praktische Bedeutung.

Unsere modernen Beizmittel sind in der Hauptsache Quecksilberbeizmittel. Das älteste ist das von Hiltner vorgeschlagene Sublimat, während die neueren Mittel, wie Uspulun und Germisan, ausnahmslos organische Quecksilberverbindungen darstellen. Außer den Quecksilber- sind neuerdings auch Arsenverbindungen mit Erfolg als Saatbeizmittel verwendet.

Die Behandlung des Saatgutes erfolgte früher ausschließlich zur Bekämpfung der schon erwähnten Brandkrankheiten. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß noch eine ganze Anzahl anderer Krankheiten durch Keime am Saatgut verbreitet wird, so daß der Beizung heute eine viel größere und allgemeinere Bedeutung zukommt, als wir es früher geahnt haben. Von solchen außerordentlich wichtigen Krankheiten, die sich durch Beizung er-

folgreich bekämpfen lassen, ist in erster Linie der Schneeschimmel des Roggens zu erwähnen, der sich in starken Wintern vor allem unter der Schneedecke reichlich entwickeln und ganze Felder zum Absterben bringen kann. Weitere Beispiele von Krankheiten, die sich durch Saatgutbeizung bekämpfen lassen, sind die Streifenkrankheit der Gerste, die Brennfleckenkrankheit der Bohne und Erbse sowie viele Keimlingskrankheiten anderer Samen. Es mußte daher naheliegen, die Beizmittel so zu gestalten, daß man mit dem gleichen Beizmittel die verschiedenen Krankheiten gleichzeitig bekämpfen kann. In dieser Hinsicht sind die Quecksilberbeizmittel unzweifelhaft die universellsten. Kupfervitriol und Formaldehyd wirken in erster Linie nur gegen die Brandkrankheiten, während es ohne weiteres gelingt, durch Quecksilberbeizmittel und zum Teil auch durch Arsenverbindungen nicht nur die Brandkrankheiten, sondern auch den Schneeschimmel und die Streifenkrankheit erfolgreich zu bekämpfen.

Alle eben erwähnten Pflanzenschutzmittel, die gegen pilzliche Krankheiten angewendet werden, haben das übereinstimmende Merkmal, rein äußerlich zu wirken, d. h. die an der Oberfläche des Kornes bzw. der Blätter und Stengel befindlichen Krankheitskeime abzutöten oder zu hemmen. Sind die Krankheitskeime in das Innere der Pflanze eingedrungen, genügt diese äußere Behandlung nicht. Aus diesem Grunde ist es bisher auch nicht gelungen, gewisse Krankheiten, die durch Keime im Innern der Pflanze verbreitet werden, durch äußere Behandlung mit fungiziden Stoffen zu beseitigen. Hier müssen andere Wege, vor allem solche physikalischer Natur, eingeschlagen werden. Bei der Bekämpfung derjenigen Keime, welche z. B. im Innern von Getreidekörnern vorhanden sind, wird mit Erfolg die Warmwasserbehandlung angewendet, indem das Saatgut auf eine bestimmte Zeit und in ganz bestimmter Weise in warmem Wasser von etwa 50° gebadet wird. Da die Empfindlichkeit der inneren Krankheitskeime gegen Temperaturen anscheinend größer ist als diejenige der Zellen des Getreidekornes, so gelingt es, diese Keime zu beseitigen und so aus infiziertem Saatgut gesunde Pflanzen zu erzielen.

Genau so vielseitig und je nach der Art der Krankheitserreger verschieden sind auch diejenigen Pflanzenschutzmittel, die wir zur Bekämpfung tierischer Schädlinge anwenden. In erster Linie handelt es sich hier um Vergiftungsmittel, die als Fraßgifte von den tierischen Parasiten aufgenommen werden, also um Mittel, die vor allem auch als Magengifte den tierischen Organismus schädigen. Sie werden entweder aufgespritzt oder trocken aufgestäubt. Das Ausgangsmaterial der meisten Vergiftungsmittel stellt das Arsen dar, wobei erwähnt sei, daß Bleiarseniate von der Verwendung ausgeschlossen sind, weil die Gefahr von Bleivergiftungen für andere Organismen, insbesondere auch für den Menschen selbst, zu groß ist. Man hat auch vielfach, und mit Erfolg, versucht, diese Arsenpräparate, die zur Bekämpfung tierischer Schädlinge dienen, mit Kupferpräparaten, welche zur Bekämpfung der Meltaupilze verwendet werden, zu verbinden. Das Nosprasen stellt ein solches Kombinationsprodukt dar, das im Weinbau zur gleichzeitigen Bekämpfung des Heu- und Sauerwurms sowie des falschen Meltaus viel verwendet wird.

Die Anwendung von Fraßgiften ist dann ohne weiteres möglich, wenn tierische Parasiten ganze Pflanzenteile fressen. Wir finden nun aber gerade bei den in erster Linie in Frage kommenden Insekten sehr oft eine ganz andere Nahrungsaufnahme. Viele Insekten, wie z. B. die bekannten Blattläuse, fressen die Pflanzenteile nicht an, sondern durchbohren nur mittels eines feinen Saugrüssels die Oberhaut der Pflanzen und entnehmen so den lebenden Zellen bzw. dem Zellinhalt der angebohrten Zellen die Stoffe, deren sie zu ihrer Ernährung bedürfen. Da die äußerlich auf die Oberfläche der Pflanzen aufgetragenen Gifte nicht in das Innere der Zellen eindringen, so ist eine Vergiftung dieser Insekten durch Fraßgifte nicht möglich. Hier müssen andere Wege zur Bekämpfung eingeschlagen werden. Wir verwenden entweder Kontaktgifte, die so wirken, daß sie durch die Oberhaut der Insekten in das Innere gelangen und die Insekten abtöten. Hierhin gehören z. B. Nicotinlösungen und von pulverförmigen Stoffen das Nitrophenol, das unter dem Namen Eklatin ein bekanntes Mittel gegen Erdflöhe darstellt. Weiter können wir solche Mittel gebrauchen, welche die oberflächlich liegenden zahlreichen Atemöffnungen der Insekten verstopfen und die Insekten damit zum Ersticken bringen. Seifen- und Petroleum-Emulsionen wirken meist durch Behinderung der Atmung. Schließlich können wir auch besondere Atemgifte, die gasförmig zur Anwendung kommen, mit Erfolg benutzen. In dieser Hinsicht sind besonders der Schwefelkohlenstoff und die Blausäure zu erwähnen. Grundbedingung für die Anwendung dieser Mittel ist die Behandlung der Pflanzen oder Pflanzenteile in abgeschlossenen Räumen. Bei der Bekämpfung der Schildläuse im Apfelsinenbau wird so vorgegangen, daß man die ganzen Apfelsinenbäume unter große Zelte bringt, in deren Innerem die Blausäure entwickelt wird. Man kann sich hier entweder des sogenannten Bottichverfahrens bedienen, bei welchem die Blausäure durch Hineinwerfen von Cyannatrium in verdünnte Schwefelsäure erzeugt wird, oder des sogenannten Zyklonverfahrens, bei dem Kieselgur, die mit flüssiger Blausäure getränkt ist, ausgestreut wird, worauf nunmehr wieder Blausäure frei wird. Für Durchgasungen von Gewächshäusern hat sich in den letzten Jahren auch bei uns das Calciumcyanid sehr rasch eingebürgert. Dieses hat den großen Vorzug, verhältnismäßig ungefährlich in der Handhabung zu sein, weil die Blausäure nur sehr allmählich und langsam abgegeben wird.

Bei allen Pflanzenschutzmitteln handelt es sich also zunächst darum, Stoffe zu finden, welche die Parasiten abtöten bzw. so weit schädlich beeinflussen, daß ihre Weiterentwicklung gehemmt wird. An sich können wir natürlich diesen Zweck mit den verschiedensten Mitteln erreichen, die aber deshalb zum großen Teil nicht anwendbar sind, weil sehr häufig schädliche Nebenwirkungen auf die mit diesen Mitteln zu behandelnden Pflanzen vorliegen. Es handelt sich also bei jedem Pflanzenschutzmittel nicht nur darum, die Parasiten abzutöten oder zu hemmen, vielmehr muß auch stets die weitere Bedingung erfüllt sein, daß diese Mittel innerhalb der anzuwendenden Konzentrationen für die Pflanze unschädlich sind.

Wir müssen also bei der Bewertung chemischer Pflanzenschutzmittel die gleichen Begriffe einführen, auf Grund deren Ehrlich seinerzeit die planmäßige chemotherapeutische Untersuchung von Heilstoffen für den tierischen und menschlichen Organismus durchgeführt hat, d. h. wir müssen die Dosis curativa (c) und die Dosis tolerata (t) bestimmen und daraus den chemotherapeutischen Index berechnen, der als Maßstab der Brauchbarkeit eines Mittels dient. Unter der Dosis curativa verstehen wir diejenige Konzentration eines Mittels, die gerade ausreichend ist, um den Parasiten abzutöten oder doch genügend zu hemmen. Die Dosis tolerata, auch Dosis toxica genannt, stellt

diejenige Konzentration dar, welche von dem zu behandelnden Organismus, in unserem Falle also von der Pflanze, gerade noch vertragen wird, ohne daß nennenswerte Schädigungen auftreten. Der Quotient $\frac{c}{t}$ ist der schon erwähnte chemotherapeutische Index, der bei allen brauchbaren Präparaten kleiner als 1 sein muß.

Wenn wir von diesem Gesichtspunkt aus beliebige chemische Präparate auf ihre Brauchbarkeit als Pflanzenschutzmittel prüfen, so zeigt sich, daß diejenigen Präparate, deren chemotherapeutischer Index kleiner als 1 ist, in verhältnismäßig geringer Zahl vorhanden sind. Wir sehen vor allem, daß unsere modernen Desinfektionsmittel, welche bei entsprechender Stärke die Entwicklung aller Krankheitskeime unterbinden, deshalb zu Pflanzenschutzzwecken meist nicht brauchbar sind, weil sie gleichzeitig stark schädigend auf die Pflanzen einwirken. Auch Konservierungsmittel wie Fluor-Verbindungen scheiden weitgehend als Pflanzenschutzmittel aus, weil sie die behandelten Pflanzen zu stark angreifen.

An sich erscheint die chemotherapeutische Prüfung von Pflanzenschutzmitteln auf Grund der eben dargelegten Begriffe verhältnismäßig einfach. Sie gestaltet sich jedoch in der Praxis aus verschiedenen Gründen recht schwierig. Es hat sich nämlich gezeigt, daß der Quotient $\frac{c}{t}$ ebenso wie die absoluten Werte der Dosis curativa und der Dosis tolerata weitgehend von äußeren Verhältnissen und von der Prüfungsmethodik abhängen. Während wir bei der Auswertung chemischer Präparate zu tier- und humanmedizinischen Zwecken insoweit verhältnismäßig einfach arbeiten können, als wir diese Mittel in den jeweils gewünschten Konzentrationen dem infizierten oder kranken Organismus einzuverleiben und nunmehr die Wirkung auf Tier und Parasiten festzustellen vermögen, liegen bei der chemotherapeutischen Bewertung von Pflanzenschutzmitteln deshalb wesentlich kompliziertere Verhältnisse vor, weil die Anwendung der Pflanzenschutzmittel im einzelnen außerordentlich verschieden ist; vor allem aber müssen wir hier von Fall zu Fall die Frage prüfen, ob die laboratoriumsmäßigen Bedingungen in ausreichendem Maße den Verhältnissen der Praxis entsprechen. Am genauesten ist das chemotherapeutische Verhalten der erwähnten Beizmittel geprüft, indem man einerseits die Wirkung dieser Mittel auf die Krankheitserreger, vor allem auf die Brandpilze, andererseits auf die Getreidekörner untersuchte. Wenn wir aber auf Grund dieser Feststellungen den Versuch machen würden, eine bestimmte Konzentration als für die Praxis geeignet vorzuschreiben, so würden sich hier ganz unerwartete Schwierigkeiten ergeben, indem sich vor allem Adsorptionserscheinungen außerordentlich störend und in unübersichtlicher Weise bemerkbar machen. Wenn wir Getreidekörner, denen äußerlich pilzliche Krankheitskeime anhaften, in einer fungiziden Lösung beizen, so hängt das Ergebnis auf den Parasiten, also die fungizide Wirkung, davon ab, daß die wirksame Substanz nicht unnötig rasch von der Oberfläche der Körner absorbiert und dadurch inaktiviert wird. Diese Adsorptionsvorgänge können wir aber durch eine getrennte Bestimmung der Dosis curativa und Dosis tolerata nicht ohne weiteres erfassen. Noch auf ein weiteres Moment muß hingewiesen werden; die Prüfung der fungiziden Wirkung auf Pilzsporen erfolgt in der Weise, daß die behandelten Pilzsporen auf Nährboden ausgesät und auf Keimverhalten geprüft werden. Das Keimverhalten hängt seinerseits wieder weitgehend von dem Substrat, insbesondere auch von der Reaktion des Substrates ab. Behandeln wir z. B. Steinbrandsporen mit Kupfersulfatlösungen und säen die Sporen dann auf Wasser aus, so sehen wir, daß schon ganz minimale Kupfermengen jegliche Sporenkeimung unterdrücken. Die Dosis tolerata scheint also außerordentlich tief zu liegen. Wiederholen wir diesen Versuch, indem wir statt des destillierten Wassers gewöhnlichen Erdboden als Substrat verwenden, so erfolgt auch noch dann eine volle Keimung, wenn die Beizung mit sehr hohen Konzentrationen von Kupfersulfat vorgenommen war. Diese Unterschiede erklären sich so, daß die Sporen gewisse Mengen Kupfer adsorbieren, die dann bei Aussaat in Erde wieder gelöst werden und herausdiffundieren. Die fungizide Wirkung des Kupfersulfates hängt also von den Bedingungen ab, unter denen die Sporen oder das mit Sporen behaftete Saatgut später zur Aussaat gelangt.

Die vorstehenden Ausführungen sollen nur einen kleinen Begriff von den Schwierigkeiten geben, die sich bei der wissenschaftlichen und laboratoriumsmäßigen chemotherapeutischen Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, insbesondere der Beizmittel, ergeben. Daneben müssen noch weitere Momente, wie die Haftfähigkeit und Geschwindigkeit der Einwirkung, sowie die Möglichkeit einer späteren Nachwirkung, berücksichtigt werden, wenn man auf die praktische Brauchbarkeit eines Mittels Rückschlüsse ziehen will. Wir können daher auch heute nicht davon absehen, neben der laboratoriumsmäßigen chemotherapeutischen Auswertung der Pflanzenschutzmittel praktische Versuche, also Feldversuche, in vollem Umfange durchzuführen. Die Prüfung eines Pflanzenschutzmittels zerfällt somit in einen theoretischen und einen praktischen Teil. Die theoretisch und laboratoriumsmäßig durchgeführte Untersuchung erfolgt durch Feststellung der Wirkung des betreffenden Stoffes einerseits auf den Parasiten, andererseits auf die Pflanze; sie zeigt, ob überhaupt Aussicht besteht, das fragliche Mittel als Pflanzenschutzmittel gegen den betreffenden Parasiten zu gebrauchen. Nach erfolgter laboratoriumsmäßiger Prüfung und Feststellung der Dosis curativa und Dosis tolerata ist dann der Nachweis für die praktische Verwertbarkeit des Mittels durch Feldversuche besonders zu erbringen. Unsere modernen Pflanzenschutzmittelfabriken nehmen heutzutage in ihren eigenen Laboratorien und auf ihren eigenen Versuchsfeldern beide Prüfungen in der angegebenen Reihenfolge vor. Die Ergebnisse werden durch entsprechende Untersuchungen in den Pflanzenschutzstellen und in der Mittelprüfstelle der Biologischen Reichsanstalt kontrolliert. Wenn die hier vorgenommene Nachprüfung die Wirksamkeit eines Mittels bestätigt hat, wird dieses in die Liste der amtlich empfohlenen Pflanzenschutzmittel aufgenommen.

Nicht für alle Pflanzenkrankheiten ist es bisher gelungen, gut wirkende chemische Pflanzenschutzmittel zu finden. In anderen Fällen kann man wohl durch Laboratoriumsversuche nachweisen, daß es chemische Stoffe gibt, die sich zur Bekämpfung eignen, ist aber aus grundsätzlichen Erwägungen und praktischen Gründen nicht in der Lage, diese Stoffe im Pflanzenbau anzuwenden. Ein bekanntes Beispiel dieser Art stellen die Rostpilze dar, die erfahrungsgemäß die Getreideernten mehr oder minder stark schädigen. Es gelingt ohne weiteres, die Rostsporen, welche durch die Luft verbreitet werden und auf die Blätter der Getreidepflanzen auffallen, durch Bestäuben mit chemischen Stoffen, z. B. Schwefelpräparaten, an der Keimung zu hindern und damit eine Infektion auszuschließen. Es erscheint aber sehr zweifelhaft, ob diese Art der Bekämpfung jemals praktische Bedeutung erlangen wird, weil es kaum möglich

sein dürfte, Getreidefelder, vor allem in späteren Entwicklungsstadien, in geeigneter Weise zu bestäuben.

Eine besonders schwierige Frage stellt das Problem der Bodensterilisation dar. Einige sehr wichtige Pflanzenkrankheiten, vor allem der Kartoffelkrebs, werden in der Weise verbreitet, daß die im Boden befindlichen Keime eine ständige Infektionsquelle darstellen, so daß aus gesundem Saatgut kranke Pflanzen hervorgehen. Im Gewächshaus und in Mistbeeten läßt sich der Boden so weit chemisch sterilisieren, daß eine Ansteckungsgefahr vermieden wird. Im gärtnerischen und landwirtschaftlichen Pflanzenbau aber ist eine solche Bodensterilisation undurchführbar, weil die anzuwendende Menge von Chemikalien in keinem Verhältnis zu dem Wert der landwirtschaftlichen Produktion stehen würde; hier versagen also chemische Mittel aus wirtschaftlichen Gründen. Wir müssen uns in anderer Weise helfen. Was den eben erwähnten Kartoffelkrebs anbetrifft, gelingt es, durch Anbau widerstandsfähiger Sorten einen gesunden Feldbestand zu erzielen; die Frage der Immunitätszüchtung, d. h. der Erzielung resistenter Sorten, hat also für diejenigen Fälle höchste praktische Bedeutung, in denen eine direkte Bekämpfung durch chemische Mittel aus den erwähnten Gründen versagt.

Ganz neue Wege in der Bekämpfung von Bodenschädlingen hat man neuerdings in der Nematodenfrage eingeschlagen. Die Rübennematode ist in vielen Rübenbaugegenden außerordentlich stark verbreitet, so daß sie eine ernste Gefahr für den Rübenbau darstellt. Es hat sich nun gezeigt, daß die Dauerzustände oder Zysten der Nematoden durch gewisse Stoffe zu einer vorzeitigen Entwicklung gebracht werden können. Wenn wir diese Stoffe, zu denen z. B. Chlorkalk gehört, in den Boden bringen, so werden die im Boden vorhandenen Zysten aktiviert. Wenn wir dann dafür sorgen, daß nach dieser Behandlung der Anbau von solchen Pflanzen, die den betreffenden Nematoden als Nährpflanze dienen können, unterbleibt, gehen die aus den Zysten hervorgegangenen Schädlinge zugrunde. Wir bezeichnen dieses Verfahren, das neuerdings von verschiedenen Seiten sehr empfohlen wird, als Aktivierungsmethode.

Im übrigen aber wird, wie schon erwähnt, in den Fällen, in denen wir eine unmittelbare Bekämpfung der Parasiten durch chemische Mittel nicht vornehmen können, der Anbau widerstandsfähiger Sorten eine entscheidende Rolle spielen. Worauf diese Widerstandsfähigkeit beruht, ist natürlich schließlich ebenfalls eine chemische Frage, die aber mit der Frage der chemischen Pflanzenschutzmittel nicht im Zusammenhang steht, da die Resistenz durch ganz andere Momente bedingt wird als die Wirksamkeit der chemischen Pflanzenschutzmittel.

Bei der Verwendung chemischer Pflanzenschutzmittel spielt naturgemäß auch die Frage der Wirtschaftlichkeit eine besondere Rolle. Auch in dieser Hinsicht liegen bei der Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten größere Schwierigkeiten vor als bei der Bekämpfung und Heilung tierischer und menschlicher Erkrankungen, vor allem deshalb, weil das einzelne Pflanzenindividuum einen ungleich geringeren Wert darstellt als etwa ein Haustier. Wenn der Ertrag der einzelnen Getreidepflanze nur den winzigen Bruchteil eines Pfennigs beträgt, müssen die zur Sicherung oder Erhöhung des Ertrages je Pflanze für Pflanzenschutzmittel aufzuwendenden Kosten noch geringer sein. Daher stellen wirtschaftliche Erwägungen weitgehend einen begrenzenden Faktor bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln dar, so daß sich solche Mittel in extensiven Betrieben vielfach überhaupt nicht lohnen. Je intensiver die Wirtschaft, um so eher kann man auch zu kostspieligen Pflanzenschutzmitteln übergehen.

Die weitere Entwicklung der chemischen Pflanzenschutzmittelindustrie hängt also in erster Linie von wirtschaftlichen Erwägungen ab. In der Ausarbeitung und der Neuschaffung von gut wirkenden Pflanzenschutzmitteln sind wir in den letzten Jahrzehnten sehr gut vorwärtsgekommen. Dieses Verdienst gebührt sowohl unseren wissenschaftlichen Instituten als auch, was einmal klar ausgesprochen werden muß, der Mitarbeit der chemischen Industrie, die sich in dieser Hinsicht als treue Helferin der Landwirtschaft erwiesen hat. [A. 89.]

Die Fortschritte in der organischen Chemie seit 1924. (Allgemeiner Teil.)

Von Dr. ERICH LEHMANN, Berlin.
Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule.

(Eingeg. 15. Mai 1929.) (Fortsetzung und Schluß aus Heft 34, S. 856.)

Inhalt: IV. Stereochemie. 1. Konfiguration. 2. Sterische Hinderung. 3. Rotation. 4. Racemisierung. 5. Ringsysteme.

5. *Ringsysteme.*

Als Maß für die Beurteilung der relativen Ringbeständigkeit hat man das Verhalten gegen Brom, Jodwasserstoff, Wasserstoff usw. benutzt. Drei- und Vierringe addieren diese Agenzien wie die Kohlenstoffdoppelbindung unter Ringöffnung, während Sechs- und Siebenringe nie von ihnen aufgespalten werden, sondern höchstens Ringerweiterung erfahren. Auf Grund seiner Studien über Muscon und Zibeton sowie über den Aufbau hochzahliger Kohlenstoffringe kommt L. Ruzicka[107]) zu der Ansicht, daß die Baeyersche Spannungstheorie für höhergliedrige Ringe keine Gültigkeit besitzen könne. Die aus der Baeyerschen Theorie sich ergebende Ablenkung der Kohlenstoffvalenz beträgt beim Siebenring — 9° 33′ und ist annähernd gleich der des Vierrings mit + 9° 44′; die Spannung des Dreirings mit + 24° 44′ sollte erst wieder beim Siebzehnring erreicht werden (— 24° 41′). Aus den Versuchen geht hervor, daß hochgliedrige Ringe bis C_{18} ebenso beständig sind wie die Fünf- und Sechsringe, denn es gelingt nicht, Ringsysteme von C_5 aufwärts nach Verfahren aufzuspalten, die zur Sprengung von Drei- und Vierringen dienen. Beim Vergleich der Dichten und Molekularvolumina der homologen, aliphatischen Verbindungen mit den entsprechenden cyclischen fällt auf, daß die Dichten in der aliphatischen Reihe mit steigendem Molekulargewicht fortlaufend zunehmen, während in der cyclischen Reihe ein Maximum erreicht wird, nach dessen Überschreitung wieder Abnahme eintritt. Die Molekularvolumina der cyclischen Verbindungen sind durchgängig kleiner als die der entsprechenden aliphatischen. Aus diesen Tatsachen ist zu schließen, daß der räumliche Bau niedriger Ringe von demjenigen höherer Ringe verschieden sein muß. Vom Sechsring an aufwärts müssen die Ringglieder auf mehr als eine Ebene

[107]) Helv. chim Acta 9, 230, 249, 339, 399, 499, 715, 1008; 10, 680, 691; Chem. Ztrbl. 26, I, 3029 ff.; II, 184 ff.; II, 2967; 27, I, 998; II, 2450/51.

diejenige Konzentration dar, welche von dem zu behandelnden Organismus, in unserem Falle also von der Pflanze, gerade noch vertragen wird, ohne daß nennenswerte Schädigungen auftreten. Der Quotient $\frac{c}{t}$ ist der schon erwähnte chemotherapeutische Index, der bei allen brauchbaren Präparaten kleiner als 1 sein muß.

Wenn wir von diesem Gesichtspunkt aus beliebige chemische Präparate auf ihre Brauchbarkeit als Pflanzenschutzmittel prüfen, so zeigt sich, daß diejenigen Präparate, deren chemotherapeutischer Index kleiner als 1 ist, in verhältnismäßig geringer Zahl vorhanden sind. Wir sehen vor allem, daß unsere modernen Desinfektionsmittel, welche bei entsprechender Stärke die Entwicklung aller Krankheitskeime unterbinden, deshalb zu Pflanzenschutzzwecken meist nicht brauchbar sind, weil sie gleichzeitig stark schädigend auf die Pflanzen einwirken. Auch Konservierungsmittel wie Fluor-Verbindungen scheiden weitgehend als Pflanzenschutzmittel aus, weil sie die behandelten Pflanzen zu stark angreifen.

An sich erscheint die chemotherapeutische Prüfung von Pflanzenschutzmitteln auf Grund der eben dargelegten Begriffe verhältnismäßig einfach. Sie gestaltet sich jedoch in der Praxis aus verschiedenen Gründen recht schwierig. Es hat sich nämlich gezeigt, daß der Quotient $\frac{c}{t}$ ebenso wie die absoluten Werte der Dosis curativa und der Dosis tolerata weitgehend von äußeren Verhältnissen und von der Prüfungsmethodik abhängen. Während wir bei der Auswertung chemischer Präparate zu tier- und humanmedizinischen Zwecken insoweit verhältnismäßig einfach arbeiten können, als wir diese Mittel in den jeweils gewünschten Konzentrationen dem infizierten oder kranken Organismus einzuverleiben und nunmehr die Wirkung auf Tier und Parasiten festzustellen vermögen, liegen bei der chemotherapeutischen Bewertung von Pflanzenschutzmitteln deshalb wesentlich kompliziertere Verhältnisse vor, weil die Anwendung der Pflanzenschutzmittel im einzelnen außerordentlich verschieden ist; vor allem aber müssen wir hier von Fall zu Fall die Frage prüfen, ob die *laboratoriumsmäßigen Bedingungen in ausreichendem Maße den Verhältnissen der Praxis entsprechen.* Am genauesten ist das chemotherapeutische Verhalten der erwähnten Beizmittel geprüft, indem man einerseits die Wirkung dieser Mittel auf die Krankheitserreger, vor allem auf die Brandpilze, andererseits auf die Getreidekörner untersuchte. Wenn wir aber auf Grund dieser Feststellungen den Versuch machen würden, eine bestimmte Konzentration als für die Praxis geeignet vorzuschreiben, so würden sich hier ganz unerwartete Schwierigkeiten ergeben, indem sich vor allem Adsorptionserscheinungen außerordentlich störend und in unübersichtlicher Weise bemerkbar machen. Wenn wir Getreidekörner, denen äußerlich pilzliche Krankheitskeime anhaften, in einer fungiziden Lösung beizen, so hängt das Ergebnis auf den Parasiten, also die fungizide Wirkung, davon ab, daß die wirksame Substanz nicht unnötig rasch von der Oberfläche der Körner absorbiert und dadurch inaktiviert wird. Diese Adsorptionsvorgänge können wir aber durch eine getrennte Bestimmung der Dosis curativa und Dosis tolerata nicht ohne weiteres erfassen. Noch auf ein weiteres Moment muß hingewiesen werden; die Prüfung der fungiziden Wirkung auf Pilzsporen erfolgt in der Weise, daß die behandelten Pilzsporen auf Nährboden ausgesät und auf Keimverhalten geprüft werden. Das Keimverhalten hängt seinerseits wieder weitgehend von dem Substrat, insbesondere auch von der Reaktion des Substrates ab. Behandeln wir z. B. Steinbrandsporen mit Kupfersulfatlösungen und säen die Sporen dann auf Wasser aus, so sehen wir, daß schon ganz minimale Kupfermengen jegliche Sporenkeimung unterdrücken. Die Dosis tolerata scheint also außerordentlich tief zu liegen. Wiederholen wir diesen Versuch, indem wir statt des destillierten Wassers gewöhnlichen Erdboden als Substrat verwenden, so erfolgt auch noch dann eine volle Keimung, wenn die Beizung mit sehr hohen Konzentrationen von Kupfersulfat vorgenommen war. Diese Unterschiede erklären sich so, daß die Sporen gewisse Mengen Kupfer adsorbieren, die dann bei Aussaat in Erde wieder gelöst werden und herausdiffundieren. Die fungizide Wirkung des Kupfersulfates hängt also von den Bedingungen ab, unter denen die Sporen oder das mit Sporen behaftete Saatgut später zur Aussaat gelangt.

Die vorstehenden Ausführungen sollen nur einen kleinen Begriff von den Schwierigkeiten geben, die sich bei der wissenschaftlichen und laboratoriumsmäßigen chemotherapeutischen Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, insbesondere der Beizmittel, ergeben. Daneben müssen noch weitere Momente, wie die Haftfähigkeit und Geschwindigkeit der Einwirkung, sowie die Möglichkeit einer späteren Nachwirkung, berücksichtigt werden, wenn man auf die praktische Brauchbarkeit eines Mittels Rückschlüsse ziehen will. Wir können daher auch heute nicht davon absehen, neben der laboratoriumsmäßigen chemotherapeutischen Auswertung der Pflanzenschutzmittel praktische Versuche, also Feldversuche, in vollem Umfange durchzuführen. Die Prüfung eines Pflanzenschutzmittels zerfällt somit in einen theoretischen und einen praktischen Teil. Die theoretisch und laboratoriumsmäßig durchgeführte Untersuchung erfolgt durch Feststellung der Wirkung des betreffenden Stoffes einerseits auf den Parasiten, andererseits auf die Pflanze; sie zeigt, ob überhaupt Aussicht besteht, das fragliche Mittel als Pflanzenschutzmittel gegen den betreffenden Parasiten zu gebrauchen. Nach erfolgter laboratoriumsmäßiger Prüfung und Feststellung der Dosis curativa und Dosis tolerata ist dann der Nachweis für die praktische Verwertbarkeit des Mittels durch Feldversuche besonders zu erbringen. Unsere modernen Pflanzenschutzmittelfabriken nehmen heutzutage in ihren eigenen Laboratorien und auf ihren eigenen Versuchsfeldern beide Prüfungen in der angegebenen Reihenfolge vor. Die Ergebnisse werden durch entsprechende Untersuchungen in den Pflanzenschutzstellen und in der Mittelprüfstelle der Biologischen Reichsanstalt kontrolliert. Wenn die hier vorgenommene Nachprüfung die Wirksamkeit eines Mittels bestätigt hat, wird dieses in die Liste der amtlich empfohlenen Pflanzenschutzmittel aufgenommen.

Nicht für alle Pflanzenkrankheiten ist es bisher gelungen, gut wirkende chemische Pflanzenschutzmittel zu finden. In anderen Fällen kann man wohl durch Laboratoriumsversuche nachweisen, daß es chemische Stoffe gibt, die sich zur Bekämpfung eignen, ist aber aus grundsätzlichen Erwägungen und praktischen Gründen nicht in der Lage, diese Stoffe im Pflanzenbau anzuwenden. Ein bekanntes Beispiel dieser Art stellen die Rostpilze dar, die erfahrungsgemäß die Getreideernten mehr oder minder stark schädigen. Es gelingt ohne weiteres, die Rostsporen, welche durch die Luft verbreitet werden und auf die Blätter der Getreidepflanzen auffallen, durch Bestäuben mit chemischen Stoffen, z. B. Schwefelpräparaten, an der Keimung zu hindern und damit eine Infektion auszuschließen. Es erscheint aber sehr zweifelhaft, ob diese Art der Bekämpfung jemals praktische Bedeutung erlangen wird, weil es kaum möglich

sein dürfte, Getreidefelder, vor allem in späteren Entwicklungsstadien, in geeigneter Weise zu bestäuben.

Eine besonders schwierige Frage stellt das Problem der Bodensterilisation dar. Einige sehr wichtige Pflanzenkrankheiten, vor allem der Kartoffelkrebs, werden in der Weise verbreitet, daß die im Boden befindlichen Keime eine ständige Infektionsquelle darstellen, so daß aus gesundem Saatgut kranke Pflanzen hervorgehen. Im Gewächshaus und in Mistbeeten läßt sich der Boden so weit chemisch sterilisieren, daß eine Ansteckungsgefahr vermieden wird. Im gärtnerischen und landwirtschaftlichen Pflanzenbau aber ist eine solche Bodensterilisation undurchführbar, weil die anzuwendende Menge von Chemikalien in keinem Verhältnis zu dem Wert der landwirtschaftlichen Produktion stehen würde; hier versagen also chemische Mittel aus wirtschaftlichen Gründen. Wir müssen uns in anderer Weise helfen. Was den eben erwähnten Kartoffelkrebs anbetrifft, gelingt es, durch Anbau widerstandsfähiger Sorten einen gesunden Feldbestand zu erzielen; die Frage der Immunitätszüchtung, d. h. der Erzielung resistenter Sorten, hat also für diejenigen Fälle höchste praktische Bedeutung, in denen eine direkte Bekämpfung durch chemische Mittel aus den erwähnten Gründen versagt.

Ganz neue Wege in der Bekämpfung von Bodenschädlingen hat man neuerdings in der Nematodenfrage eingeschlagen. Die Rübennematode ist in vielen Rübenbaugegenden außerordentlich stark verbreitet, so daß sie eine ernste Gefahr für den Rübenbau darstellt. Es hat sich nun gezeigt, daß die Dauerzustände oder Zysten der Nematoden durch gewisse Stoffe zu einer vorzeitigen Entwicklung gebracht werden können. Wenn wir diese Stoffe, zu denen z. B. Chlorkalk gehört, in den Boden bringen, so werden die im Boden vorhandenen Zysten aktiviert. Wenn wir dann dafür sorgen, daß nach dieser Behandlung der Anbau von solchen Pflanzen, die den betreffenden Nematoden als Nährpflanze dienen können, unterbleibt, gehen die aus den Zysten hervorgegangenen Schädlinge zugrunde. Wir bezeichnen dieses Verfahren, das neuerdings von verschiedenen Seiten sehr empfohlen wird, als Aktivierungsmethode.

Im übrigen aber wird, wie schon erwähnt, in den Fällen, in denen wir eine unmittelbare Bekämpfung der Parasiten durch chemische Mittel nicht vornehmen können, der Anbau widerstandsfähiger Sorten eine entscheidende Rolle spielen. Worauf diese Widerstandsfähigkeit beruht, ist natürlich schließlich ebenfalls eine chemische Frage, die aber mit der Frage der chemischen Pflanzenschutzmittel nicht im Zusammenhang steht, da die Resistenz durch ganz andere Momente bedingt wird als die Wirksamkeit der chemischen Pflanzenschutzmittel.

Bei der Verwendung chemischer Pflanzenschutzmittel spielt naturgemäß auch die Frage der Wirtschaftlichkeit eine besondere Rolle. Auch in dieser Hinsicht liegen bei der Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten größere Schwierigkeiten vor als bei der Bekämpfung und Heilung tierischer und menschlicher Erkrankungen, vor allem deshalb, weil das einzelne Pflanzenindividuum einen ungleich geringeren Wert darstellt als etwa ein Haustier. Wenn der Ertrag der einzelnen Getreidepflanze nur den winzigen Bruchteil eines Pfennigs beträgt, müssen die zur Sicherung oder Erhöhung des Ertrages je Pflanze für Pflanzenschutzmittel aufzuwendenden Kosten noch geringer sein. Daher stellen wirtschaftliche Erwägungen weitgehend einen begrenzenden Faktor bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln dar, so daß sich solche Mittel in extensiven Betrieben vielfach überhaupt nicht lohnen. Je intensiver die Wirtschaft, um so eher kann man auch zu kostspieligen Pflanzenschutzmitteln übergehen.

Die weitere Entwicklung der chemischen Pflanzenschutzmittelindustrie hängt also in erster Linie von wirtschaftlichen Erwägungen ab. In der Ausarbeitung und der Neuschaffung von gut wirkenden Pflanzenschutzmitteln sind wir in den letzten Jahrzehnten sehr gut vorwärtsgekommen. Dieses Verdienst gebührt sowohl unseren wissenschaftlichen Instituten als auch, was einmal klar ausgesprochen werden muß, der Mitarbeit der chemischen Industrie, die sich in dieser Hinsicht als treue Helferin der Landwirtschaft erwiesen hat. [A. 89.]

Die Fortschritte in der organischen Chemie seit 1924. (Allgemeiner Teil.)

Von Dr. ERICH LEHMANN, Berlin.
Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule.

(Eingeg. 15. Mai 1929.) (Fortsetzung und Schluß aus Heft 34, S. 856.)

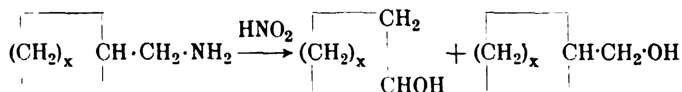
Inhalt: IV. Stereochemie. 1. Konfiguration. 2. Sterische Hinderung. 3. Rotation. 4. Racemisierung. 5. Ringsysteme.

5. *Ringsysteme.*

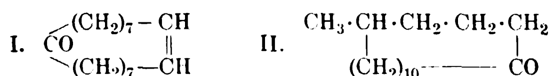
Als Maß für die Beurteilung der relativen Ringbeständigkeit hat man das Verhalten gegen Brom, Jodwasserstoff, Wasserstoff usw. benutzt. Drei- und Vierringe addieren diese Agenzien wie die Kohlenstoffdoppelbindung unter Ringöffnung, während Sechs- und Siebenringe nie von ihnen aufgespalten werden, sondern höchstens Ringerweiterung erfahren. Auf Grund seiner Studien über Muscon und Zibeton sowie über den Aufbau hochzahliger Kohlenstoffringe kommt L. Ruzicka[107]) zu der Ansicht, daß die Baeyersche Spannungstheorie für höhergliedrige Ringe keine Gültigkeit besitzen könne. Die aus der Baeyerschen Theorie sich ergebende Ablenkung der Kohlenstoffvalenz beträgt beim Siebenring — 9° 33′ und ist annähernd gleich der des Vierrings mit + 9° 44′; die Spannung des Dreirings mit + 24° 44′ sollte erst wieder beim Siebzehnring erreicht werden (— 24° 41′). Aus den Versuchen geht hervor, daß hochgliedrige Ringe bis C_{18} ebenso beständig sind wie die Fünf- und Sechsringe, denn es gelingt nicht, Ringsysteme von C_8 aufwärts nach Verfahren aufzuspalten, die zur Sprengung von Drei- und Vierringen dienen. Beim Vergleich der Dichten und Molekularvolumina der homologen, aliphatischen Verbindungen mit den entsprechenden cyclischen fällt auf, daß die Dichten in der aliphatischen Reihe mit steigendem Molekulargewicht fortlaufend zunehmen, während in der cyclischen Reihe ein Maximum erreicht wird, nach dessen Überschreitung wieder Abnahme eintritt. Die Molekularvolumina der cyclischen Verbindungen sind durchgängig kleiner als die der entsprechenden aliphatischen. Aus diesen Tatsachen ist zu schließen, daß der räumliche Bau niedriger Ringe von demjenigen höherer Ringe verschieden sein muß. Vom Sechsring an aufwärts müssen die Ringglieder auf mehr als eine Ebene

[107]) Helv. chim Acta 9, 230, 249, 339, 399, 499, 715, 1008; 10, 680, 691; Chem. Ztrbl. 26, I, 3029 ff.; II, 184 ff.; II, 2967; 27, I, 998; II, 2450/51.

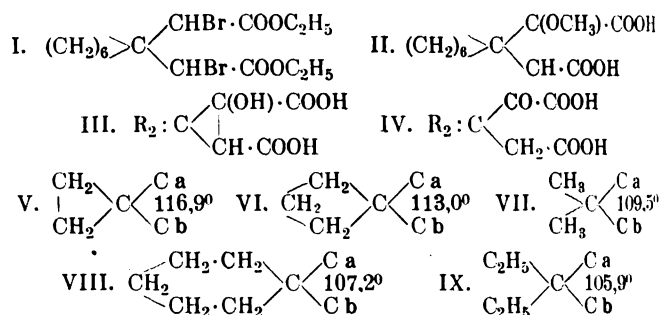
verteilt sein, während für die Drei- bis Fünfringe die Lagerung in einer Ebene anzunehmen ist. Die relative Bildungsleichtigkeit der Ringe ist der Beständigkeit nicht proportional, da die unbeständigen Drei- und Vierringe sich nach zahlreichen Verfahren synthetisieren lassen, wogegen für die Gewinnung der Ringe von C_7 aufwärts bisher nur die Cyclisierung von Dicarbonsäuren zur Verfügung steht. Nach abnehmender Bildungsleichtigkeit ergeben sich drei Gruppen: Fünf- und Sechsring; Drei-, Vier- und Siebenring; Acht- und höhergliedrige Ringe. Der Zweiring, die Doppelbindung, bildet sich leichter als alle anderen Ringe. Für die Synthese von zehn- bis achtzehngliedrigen, carbocyclischen Ketonen erweist sich die pyrogene Zersetzung der Thoriumsalze der Dicarbonsäuren mit der nächsthöheren Kohlenstoffzahl als besonders vorteilhaft. So wird Cyclooctanon aus Azelainsäure, Cyclononanon aus Sebacinsäure oder durch Ringerweiterung aus dem Achtringketon gewonnen. Die Ringvergrößerung geht über das Cyanhydrin, das durch Wasserentziehung und Hydrierung in das um ein Kohlenstoffatom in der Seitenkette reichere Amin verwandelt wird. Dieses Amin läßt sich nach folgendem Schema gemäß dem Ringerweiterungsverfahren von D e m j a n o w in den Neunring überführen.



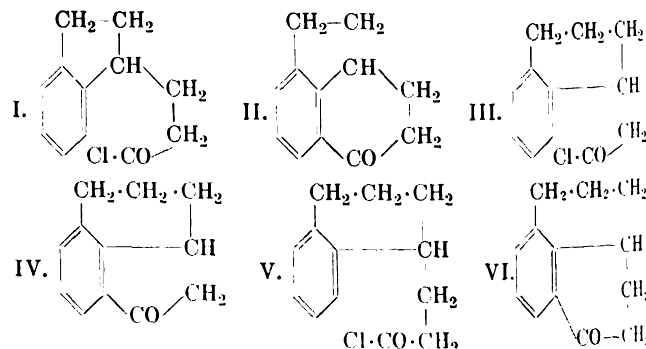
Für das moschusartige riechende Prinzip des Zibets, das Zibeton, $C_{17}H_{30}O$, wird auf Grund von Abbaustudien beistehende Formel I aufgestellt, nach der das Zibeton als einfaches Umwandlungsprodukt der Ölsäure erscheint.



Das Muscon, $C_{16}H_{30}O$, ist ein niederes Homologes des Dihydrozibetons; zufolge seiner Synthese hat es die Konstitution II. — Im Gegensatz zu dieser Auffassung der Ringstrukturen vertreten C. K. I n g o l d, J. F. T h o r p e und Mitarbeiter[108]) die Ansicht, daß die Ringglieder cyclischer Verbindungen erst vom Siebenring an auf mehrere Ebenen verteilt sind. Die ihren Untersuchungen über die Bildung und Stabilität von Spiroverbindungen und über die Hydrolyse von cyclischen und offenkettigen Malonestern zugrunde liegende Hypothese besagt, daß, wenn zwei Valenzen eines Kohlenstoffatoms in einem Ring eingeschlossen sind, die beiden anderen Valenzen den Raum außerhalb des Ringes möglichst gleichmäßig auf sich zu verteilen suchen. Für die multiplanare Struktur des Cycloheptanringes ist das Verhalten der Verbindungen I und II gegenüber hydrolysierenden Agenzien beweisend. Es entstehen Säuren vom Typus III und IV, deren relative Beständigkeit auf die Spannungsverhältnisse des Cycloheptanringes schließen läßt. Wäre dieser uniplanar, so müßte die Oxysäure III stabiler sein als ihr Analogon aus der Cyclohexanreihe. Ist der Cyclohexanring multiplanar und somit nahezu spannungsfrei, so wird die Analogie mehr nach der Cyclopentanreihe vorhanden sein und die Ketosäure IV wäre die stabilere Modifikation. Die Ergebnisse lassen klar erkennen, daß der Cycloheptanring multiplanar sein muß, da die Cyclopropanoxysäure wenig beständig ist und leicht in die offene Ketosäure übergeht. — Einen weiteren Beitrag zu diesem Fragenkomplex liefert die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern der Typen V bis IX, die um so geringer wird, je mehr der Winkel zwischen den beiden Kohlenstoffatomen a und b sich verkleinert. Die



Ergebnisse zeigen ferner, daß eine Verkleinerung des Winkels tatsächlich eintritt, wenn der Winkel zwischen den beiden anderen Valenzen des zentralen Kohlenstoffatoms durch Ringbildung oder Einfügung von Gruppen größeren Volumens vergrößert wird. — W. H ü c k e l[109]) spricht sich neuerdings in einer Abhandlung über den gegenwärtigen Stand der Spannungstheorie ganz entschieden gegen die I n g o l d sche Annahme des ebenen Sechsringes aus. Er sagt folgendes: „Die I n g o l d sche Einzelkrafthypothese bietet für die Betrachtung polycyclischer und spirocyclischer Systeme Vorzüge; sie steht und fällt aber mit der willkürlichen Annahme des ebenen, gespannten Sechsringes, während er den Siebenring als nicht eben annehmen muß, um mit den Versuchsergebnissen im Einklang zu bleiben." — J. v. B r a u n und Mitarbeiter[110]) zeigen ebenfalls in ihren Arbeiten über Benzopolymethylenverbindungen, daß die Anordnung der Kohlenstoffatome in Sechsringen nicht uniplanar sein kann. Dafür sprechen die leicht durchführbaren Ringschlüsse von I zu II, III zu IV, V zu VI.



Dagegen vollzieht sich die Bildung des Benzosuberonringes nicht annähernd so leicht, wie nach der Spannungstheorie zu erwarten wäre. Ebenso gelingt die Angliederung eines hydrierten Siebenringes an einen schon bestehenden Fünf- (VII) oder Sechsring (VIII) nur mit geringer Ausbeute, obwohl das Modell lehrt, daß kaum Spannung vorhanden sein kann. Auch in optischer Beziehung verhalten sich die Siebenringe abnorm, so daß man mit H ü c k e l zu der Ansicht kommt, daß die mit regulären Tetraedern arbeitende Spannungstheorie wenigstens im Gebiete der bi- und tricyclischen Verbindungen zur restlosen Erklärung des Beobachtungsmaterials ausreicht. —

W. H ü c k e l[111]) gründet diese Ansicht auf seine Studien über die Stereochemie bicyclischer Ringsysteme.

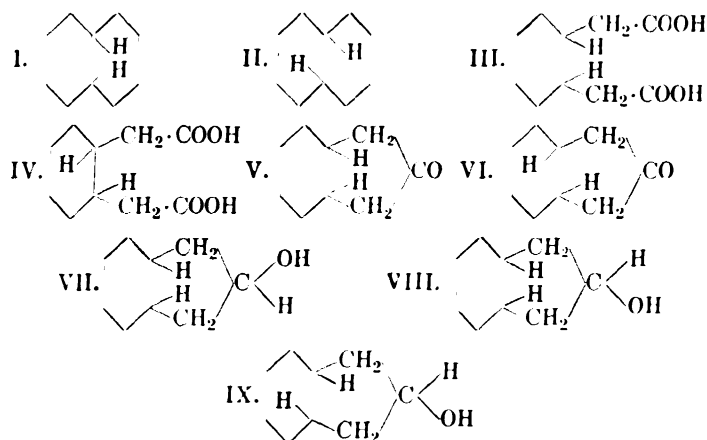
[108]) Journ. chem. Soc. London **115**, 320; **123**, 3140; **127**, 1678; **1926**, 10, 2011; Chem. Ztrbl. **19**, III, 671; **24**, I, 1175; **25**, II, 2139; **26**, I, 1980; II, 2576.

[109]) Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem. **19**, 1; Chem. Ztrbl. **28**, I, 2037.

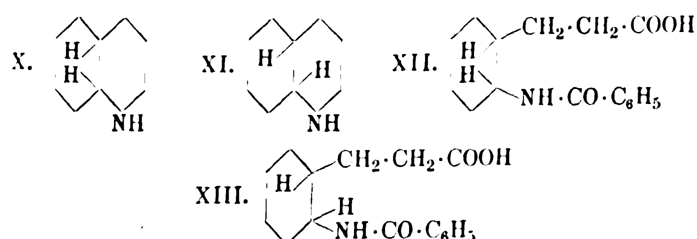
[110]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1922; **60**, 1182, 1257; Chem. Ztrbl. **26**, II, 2586; **27**, II, 821, 831.

[111]) Liebigs Ann. **441**, 1; **451**, 109, 132; **453**, 163; Chem. Ztrbl. **25**, I, 956; **27**, I, 1014, 1016, 2549.

Es wird einwandfrei bewiesen, daß es zwei Dekahydronaphthaline gibt (I und II), die aus den entsprechenden β-Dekalonen durch Reduktion sowie aus den Dekalolen durch Wasserentziehung und Hydrierung gewonnen werden. Die cis- und trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäuren III und IV, die durch Oxydation der entsprechenden Dekalole (Schmp. 105° und 75°) gewonnen werden, besitzen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Da die Transsäure spaltbar ist, muß die trans-Konfiguration dem Dekalol vom Schmp. 75° zukommen, womit auch die Konfiguration der Dekaline bewiesen ist. Aus den Säuren III



und IV werden die cis- und trans-β-Hydrindanone V und VI hergestellt. Bei der Reduktion dieser Ketone zu den Alkoholen tritt in der cis-Verbindung ein neues Asymmetriezentrum auf, so daß zwei Mesoformen VII und VIII entstehen. Dagegen kann sich aus den trans-Ketonen nur ein racemischer (IX) Alkohol bilden. Ferner zeigt sich, daß cis- und trans-β-Hydrindanon beständige Verbindungen sind, deren Verhalten keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein von Spannung bietet, die nach der Baeyerschen Theorie bei der trans-Verbindung vorhanden sein müßte. Ausgehend von den cis- und trans-Dekalonen, gelingt die Auffindung von zwei neuen stereoisomeren β-Dekalolen und vier neuen β-Dekalylaminen. Auch das Dekahydrochinolin besteht aus der flüssigen cis- und der festen trans-Form X und XI. Der Beweis wurde durch oxydative Überführung der

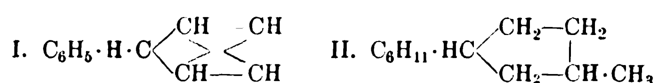


Benzolverbindungen in die Säuren XII und XIII und in die Octahydrocarbostyrile erbracht. — H. Leuchs und Mitarbeiter[112]) stellen das (Benzo-Δ-suberen-1-on)-2,2'-spiran dar, eine spiranartige Verknüpfung zweier Siebenringe. — N. Zelinsky[113]) bringt mit der Dehydrierung von Cyclohexyl-cyclopentan, $C_6H_{11} \cdot C_5H_9$ und 1-Cyclohexyl-3-methyl-cyclopentan, typische Beispiele für die Ansicht, daß die katalytischen Vorgänge auf Deformation der Moleküle und auf der Bildung von Zwischenprodukten unter vorübergehender Beteiligung des Katalysators beruhen. Aus dem erstgenannten wird bei der Dehydrierung der Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{10}$, der bei seinem völlig gesättigten Verhalten kein Phenyl-cyclopentadien sein kann. Der Fünfring muß eine tiefgreifende Deformation

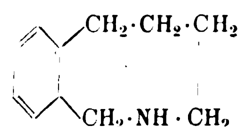
[112]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2200; Chem. Ztrbl. 26, I, 640.

[113]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2755; Chem. Ztrbl. 26, I, 1501.

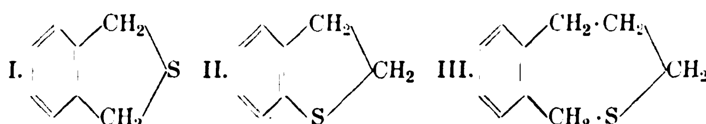
erfahren haben, vielleicht entsprechend Formel I. Das zu erwartende $C_6H_5 \cdot C_5H_9$ entsteht nicht. Dieses wurde



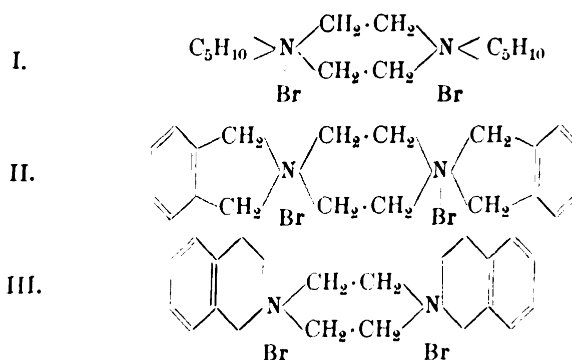
besonders dargestellt und läßt sich auf keine Weise dehydrieren. Daraus folgt, daß nur bei Kombination der beiden hydrierten Ringe Dehydrierung möglich ist (konjugierte Dehydrogenisation). Die Dehydrierung von II führt zum Diphenyl: das asymmetrische System geht in das symmetrische über. — J. v. Braun und Mitarbeiter[114]) synthetisierten im 7,8-Benzoheptamethylenimin einen achtgliedrigen Ring. Bei den monocyclischen Verbindungen geht die Existenzmöglichkeit nur bis zur Zahl 7 der Ringglieder. Derselbe Autor[115]) teilt die



Darstellung cyclischer Disulfide von verschiedener Ringgliederzahl mit, und zwar die Verbindungen I, II und III.



Für die Ringbildung scheint die Zahl der Glieder im schwefelhaltigen Ring keine Rolle zu spielen, wohl aber die unmittelbare oder mittelbare Verknüpfung des Schwefels mit dem aromatischen Kern, im Gegensatz zu den Polymethyleniminen, deren basischer Charakter sich beim Übergang der Amingruppe von aromatischer zu aliphatischer Bindung grundlegend ändert. — Zur Fortsetzung seiner Untersuchungsreihe über die relative Festigkeit cyclischer Basen liefert der Genannte[116]) mehrere Beiträge. Als Ergebnis läßt sich für den Piperidinring der Satz aufstellen, daß die Alkylierung der Kohlenstoffatome sein Gefüge festigt; schon die einmalige Einführung der Methylgruppe bringt diese Wirkung hervor. Die Öffnung des Piperazinringes in dem Bromid I durch Ammoniak, das Verhalten des N,N'-Dimethylpiperazins gegen Bromcyan, die Spaltung von II



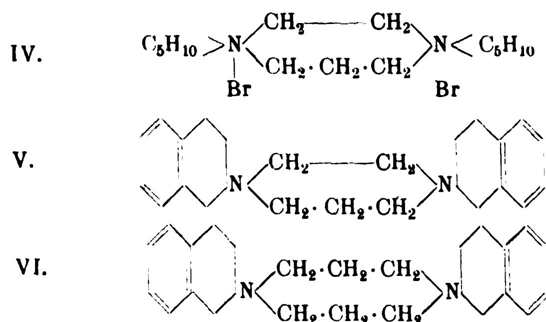
und III lehren, daß der Piperazinring ein sehr lockeres Gefüge besitzt und in bezug auf Festigkeit hinter allen bisher untersuchten Ringsystemen zurückbleibt. Weiterhin werden die beiden Ringhomologen Äthylentrimethylen-bisimin und Bis-trimethylenimin zum Vergleich mit dem Tetrahydroisochinolin herangezogen; die ersterwähnte Base wird außerdem mit dem Piperidinring

[114]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1257; Chem. Ztrbl. 27, II, 831.

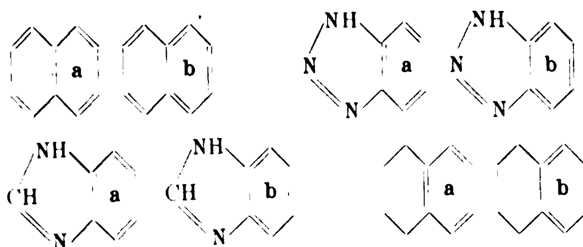
[115]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2165; Chem. Ztrbl. 26, I, 684.

[116]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1786, 2330; 60, 339; Chem. Ztrbl. 26, I, 3551; II, 2598; 27, I, 289, 1680.

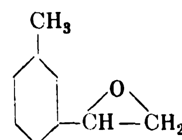
verglichen. Für die Verbindung IV ergibt sich, daß der Äthylen-trimethylenbisiminring weniger stabil ist als der Piperidinring. In V ist der Tetrahydroisochinolinring fester als der Homopiperazinring, ebenso in VI. Die Spaltung erfolgt ebenso symmetrisch wie beim Piperazin



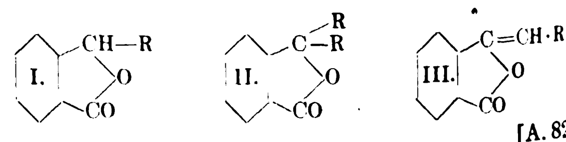
selbst. — Die beiden Typen cyclischer Basen: 1. R = $N(CH_3)_2$. Hal und 2. R = N(Hal) : R′ werden darauf hin geprüft, ob eine Abnahme der Ringfestigkeit in der Reihe Piperidin, Pyrrolidin, Dihydroisochinolin, Morpholin, Tetrahydroisochinolin, Piperazin zu konstatieren ist. Für die erste Reihe zeigt sich, daß bei allen genannten Verbindungen die Methylgruppen so locker sitzen, daß sie beim Kochen mit Benzylamin, Piperidin und Diäthylamin abgespalten werden, ohne daß die Ringsysteme gesprengt werden. Für die zweite Reihe, die Spirane, ergeben sich Resultate, die mit den durch andere Methoden erzielten übereinstimmen. Die nach der längeren CH_2-Kette liegende Stickstoffbindung ist schwächer. — K. Fries und Mitarbeiter[117]) setzten ihre Untersuchungen über das chemische Verhalten zweikerniger anellierter Systeme mit einem Benzolkern, deren Struktur figürliche Ähnlichkeit mit dem Naphthalin hat, fort und dehnen sie auf weitere Reaktionen aus, die in der Benzol- und Naphthalinreihe verschieden verlaufen, z. B. Kuppelung primärer Amine mit Diazoniumsalzen, Umwandlung der Amine in Chinoline nach Skraup usw. Es ergibt sich, daß Beispiele für bicyclische Verbindungen mit naphthoidem Charakter selten sind; sie finden alle ihre Deutung darin, daß im Naphthalin die β,β- im Gegensatz zur α-β-Stellung keine o-Stellung im gewöhnlichen Sinne ist. Naphthoid sind nur diejenigen Bicyclen, die ungleichwertige o-Stellungen haben. Rein benzoiden Charakter besitzen die Bicyclen mit einem hydrierten Kern. Beim Benzimidazol, Benzthiazol und Benzisothiazol deuten die meisten Versuchsergebnisse auf benzoiden Charakter; es sind aber auch naphthoide Eigenschaften bei ihnen vorhanden. Sie ähneln hierin dem Indazol, nur daß bei diesem der naphthoide Charakter stärker hervortritt. Die Frage, ob benzoid oder naphthoid, fällt nach Ansicht des genannten Autors mit der anderen Frage zusammen, ob von zwei durch beistehende Formeln versinnbildlichten Zuständen nur der eine in Erscheinung tritt wie beim Naphthalin, oder ob sie es beide tun. In den mit b bezeichneten Symbolen sind die heterocyclischen Ringsysteme Dihydroderivate der in den Symbolen a vorliegenden.



Die Antwort auf die Frage wird davon abhängen, ob solche Dihydroderivate existieren können, wenn ihnen die Möglichkeit gegeben ist, sich durch Bindungsverschiebung in das dehydrierte System umzuwandeln. Da die Benzoldihydride große Neigung haben, in echte Benzolverbindung überzugehen, so wird dieser Übergang sicher eintreten, wenn er durch Bindungsverschiebung möglich ist. Der Naphthalinkern wird daher nur unter einem Zwang aus dem Zustand a herauszureißen sein, womit die meisten Besonderheiten des Naphthalins sich erklären. Dagegen sind das Imidazoldihydrid und das Thiazoldihydrid beständig. Sie bilden sich leicht und zeigen keine Neigung, in den dehydrierten Zustand überzugehen. Anders verhält sich das C,C-Dihydrotriazol. Deshalb wird das Benztriazol wie das Naphthalin im Zustand a festgehalten und hat ausgesprochen naphthoiden Charakter. Beim Indazol, Benzimidazol, Benzisothiazol und Benzo-α-pyron besteht dagegen kein Hindernis für Übergang von a in b. Doch muß auch bei ihnen der Zustand a vorherrschen, denn bei Substitution von β-Oxy- und Aminoderivaten wird die benachbarte α-Stellung gegenüber der β-Stellung bevorzugt. Nimmt man Gleichgewichtszustände zwischen a und b an, so ist naphthoider Charakter zu erwarten, wenn die Konzentration von b verschwindend klein ist. Bei rein benzoiden Bicyclen wird sich die Gleichgewichtskonstante der 1 nähern, während die anderen Fälle zwischen diesen Extremen liegen. — J. v. Braun und Mitarbeiter[118]) suchen in mehreren Arbeiten nach Beziehungen zwischen Geruch und molekularer Asymmetrie. Untersuchungen an d, l- und d-3,7-Dimethyloctanol und 4,8-Dimethylnonanol zeigten, daß optische Isometrie sich in der Geruchsnuance bemerkbar machen kann. Ebenso unterscheiden sich das inaktive und das linksdrehende m-Methylcyclohexyl-äthylenoxyd im Geruch voneinander. Die beiden Oxyde unterscheiden sich nur durch die Konfiguration des die Methylgruppe



tragenden Ringkohlenstoffatoms. 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-5 wurde durch Oximierung in zwei Bestandteile zerlegt. Das eine Keton muß dem Mesotypus entsprechen und die Methylgruppen in cis-Stellung enthalten; das andere der Racemform mit den Methylgruppen in trans-Stellung. Sie unterscheiden sich in Dichte, Lichtbrechung und Geruch. — Dieselben Beziehungen zwischen Konstitution und Geruch studiert S. Berlingozzi[119]) an substituierten Hydrophthaliden. Das nichthydrierte Phthalid zeigt Geruch nach bitteren Mandeln, die Di-, Tetra- und Hexahydroderivate haben Terpengeruch. Monoalkylphthalide I strömen den stärksten Sellerieduft aus, Dialkylverbindungen II riechen nur schwach, Alkylidenphthalide III intensiver. Die Intensität wächst mit der Größe des Substituenten. Arylphthalide besitzen keinen Sellerieduft.



[A. 82.]

[117]) Liebigs Ann. 454, 121; Chem. Ztrbl. 27, II, 689.

[118]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2268; 59, 1999; 58, 2210; Chem. Ztrbl. 24, I, 638; 26, II, 2716; 26, I, 641.

[119]) Gazz. chim. Ital. 57, 264; Chem. Ztrbl. 27, II, 257.

Über den Parachor, eine Anwendung der Oberflächenspannung zur Konstitutionserforschung chemischer Verbindungen.

Von A. Sippel,
Physikalisch-chemisches Seminar der Universität Würzburg.

(Eingeg. 22. Mai 1929.)

(Fortsetzung und Schluß aus Heft 34, S. 852.)

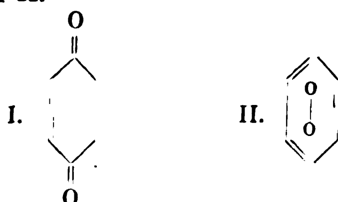
III.

Spezielle Anwendungen des Parachors[1]).

A. Organische Moleküle.

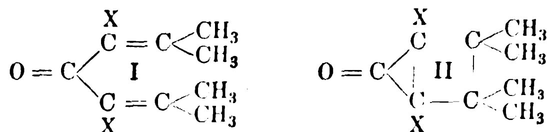
Zunächst soll die Brauchbarkeit der Methode an einem Beispiel gezeigt werden, wo die Wahl zwischen den möglichen Formulierungen bereits durch chemische Methoden ziemlich eindeutig festgelegt ist, nämlich am Beispiel des Chinons. Später wird besprochen werden, wie die Methode in weniger eindeutigen Fällen zur Entscheidung herangezogen werden kann. Es wird sich eine interessante Übereinstimmung der Folgerungen ergeben, die aus den Parachor- und Molrefraktionswerten ableitbar sind.

a) Für p-Benzochinon kommen hauptsächlich zwei Formeln in Frage: Die Diketoformel I und die Peroxydformel II.



Für I berechnet sich der Parachor aus 6C + 4H + 2O + 4 = + Sechsring zu 236,1. Für II aus 6C + 4H + 2O + 3 = + 2 Sechsringe zu 219,0; d. h. P_I ist etwa 8% größer als P_{II}, eine sicher meßbare Differenz. Der beobachtete P : 236,8 entscheidet eindeutig für I.

b) Ein ähnlicher Fall tritt uns bei den $\alpha\alpha'$-substituierten Phoronen entgegen. Formel I unterscheidet sich von II durch das Vorhandensein eines konjugierten Systems, was für I den größeren Wert der Refraktion und in diesem Fall auch des Parachors mit sich bringt.



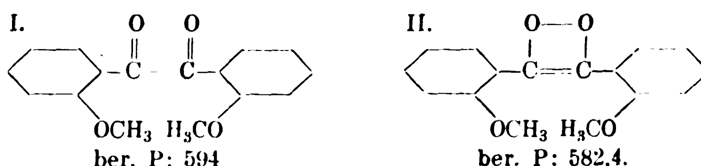
Dem Phoron selbst schreibt man die Struktur I zu. Dagegen weist schon das chemische Verhalten[24]) der Derivate recht deutlich auf ein mindestens teilweises Vorhandensein einer gesättigteren Form II hin, d. h. also auf die Möglichkeiten eines tautomeren Gleichgewichts beider Formen.

Die Parachorbestimmung bestätigt den chemischen Sachverhalt [17]. Für Brommethoxyphoron berechnet sich nach Formel I 482,1; gefunden wird 455,3, also ein etwa 5% niedrigerer Wert; die Abweichung ist reell[25]). Setzt man für das Ringsystem der Formel II analog der Berechnungsweise beim Naphthalin den Parachor eines Drei- und eines Vierrings[26]) in Rechnung, so beläuft sich der theoretische Wert II auf 464, stimmt also mit dem gefundenen bis auf 11,3 Einheiten (2½%) überein; für diese Differenz kann aber die Wirkung der zwei Paare von Zwillingsgruppen verantwortlich gemacht werden, die den P auch sonst erheblich erniedrigen, z. B. auch im Phoron selbst im Gegensatz zur Distyrylketon, welches sich natürlich normal verhält.

Die Ergebnisse der Parachormethode werden durch die Refraktionsmessungen insofern gestützt, als die beim Phoron selbst gefundene Exaltation z. B. beim Dichlor- und Dibrom-phoron in auffälliger Weise unterschritten wird.

Ein Tautomeriegleichgewicht, wie es vorzuliegen scheint, müßte sich im allgemeinen in einem Temperaturgang der P-Werte zu erkennen geben. Doch konnte ein solcher noch nicht gefunden werden[27]).

c) Für 2,2'-Dimethoxy-benzil kann wegen der Farblosigkeit der Verbindung die Peroxydformulierung II erwogen werden[27a]):



Der Unterschied in den Incrementen für Doppelbindung und Vierring, 11,6, in unserem Fall etwa 2%, ist eben noch für eine Unterscheidung groß genug. Der beobachtete Wert: 596,8 entscheidet für I, ebenso wie dies bei Benzil selbst der Fall ist (beob. 480,8, ber. I: 476, II: 464,4).

Alle derartigen Befunde könnten natürlich, soweit dies nicht schon geschehen ist, durch weitere unabhängige Methoden, z. B. Messung der optischen Absorption, nachgeprüft werden.

Weitere Beispiele für die Anwendung der Parachormethode auf organische Verbindungen sind auf S. 875 erwähnt.

B. Anorganische Verbindungen.

Wir können die Parachormethode auch auf homöopolare[27b]) anorganische Verbindungen übertragen, wo bisher die Molrefraktion keine Aufschlüsse lieferte, ferner auf solche organische Verbindungen, die ebenfalls der Molrefraktion Schwierigkeiten bereiten, namentlich Ester anorganischer Säuren. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wollen wir die Behandlung in zwei Hauptabschnitte zerlegen:

1. Wir betrachten zuerst solche Verbindungen, bei denen die Koordinationszahl 4 nicht überschritten wird und die Lewis-Langmuirsche Oktettregel zwanglos ein Bild der Bindungen liefert. In diesen Fällen stimmt die aus der Oktettregel folgende Elektronenverteilung mit der überein, die sich aus Parachormessungen ergibt.

[1]) Die Literatur ist am Schlusse chronologisch geordnet; eckig eingeklammerte Ziffern beziehen sich auf dieses Verzeichnis.

[24]) Ingold u. Shoppee, Journ. chem. Soc., London, 1928, 365.

[25]) Für Benzoyloxy- und Brombenzyloxyphoron werden ähnliche, für andere Derivate weniger große Differenzen gegen den berechneten P-Wert der Form I gefunden.

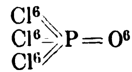
[26]) Diese Berechnungsweise dürfte näher liegen als die Sugdensche für einen Fünf- und „darübergelagerten" Dreiring ([17], 410), welche der Berechnungsweise des Naphthalinincrementes widerspricht.

[27]) Vgl. [17], 412. — Vgl. übrigens mit diesem Beispiel: [20], 2016.

[27a]) Schönberg u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1174, 3746, 3753 [1922].

[27b]) Bei geschmolzenen Salzen läßt die Additivität der Atomkonstanten oft sehr zu wünschen übrig (29).

So liefert für $POCl_3$ die Oktettregel folgende Elektronenverteilung[28]), die nur einfache Bindungen enthält:



d. h. die Bindung zwischen Phosphor und Sauerstoff ist eine einfache Bindung; sie wird durch die gleiche Anzahl gemeinsamer Elektronen vermittelt wie die Bindung zwischen Phosphor und Chlor, nämlich durch zwei.

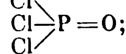
Man muß daher den Parachor, da einfache Bindungen ja für ihn nicht mitzählen, als Summe der Atomkonstanten berechnen. Derart berechnete Werte stimmen bei fast allen bisher untersuchten Stoffen innerhalb der üblichen Fehlergrenzen mit den gemessenen P-Werten gut überein. Dies zeigt ein Vergleich der Spalten 2 und 3 von Tabelle IV.

Tabelle IV.
Berechnete und gefundene Parachorwerte für Verbindungen mit koordinativer Bindung.

	P gef.	P ber.	P ber. für echte Doppelbindung (|=)
Phosphoroxychlorid	217,6	220,6	243,8
Phosphorsäuretriäthylester	399,1	403,0	426,2
Thionylchlorid	174,5	176,8	200,0
Sulfurylchlorid	193,3	196,8	243,2
symm. Diäthylsulfit	299,7	298,4	321,6
asymm. Diäthylsulfit	295,8	298,4	344,8
Salpetersäureäthylester¹)	189,6	190,8	214,0
Nitrobenzol¹)	264,5	265,7	288,9
Diphenylsulfon	465,7	468,2	514,6

¹) Eine Bindung zwischen N und O ist eine echte Doppelbindung.

Man schreibt allerdings eine Verbindung wie $POCl_3$ herkömmlicherweise als



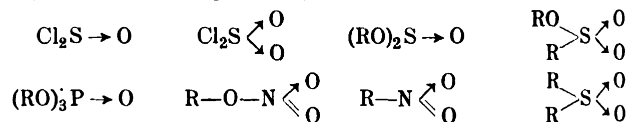
die Oktettregel legt jedoch nahe, und die Parachormessung beweist es, daß hier das Symbol = unmöglich dieselbe Bindung repräsentieren kann, wie bei der C = C-Bindung, an der vier Elektronen beteiligt sind. Spalte 4 enthält die P-Werte, welche trotzdem unter Annahme echter Doppelbindung berechnet sind.

Andererseits kann folgender Unterschied zwischen der P-Cl- und der P-O-Bindung nicht in Abrede gestellt werden: beide Elektronen stammen bei der P-O-Bindung vom P-Atom, während zu den P-Cl-Bindungen je ein Elektron vom P und vom Cl geliefert wird. In der P-O-Bindung hat also O ein Elektron „erhalten“[29]), und man hat ihm daher gelegentlich eine lokalisierte negative Ladung[30]) zugeschrieben.

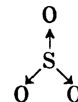
Sugden bezeichnet diese Bindung mit dem Zeichen ⇌ und nennt sie — die er sich also aus einer polaren Valenz und einer Covalenz zusammengesetzt denkt — „semipolare Doppelbindung“. Er glaubt, ein Decrement von 1,6 Einheiten für diese Bindung als Mittelwert aus zahlreichen Stoffen abgeleitet zu haben. Diese Größe möchten wir jedoch, da sie selten mehr als 1% des Gesamtparachorwerts ausmacht, nach den Ausführungen über den mittleren Fehler der Methode (S. 6) als nicht ausreichend zur Neuberechnung einer Parachorkonstante ansehen.

Die Parachormethode kann also nach unserer Ansicht nicht als der „physikalische Nachweis der gemischten (bzw. semipolaren) Doppelbindung“ angesehen werden, wie dies von seiten Ephraims[31]) geschieht. Im folgenden wollen wir uns stets der Schreibweise (→) von Sidgwick[32]) für die fragliche Bindungsart bedienen und sie mit ihm als „koordinativ“ bezeichnen.

Diese koordinative Bindung wird nun hauptsächlich bei den Chloriden und Estern anorganischer Säuren gefunden (ausgenommen sind Salpetrigsäure-, Kohlensäure- und selbstverständlich Carbonsäureester), so außer bei $POCl_3$ noch bei $SOCl_2$, $SeOCl_2$ [27], SO_2Cl_2, CrO_2Cl_2 und Arylsulfochloriden, ferner bei folgenden Estern: Phosphorsäuretriäthylester und -triphenylester, bei symmetrischem und asymmetrischem Diäthylsulfit, Dimethylsulfat, Diäthylsulfat, bei Arylsulfosäureestern und bei Salpetersäureestern; außerdem bei Nitroverbindungen, Diphenylsulfon, Phenylbenzylsulfon[33]), Diphenylselenoxyd, Phenylseleninsäure, ferner bei gewissen Salzen[34]), wie z. B. Nitraten, Bichromaten usw. Man gelangt zu folgenden Formeln, die mit der Oktettregel im Einklang sind[35]):

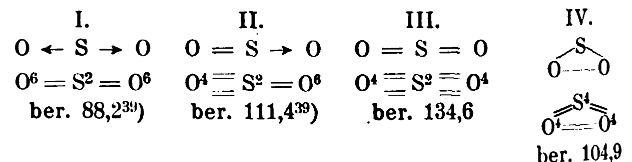


Nimmt man für SO_3 die Formulierung



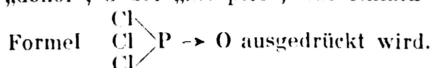
an, wobei S nur ein Sextett hat, so stimmt der berechnete P (108,2) ganz gut mit den beobachteten (100,4 bei 19°, 103,4 bei 44,9°, 106,2 bei 78°) überein[36]). Da aber der P einen bedeutenden Temperaturgang hat und SO_3 wahrscheinlich ein Gemisch aus mehr als einer Modifikation ist[37]), so ist die Formulierung kaum ganz einwandfrei.

Mittels der Daten von V. M. Stowe[38]) hat der Verfasser den Parachor von SO_2 zu 101,5 gefunden (gemittelt über den Temp.-Bereich — 50 bis + 50° C; SO_2 gehorcht der Gleichung (4) gut, allerdings ist n = 4,2). Von den vier für SO_2 zu erwägenden Formeln kommt demnach IV dem gefundenen Wert am nächsten.



[28]) Nach dem Vorgang von I. D. Main Smith bedeutet jeder Bindestrich ein gemeinsames Elektron, während die Indices die Zahl der nicht gemeinsamen Elektronen bezeichnen.

[29]) In der Sidgwickschen Bezeichnungsweise ist P der „donor“, O der „acceptor“, was einfach und treffend durch die Formel



ausgedrückt wird.

[30]) Man muß, wenn man dieser Anschauung folgt, für ein derart polar gebautes Molekül ein abnorm großes Dipolmoment erwarten. Andere Konsequenzen siehe z. B. bei Sidgwick, The Electronic Theory of Valency (Oxford 1927), p. 121.

[31]) Siehe Ephraim, Chemische Valenz- und Bindungslehre, Leipzig 1928, S. 191. Daselbst ist übrigens auf S. 192 ein Irrtum zu berichtigen: S_2Cl_2, CS_2 und Mercaptane ergeben sich nach der Parachormethode nicht als „semipolare“ Verbindungen. [4], 1533. Ferner zu S. 197: Der berechnete Parachor für PCl_5 beträgt nicht — 1,6 (bzw. + 7,7 und — 24,8), ebensowenig der gefundene Parachorwert für PCl_5 und $SbCl_5$ 26,7 und 25,7, sondern diese Zahlenangaben beziehen sich bei Sugden auf die berechneten und gefundenen Abweichungen. Vgl. [8], 1174, 1178.

[32]) Siehe Sidgwick, l. c., p. 126 ff.

[33]) Disulfone zeigen ein besonderes Verhalten. Siehe unten.

[34]) Für die einfache Bindung zwischen Ionen setzt Sugden nur das Decrement von 1,6 Einheiten ein. [16], 265.

[35]) Siehe Sidgwick, l. c., p. 127, 128. Nach den Ergebnissen der verwandten Methode des „Nullvolumens“, die gleichfalls von Sugden stammt, darf man auch bei konzentrierter HNO_3, H_2SO_4 und $HClO_4$ eine bzw. zwei bzw. drei koordinative Bindungen annehmen. [10], 1788.

[36]) Siehe Sidgwick, l. c., p. 130.

[37]) Le Blanc u. Rühle, Ber. Sächs. Akad. Wiss. 74, 106 [1922]. Smits u. Schoenmaker, Journ. chem. Soc. London, 125, 2554. Zitiert bei Sidgwick.

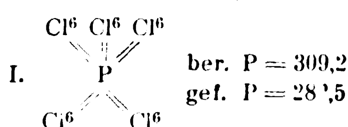
[38]) Journ. Amer. chem. Soc. 1929, 413, 414.

[39]) Berechnet ohne das Sugdensche Decrement von 1,6 Einheiten.

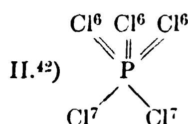
Ringförmige Struktur der SO_2-Molekel nehmen übrigens auch A. O. Rankine und C. J. Smith auf Grund ihrer Berechnung der Stoßfläche aus Viscositätsmessungen an. (Proceed. physical Soc., London, 35, 33—37 [1923].) Das Vorhandensein eines Dipolmomentes schließt überdies die zentrosymmetrischen Formeln I und III aus.

Von anderen einfachen Stoffen stimmen teils die berechneten Parachorwerte mit den Messungen überein, so bei H_2, HCl, HBr, HJ, NH_3, bei anderen dagegen sind die Messungen mit keiner vernünftigen Formel in Einklang zu bringen, so bei O_2, N_2, N_2O[40]), CO[41]) und CO_2.

2. Auffälligerweise führt die P-Analyse zu Schwierigkeiten in solchen Fällen, wo die Oktettregel versagt, besonders wo die Koordinationszahl über 4 steigt. Zum Beispiel findet man bei PCl_5, dessen Formel man sich durch I dargestellt denken kann, eine beträchtliche Differenz zwischen P ber. und P beob.; der beobachtete Wert ist um etwa 27 Einheiten zu klein.



Nun ist der absolute Betrag der negativen Abweichung: 26,7 (bei $SbCl_5$ 25,7) ungefähr so groß, wie der des gewöhnlichen Doppelbindungsincrements: 23,2; da dieses einem Mehr von zwei Elektronen entspricht, die an einer Bindung beteiligt sind, deutet Sugden die bei den Pentachloriden gefundene negative Abweichung so, daß hier statt zehn nur acht Elektronen insgesamt an den Bindungen beteiligt seien, also zwei weniger als im Fall lauter einfacher Bindungen, und er schreibt PCl_5 folgendermaßen:

II.[42])


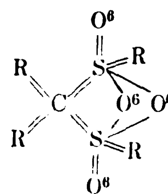
d. h. er führt für zwei einelektronische Bindungen ein Decrement von je 12,4 Einheiten[43]) (im Mittel) ein, rettet die Oktettregel für die Pentachloride und macht zugleich ihre geringe Beständigkeit plausibel[44]).

Trotzdem muß man Bedenken tragen, aus so begrenztem experimentellen Material eine neue fundamentale Konstante zu berechnen. Außerdem wird, um die Oktettregel zu retten, die paarige Anordnung der Elektronen preisgegeben, während Lewis ausdrücklich den Satz aufstellt[45]): „Die Achterregel ist trotz ihrer großen Wichtigkeit weniger grundlegend als die Zweierregel, die das Bestreben der Elektronen zur Paarbildung ausdrückt[46]).“ Es ist jedenfalls einfacher, mit Sidgwick[47]) anzunehmen, daß eine Überschreitung der Achterzahl an sich eine Volumverringerung und damit Parachorerniedrigung zur Folge habe. (Damit ist aber nicht gesagt, daß auch eine Unterschreitung der Achterzahl sich im Parachor bemerkbar machen muß[48]).)

Die Ausdehnung der Untersuchung auf weitere Verbindungen, für die nach der Sugdenschen Auffassung einelektronische Bindung und damit ganz bestimmte Decremente zu erwarten waren, hat keine unbedingt überzeugenden Ergebnisse gezeitigt: für $SeCl_2(OH)_2$ wird zwar die erwartete Abweichung gefunden [28], jedoch muß man damit zusammenhalten, daß auch für $SeCl_2O$ eine beträchtliche Abweichung nach der gleichen Richtung gefunden wird (weil $SeCl_2O$ stark assoziiert zu sein scheint); ferner verhalten sich die außerdem noch untersuchten komplexen Nichtelektrolyte [24], nämlich Metallacetylacetonate und ähnliche Verbindungen, nicht alle einheitlich, auch sind nicht bei allen darin vorkommenden Metallen die Atomparachorwerte durch unabhängige Bestimmungen sichergestellt, nämlich nicht bei Al und Be. Wir verweisen jedoch auf die ausführliche Diskussion bei Sugden [24], 323.

Allerdings werden die Eigenschaften (Reaktionsfähigkeit bzw. große Flüchtigkeit) vieler noch hierher gehöriger Verbindungen Schwierigkeiten bereiten: PF_5, AsF_5, SbF_5, JF_5, SF_6 (welches für vier einelektronische Bindungen, die ihm Sugden zuerteilen müßte, auffallend beständig ist), WF_6, MoF_6, UF_6, OsF_8; ferner kommt vielleicht $Fe(CO)_5$ für eine Untersuchung in Betracht.

Der Vermutung Sugdens, daß Disulfonen wie dem Sulfonal und Trional wegen beträchtlicher Anomalien im Parachor (P ber. — P beob. = 11,7 bzw. 22,4) neben der gewöhnlichen Formulierung folgende mit vier einelektronischen Bindungen zukomme[49]):



muß einstweilen mit starkem Zweifel begegnet werden.

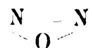
Mit Ausnahme der eben erwähnten Verbindungen ist also die Parachormethode auf die untersuchten anorganischen Stoffe ohne neue Incremente anwendbar. (Vgl. noch die Bemerkung rechts oben über einige kleinere Moleküle.)

Als Beispiele für die Anwendung der koordinativen Bindung auf die Strukturprobleme organischer Moleküle seien hier noch kurz erwähnt: Nitroparaffine [13], N-Methylbenzaldoxim und Azoxyverbindungen [4].

Zur Erläuterung sei zum Schluß nur noch das Problem der Konstitution der Stickstoffwasserstoffsäureester angeführt, das von H. Lindemann und H. Thiele mit Hilfe der Parachormethode erfolgreich bearbeitet worden ist[50]).

Die chemischen Befunde widersprechen sich (vgl. die zitierte Arbeit!) und die Parachormethode wurde

---

[40]) Bei N_2O wäre der beobachtete P allenfalls noch mit folgender Formel in Einklang zu bringen:


[41]) d ist nicht bekannt und wurde vernachlässigt.

[42]) Diese Formel war bereits von Prideaux erwogen worden. Siehe Chemische Ind. 42, 672 [1923].

[43]) Der Absolutwert dieses Decrements ist etwas größer als der Äquivalentwert für ein Elektron: $\frac{23,2}{2}$; die Differenz soll auf Elektrostiktion gemäß folgender Ladungsverteilung zurückzuführen sein: $Cl_3 \overset{+1}{=} P \langle \begin{smallmatrix} Cl^{-1/2} \\ Cl^{-1/2} \end{smallmatrix}$

[44]) Offenbar sollte Formel II für PCl_5 und $SbCl_5$ ebenfalls durch den Befund eines beträchtlichen Dipolmomentes gestützt werden können. Die — allerdings noch lückenhafte — Erfahrung spricht bis jetzt gegen diese Konsequenz. (L. Ebert, Ztschr. physikal. Chem. 114, 437 [1925].)

[45]) Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle, S. 99. (Aus dem Englischen übersetzt von Dr. G. Wagner und Dr. H. Wolff, Braunschweig 1927.)

[46]) Diese Ansicht von Lewis konnte inzwischen durch die wellenmechanische Valenztheorie von Heitler und London (Ztschr. Physik 44, 455 [1927]) physikalisch begründet werden. Siehe hierzu den zusammenfassenden Vortrag von F. Hund (Ztschr. Elektrochem. 34, 437 ff., insbes. S. 441, [1928]).

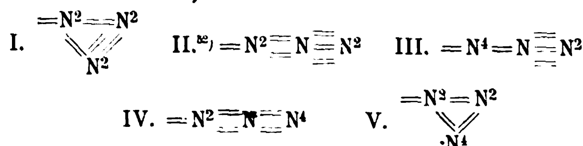
[47]) l. c., p. 130, Anm. 3.

[48]) Zur Klärung dieser Frage würde eine Untersuchung des Kohlenoxyddiäthylacetals beitragen, dessen zweiwertiger Kohlenstoff kaum ein vollzähliges Oktett hat.

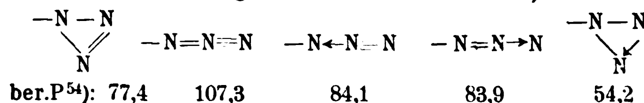
[49]) [16], 265.

[50]) [21].

zur Entscheidung herangezogen. Es kommen fünf Formeln in Betracht[51]):



oder in unserer abgekürzten Schreibweise[53]):



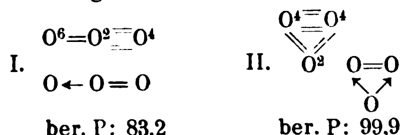
ber.P[54]): 77,4 107,3 84,1 83,9 54,2

Von der Molrefraktion ist keine Entscheidung zu erwarten, da Äquivalente für derartig aneinandergebundene Stickstoffatome nicht bekannt sind.

Nimmt man dagegen mit H. Lindemann und H. Thiele an, daß die N-N-Doppelbindung (bzw. Dreifachbindung) dasselbe Parachorincrement hat, wie die C-C-Doppelbindung (Dreifachbindung), und daß das Dreiringincrement für Stickstoffatome dasselbe ist wie für Kohlenstoffatome — im Sinne der Sugdenschen Feststellung, daß die Incremente von den Liganden im allgemeinen unabhängig sind —, so lassen sich für sämtliche Formeln die Parachorwerte berechnen. Es ergeben sich die unter den Formeln stehenden Werte[55]).

Die Beobachtung von fünf verschiedenen Estern: 78,1, 77,8, 77,3, 74,8, 78,0 stimmt scharf[56]) mit I überein und verwirft die im berechneten Wert weitabliegenden Formeln II, III, IV, V.

Es wäre in diesem Zusammenhang interessant, den P des Ozons zu bestimmen, für das vornehmlich[57]) zwei Formulierungen in Betracht kommen:



ber. P: 83,2 ber. P: 99,9

IV.

Zusammenfassende Kritik der Methode.

Die Einschränkungen, denen die Methode unterliegt, dürften bereits aus dem Vorstehenden klar geworden sein.

Auffällig ist die verhältnismäßig enge experimentelle Basis, auf der sie sich aufbaut. Die Gültigkeit der grundlegenden Gleichung (4) ist nur an ziemlich wenigen Stoffen geprüft[58]). Ebenso beträgt die Gesamtzahl der gemessenen Parachorwerte nur einen Bruchteil der gemessenen Refraktionen.

[51]) Von Lindemann und Thiele sind nur die Formulierungen I mit IV diskutiert worden; Formel V, wegen ihrer Asymmetrie an sich sehr unwahrscheinlich, wird nur der Vollständigkeit halber mitbehandelt.

[52]) Quinque-kovalenter Stickstoff, den wir nirgendwo kennen.

[53]) Lindemann und Thiele schreiben III und IV unter Ladungsberechnung folgendermaßen:



[54]) Ohne das Sugdensche Decrement von 1,6 Einheiten.

[55]) Lindemann und Thiele setzen für III und IV außerdem das kleine Sugdensche Decrement für Elektrovalenz (1,6) in Rechnung, das in die obigen Zahlen nicht eingerechnet ist.

[56]) Sogar überraschend scharf, da doch das Increment für den Kohlenstoffdreiring nur aus einer Reihe von recht verschiedenen Werten gemittelt ist.

[57]) Unter Berücksichtigung chemischer Gesichtspunkte: Leichtigkeit des Zerfalls in O_2 und O.

[58]) MacLeod, l. c.; I. E. Verschaffelt und F. de Block, l. c.; Perschke, l. c.

Demgegenüber ist der Geltungsbereich der Methode (anorganische Verbindungen) ebenso erstaunlich, wie die Einfachheit der Regelmäßigkeiten besonders für die Parachorwerte mehrfacher Bindungen.

Man wird also durchaus empfehlen dürfen, die Parachorbestimmung zur Entscheidung von Strukturfragen heranzuziehen und damit auch das Material zur Beurteilung der Methodik zu vermehren.

Schlüsse auf die Elektronenanordnung sollten wohl am besten nur dann gezogen werden, wenn sie unsere Vorstellungen vereinfachen und durch Effekte genügender Größe sicher begründet sind. Besonders aus diesem letztgenannten Grunde sind hier genauere Aussagen über Ladungsverteilung einstweilen abgelehnt worden, ebenso die Annahme von einelektronischen Bindungen in PCl_5 und analogen Fällen.

Jedenfalls geht schon jetzt die Leistungsfähigkeit der noch jungen Methode beträchtlich über das hinaus, was man sich von einer rein empirischen Zuordnung einer physikalischen Eigenschaft und der chemischen Konstitution erwarten dürfte.

Herrn Prof. Dr. L. Ebert bin ich für die Anregung zur Abfassung dieses Referates zu besonderem Dank verpflichtet. [A. 86.]

Literatur:

1. MacLeod, On a relation between surface tension and density, Trans. Faraday Soc. **19**, 38 [1923].
2. S. Sugden, The influence of the orientation of surface molecules on the surface tension of pure liquids, Journ. chem. Soc. London **125**, 1167 [1924].
3. S. Sugden, A relation between surface tension, density and chemical composition, Journ. chem. Soc. London **125**, 1177 [1924].
4. S. Sugden, I. B. Reed u. H. Wilkins, Polar and nonpolar valencies in saturated compounds (The P. and chem. const. Part I), Journ. chem. Soc. London **127**, 1525 [1925].
5. S. Sugden u. H. Whittaker, Geometrical isomerides (The P. and chem. const. Part II), Journ. chem. Soc. London **127**, 1868 [1925].
6. S. Sugden u. H. Wilkins, Orientation isomerism in aromatic compounds (P. III), Journ. chem. Soc. London **127**, 2517 [1925].
7. S. Sugden u. H. Wilkins, Three-membered and four-membered rings (P. IV), Journ. chem. Soc. London **1927**, 139.
8. S. Sugden, Evidence for the existence of singlet linkages in the pentachlorides of phosphorus and antimony (P. V.), Journ. chem. Soc. London **1927**, 1173.
9. S. Sugden, Molecular volume at absolute zero. Density as a funktion of temperature, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1780.
10. S. Sugden, Zero volumes and chemical composition, Journ. chem Soc. London **1927**, 1786.
11. F. B. Garner u. S. Sugden, Some cases of supposed ring-chain tautomerism (P. VI), Journ. chem. Soc. London **1927**, 2877.
12. W. Herz, Molrefraktion und Parachor, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **159**, 316 [1927].
13. R. Kuhn u. H. Albrecht, Über die Salzbildung der Nitroparaffine, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1297 [1927].
14. S. S. Bhatnagar u. B. Singh, Tension superficielle de quelques substances organiques à l'état fondu et parachors de Sugden, Journ. Chim. physique **25**, 21 [1928].
15. I. E. Verschaffelt u. F. de Block, Het verband tusschen oppervlaktespanning, temperatuur en dichtheid, Wis- en Natuurkundig Tijdschrift, Deel IV, **1928**, 94.
16. A. Freiman u. S. Sugden, Further examples of semipolar double bonds (P. VII), Journ. chem. Soc. London **1928**, 263.
17. S. Sugden, Ring-chain valency tautomerism in phorone derivatives (P. VIII), Journ. chem. Soc. London **1928**, 410.
18. J. J. Etridge u. S. Sugden, Boron compounds (P. IX), Journ. chem. Soc. London **1928**, 989.

19. H. V. Briscoe u. J. B. Peel, The preparation and properties of selenophen and certain halogen derivatives of selenophen, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1741.

20. J. Vogel, The reduction of some unsaturated cyanoesters... Further evidence for the multiplanar configuration of the cycloheptane ring, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2010.

21. H. Lindemann u. H. Thiele, Die Konstitution der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Ester, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1529 [1928].

22. K. W. Hunten u. O. Maass, Investigation of surface tension constants in an homologous series from the point of view of surface orientation, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 153 [1929].

23. H. V. A. Briscoe, J. B. Peel u. P. L. Robinson, Carbon sulphidoselenide, Journ. chem. Soc. London **1929**, 56.

24. S. Sugden, Singlet linkages in chelated coordination compounds (P. X), Journ. chem. Soc. London **1929**, 316.

25. D. L. Hammick u. L. W. Andrew, The determination of the parachors of substances in solution, Journ. chem. Soc. London **1929**, 754.

26. H. V. A. Briscoe, J. B. Peel u. P. L. Robinson, The reactions of the halogens with carbon sulphidoselenide, Journ. chem. Soc. London **1929**, 1048.

27. S. Sugden, Zero volumes, parachors and molecular diameters, Journ. chem. Soc. London **1929**, 1055.

28. W. J. R. Henley u. S. Sugden, Arsenic and selenium compounds (P. XI), Journ. chem. Soc. London **1929**, 1058.

29. S. Sugden u. H. Wilkins, Fused metals and salts (P. XII), Journ. chem. Soc. London **1929**, 1291.

30. F. B. Garner u. S. Sugden, Some compounds of titanium and tin (P. XIII), Journ. chem. Soc. London **1929**, 1298.

31. H. G. Grimm, Zur Systematik der chemischen Verbindungen vom Standpunkt der Atomforschung, zugleich über einige Aufgaben der Experimentalchemie. Naturwiss. **1929**, 557.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Hauptversammlung der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

Berlin, 20. Juni 1929.

Vorsitzender: Dr.-Ing. Zell.

Prof. Dr. Ruhemann, Berlin: *„Über das thermische Verhalten der Phenole und Basen des Braunkohlenteers“*[1]).

Einen wesentlichen Bestandteil der Schwelprodukte (bis zu 50%) bilden die Urteerphenole. Vortr. will den Urteerphenolen der Braunkohle einen größeren Anwendungsbereich verschaffen. In Gegenwart von Katalysatoren wurde eine Reihe von Mono- und Poly-Oxybenzolen in einer Stickstoff- und Wasserstoffatmosphäre hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens untersucht. Die Reduktion von Phenol zu Benzol ist nur unter dem Einfluß sehr empfindlicher Katalysatoren, wie z. B. aktiven Nickels, durchzuführen. Diese Katalysatoren werden aber durch Schwefel leicht vergiftet und sind daher nicht verwendbar. In Gegenwart von Glas, Quarz oder Bimsstein verläuft der Zerfall von Phenol bei 650 bis 850° unter Sprengung des Ringes im Sinne einer Acetylenkondensation. Auch bei Brenzkatechin und Hydrochinon wurde eine Sprengung des Ringes beobachtet, man erhielt hierbei Butadien. Bei Resorcin beobachtete man eine vermehrte Bildung von Butadien, des für die Kautschuksynthese verwendeten Ausgangsstoffes. Auf Grund der Ergebnisse bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens der einfachen Phenole begann Vortr. dann die Urteerphenole zu untersuchen in der Hoffnung, diese in wertvolle Produkte überführen zu können. Einer quantitativen Untersuchung sind nur die niedrig siedenden Fraktionen der Urteerphenole zugänglich, die sich aus Kresolen und Xylenolen zusammensetzen. Als brauchbare Methoden haben sich erwiesen die Methylierung oder die Kondensation mit Chloressigsäureester. (Die Kondensation mit Chloressigsäure selbst ist hier nicht brauchbar.) Bei den hochsiedenden Fraktionen versagten auch diese Methoden. Einen Einblick in jene kann man nur durch Spaltung mit Hilfe von Katalysatoren gewinnen, ein Weg, der jetzt beschritten wird. Die Trennung des Homologengemisches der im Braunkohlenteer enthaltenen Basen erfordert mühevolle Abscheidungen über die Pikrate oder Chloride. Bei dem thermischen Zerfall des Pyridins bei 850° wurden 6 bis 8% Blausäure erhalten. Gefahren bei der Crackung des Schwelteers sind zu erwarten, wenn die Apparatur nicht sehr dicht ist und nicht für Absorption der Blausäure gesorgt wird. Mit steigender Temperatur tritt in immer höherem Maße Ringspaltung in Erscheinung. Bei 900° haben wir vollkommene Sprengung des Rings unter Bildung gasförmiger Spaltstücke. Unter den basischen Kondensationsprodukten wurden zwei bisher unbekannte Di-pyridine gefunden und ein Monomethyldipyridin. —

Prof. Dr. Fritz Frank, Berlin: *„Technische und wirtschaftliche Ausblicke der Braunkohlenauswertung“.*[2])

Die Braunkohle, die bisher zu etwa 35% der heimischen Elektroindustrie dient und nur zum kleinen Teil der chemischen Verarbeitung durch Verschwelung, durch Gewinnung des Montanwachses, und neuerdings durch Hydrierung zugeführt wird, bedarf dringend für ihre zukünftige Auswertung eines weiteren Betätigungsfeldes. Drei Wege kommen hier in Betracht: die Kupplung von chemischer Wirtschaft mit Großheiz-, das sind in der Hauptsache Elektro-Anlagen; zweitens die direkte Umwandlung von Kohle in Treibstoffe; drittens Gasherstellung für Stadt und Industrie.

Auf dem Gasgebiet sind die Nebenprodukte, die in Form von Teer und Betriebsstoffen entstehen, ebenso wichtig wie bei der weiteren wohl in Aussicht stehenden Verarbeitung der Gase auf ihre Zerlegungsprodukte.

Für das Elektrogebiet, auf dem die eingebaute Kilowattstunde, je nach den örtlichen Verhältnissen, zwischen 280 und 360 Mk. und unter Umständen über 400 Mk. schwankt, würde bei einem Teergehalt von 10% in der Rohkohle der Preis der Kilowattstunde sich nach dem heutigen Stand der Erfahrung wohl sicher auf 1 Pf. Selbstkostenpreis herabsetzen lassen.

Für die Auswertung der Teerprodukte ist die Marktlage beschränkt. Die Teerauswertung, wenn sie nicht im eigenen Werk geschieht, ruht in sehr wenigen Händen, die nicht allzuviel Rücksicht auf die Teererzeuger zu nehmen pflegen. Gelingt es, einfachere Selbstverarbeitungen durchzuführen, als es die heutigen sind, so wird die Frage ein anderes Gesicht bekommen, und auch die ganze Schweltechnik wird — und dies liegt sehr im heimischen Wirtschaftsinteresse — neue, starke Anregungen erhalten. Die Wege zu solchen Auswertungen sind offen. Die Verfahren von Bergius, der I. G.-Farbenindustrie und andere aussichtsreiche Verfahren werden um die Vorherrschaft auf dem Wirtschaftsgebiet zu kämpfen haben. Es wird besonders darauf hingewiesen, daß die Teerverarbeitung heute nicht mehr unbegrenzte Absatzmöglichkeiten hat, besonders in dem jetzt noch wertvollsten Teerinhaltsstoff, dem Paraffin.

Unmittelbar verbunden mit der Kupplung von Großheizwerk mit chemischer Verarbeitung der Rohkohle ist das zweite Gebiet, das der Herstellung von Treibstoffen. Ob der direkte Weg, den Bergius, I. G., Spilker und andere betreten haben, der gangbarste bleibt, ist noch fraglich. Vielleicht ist die Entwicklung der Groß-Schweltechnik mit der Ziwschenerzeugung der Teere eine weit wichtigere Frage als die der direkten Überführung der Kohle in Treibstoffe.

Auch dem Gebiet der Tieftemperaturteere möchte Vortr. nur in Verbindung mit einer nennenswert verbesserten Aufarbeitung für die Teere zukünftige wirtschaftliche Bedeutung zusprechen.

Groß ist das Gebiet der Verwertung der Braunkohle als Ausgangsmaterial für die Gasherstellung. Die Braunkohle ist durchaus in der Lage, ein dem Steinkohlengas entsprechendes Gebrauchsgas zu liefern. Die Ausbeuten, berechnet auf Trockenkohle, sind quantitativ bei Steinkohle und Braunkohle gleich. Interessant ist ein Vergleich der Kosten der Anlagen für Gas aus Steinkohle und aus Braunkohle. Die Gewinnung von Gas aus Braunkohle vollzieht sich in etwa der halben Zeit wie die aus Steinkohle in der gleichen Apparatur. Hierdurch wird der Kapitaldienst, der für die Gasfabrik immerhin an 115 Mk. je Jahrestonne verarbeiteter Steinkohle (heutige Gas-

[1]) Vgl. auch Hagemann, Ztschr. angew. Chem. **42**, 355 u. 503 [1929].

[2]) Vgl. auch Ebenda **42**, 773 [1929].

zusammensetzung zugrunde gelegt) beträgt, bedeutend verringert.

Mit der Gasherstellung, für welche die Kosten des Gases aus Braunkohle wegen des geringeren Kapitaldienstes eher niedriger werden als die Gestehungskosten aus Steinkohle, sind die weiteren Fragen der Teer- und Gasaufbereitung genau so verbunden wie mit den vorher behandelten Bearbeitungsweisen. Die chemische Bearbeitung der Zwischenprodukte ist von grundlegender Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit, sie geht immer in der Richtung, Treibstoffe aus den flüssigen Verarbeitungsprodukten der Kohlendestillation zu gewinnen, und daneben die unbedingt für die heimische Wirtschaft erforderliche Verwertung der durch chemische Verwertung des Wasserstoffes konzentrierten Gase als Treibstoffe für die heimische Betriebsstoffversorgung zu erzielen. Die Gase werden außerdem gewisse Stoffe für chemische Synthesen darbieten, insbesondere für das Hofmannsche Verfahren zur Herstellung von Schmierölen, für die Herstellung von Alkoholen und den Aufbau von höheren Kohlenwasserstoffen auf katalytischen und thermischen Wegen.

Vortr. glaubt, daß sich die wirtschaftliche Auswertung der heimischen Braunkohlenschätze zum Ziele führen läßt bei sachlicher Zusammenfassung der doch nur, im Vergleich zur Weltwirtschaft, bescheidenen heimischen wirtschaftlichen Kräfte.

Im geschäftlichen Teil der Tagung erfolgte die Wahl von Geheimrat Precht zum Vorsitzenden der Gesellschaft für die nächsten zwei Jahre.

11. Hauptversammlung des Verbandes der Chemikerschaften an den deutschen Hochschulen.

Vom 26. bis 28. Juli 1929 fand in Braunschweig die 11. Hauptversammlung des Verbandes der Chemikerschaften an den deutschen Hochschulen (Fachgruppe der deutschen Studentenschaft) statt. Als Gäste konnten begrüßt werden Herr Prof. Dr. Roth, Braunschweig, Vorsitzender des Bezirksvereins Braunschweig des V. d. Ch., und Herr Dr. Kretzschmar, Berlin, Schriftführer der Fachgruppe für Unterrichtsfragen und Wirtschaftschemie des V. d. Ch., der zugleich als Vertreter des Bundes angestellter Akademiker technisch-naturwissenschaftlicher Berufe erschienen war.

Der zweite Vorsitzende, Herr Mohry, Breslau, berichtete über die Ergebnisse des 12. Deutschen Studententages in Hannover, betreffend die Facharbeit der D. St. Er betonte, grundlegend hierfür sei ein Ausspruch des 1. Vorsitzenden der D. St.: Die Studentenschaft kann ihre Aufgabe am besten erkennen, wenn sie sich bewußt wird, daß ihre Organisation kein Selbstzweck ist, sondern daß sie selbst durch die Hochschule erst ihren äußeren Rahmen wie auch ihre Zielsetzung erhält; ferner ein Antrag, der vom Studententag einstimmig angenommen sei: Die Arbeit der Fachgruppen hat im wesentlichen in den Einzelfachschaften unter Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse zu geschehen. Die Fachgruppen haben demgegenüber die Aufgabe, als zentrale Vermittlungsstelle die Erfahrungen der Einzelfachschaften zu sammeln und an die fraglichen Einzelfachschaften weiterzuleiten, ferner allgemeine Richtlinien zu geben, in denen die Arbeit der Einzelfachschaften zu geschehen hat. Sodann sprachen: Herr Jahn, Braunschweig, über *„Ausbildung des Chemikers vor und während des Studiums"*; Dr. Kretzschmar, Berlin, über *„Hochschulreform und Anforderungen der Wirtschaft an den jungen Chemiker"*. Die Debatte über diese Referate zeigte eine große Übereinstimmung der Ansichten auf diesen Gebieten zwischen Jung- und Altakademiker. Hier liegt ein gemeinsames Aufgabengebiet vor uns.

Der bisherige Vorstand in Breslau wurde entlastet; seine Führung des Verbandes durch die kritische Zeit der Hochschulkämpfe fand volle Anerkennung. Die Führung der Verbandsgeschäfte wurde für das kommende Jahr ab 1. Oktober 1929 Herrn cand. chem. Wegner, Hannover, als 1. Vorsitzenden, übertragen. In einem Schlußwort wünschte Herr Mohry dem neuen Vorstand vollen Erfolg in der Durchführung der besprochenen Aufgabengebiete. Jeder deutsche Chemiestudierende soll sich aktiv an der Verbandsarbeit beteiligen, da der Verband hochschulpolitischen Bestrebungen fernsteht — eben nur „Facharbeit" zu leisten hat.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Naturwissenschaftlich-technische Tagungen.

In der nächsten Zeit finden folgende Versammlungen statt:

110. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Davos, 29. August bis 1. September 1929.

Wanderversammlung des Vereins Deutscher Portland-Cement-Fabrikanten. Dresden, 2. bis 4. September 1929.

12. Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde. Düsseldorf, 7. bis 9. September 1929.

Institute of Metals, Herbstversammlung. Düsseldorf, 9. bis 12. September 1929.

17. Jahresversammlung der Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft. Wien, 12. bis 15. September 1929.

Tagung für Erkenntnislehre der exakten Wissenschaften. Prag, 15. und 16. September 1929.

Verband Landwirtschaftlicher Versuchsstationen, Hauptversammlung. Salzburg, 13. und 14. September 1929.

Deutscher Acetylenverein, 31. Hauptversammlung. München, 13. und 15. September 1929.

Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute E. V. München, 14. bis 16. September 1929.

5. Deutscher Physiker- und Mathematikertag. Prag, 15. bis 21. September 1929.

6. Jahreshauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Gewerbehygiene. Heidelberg, 16. bis 18. September 1929.

Gewerbehygienischer Vortragskurs der Deutschen Gesellschaft für Gewerbehygiene. Heidelberg, 19. bis 21. September 1929.

10. Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft. Heidelberg, 27. bis 30. September 1929.

RUNDSCHAU

100jähriges Jubiläum. Am 1. September feiert die Firma Schimmel & Co. A.-G., Miltitz b. Leipzig, ihr 100jähriges Jubiläum. Die Firma bringt eine Jubiläumsausgabe ihrer bekannten „Berichte" heraus, auf die wir nach Erscheinen zurückkommen werden. (61)

Preisaufgabe. An der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin wird für das Jahr 1930 folgende Preisaufgabe gestellt: Von der Philosophischen Fakultät für den staatlichen Preis eine naturwissenschaftliche Aufgabe: „Die Symmetrie der Kristalle von Kaliumchlorid." Es soll, besonders mittels der Ätzmethode, die Symetrie von Kaliumchloridkristallen festgestellt werden, und zwar von solchen, die aus wäßriger Lösung, als auch von solchen, die aus Schmelzfluß kristallisiert sind. — Nur immatrikulierte Studierende der Berliner Universität sind zur Preisbewerbung berechtigt. (59)

Anstrichstoffe, Begriffe und Benennungen. Normblattentwurf (DIN, Entwurf 1, DVM 3201) des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik, Einspruchsfrist 15. September 1929.

1. **Farbe** ist die Empfindung, die durch die von einer Fläche auf das menschliche Auge auftreffenden Strahlen ausgelöst wird. Die verschiedenen Farben werden durch Bezeichnungen wie weiß, schwarz, rot, gelb, grün, blau oder durch solche, die Stufen zwischen zweien oder mehreren dieser entsprechen, unterschieden[1]). — 2. **Weiß** ist die Farbe einer Fläche, die praktisch alles auffallende und durchfallende Licht bei Bestrahlung durch die Gesamtheit des sichtbaren Lichtes zerstreut, oder Bezeichnung für die ebenso aussehende Farbe selbstleuchtender Körper. — 3. **Schwarz** ist die Farbe einer Fläche, die bei Bestrahlung durch irgendein sichtbares Licht sämtliches Licht schluckt. — 4. **Grau** ist die Farbe einer Fläche, die bei Bestrahlung oder Durchstrahlung durch die Gesamtheit des sichtbaren Lichtes ebenso hell erscheint wie eine weiße Fläche bei geringerer Beleuchtung durch dieselbe Lichtart. — 5. **Bunt** ist die Farbe einer Fläche, die bei der Bestrahlung durch irgendeine Lichtart weder weiß, noch grau, noch schwarz

[1]) Das Wort Farbe wird im täglichen Gebrauch in verschiedenen Bedeutungen verwendet, in wissenschaftlichen und technischen Veröffentlichungen soll nur die vorstehende Erklärung gelten.

erscheint[2]). — 6. **Farbton** ist die Bezeichnung für feine Farbunterschiede sowohl im Buntton wie in der Schattierung. — 7. **Schattierung** ist die Eigenschaft, durch die sich Farben gleichen Farbtons voneinander unterscheiden[3]). — 8. **Glanz** ist die Eigenschaft von Flächen, auffallendes Licht ganz oder zum Teil zu spiegeln. — 9. **Matt** werden Flächen genannt, die auffallendes Licht nicht spiegeln. — 10. **Film** ist eine getrocknete Anstrichhaut, die ohne Verbindung mit ihrem Untergrund betrachtet wird. — 11. **Anstrichstoffe** sind alle Stoffe, die allein oder in Verbindung mit anderen zur Herstellung von Anstrichen dienen. — 12. **Anstrichfarben** sind Gemische, die durch Streichen, Spritzen, Tauchen und andere Verfahren zum Überziehen von Flächen dienen. — 13. **Anstrich** ist der aus einer Anstrichfarbe entstandene Überzug, der auf irgendeine Weise (Streichen, Malen, Spritzen, Tauchen) über eine Fläche meist in dünner Schicht verteilt ist. Er dient zum Schutz oder zum Schmuck. — 14. **Farbstoff** ist der das farbige Aussehen bedingende Stoff. Er kann im flüssigen Teil der Anstrichfarbe löslich oder unlöslich sein[4]). — 15. **Farbkörper** ist die Gesamtheit der im Streichmittel unlöslichen Farbstoffe. — 16. **Farblack** ist eine besondere Art Farbkörper, die dadurch entsteht, daß ein gelöster Farbstoff auf einem Substrat niedergeschlagen ist. — 17. **Streichmittel** (Malmittel) ist der flüssige und gelöste Anteil einer Anstrichfarbe mit Ausnahme der gelösten Farbstoffe. — 18. **Bindemittel** sind die filmbildenden Bestandteile eines Streichmittels. — 19. **Verdünnungsmittel** ist der in vielen Fällen notwendige Anteil eines Streichmittels, der dem Bindemittel oder der Anstrichfarbe zugesetzt wird und der bis zur Bildung des Films praktisch vollkommen verdunstet. — 20. **Lösungsmittel** ist eine Flüssigkeit, die zur Lösung von solchen Stoffen erforderlich ist, die zur Erreichung von besonderen Zwecken verwendet wird und bis zur Bildung des Films praktisch vollkommen verdunstet[5]). — 21. **Lackstoffe** sind natürlich vorkommende oder künstlich hergestellte Stoffe, die im Binde- oder Lösungsmittel oder in beiden gelöst werden können und den Zweck haben, dem Anstrich ganz bestimmte Eigenschaften zu verleihen (Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse, Erhöhung des Glanzes oder Herbeiführung einer matten Oberfläche). — 22. **Lackkörper** ist die Summe der nicht flüchtigen Bestandteile eines Lackes. — 23. **Lacke** sind Streichmittel, deren Bindemittel Lackstoffe enthält. — 24. **Öllacke** sind Lacke, in denen das Bindemittel ganz oder zum Teil aus einem trocknenden Öl besteht und das Trocknen wesentlich durch die Veränderung des Öls erfolgt. — 25. **Flüchtige Lacke** sind Lacke, bei denen der Trockenvorgang wesentlich auf der Verdunstung des Lösungsmittels beruht. — 26. **Trocknen** ist die Umbildung eines Anstrichs zu einem Film. — 27. **Trockenfähigkeit** ist das Vermögen eines Anstrichs, einen Film zu bilden. Als trocken gilt ein Film dann, wenn er nicht mehr klebt. — 28. **Trocknendes Öl** ist ein Öl, das die Eigenschaft hat, aus sich heraus oder durch Einwirkung der Atmosphärilien oder durch beides, bei gleichzeitiger Änderung des chemischen oder physikalischen Aufbaues oder der chemischen Zusammensetzung oder einem Zusammenwirken dieser Möglichkeiten einen Film zu bilden. — 29. **Nicht trocknendes Öl** ist ein Öl, das weder aus sich heraus, noch durch äußere Einflüsse imstande ist, einen Film zu bilden. — 30. **Trockenstoffe** sind Stoffe, die als Zusatz zum Streichmittel oder zur Anstrichfarbe verwendet, imstande sind, deren Trockenzeit zu verkürzen. — 31. **Öl-Firnisse** sind trocknende Öle, bei denen durch Zusatz von Trockenstoffen oder durch anderweitige Behandlung die Trockenzeit verkürzt wird. — 32. **Färbevermögen** (Farbkraft, Mischkraft) ist das Vermögen eines Farbstoffes, in Mischung mit andersfarbigen Farbstoffen die eigene Farbe hervortreten zu lassen. — 33. **Ausgiebigkeit** ist das Vermögen einer Anstrichfarbe, sich zu einer mehr oder minder dünnen zusammenhängenden Schicht ausstreichen zu lassen. — 34. **Deckfähigkeit** ist das Vermögen einer Anstrichfarbe, die Eigenfarbe des Untergrundes unkenntlich zu machen oder das Vermögen einer Anstrichfarbe, eine Fläche mit Farbunterschieden so zu überdecken, daß sie unkenntlich werden. — 35. **Lasurfähigkeit** ist das Vermögen einer Anstrichfarbe, die Eigenfarbe des Untergrundes durchscheinen zu lassen. — 36. **Undurchsichtigkeit** ist die Eigenschaft eines Anstriches, auffallendes Licht nicht durchzulassen. (51)

[2]) Das Wort „bunt" wird im täglichen Sprachgebrauch auch für „mehrfarbig" (gefleckt, gesprenkelt) verwendet. In Zweifelsfällen ist hier der Ausdruck „mehrfarbig — bunt" zu gebrauchen. In wissenschaftlichen und technischen Veröffentlichungen soll nur die vorstehende Erklärung gelten.

[3]) Im täglichen Sprachgebrauch wird unter Farbton auch Schattierung verstanden.

[4]) Im täglichen Sprachgebrauch wird für Farbstoff auch der Ausdruck Farbe gebraucht, doch soll in wissenschaftlichen und technischen Veröffentlichungen nur die vorstehende Erklärung gelten.

[5]) Eine Unterscheidung zwischen Lösungsmittel und Verdünnungsmittel ist in vielen Fällen unmöglich.

Stiftung von Geh. Kommerzienrat Dr.-Ing. e. h. Ph. Rosenthal. Der Jubilar[1]) hat eine Stiftung von 100 000 RM. errichtet, deren Zinsen für wissenschaftliche Zwecke in der keramischen Industrie verwandt werden sollen. (62)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Prof. Dr. P. Rabe, Direktor des Chemischen Staatsinstituts Hamburg feierte am 24. August seinen 60. Geburtstag.

Prof. Dr. V. M. Goldschmidt, Oslo, hat den Ruf als o. Prof. der Mineralogie und Direktor des Mineralogischen Instituts an der Universität Göttingen als Nachfolger von Geh. Rat O. Mügge zum 1. November 1929 angenommen.

Gestorben sind: Apotheker F. Bickel, Frankfurt a. M.-Höchst, langjähriger Betriebsleiter der Höchster Farbwerke am 15. August in Füssen a. Lech. — Direktor G. Springer, Schriftleiter der Farben-Zeitung, am 20. August im Alter von 58 Jahren in Berlin.

Ausland. Hofrat F. Pregl, Prof. der medizinischen Chemie an der Universität Graz, feiert am 3. September seinen 60. Geburtstag[*]).

Gestorben: Mag. pharm. H. Brady, Vorsitzender der pharmazeutischen Fachgruppe im „Zentralverband der chemischen und metallurgischen Industrie Österreichs" und Apotheker, am 4. August im Alter von 57 Jahren in Bad Iselsberg in Kärnten.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Lichtelektrische Erscheinungen. Von Bernhard Gudden. Verlag Julius Springer, 1928.

Trotz der bereits vorhandenen Monographien ist diese erneute Darstellung des gesamten Wissens und Nichtwissens über obigen Gegenstand und diese genaue Berichterstattung über die äußerst große Menge der einschlägigen Arbeiten sehr zu begrüßen. Eine umfassende und in alle Einzelheiten gehende Erklärung der lichtelektrischen Erscheinungen kann nach dem heutigen Standpunkt zwar noch nicht gegeben werden, trotz der Einfachheit des lichtelektrischen Grundvorganges, die Umwandlung von Strahlungsenergie in kinetische Energie freier, durch Licht abgespaltener Elektronen. Dem Verfasser als gründlichen Kenner dieses Wissenszweiges ist es aber gelungen, einen klaren Überblick dadurch zu bieten, daß er nach kritischer Sichtung aller Literaturergebnisse eingehend Stellung zu allen Problemen nimmt. Deshalb ist es ihm auch möglich, im Gegensatz zu anderen Darstellungen auf Lücken in diesem Forschungsgebiet hinzuweisen und oft anzudeuten, in welcher Richtung weiteres Forschen Erfolg haben wird. Es verdient hervorgehoben zu werden, welche Bedeutung die einzelnen vom Verfasser zusammen mit Pohl ausgeführten Arbeiten für die Erforschung der lichtelektrischen Primärströme besitzen. Dem Leser wird dieses Gebiet auf das gründlichste vorgeführt. Auch dem Nichtphysiker wird es leicht gemacht, Nutzen aus den allgemein wichtig gewordenen Erscheinungen zu ziehen.

Besonders wichtig erscheint das gut durchgearbeitete Verzeichnis von 633 Literaturnachweisen der Jahre 1927—1928.

Das Werk ist vom Standpunkt des Experimentalphysikers aus geschrieben und enthält demgemäß Tatsachen, die in ihrer Gültigkeit von wechselnden Theorien einer späteren Epoche nicht geändert werden können, und deshalb wird es lange Zeit Bedeutung in unserer wissenschaftlichen Literatur behalten. *R. Hilsch, Göttingen.* [BB. 347.]

[1]) Ztschr. angew. Chem. 42, 844 [1929].

[*]) Vgl. S. 883.

Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften. Nr. 228. W. Wien: „Das Wiensche Verschiebungsgesetz" und W. Wien und O. Lummer: Die Verwirklichung des schwarzen Körpers. 67 Seiten. Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1929. RM. 3,80.

W. Wien hat das Erscheinen dieses Bandes, das als ein Schwarz-auf-Weiß-Testat seiner Erhebung in das Walhall der Wissenschaft zu werten ist, leider nicht mehr erlebt. Für uns Nachlebende bietet die Zusammenstellung seiner drei fundamentalen Arbeiten über die Wärmestrahlung einen eigenartigen und zugleich bequemen Genuß, insofern sich hier das Werden einer Idee in reinster Form verfolgen läßt. Dazu tragen viel auch die knappen Erläuterungen des Herausgebers M. v. Laue bei.

Das Wiensche Verschiebungsgesetz bildet den letzten Baustein der „alten" Theorie der Wärmestrahlung, auf dem sich unmittelbar die Quantentheorie erheben konnte. So stellt es einen Markstein in der Geschichte der Erkenntnis dar, an dem jeder vorbei muß, der in das „Neuere" eindringen will. Wer die Elemente der Mathematik auch nur mäßig beherrscht, wird nur wenig Mühe haben, diesen klaren Gedankengängen zu folgen, die zum erstenmal den Entropiebegriff in die Strahlung einführen und damit ein ganz neues, fruchtbares Gebiet eröffnen. *Bennewitz.* [BB. 79.]

Bandenspektra und ihre Bedeutung für die Chemie. Band 20, Heft 3 der Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. Von Prof. Dr. R. Mecke. 87 Seiten, mit 20 Abbildungen. Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin 1929. RM. 7,60.

Es sind nur wenige Jahre, seitdem man gelernt hat, die aus Tausenden von Linien bestehenden Spektren der Moleküle zu lesen. Ein ungeheures Material ist bereits zusammengetragen, und neuerdings beginnen diese Errungenschaften der Physik auch das Bild der Moleküle zu beeinflussen, das die Chemie durch ihre Erfahrungen aufgebaut hat. Es ist mit Sicherheit vorauszusehen, daß die Chemie gerade auf diesem Gebiet durch die Physik reiche Befruchtung erfahren wird. Eine ganze Reihe von Anfängen ist hier schon sichtbar. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß ein berufener Forscher auf dem Gebiet der Molekülspektra sich der Mühe unterzogen hat, das vorliegende Material auch dem Chemiker zugänglich zu machen. Das kleine Werk ist für den spektroskopisch nicht vorgebildeten Chemiker allerdings nicht ohne gründliches Vertiefen zu lesen. Diese Mühe lohnt sich aber. Der Verfasser behandelt zunächst die Theorie der Bandenspektren und ihren Aufbau. Dann werden die Zusammenhänge mit dem periodischen System und mit der Valenzchemie gezeigt. Besonders interessant ist für den Chemiker das Kapitel über die Bestimmung der Dissoziationsenergie auf optischem Wege. Hier hat die Spektroskopie der Chemie eine wertvolle Ergänzung und teilweise Präzisierung der auf thermischem Wege gewonnenen Zahlen gebracht. Durch diese Untersuchungen konnte neuerdings bekanntlich ein tiefer Einblick in Verbrennungs- und Explosionsvorgänge getan werden. (Siehe Vortrag von Haber auf der Hauptversammlung in Breslau.) Ein weiteres Kapitel zeigt, daß die Feststellung von Isotopen auch durch die Molekülspektren möglich ist. Schließlich werden die Zusammenhänge mit den chemischen Konstanten und der spezifischen Wärme besprochen. Das Werkchen kann jedem, der die Entwicklung auf diesem Gebiet verfolgen will, als Einführung und Literaturquelle warm empfohlen werden. *G. Scheibe.* [BB. 109.]

Anleitung zur chemischen Gesteinsanalyse. Von J. Jakob. VIII und 81 Seiten mit 3 Textfiguren. Verlag Gebr. Bornträger, Berlin 1928. Preis geb. RM. 7,—.

Seit Erscheinen des bekannten Werkes von W. F. Hillebrand „The Analysis of the Silicate and Carbonate Rocks", welches 1910 auch in einer deutschen Übersetzung herausgegeben wurde, fehlte uns eine handliche kurzgefaßte Anleitung zur Gesteinsanalyse. Da bedauerlicherweise in Deutschland seit etwa zwanzig Jahren das Interesse an einer wirklich genauen Gesteinsanalyse sehr nachläßt, ist es um so mehr zu begrüßen, daß endlich ein Buch erscheint, welches geeignet ist, dem Studierenden wieder Lust und Liebe an der Erlangung guter Daten der Zusammensetzung der Gesteine zu wecken. Das vorliegende kleine Werk hat den Vorzug, daß es nur die notwendigsten Methoden ausführlich darstellt und auf Grund einer umfangreichen Erfahrung des Verfassers auf dem einschlägigen Gebiet tatsächlich auch die besten Verfahren behandelt. Wissenschaftlich neue Gesichtspunkte enthält das Buch nicht, verzichtet auch bewußt darauf, gleichzeitig etwa für die Analyse von Mineralien die besten Methoden vorzuschreiben. In dieser Beschränkung ist das Büchlein dann auch eine ganze Leistung, die wir allen Mineralogen und Petrographen wärmstens empfehlen können. Es ist auch begrüßenswert, wenn Jakob am Schluß des Buches einige kritische Ausführungen angeschlossen hat, welche die Genauigkeit betreffen, die von einer guten Gesteinsanalyse erwartet werden darf. Auch ein ganz kurzer Hinweis auf die Berechnung der Gesteinsparameter nach P. Niggli ist angefügt. *W. Eitel.* [BB. 323.]

Elektrische Luftverbrennung. Monographien über angewandte Elektrochemie, 49. Band. Von Dipl.-Ing. Dr.-Ing. e. h. Harry Pauling. Wilhelm Knapp, Halle, 1929. RM. 15,80, geb. RM. 17,50.

Innerhalb der im Anfang dieses Jahrhunderts im weitesten Ausmaß behandelten Bindung des Stickstoffs der Luft nimmt die elektrische Luftverbrennung einen besonderen Platz ein, einmal, weil sie das erste technisch durchgeführte Luftstickstoff-Bindungsverfahren war, und zweitens, weil sie das Opfer zeitlicher Entwicklung geworden ist*).

Der Name des Autors, der mit der Gruppe dieser Stickstoff-Bindungsverfahren in so bedeutsamer Weise verbunden ist, erklärt die ausgezeichnete Darstellung, die sich zwar bewußt auf die wichtigsten Verfahren, soweit sie in die Technik Eingang gefunden haben, beschränkt, die aber doch in einem theoretischen Teil das ganze Gebiet in wahrhaft erschöpfender Weise behandelt. Insbesondere ist es wertvoll, daß zunächst durch Auseinandersetzung der physikalisch-chemischen Unterlagen, also z. B. des thermischen und des elektrischen Gleichgewichts, der Reaktionsgeschwindigkeit, der Einfluß der verschiedenen Faktoren, wie Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung, Vorwärmung, Feuchtigkeit, und der elektrischen Faktoren, wie Periodenzahl, Entladungsform und Elektrodenmaterial, das Prinzipielle der Verfahrensweise herausgearbeitet wird, worauf dann in einem 2. Abschnitt die Einordnung der technisch durchgeführten Verfahren in die zuvor gegebene theoretische Systematik durchgeführt wird. Wenn dann in Abschnitten „Wirtschaftliches" und „Entwicklungsmöglichkeiten" der Verfasser seine Meinung zum Ausdruck bringt, daß die Stickstoff-Verbrennung nur vorübergehend in den Hintergrund getreten ist, und zwar insbesondere durch die Kriegs- und Nachkriegszeit, so spielen bei der Bildung eines solchen Urteils subjektive Momente eine große Rolle, aber die Ausführungen des Verfassers behalten ihr Interesse auch für denjenigen, der aus den gleichen wirtschaftlichen Unterlagen eine andere Betrachtung abzuleiten geneigt ist. Ja gerade, wenn man der Meinung ist, daß dieses Verfahren der Stickstoff-Bindung mit wirtschaftlichem Recht durch andere Synthesen abgelöst worden ist, so bleibt für jeden, der sich mit Stickstofffragen überhaupt beschäftigt, diese Monographie zur Lektüre auf das angelegentlichste zu empfehlen. *Franck.* [BB. 72.]

Chemie und Biochemie des Jods. Von K. Scharrer. F. Enke, Stuttgart 1928. RM. 18,—, RM. 20,—.

Im Hinblick auf die verschiedenartigen am Jode interessierten Wissenszweige und die damit gegebene Gefahr einer Zersplitterung wissenschaftlicher Forschungsergebnisse muß das Bestreben des Verfassers, die zerstreute Spezialliteratur zu sammeln und unter einheitlichen Gesichtspunkten darzustellen, lebhaft begrüßt werden. Es liegt in der Natur der Aufgabestellung, daß die Erreichung dieses Zieles im Rahmen des etwa 12 Druckbogen umfassenden Werkes dem Verfasser gewisse Beschränkungen auferlegt hat. So wird bisweilen der Spezialist die eine oder andere Frage seines Sondergebietes etwas summarisch behandelt finden; beispielsweise wird mancher Chemiker, der das Buch in die Hand nimmt, auf Grund des ersten Titelwortes ein ausführlicheres Eingehen auf die allgemeinen Eigenschaften des Jodes, insbesondere auch in seinen organischen Verbindungen erwarten.

*) Vgl. Haber, Chem.-Ztg. 121 [1928].

Erblickt man indessen im Sinne des Verfassers die Aufgabe des Werkes in erster Linie darin, eine „Sammlung der Geister" herbeizuführen, indem aus jedem einzelnen Wissensgebiete dasjenige mitgeteilt wird, was für den Spezialisten zum Verständnis des Nachbargebietes zu eigener gedeihlicher Forschertätigkeit erforderlich ist, so muß das gestellte Ziel als in glücklicher Weise erreicht bezeichnet werden.

Durch eine über 500 Nummern umfassende Übersicht über die wichtigste Fachliteratur, die das wertvolle Werk schließt, wird der Verfasser auch den Wünschen des Spezialisten nach eingehenderer Orientierung bezüglich bestimmter Fragen gerecht. *R. Grießbach.* [BB. 286.]

Beziehungen der Veränderungen der Mörtel durch Austrocknung und Wiederwässerung zu den gleichartigen Reaktionen der kristallisierten Zeolithe. Von L. Jesser. Zement-Verlag, Charlottenburg 1929.

In der vorliegenden Untersuchung wird nach einer Beziehung zwischen den Austrocknungsreaktionen bei den Zementgelen, im besonderen beim Portlandzementgel, und den gleichartigen Vorgängen bei den Zeolithen vom Typus des Heulandites u. a. gesucht. Während die Änderung des Silicatraumgitters bei den Zeolithen durch die Feststellung der Doppelbrechung und der Auslöschungsschiefe verfolgt wird, benutzt Verfasser hierfür bei den Zementen die Bestimmung der Längenänderung und des Hohlraumvolumens. Wie beim Heulandit die Vorgänge der Wasserabgabe und Wasseraufnahme unterhalb 200° vollständig reversibel sind und erst bei 200° eine Änderung des Raumgitters und damit Irreversibilität der Wässerungsvorgänge eintritt, so wird auch beim Tonerdezement ein parallel laufendes Verhalten beobachtet.

Nach Friedel und Weigel ist in den Zeolithen, speziell im Heulandit, für alle Wassermoleküle gleichartige Bindung (nicht „Konstitutions-" und „Kristall"-Wasser!) anzunehmen; das gleiche gilt nach Ansicht des Verfassers auch für das im Mörtel gebundene Wasser, und hieraus leitet sich ein ursächlicher Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt des Mörtels und seinem Volumen her, der sprunghafte Änderungen ausschließt und im reversiblen Zustandsgebiet des Mörtelgels vollständig reversible dynamische Wirkungen der Wasserdampfadsorption zur Folge hat. Verfasser geht im Zusammenhang hiermit auch auf die Frage ein, worauf überhaupt die Verschiedenheit der Stärke in der Wasserbindung im Heulandit und in den Mörtelgelen zurückzuführen ist; er findet Anhaltspunkte für die Lösung dieser Frage in dem Parallelismus zwischen dem Zement-Wasser-Verhältnis, der Menge des fester gebundenen Wassers im Mörtel und der Größe der irreversiblen Volumänderung, der Innenschrumpfung und des Porenvolumens der erhärteten Mörtel.

Zur Klärung dieses Verhaltens der Mörtelgele betrachtet Verfasser den Abbindeprozeß als einen Zerfall der Zemente in ultra- und amikroskopische Teilchen durch Peptisierung und deren Wiedervereinigung durch Koagulation nach den Regeln der raschen Elektrolytkoagulation. Durch Rechnung wird gezeigt, daß das Verhältnis $\frac{R}{r}$ erst dann größer als 3 wird, wenn das Zement-Wasser-Verhältnis über 100 : 124 steigt.

Wie beim Heulandit die Wasserabgabe erst irreversibel wird, wenn bei hoher Temperatur eine Änderung des Silicat-Raumgitters eintritt, so bleibt bei den Mörtelgelen die Reversibilität gewahrt, solange bei der isothermen Austrocknung nur das Adsorptionswasser entfernt wird; erst wenn bei der Austrocknung Wasser, das am Aufbau des Gelskelettes beteiligt ist, austritt, findet eine irreversible Verdichtung des Gelskelettes statt, die also nach der Auffassung des Verfassers der Änderung des Silicat-Raumgitters in den Zeolithen parallel geht.

(Der Berichterstatter erlaubt sich hierzu die Bemerkung, daß die These: „für sämtliche Moleküle des im Mörtel gebundenen Wassers muß ebenso, wie für die Wassermoleküle im Heulandit, die gleiche Art der Bindung angenommen werden" doch wohl nur für das vom Gelskelett adsorbierte Wasser gelten kann, während offensichtlich für die am Aufbau des Gelskeletts selbst beteiligten Wassermoleküle eine festere Bindung angenommen wird, die der Bindung der Silicatmoleküle im Raumgitter des Heulandites vergleichbar wäre). *Hans Kühl.* [BB. 116.]

Chemisch-katalytische Vorgänge im Lebensprozeß und ihre Bedeutung für die Arzneikunde. Von R. Orthner, Ferdinand Enke, Stuttgart 1928. Geh. RM. 12,25.

Das kleine Werk gibt eine gute Übersicht über die Hormondrüsen und die von ihnen abgesonderten Stoffe. Die Darstellung entstammt der Feder eines Chemikers, und es ist für den Mediziner ganz interessant, hier manches zu finden, was in medizinischen Darstellungen nur selten gebracht wird, so z. B. die Ausführungen über die Rohmaterialien, über die Herstellung von Trockenpräparaten usw.

Leider ist die moderne Literatur vielfach ganz ungenügend berücksichtigt; so fehlen Angaben über die schönen Arbeiten Abels und seiner Schüler über das Hypophysenhinterlappenextrakt, für das Abel bekanntlich im Gegensatz zu englischen und deutschen Forschern nur ein Hormon annimmt. Auch ist das von Abel in den letzten Jahren dargestellte hochwirksame Hypophysenpräparat überhaupt nicht erwähnt. Die neuen Insulin-Arbeiten von Abel, Geiling und deren Mitarbeitern werden um so mehr vermißt, als man sie in einem mehr chemisch eingestellten Büchlein ganz besonders erwartet hätte. Bei einer evtl. Neuauflage sollten die hier angedeuteten Mängel unter allen Umständen beseitigt werden. *Prof. Stepp, Breslau.* [BB. 285.]

Das Tiefdruckverfahren, unter besonderer Berücksichtigung der Maßnahmen zur Vermeidung von Schädigungen bei seiner Verwendung. Bearbeitet von Dr. R. Krug, Dipl.-Ing. Fr. Rothe und H. Wenzel. Schriften aus dem Gesamtgebiete der Gewerbehygiene. N. F. Heft 23. 30 Seiten mit 18 Abb. Jul. Springer, Berlin 1929. Preis RM. 3,60.

Technisch und wirtschaftlich bedeutet der Tiefdruck zweifellos einen Fortschritt, gesundheitlich könnte er nach den lautwerdenden Beschwerden als Rückschritt angesprochen werden, letzteres infolge der hierbei angewendeten Lösungsmittel für die Druckfarben. Da ein Ersatz der letzteren zur Zeit nicht möglich ist, müssen die entstehenden gesundheitsschädlichen Dämpfe möglichst weitgehend beseitigt werden. Außerdem sind entsprechende technische und individuelle Maßnahmen erforderlich. — Das vorliegende Schriftchen schildert zunächst die technische Entwicklung des Tiefdruckes. Als Farben eignen sich am besten die aus Teerfarbstoffen gewonnenen Farblacke; als Lösungsstoffe werden Benzol, Toluol, Xylol, Schwerbenzin genommen. Daraus erwachsen als Nachteile brennbare und explosible Dämpfe; weiterhin wirken die genannten Substanzen in flüssiger Form hautreizend (Hautfett lösend), in Dampfform schleimhautreizend und narkotisch; auch die Möglichkeit der chronischen Vergiftung ist nicht von der Hand zu weisen. Außerdem finden sich im Handel noch Lösungsmittelgemische unter Phantasienamen, wie Bornylan, Zitza, Puroform, Perolin, Thamasol, Depanol, L 30 u. dgl. m. Sie enthalten unter anderem auch Alkohole oder gechlorte Kohlenwasserstoffe. Eingehend werden, unterstützt durch zahlreiche Abbildungen, die Möglichkeiten der Dämpfeentwicklung und ihre Beseitigung geschildert beim Mischen und Aufbringen der Farblösung, beim Trocknen des Druckes und beim Waschen der Druckwalzen. Der letzte Abschnitt befaßt sich mit der Entstehung von Bränden an den Tiefdruckmaschinen, ihrer Verhütung und Bekämpfung. Da alle Schutzmaßnahmen wirkungslos sind, wenn sie nicht vom Personal sachverständig angewendet werden, darf die laufende Belehrung und Überwachung nicht verabsäumt werden. — Demnach sind im vorliegenden Heft alle einschlägigen hygienisch-technischen Fragen erschöpfend erörtert; die Interessenten werden daraus zweifellos Nutzen ziehen können. *Koelsch, München.* [BB. 128.]

Die trocknenden Öle. (Monographien aus dem Gebiete der Fettchemie, herausgegeben von Prof. Dr. K. H. Bauer, Leipzig, Bd. XI.) Von Dr. K. H. Bauer, Professor an der Universität Leipzig. 334 Seiten mit 20 Abbildungen. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1928. Geb. RM. 27,—.

In klarer Weise hat der Verfasser die widerstreitenden Ansichten über die Trocknung der Öle gegenübergestellt und eine willkommene Übersicht über dieses noch wenig geklärte Gebiet gegeben. Gegenüber diesem Kernpunkt des Buches mußten andere Fragen, sicherlich aus Raummangel, zurücktreten. So konnte das reizvolle Gebiet der Hydrierung der trocknenden Öle, ihrer Verwendung in der Seifenindustrie oder der Fabrikation der Faktis nur in einigen Zeilen erwähnt werden.

Neben der Besprechung der Trocknungs- und Polymerisationsvorgänge nimmt die Analyse der trocknenden Öle den breitesten Raum ein. Da der Verfasser, wie in der Einleitung hervorgehoben wird, das vorliegende Material bereits 1926 zum größten Teil druckfertig zusammengestellt hatte, so ist die neueste Literatur (ab 1925) nicht oder nur unvollkommen berücksichtigt. Infolgedessen konnten einige der wichtigsten modernen Methoden der Fettanalyse nicht gebracht werden, so z. B. die exakteste Methode der quantitativen Bestimmung gesättigter Säuren auf präparativem Wege nach Bertram und die Rhodanometrie der Fette. Bei den Monographien der einzelnen Öle sind die quantitativen Angaben über die Zusammensetzung zum Teil älteren Literaturstellen entnommen, da exaktere Analysen in die jüngste Zeit fallen (Mohnöl, Sonnenblumenkernöl, 1926). Leinöl, Perillaöl und Holzöl sind erst nach Drucklegung des Buches mit Hilfe der oben erwähnten neuen analytischen Methoden untersucht worden. Bei der Linolensäure wäre zu erwähnen, daß die Darstellung einer α-Linolensäure nach Erdmann, die zu 100% ein festes Hexabromid liefert, nach neueren Untersuchungen (S. Coffey 1921, G. Agde 1926) nicht möglich ist. Bei den Jodzahlmethoden hat der Verfasser eine Übersicht über die bis 1925 bekanntgewordenen Verfahren gegeben; hier sollte man vielleicht praktisch unbrauchbare Methoden, wie die nach Waller oder Ashman, streichen. Dagegen verdienen bei der Theorie der Jodzahl die Arbeiten von Boeseken, insbesondere über das „Zurücklaufen" der Jodzahl, eine Erörterung. Wenn in dem Jodzahlkapitel die Titerbeständigkeit der Thiosulfatlösung besprochen werden soll, so müßten auch derart wichtige Faktoren wie die Rolle der Schwefelbakterien und neuere Arbeiten (siehe z. B. Mayr und Kerschbaum, Ztschr. analyt. Chem. 68, 274 [1926], und die dort gegebene Literaturzusammenstellung), erwähnt werden. Auch hätte Referent gern den Namen von Ivanow in dem vorliegenden Buche gefunden, dessen Arbeiten über den Einfluß der klimatischen Verhältnisse auf die Zusammensetzung der Fette gerade bei den trocknenden Ölen von besonderer Bedeutung sind. Die Zusammenstellung der neueren Literatur am Ende des Buches ist nicht vollständig.

Diese Ausführungen, die vielleicht bei einer Neuauflage Berücksichtigung finden können, sollen das Verdienst des Verfassers, auf wichtige Probleme der Trocknung von Ölen hingewiesen zu haben, nicht beeinträchtigen. Druck und Ausstattung des Buches sind vorzüglich. *H. P. Kaufmann.* [BB. 50.]

Taschenbuch für die Farben- und Lackindustrie. Herausgegeben von Dr. H. Wolff, Dr. W. Schlick und Dr. H. Wagner. 5. Auflage, 381 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1929. Preis geb. RM. 11,—.

Die neue Auflage des bekannten und bewährten Taschenbuches ist gegenüber den früheren wesentlich erweitert worden. Neu aufgenommen bzw. erweitert sind die Kapitel über Farbsubstrate, weiße Deckfarben, Buntfarben, Schwarzfarben und Metallbronzen, wässerige Bindemittel (Leime und Emulsionen). Auch das Kapitel Lösungsmittel hat entsprechend den neueren Fortschritten eine erhebliche Erweiterung erfahren. Der Teil „Verschiedenes" ist durch Aufnahme zahlreicher praktischer Angaben, wie „Normen und Lieferungsbedingungen", „Angaben über die Reinheit von Farben, Lacken und Rohstoffen" sowie „Versandvorschriften für Lacke und Lösungsmittel" ausgebaut worden. Durch all das ist der Wert des Taschenbuches bedeutend erhöht worden.

Vielleicht empfiehlt es sich, bei der nächstjährigen Neuauflage die Fabrikationsmethoden für Nitrocelluloselacke etwas ausführlicher zu berücksichtigen. Um den Umfang des Büchleins dadurch nicht unhandlich werden zu lassen, könnten im Kapitel über wässerige Bindemittel die zu sehr ins einzelne gehenden Arbeitsvorschriften gekürzt werden. Auch eine neue Überarbeitung der auf die Herstellung von Öllacken, Firnissen und Standölen bezüglichen Kapitel wäre zu empfehlen. Inhaltsübersicht und Sachregister sind etwas schwer auffindbar dadurch, daß beide zwischen Notizblätter eingeschaltet sind. Besser ist es, das Inhaltsverzeichnis an den Anfang und das Sachregister ganz an den Schluß zu setzen.

Die Ausstattung ist vorzüglich. Der biegsame Leineneinband macht das Buch sehr handlich. *B. Scheifele.* [BB. 30.]

Maßanalytische Verfahren und deren Anwendung in Zellstofffabriken, mit Anhang: Chemische Einwirkung der schwefligen Säure auf organische Stoffe in der Sulfitablauge. Von Erik Oeman, Priv.-Doz. an der Stockholmer Universität. Übersetzt von W. Schmidt, Wien. Verlag von „Zellstoff und Papier", Carl Hofmann, G. m. b. H., Berlin 1929. Geb. RM. 5,—.

In dem Buch ist eine Reihe von Monographien vereinigt, die folgende Fragen betreffen: Bestimmung von Natriumhydrat in Weißlauge; Indikatoren für die Zellstoffindustrie; die Wasserstoffkonzentrationen in Lösungen; Untersuchungsmethoden für Schwarzlauge und für die Sulfatzellstoffkochung; die chemische Einwirkung der schwefligen Säure auf die organischen Stoffe in der Sulfitablauge.

In allen diesen Teilen bringt der Verfasser die Ergebnisse eigener Untersuchungen, die er auf Grund sorgfältigen Literaturstudiums angestellt hat. Besonders wichtig scheint uns die Berücksichtigung der Wasserstoffionenkonzentration, die sich wie ein roter Faden durch die verschiedenen Untersuchungen durchzieht, und die, wie der Verfasser wohl mit Recht bemerkt, bisher von den Praktikern dieses Faches nicht hinreichend gewürdigt worden ist. Besondere Mühe hat der Verfasser sich in dem letzten Aufsatz mit der Jodtitration der Sulfitablaugen gegeben; die Reaktionen liegen in diesem Falle so kompliziert, daß trotz all der einleuchtenden Versuche und Ausführungen des Verfassers für die Praxis der Kocherkontrolle kein direkt brauchbares Ergebnis herausspringt. Sehr beachtlich erscheint uns aber die Klarstellung des Gleichgewichtszustandes, das sich zwischen schwefliger Säure und den organischen Stoffen der Ablauge, je nach der Konzentration der ersteren, einstellt.

Wir danken dem Verlage, daß er die bedeutsamen Untersuchungen des Verfassers den deutschen Fachgenossen in so erfreulichem Gewande zugänglich gemacht hat.

Rassow. [BB. 218.]

Textilchemische Erfindungen. Berichte über neuere Deutsche Reichs-Patente aus dem Gebiete der Färberei, Bleicherei, Appretur, Mercerisation, Wäscherei usw., der chemischen Gewinnung der Gespinstfasern, des Carbonisierens sowie der Teerfarbstoffe. Von Prof. Dr. Adolf Lehne. Lieferung 4 (1. 7.—31. 12. 1928). A. Ziemsen Verlag, Wittenberg, Bez. Halle. RM. 6,—, bei Subskription des Gesamtwerkes 25% Ermäßigung.

Nun liegt die 4. Lieferung dieses wichtigen und nützlichen Werkes vor. Wie die bisherigen Lieferungen, bringt auch diese die einschlägigen Patentberichte in klarer und verständlicher Fassung, die Anordnung ist dieselbe wie bisher. Insgesamt enthält die vorliegende Lieferung 115 Nummern. Wie wir von dem Verlag hören, erfreut sich das Werk im In- und Ausland wachsender Beliebtheit, was wir bei der wirklich wertvollen Zusammenstellung begrüßen. Wir können nach wie vor die Subskription unsern Lesern warm empfehlen, die Bedingungen teilt der Verlag auf Anfrage mit. *Haller.* [BB. 214.]

Jahrbuch der deutschen Braunkohlen-, Steinkohlen-, Kali- und Erzindustrie, der Salinen, des Erdöl- und Asphaltbergbaus, 1929. Herausgegeben vom Deutschen Braunkohlen-Industrie-Verein E. V., Halle a. d. S. XX. Jahrgang, bearbeitet von Dipl.-Berging. Hirz und Dipl.-Berging. Dr.-Ing. W. Pothmann, Halle. Wilhelm Knapp, Halle 1929.

Das unentbehrliche Jahrbuch liegt mit den bis Juli—August 1928 eingetretenen Veränderungen wiederum vor und wird von allen Interessenten aufs beste begrüßt werden.

Fürth. [BB. 30.]

Akademischer Austausch in Europa. Handbuch der Einrichtungen sämtlicher europäischer Länder zur Förderung des Aufenthalts von Akademikern im Ausland. Veröffentlicht vom Völkerbundsinstitut für geistige Zusammenarbeit. Paris 1928. (Vertrieb der deutschen Ausgabe durch Alfred Lorentz, Leipzig.) RM. 2,50.

Eine sehr interessante Zusammenstellung der akademischen Austauscheinrichtungen in den europäischen Ländern, interessant namentlich auch von dem Gesichtspunkt gegenseitiger außenpolitischer Beziehungen der einzelnen Länder. Nachzutragen wäre für Deutschland, die Ende 1928 errichtete Dr. C. Duisbergstiftung für das Auslandsstudium deutscher Studenten[1]). *Scharf.* [BB. 41.]

[1]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. **41**, 1327 [1928].

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN FACHGRUPPEN

Fachgruppe für Chemie der Farben und Textilindustrie.

Georg von Georgievics zum 70. Geburtstag.

Von Kurt Brass, Deutsche Technische Hochschule Prag.

Am 18. August d. J. vollendete der frühere ordentliche Professor der organisch-chemischen Technologie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag, Hofrat Dr. Georg Edler von Georgievics, in Znaim in Südmähren, wo er seit zwei Jahren im Ruhestande lebt, sein 70. Lebensjahr.

Einem Offiziersgeschlecht der alten österr.-ungar. Armee entstammend, wurde Georgievics im Jahre 1859 in Weißkirchen (Ungarn) geboren und besuchte, den wechselnden Garnisonen seines Vaters entsprechend, die Schulen in Karlstadt (Kroatien), Zara (Dalmatien) und Laibach (Krain). Dem Studium der Chemie oblag er zunächst an der Technischen Hochschule Wien (1877—1879), worauf er sich dem besonderen Studium der Farbstoffe bei E. Noelting an der Höheren Chemieschule zu Mülhausen i. E. und an der Genfer Universität bei C. Graebe widmete. Schließlich bezog er für drei Semester die Universität Wien, um im Skraupschen Laboratorium zu arbeiten. 1883 fand er Gelegenheit, seine Vorliebe für die Farbstoffe und ihre Anwendung in der Textilindustrie in praktischer Weise zu betätigen als Chemiker der Kattundruckerei Marienthal bei Wien. Nach einem Jahr jedoch zog es ihn wieder zurück zur reinen Wissenschaft. Er arbeitete noch einmal vorübergehend bei Skraup und wurde bald darauf Assistent an der Lehrkanzel für allgemeine Chemie der Hochschule für Bodenkultur (Prof. Weidel) in Wien. 1889 wurde er an der Universität Gießen zum Dr. phil. promoviert.

Das Vertrauen des Ministeriums berief ihn im Jahre 1890 an die Staatsgewerbeschule nach Bielitz (Österr.-Schlesien), wo er als Vorstand der chemischen Fachabteilung fast fünfzehn Jahre wirkte. Die Bielitzer Gewerbeschule war damals eine der angesehensten Anstalten dieser besonderen, auch im Auslande gewürdigten österreichischen Schulgattung. Nicht nur im Raum der ehemaligen österreichisch-ungarischen Monarchie, sondern auch in Deutschland, im Ausland und außerhalb Europas, überall findet man frühere österreichische Gewerbeschüler in den verschiedenen Industrien und dort meistens in leitenden Stellungen. Es ist das Verdienst von Georgievics, das Ansehen der Bielitzer Anstalt gehoben und insbesondere die Ausbildung der Chemiker in einer Weise geleitet zu haben, daß die Industrie sich stets auf diese bewährten Kräfte verlassen konnte. Da das deutsche Textilzentrum Bielitz nach dem Weltkriege von Polen genommen wurde, war damit auch das Schicksal dieser vorbildlichen deutschen Schule besiegelt.

In die Bielitzer Zeit fallen die zahlreichen Untersuchungen von Georgievics auf dem Gebiete der organischen Chemie, besonders der Farbstoffe und des Färbens. In Bielitz entstanden auch seine bekannten Werke „Lehrbuch der Farbenchemie", „Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinstfasern" und die „Monographie des Indigo". Den Lehrbüchern liegt seine reiche praktische Erfahrung zugrunde. Sie wurden auch ins Russische und ins Englische übersetzt und bilden in 4. und 5. Auflage (teilweise zusammen mit G. Ulrich und mit E. Grandmougin verfaßt) bis in die neueste Zeit hervorragende Teile der chemischen Fachliteratur.

Als die Deutsche Technische Hochschule in Prag nach dem Tode des Hofrates K. Zulkowski die Technologie in eine anorganisch-chemische und eine organisch-chemische Technologie teilte, wurde von Georgievics im Jahre 1904 als ordentlicher Professor der organisch-chemischen Technologie berufen.

Fast ein Vierteljahrhundert hat Georgievics dieser ältesten deutschen Technischen Hochschule angehört. In diesem Zeitraum ist eine weitere stattliche Reihe von Forschungsarbeiten gediehen, vorwiegend Arbeiten über das Beizfärbevermögen von Anthrachinonabkömmlingen und über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei dem Zustandekommen von Färbungen (Anwendung der Lösungsgesetze auf die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten sowie zwischen Wasser und einem festen Körper, Wesen und Kinetik der Sorption, Adsorption in Lösungen, Verdünnungsgesetz der Elektrolyte usw.). In dieser Zeit schrieb v. Georgievics ein weiteres Werk „Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe" und gab ein „Handbuch des Zeugdruckes" heraus.

Möchten dem verdienten Gelehrten im sonnigen Südmähren, das er zu seinem Ruhesitz erkoren hat, sein frischer Geist und seine unverwüstliche Gesundheit noch recht viele Jahre erhalten bleiben.

Fachgruppe für analytische Chemie.

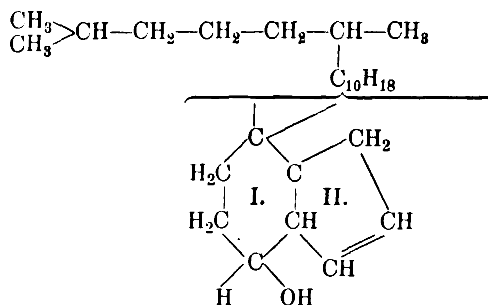
60. Geburtstag von Prof. Pregl, Graz.

Am 3. September beging Hofrat Fritz Pregl, Prof. der Medizinischen Chemie an der Universität Graz, Dr. phil. h. c. der Universität Göttingen, der Träger des Nobelpreises für Chemie im Jahre 1923, seinen 60. Geburtstag. Die Krönung seiner wissenschaftlichen Arbeit bildet das ausgezeichnete Buch: Die quantitative Organische Mikroanalyse (2. Auflage 1923). Eine eingehende Würdigung seiner Verdienste, von seinem Schüler und langjährigen Mitarbeiter Prof. Lieb verfaßt, findet sich in der Zeitschrift: Mikrochemie Band 1, S. 63. Die Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins deutscher Chemiker wünscht dem verdienstvollen Forscher, der ihr als künftiges Mitglied des Fachgruppenvorstandes besonders nahe steht, eine weitere erfolgreiche Wirksamkeit auf dem Gebiet der organischen Mikroanalyse, das er zu so hoher Entwicklung gebracht hat.

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

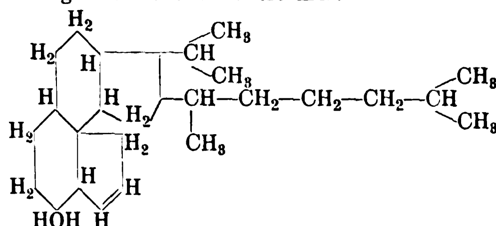
Bezirksverein Hamburg. Sitzung am 25. Januar 1929. Vortrag Dr.-Ing. Alfred Fröhlich, Chem. Fabrik Promonta, Hamburg: *„Die Sterine und ihre Konstitution."*

Die Sterine, die je nach ihrem hauptsächlichsten Vorkommen im tierischen oder pflanzlichen Organismus in zwei große Klassen, Zoo- und Phytosterine, eingeteilt werden, stellen hochmolekulare, wasserstoffreiche und ungesättigte Verbindungen dar. Der am längsten bekannte und wichtigste Vertreter der Sterine ist das Cholesterin (Berthelot, 1837). Reinitzer stellte die Bruttoformel $C_{27}H_{46}O$ auf, und Wislicenius und Moldenhauer entdeckten 1868 das Vorhandensein einer Doppelbindung. Die Hydrierung dieser Doppelbindung gelang erst mit Hilfe der katalytischen Hydrierungsmethoden und führte zum Dihydrocholesterin $C_{27}H_{48}O$, welches sich über den Chlorwasserstoffsäureester leicht zum gesättigten Grundkohlenwasserstoff, dem Cholestan $C_{27}H_{48}$ reduzieren läßt. Dieses Cholestan enthält acht Wasserstoffatome weniger als das gesättigte Paraffin $C_{27}H_{56}$, welche Differenz auf das Vorhandensein von vier hydrierten Ringen schließen läßt. Daß das Sauerstoffatom einer cyclisch gebundenen, sekundären Alkoholgruppe zukommt, zeigten Abderhalden und Diehls durch Oxydation des Cholesterins zum Keton $C_{27}H_{44}O$ und zu einer Dicarbonsäure $C_{27}H_{44}O_4$, wobei Aufspaltung an der Hydroxylgruppe eintritt. Daß sich die Doppelbindung in einem zweiten Ringe des Moleküls befindet, fand Windaus durch Oxydation des Cholesterins über mehrere Zwischenstufen zu einer Tetracarbonsäure. Die Aufspaltung findet an der Hydroxylgruppe und an der Doppelbindung statt. Die Größe und gegenseitige Stellung von zwei Ringen konnte Windaus durch Übertragung der Blancschen Methode auf die Dicarbonsäuren, welche erhalten wurden durch Aufspaltung des Cholesterinmoleküls an der OH-Gruppe oder an der Doppelbindung, ermitteln. Nachdem Windaus noch eine Isooctyl-Seitenkette festgestellt hatte, löste er die Cholesterinformel wie nachstehend auf:



Windaus gelang es, das Cholestan in allo-Cholansäure und das Pseudocholestan in Cholansäure überzuführen. Dadurch

war es möglich, die bei den Gallensäuren gewonnenen Ergebnisse auf das Cholestan zu übertragen. Vor allem ergibt sich aus der Gallensäurenreihe, daß Ring III ein Sechsring sein muß (Wieland und Borsche). Die Größe des Ringes IV ermittelte Wieland durch allmählichen Abbau der Seitenkette mit Hilfe der Grignardschen Reaktion. Ring IV erwies sich als Fünfring. Die Haftstellung der Seitenketten wurde durch Dehydrieren des Cholesterins mit Selen von Diehls sichergestellt. Nach diesen Arbeiten ergibt sich für das Cholesterin folgende Konstitutionsformel:



Über den Bau des Bombyce-, Clyona- und Spongosterins ist noch nichts bekannt. Das Sitosterin wurde von Windaus eingehend untersucht; es ist dem Cholesterin außerordentlich ähnlich, der Unterschied der beiden Sterine liegt im Kohlenstoffskelett. Das Ergosterin $C_{27}H_{42}O$, das Sterin der Pilze, enthält drei Doppelbindungen. Durch katalytische Hydrierung erhielt Windaus den gesättigten Körper $C_{27}H_{48}O$. Die Hydrierung des Ergosterins führt zunächst nur zur Aufnahme von vier Wasserstoffatomen, und es entsteht das Ergostanol, das noch eine Doppelbindung enthält. Erst durch nachfolgende Isomerisierung des Ergostanols kann die dritte Doppelbindung hydriert werden. Reindel erhielt bei der Oxydation des Ergostanols zum Keton, dem Ergostanon, eine Dicarbonsäure; es fand Aufspaltung an der Hydroxylgruppe statt. Diese Dicarbonsäure ergab, der Brenzreaktion unterworfen, ein Keton; die Hydroxylgruppe befindet sich also im Ergosterin, wie in den übrigen Sterinen, cyclisch in einem Sechsring gebunden. Reindel gelang es, durch seine Untersuchung am Ergostenol und Ergostenon für die nicht direkt hydrierbare Doppelbindung die β,γ-Stellung zur Hydroxylgruppe im Ergosterin wahrscheinlich zu machen.

Bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht liefert das Ergosterin das antirachitische Vitamin D. Aus den photochemischen Untersuchungen von Pohl geht hervor, daß im Bestrahlungsprodukt kein einheitlicher Körper vorliegt. Im Verlaufe einer dreistündigen Bestrahlung treten im Absorptionsspektrum Maxima auf, die sich teils bis zum Schluß erhalten, teils während der Versuchsdauer ändern. Die biologische Wirksamkeit ist bereits nach Bestrahlen von 2½ Sekunden vorhanden und bleibt nur so lange erhalten, als das erste Bestrahlungsprodukt im Absorptionsspektrum nachweisbar ist.

VERBAND SELBSTÄNDIGER ÖFFENTLICHER CHEMIKER DEUTSCHLANDS E.V.

29. MITGLIEDERVERSAMMLUNG zu WEIMAR am 27. bis 29. September 1929.

26. Sept. ab 20 Uhr: zwanglose Begrüßung der Mitglieder im Hotel Fürstenhof.

27. Sept. 9 Uhr c. t.: Hauptversammlung im Saal der Industrie- und Handelskammer Weimar.

I. a) Begrüßung der Versammlung durch den Vorsitzenden.
b) Ansprachen der Ehrengäste.

II. Vorträge:
1. Prof. Dr. Popp, Frankfurt a. M.: *„Die Organisation der selbständigen öffentlichen Chemiker."*
2. Dr. H. Germar, Weimar: *„Teer und Asphalt im Straßenbau."*
3. Dr. H. Popp, Frankfurt a. M.: *„Untersuchung von Gemälden im Ultraviolett."*
4. Dr. F. W. Sieber, Stuttgart: *„Enzymatische aseptische Autolyse von Gemüse- und Fruchtkonserven."*
5. Dr. L. Fresenius, Wiesbaden: *„Bedeutung des Sorbitverfahrens für den Obstweinnachweis im Wein."*
6. Prof. Dr. Vaubel, Darmstadt: *„Weinuntersuchung und Beurteilung."*
7. Dr. K. Brauer, Kassel: *„Erfahrungen bei der Nikotinbestimmung im Tabak und im Rauch."*
8. Dr. R. Schmiedel, Stuttgart: *„Tätigkeit der wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung und die einheitlichen Untersuchungsmethoden der Fettindustrie."*
9. Dr. G. Endres, Stuttgart: *„Erfahrungen bei physiologisch-chemischen und klinischen Untersuchungen."*
10. Dr. K. Brauer, Kassel: *„Beobachtungen bei Tierversuchen zur Prüfung auf Vitamin B."*
11. Dr. H. Ley, Elberfeld: *„Metallographische Untersuchungen von Metallen und Erzen usw."*
12. Dr. D. Warmbrunn, Frankfurt a. M.: *„Tätigkeit des Chemikerausschusses der Ges. d. Metallhütten- u. Bergleute."*

16 Uhr: Gemeinsames Essen im Hotel Fürstenhof.

28. Sept. 9 Uhr c. t.: im Saal der Mitteldeutschen Industrie- und Handelskammer Weimar: Eventuelle Fortsetzung der Tagesordnung vom 27. Sept.

1. Jahresbericht des Vorsitzenden.
2. Kassenbericht des Rechnungsführers.
3. Bericht der Rechnungsprüfer.
4. Entlastung des Vorstandes.
5. Festsetzung des Jahresbeitrags.
6. Wahlen zum Vorstand und Ausschuß.
7. Satzungsänderungen:
   a) § 3: Zusatz als Absatz 2: „Bedingung für die Aufnahme als o. M. ist die Qualifikation lt. § 3 Ziff. 1—3 der Vorschriften für die von den amtlichen Handelsvertretungen beeidigt. öffentl. angest. Chemiker."
   b) § 3: Zusatz als vorletzter Absatz: „o. M., die ihren Beruf als selbst. öffentl. Chemiker aufgeben, können dem Verband weiter als a. o. M. ohne Beitrag angehören."
   c) § 5: Streichung des letzten Absatzes.
8. Das Allgemeine Deutsche Gebührenverzeichnis für Chemiker. (Referenten: Prof. Dr. Fresenius und Dr. Scharf.)

12—14 Uhr: Mittagspause (Essen in verschiedenen Lokalen).

9. Die Reichsgebührenordnung f. Z. u. S. und die Stellungnahme d. Bezirksvereine Dtsch. Chem. zur Denkschrift der Frankfurter Vereinigung von Sachverständigen d. fr. techn. Berufe Südwestdeutschlands. (Referent: Dr. F. Scharf.)
10. Versicherungsfragen. (Referent: Prof. Dr. Popp.)
11. Steuerangelegenheiten. (Referent: Dr. H. Popp.)
12. Verschiedenes.

29. Sept. 10 Uhr: Gemeinsamer Ausflug nach Schloß Belvedere.

Anmeldungen zur Teilnahme bitte an den Unterzeichneten zu richten, Wohnungsanmeldungen an Herrn Dr. Hans Germar, Weimar, Hensstraße 12. — Die Teilnahme von Damen an der Versammlung ist erwünscht.

Der Vorsitzende: Prof. Dr. G. Popp, Frankfurt a. M., Niedenau 40.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

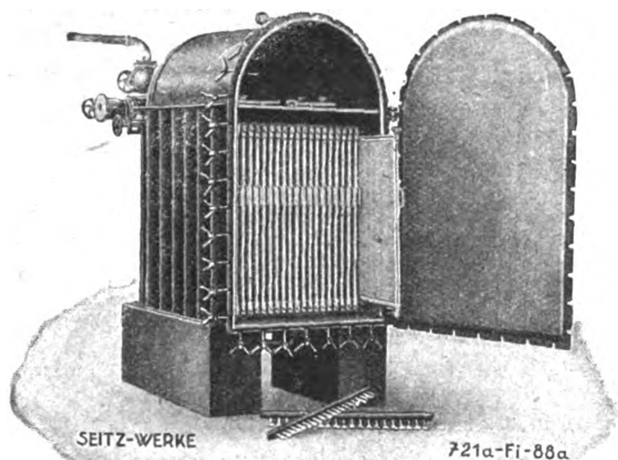
1)	Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2)	Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3)	Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4)	„Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5)	Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6)	alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 36 | **7. SEPTEMBER 1929 * SEITE 885—900** | **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:



Seitz'scher Anschwemmfilter mit 30 qm Filterfläche.

Sehr große Mengenleistung! vollständige Suspensionsfreiheit!

bei Flüssigkeiten der chemischen Industrie, wie Laugen, Lösungsmitteln, Wasser usw., mit feinem Gewichts- und volumenmäßig kleinem, aber um so feinerem, fast kolloidalem Trub, liefert der Seitz'sche

Anschwemm-Filter

Hervorragende Klärung · Geringer Platzbedarf · Vollständig geschlossener Bau Leichte und bequeme Inbetriebsetzung · Sehr schnelle, wenig Arbeitsaufwand erfordernde Reinigung.

U. a. arbeitet der Seitz-Filter bereits mit großem Erfolg in folgenden Betrieben:

Chemische Groß-Industrie:
Kunstseidefabriken, Ammoniakfabriken, Fabriken anorganischer und organischer Salze, Lösungsmittel, Säuren, Lack- und Firnisfabriken, Färbereien, Appreturmittelfabriken, Seifenfabriken, Tintenfabriken, Gerbereien und Lederfabriken, Gelatine- und Leimfabriken, Gerbstoff- und Farbstoffextraktfabriken, Filmfabriken, Filmentwicklungsanstalten und lithographischen Anstalten, Mineralölwerken.

Pharmazeutische Industrie:
Fabriken ätherischer oder alkoholischer Lösungen (Haarwasser, Parfüms usw.) von Pflanzenextrakten, Harzlösungen, flüssiger Seife, pharmazeutischer Lösungen, Tinkturen, Seren.

Nahrungsmittel-Industrie:
Fabriken flüssiger Nahrungs- und Genußmittel, vegetabilischer Öle und der Verwertung industrieller Produkte aus denselben, Zuckerfabriken Preßhefefabriken.

Wasserfiltration:
In vielen chemischen Fabriken, insbesondere Kunstseidefabriken, Fabriken photographischer Produkte, spielt die vollständige Klarheit von Wasser eine große Rolle. Jede suspensierte Verunreinigung im Wasser, auch wenn sie in feinster Form vorliegt, beseitigt der Seitz-Filter in vollendeter Weise.

Kostenanschläge, Ingenieurbesuch und Probefiltration unverbindlich.

SEITZ-WERKE G. M. B. H. / Kreuznach (Rheinl.)

KILIAN

Automatische Komprimiermaschinen „Original-Doppelpresser" für Tabletten aller Art für alle Industrien



Automatische Füll- und Dosiermaschinen für pulverförmige und feinkörnige Produkte

Leistungsfähig — Zuverlässig und genau — Einfach

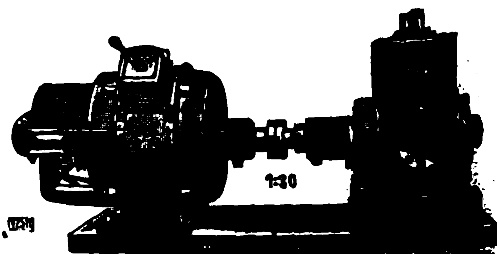
FRITZ KILIAN, BERLIN-HOHENSCHÖNHAUSEN, Goeckestr. 32-36

Pfeiffer's Hochvakuumpumpen D. R. P.

Saugleistung **0,3—250 cbm** per Stunde, Vakua bis 1/1000000 mm Hg

Öl-Prüfapparate
Funkeninduktoren
Photometer
Diffusionspumpen
aus Stahl

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 2



250 cbm/St. — 0,0…

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden … durch
Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Corneliusstr… 3

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 885—900 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 7. September 1929, Nr. 36

Oxydhydrate.

(Eingeg. 16. Juli 1929.)

Auf der 42. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker (21. bis 26. Mai 1929 in Breslau und Oberschlesien) hat die Fachgruppe für anorganische Chemie die „Oxydhydrate" zum allgemeinen Verhandlungsthema gewählt[1]). Im Verlaufe der Diskussionen konnte eine so weitgehende Angleichung der ursprünglich zum Teil recht auseinandergehenden Meinungen festgestellt werden, daß der von Herrn Ruff (Breslau) beim Abschluß dieser Verhandlungen gestellte Antrag, an Stelle eines Berichtes über die verschiedenen Aussprachen eine von allen an den Vorträgen und Diskussionen beteiligten Herren anerkannte Zusammenfassung zu veröffentlichen, allseitige Zustimmung fand. Man einigte sich auf folgenden Wortlaut:

Die Erforschung der Eigenschaften, des inneren Aufbaues, des Entstehens, Alterns und der stabilen Endzustände der Oyxdhydrate steht heute bereits in einem Schnittpunkte des Arbeitsgebietes der reinen Chemie, Kolloidchemie, Thermodynamik, Thermochemie, Physik (insbesonders Optik, Röntgenuntersuchung und Elektrostatik), der radioaktiven Methoden, der Enzymchemie, Magnetochemie, der Lehre von den Katalysatoren und aktiven Stoffen u. a. m. Wo sich eine so große Anzahl verschiedener experimenteller und gedanklicher Forschungsmöglichkeiten auf dem gleichen Arbeitsgebiet vereinigt, ist es notwendig, die speziellen Experimente und begrifflichen Analogien des einzelnen Autors zu den Ergebnissen des anderen in die richtige Beziehung zu setzen und einen das gesamte Gebiet umfassenden Rahmen von allgemeiner Gültigkeit zu finden.

Bei der Behandlung eines jeden Systems Oyxd/Wasser wurde die Reihenfolge seiner Alterungszustände als ordnendes Prinzip anerkannt. Dessen jüngste Zustände sind im allgemeinen amorph; sie verwandeln sich mit der Zeit in die kristallographisch und stöchiometrisch-chemisch wohldefinierten Endprodukte. Hierbei werden manchmal Zwischenformen durchschritten, von denen auf Grund einer Anzahl mit dem Alter sich kontinuierlich verändernder Eigenschaften angenommen wird, daß sie Glieder einer kontinuierlich ineinander übergehenden Reihe sind. Diese fortschreitende Ordnung ist identisch mit einer Ordnung der Formen nach fallendem Gehalt an freier Energie. Gelegentlich treten, je nach den Herstellungsbedingungen der Ausgangsform und den bei der Alterung obwaltenden Umständen, bei ein und demselben System auch verschiedenartige Alterungsreihen auf, die untereinander gleichfalls kontinuierlich verbunden sein können und so auch Durchschneidungen zulassen; allenfalls können sofort die stabilen Endprodukte entstehen. In allen Fällen muß sich die Alterung in der Richtung von dem Zustand eines höheren Niveaus der freien Energie gegen niedrigere Niveaus der freien Energie bewegen. Für jedes Präparat ist daher der Mehrgehalt an freier Energie gegenüber dem stabilen Endprodukt der Alterung ein wichtiges Charakteristikon. Die Alterung selbst kann sich in drei Formen geltend machen: Durch Zunahme der Teilchengröße, durch Zunahme der Ordnung und durch Übergang in beständigere chemische Verbindungen.

Die Anwendung und Auswertung der klassischen experimentellen und begrifflichen Untersuchungsverfahren in bezug auf die letzten Glieder der Alterungsreihen, die als kristallographisch und stöchiometrisch definierte Verbindungen auftreten, führt kaum zu irgendwelchen neuartigen Schwierigkeiten, die nicht auch auf anderen Gebieten bekannt wären. Wenn auch erst in den letzten Jahren eine systematische Bearbeitung dieses lange vernachlässigten Gebietes einsetzte, so läßt sich doch schon heute mit Sicherheit sagen, daß das Endprodukt der Alterung der Systeme Oxyd/Wasser unter gewöhnlichen Verhältnissen (Zimmertemperatur und der zugehörige Sättigungsdruck des reinen Wassers) für die vierwertigen Elemente Si, Ti, Zr (und wohl auch Hf), Th, Sn (und wohl auch Ge), Pb und ebenso für das vierwertige Mn und eine andere, derzeit noch nicht genau umgrenzte Anzahl von Metallen vorwiegend edleren Charakters das stabil kristallisierte wasserfreie Oxyd ist. Es sind dies also vorwiegend die in der mittleren senkrechten Reihe des periodischen Systems stehenden Elemente. Andere Oxyd/Wasser-Systeme ergeben unter den gleichen Umständen stabil kristallisierte Hydrate. Die bekanntesten in Wasser schwer löslichen Hydrate, denen auf Grund röntgenographischer Untersuchungen ein eigenes Kristallgitter zuzuschreiben ist, sind: $BeO . H_2O$ (zwei Modifikationen), $MgO . H_2O$ (Brucit), $ZnO . H_2O$ (zwei Modifikationen, außerdem ein weniger stabiles Hydrat von noch nicht aufgeklärter Zusammensetzung), $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (Diaspor und Böhmit), $Al_2O_3 . 3H_2O$ (Hydrargillit und Bayerit), $Fe_2O_3 . H_2O$ (Goethit und Rubinglimmer), $Co_2O_3 . H_2O$, $3Sb_2O_5 . 5H_2O$ und $Cr_2O_3 . H_2O$, welch letztere Verbindung nur schwache Röntgeninterferenzen zeigt. Zwischen Bayerit und Hydrargillit und unter Umständen auch zwischen Böhmit und Bayerit bestehen insofern engere Beziehungen, als es möglich ist, der gleichen Alterungsreihe angehörende Präparate herzustellen, welche sich in bezug auf Menge und Bindungsfestigkeit des Wassers und die Röntgeninterferenzen als Übergangsglieder zwischen den genannten Formen darstellen. Aber auch die kristallisierten Oxydhydrate zeigen etwa im Vergleich zu den Salzhydraten verschiedene Eigentümlichkeiten, welche die Klärung der Verhältnisse erschweren: Die Wasserabgabe erfolgt bei dem wahren Gleichgewichtsdruck vielfach so langsam, daß die Durchführung und vor allem Einleitung der Entwässerung vielfach wesentlich höherer Temperaturen bedarf, als der eigentlichen Zersetzungstemperatur entspricht. Bei der Entwässerung entstehen oft instabil kristallisierende oder aktive Oxyde. Die letzten Anteile des Wassers werden stets fester gehalten als die Hauptmenge des Wassers, die Wiederaufnahme des Wassers bereitet nach der Entwässerung Schwierigkeiten, und selbst dann, wenn das Wasser wieder auf-

[1]) Eine kurze Inhaltsangabe der abgehaltenen Vorträge ist in der Ztschr. angew. Chem. 42, 595 ff. [1929] aufgenommen.

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 885—900 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 7. September 1929, Nr. 36

Oxydhydrate.

(Eingeg. 16. Juli 1929.)

Auf der 42. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker (21. bis 26. Mai 1929 in Breslau und Oberschlesien) hat die Fachgruppe für anorganische Chemie die „Oxydhydrate" zum allgemeinen Verhandlungsthema gewählt[1]. Im Verlaufe der Diskussionen konnte eine so weitgehende Angleichung der ursprünglich zum Teil recht auseinandergehenden Meinungen festgestellt werden, daß der von Herrn Ruff (Breslau) beim Abschluß dieser Verhandlungen gestellte Antrag, an Stelle eines Berichtes über die verschiedenen Aussprachen eine von allen an den Vorträgen und Diskussionen beteiligten Herren anerkannte Zusammenfassung zu veröffentlichen, allseitige Zustimmung fand. Man einigte sich auf folgenden Wortlaut:

Die Erforschung der Eigenschaften, des inneren Aufbaues, des Entstehens, Alterns und der stabilen Endzustände der Oyxdhydrate steht heute bereits in einem Schnittpunkte des Arbeitsgebietes der reinen Chemie, Kolloidchemie, Thermodynamik, Thermochemie, Physik (insbesonders Optik, Röntgenuntersuchung und Elektrostatik), der radioaktiven Methoden, der Enzymchemie, Magnetochemie, der Lehre von den Katalysatoren und aktiven Stoffen u. a. m. Wo sich eine so große Anzahl verschiedener experimenteller und gedanklicher Forschungsmöglichkeiten auf dem gleichen Arbeitsgebiet vereinigt, ist es notwendig, die speziellen Experimente und begrifflichen Analogien des einzelnen Autors zu den Ergebnissen des anderen in die richtige Beziehung zu setzen und einen das gesamte Gebiet umfassenden Rahmen von allgemeiner Gültigkeit zu finden.

Bei der Behandlung eines jeden Systems Oyxd/Wasser wurde die Reihenfolge seiner Alterungszustände als ordnendes Prinzip anerkannt. Dessen jüngste Zustände sind im allgemeinen amorph; sie verwandeln sich mit der Zeit in die kristallographisch und stöchiometrisch-chemisch wohldefinierten Endprodukte. Hierbei werden manchmal Zwischenformen durchschritten, von denen auf Grund einer Anzahl mit dem Alter sich kontinuierlich verändernder Eigenschaften angenommen wird, daß sie Glieder einer kontinuierlich ineinander übergehenden Reihe sind. Diese fortschreitende Ordnung ist identisch mit einer Ordnung der Formen nach fallendem Gehalt an freier Energie. Gelegentlich treten, je nach den Herstellungsbedingungen der Ausgangsform und den bei der Alterung obwaltenden Umständen, bei ein und demselben System auch verschiedenartige Alterungsreihen auf, die untereinander gleichfalls kontinuierlich verbunden sein können und so auch Durchschneidungen zulassen; allenfalls können sofort die stabilen Endprodukte entstehen. In allen Fällen muß sich die Alterung in der Richtung von dem Zustand eines höheren Niveaus der freien Energie gegen niedrigere Niveaus der freien Energie bewegen. Für jedes Präparat ist daher der Mehrgehalt an freier Energie gegenüber dem stabilen Endprodukt der Alterung ein wichtiges Charakteristikon. Die Alterung selbst kann sich in drei Formen geltend machen: Durch Zunahme der Teilchengröße, durch Zunahme der Ordnung und durch Übergang in beständigere chemische Verbindungen.

Die Anwendung und Auswertung der klassischen experimentellen und begrifflichen Untersuchungsverfahren in bezug auf die letzten Glieder der Alterungsreihen, die als kristallographisch und stöchiometrisch definierte Verbindungen auftreten, führt kaum zu irgendwelchen neuartigen Schwierigkeiten, die nicht auch auf anderen Gebieten bekannt wären. Wenn auch erst in den letzten Jahren eine systematische Bearbeitung dieses lange vernachlässigten Gebietes einsetzte, so läßt sich doch schon heute mit Sicherheit sagen, daß das Endprodukt der Alterung der Systeme Oxyd/Wasser unter gewöhnlichen Verhältnissen (Zimmertemperatur und der zugehörige Sättigungsdruck des reinen Wassers) für die vierwertigen Elemente Si, Ti, Zr (und wohl auch Hf), Th, Sn (und wohl auch Ge), Pb und ebenso für das vierwertige Mn und eine andere, derzeit noch nicht genau umgrenzte Anzahl von Metallen vorwiegend edleren Charakters das stabil kristallisierte wasserfreie Oxyd ist. Es sind dies also vorwiegend die in der mittleren senkrechten Reihe des periodischen Systems stehenden Elemente. Andere Oxyd/Wasser-Systeme ergeben unter den gleichen Umständen stabil kristallisierte Hydrate. Die bekanntesten in Wasser schwer löslichen Hydrate, denen auf Grund röntgenographischer Untersuchungen ein eigenes Kristallgitter zuzuschreiben ist, sind: $BeO.H_2O$ (zwei Modifikationen), $MgO.H_2O$ (Brucit), $ZnO.H_2O$ (zwei Modifikationen, außerdem ein weniger stabiles Hydrat von noch nicht aufgeklärter Zusammensetzung), $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (Diaspor und Böhmit), $Al_2O_3.3H_2O$ (Hydrargillit und Bayerit), $Fe_2O_3.H_2O$ (Goethit und Rubinglimmer), $Co_2O_3.H_2O$, $3Sb_2O_5.5H_2O$ und $Cr_2O_3.H_2O$, welch letztere Verbindung nur schwache Röntgeninterferenzen zeigt. Zwischen Bayerit und Hydrargillit und unter Umständen auch zwischen Böhmit und Bayerit bestehen insofern engere Beziehungen, als es möglich ist, der gleichen Alterungsreihe angehörende Präparate herzustellen, welche sich in bezug auf Menge und Bindungsfestigkeit des Wassers und die Röntgeninterferenzen als Übergangsglieder zwischen den genannten Formen darstellen. Aber auch die kristallisierten Oxydhydrate zeigen etwa im Vergleich zu den Salzhydraten verschiedene Eigentümlichkeiten, welche die Klärung der Verhältnisse erschweren: Die Wasserabgabe erfolgt bei dem wahren Gleichgewichtsdruck vielfach so langsam, daß die Durchführung und vor allem Einleitung der Entwässerung vielfach wesentlich höherer Temperaturen bedarf, als der eigentlichen Zersetzungstemperatur entspricht. Bei der Entwässerung entstehen oft instabil kristallisierende oder aktive Oxyde. Die letzten Anteile des Wassers werden stets fester gehalten als die Hauptmenge des Wassers, die Wiederaufnahme des Wassers bereitet nach der Entwässerung Schwierigkeiten, und selbst dann, wenn das Wasser wieder auf-

[1] Eine kurze Inhaltsangabe der abgehaltenen Vorträge ist in der Ztschr. angew. Chem. 42, 595 ff. [1929] aufgenommen.

genommen wird, entstehen nicht wieder die ursprünglichen Verbindungen, sondern Systeme, die zwar die gleiche Zusammensetzung, aber eine wesentlich herabgeminderte Bindungsfestigkeit des Wassers aufweisen. Insbesondere ist kaum jemals eine Aufnahme von Wasser durch das stabil kristallisierte Oxyd (z. B. Korund oder Hämatit) während der im Laboratorium verfolgbaren Zeiten nachweisbar. Daher dürften die beobachteten Wasserdampfdrucke, wenn man nicht etwa auf die Einstellung außerordentlich lange wartet, den wahren thermodynamischen Gleichgewichtsdrucken oft nicht entsprechen; eine verläßliche Kritik dazu ist nur auf Grund der thermochemischen Daten möglich.

Weitaus schwieriger liegen die Verhältnisse in bezug auf die jüngsten, namentlich die amorphen Zustände. Wir bezeichnen solche Systeme als amorph, deren Debyeogramme lediglich eine allgemeine Schwärzung zeigen. Dieses experimentelle Kriterium ist in der Tat sehr leistungsfähig. Geordnete Atomgruppen mit mehr als vielleicht 10 bis 20 Atomen können unter Umständen bereits als kristallin erkannt werden; für kleinere Gruppen ist der Begriff eines individuell gebauten Moleküls offenbar zuständiger als der eines Kristallgitters. Wohl alle Oxyd/Wasser-Systeme, die zu wasserfreien Oxyden altern, ebenso auch einige von den Systemen, die einem kristallisierten Oxydhydrat als Alterungsprodukt zustreben, wie z. B. das Beryllium, Eisen (3), Antimon, ganz besonders aber das Chrom (3), vermögen amorphe Systeme von ziemlicher Beständigkeit zu geben. Je nach der Herstellungsart können solche amorphe Systeme auch bei identischer analytischer Zusammensetzung sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen. Anhaltspunkte für die die jüngsten Gele aufbauenden Grundsubstanzen kann man dadurch erhalten, daß man die Erscheinungen, welche der Fällung des betreffenden Oxydhydrates in der Lösung vorangehen, genau studiert. Die Untersuchung der optischen Absorption im sichtbaren und ultravioletten Gebiete und Molekulargewichtsbestimmungen durch Ermitttlung der speziellen Diffusionskoeffizienten haben ergeben, daß vor den Ausfällungen vielfach Aggregationen zu faßbaren, chemisch durchaus definierten Individuen — Isopolysäuren oder hochmolekularen basischen Verbindungen — stattfinden, je nachdem, ob man die Fällung des amphoteren Oxydhydrates durch langsames Ansäuern einer alkalischen oder durch Herabsetzen der Acidität einer sauren Lösung erhält. Zumindest läßt sich durch derartige Untersuchungen zeigen, daß gewisse chemische Individuen die gelaufbauende Grundsubstanz nicht sein können. Eine weitere Aufklärung der Verschiedenheiten innerhalb der fertigen Gele ist — insoweit sich diese Unterschiede auf strukturellen Verschiedenheiten im Sinne der Kolloidchemie gründen— von den kolloidchemischen Untersuchungsmethoden zu erhoffen. Hierbei darf jedoch nicht übersehen werden, daß die Vorstellung, die annimmt, daß ein Teil des Wassers in Kapillaren aufgesogen ist, nicht auch für dasjenige Wasser Geltung haben kann, dessen Dampfdruck so klein ist, daß er Kapillardimensionen von molekularem Durchmesser voraussetzt. Die verhältnismäßig große Zersetzlichkeit der amorphen Oxydhydrate macht die Anwendung der meisten Untersuchungsmethoden unmöglich, die ansonsten zur Aufklärung bezüglich der Zahl der Phasen und deren singuläre (chemische Verbindung) oder variable (Lösung) Zusammensetzung mit Erfolg angewendet werden. Beobachtungen, die nach irgendeinem Verfahren der Entwässerung gewonnen werden, können nicht ohne weiteres nach den gleichen Grundsätzen ausgewertet werden, welche für heterogene Gleichgewichte mit kristallisierenden festen Phasen gelten. So ist auch der aus dem Fehlen von Haltestrecken bei der Entwässerung auf die Abwesenheit von chemischen Verbindungen zwischen Oxyd und Wasser gezogene Rückschluß nicht eindeutig, und das Auftreten von Haltestrecken ist kein Beweis für das Vorliegen einer einheitlichen chemischen Verbindung. Selbst die Beantwortung der Frage, wann ein Gel aufhört, ein ein- oder mehrphasiges Gebilde zu sein, bereitet Schwierigkeiten. Aus dem Umstand, daß die Löslichkeit der amorphen Oxyde bzw. Oxydhydrate meist von der Menge des Bodenkörpers abhängt, sind Rückschlüsse auf „physikalische Inhomogenitäten" möglich.

Die zwischen den amorphen und den endgültigen kristallisierten Zuständen liegenden Zwischenstufen bereiten der Erforschung, rationellen Beschreibung und der Aufstellung befriedigender Beziehungen zu den Begriffen der klassischen Chemie die größten Schwierigkeiten. Sie stellen vielleicht die wesentlichste und zugleich in diesem Ausmaße analogielose Eigentümlichkeit der Oxydhydrate dar. Sowohl die Debyeogramme als auch die Zustandsdiagramme, wie auch die kolloidchemischen Eigenschaften weisen darauf hin, daß dieser Übergang aus dem amorphen in den stabil kristallisierenden Endzustand meist kontinuierlich von Zuständen großer Dispersion und geringer Ordnung zu solchen geringer Dispersion und großer Ordnung verläuft.

Eine ausführliche Erörterung fand die Frage: *„Welche experimentelle Kriterien müssen vorliegen, damit ein amorphes oder noch nicht zu Ende kristallisiertes Gel als einheitliche stöchiometrisch-chemische Verbindung angesprochen werden darf?"*

Zu dieser Frage wurden von den einzelnen Vortragenden bzw. Diskussionsrednern die folgenden Standpunkte eingenommen:

Herr F. Hein (Leipzig): Noch nicht zu Ende kristallisierte Gele können dann als stöchiometrisch-chemische Verbindungen angesehen werden, wenn es z. B. gelingt, sie auf chemischem Wege durch Einwirkung geeigneter Reagenzien unter milden Bedingungen quantitativ in stabile und definierte Derivate überzuführen. Solche Reagenzien dürften in passender Abstufung häufig von der organischen Chemie geboten werden. — Auf dem gleichen Wege müßte sich auch entscheiden lassen, ob zwei Oxydhydrate von gleicher Zusammensetzung, die sich z. B. bezüglich der Adsorption unterscheiden, wirklich chemisch verschieden sind, denn dann dürften die in der genannten Weise erzielten Derivate nicht identisch sein. So hat z. B. A. Hantzsch, der mich zu dieser Mitteilung ermächtigt, festgestellt, daß Chromoxydhydrate, die bei gleicher Zusammensetzung schon der Farbe nach verschieden sind, mit organischen Säurechloriden bzw. Säureanhydriden Derivate geben, die sich sowohl bezüglich der Farbe als auch in der Löslichkeit scharf unterscheiden lassen.

Herr H. Kraut (Dortmund): Es gibt kein einwandfreies Kriterium für die Existenz einer einheitlichen Verbindung von Oxyd und Wasser in amorphen Hydrogelen. Der Beweis muß daher indirekt durch Vergleich des gesamten experimentellen Materials geführt werden; folgendes ist besonders hervorzuheben:
1. Wenn man einheitliche chemische Verbindungen erhalten will, ist es notwendig, sehr präzise Darstellungsbedingungen aufzusuchen und einzuhalten. Sonst entstehen Gemische von Hydraten oder Oxyden. —

2. Die leichtest löslichen Anfangsglieder der Reihen besitzen die Zusammensetzung der Orthohydroxyde: $Al(OH)_3$ und $Sn(OH)_4$. Höhere Wassergehalte wurden nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet. Bei der Kieselsäure ist das Anfangsglied gar kein Kolloid, sondern die molekular in Wasser lösliche Monokieselsäure. Das Endglied der Reihe ist bei der Tonerde das durch seine Röntgeninterferenzen als bestimmte chemische Verbindung charakterisierte Metahydroxyd. — 3. Von den Zwischengliedern sind nur diejenigen als einheitliche chemische Verbindung anzusehen, die bei allmählicher Veränderung der Darstellungsbedingungen Grenzfälle oder Umkehrpunkte der Löslichkeit in Säuren und Basen oder des chemischen Verhaltens (z. B. beim Erwärmen mit Ammoniak) oder des Wassergehaltes bilden. — 4. Das nicht chemisch gebundene Wasser läßt sich aus den wässerigen Suspensionen der Hydrogele durch wasserlösende Flüssigkeiten, wie Aceton, Alkohol, flüssiges Ammoniak, entfernen. Die Beständigkeit des noch verbleibenden Wassers gegen erhöhte Temperatur spricht für seine chemische Bindung, aber nicht für die Einheitlichkeit des Präparates. Um vorhandene Hydrate durch Trocknung zu isolieren, muß diese auf das schonendste ausgeführt werden; sonst treten Umlagerungen in andere Hydrate, in Gemische von Hydraten oder in Oxyde während der Trocknung ein. — 5. Bestimmten Sorten von Hydrogelen ist eine besonders selektive Wirkung bei der Adsorption bestimmter Enzymgemische eigen, die sich nicht durch Besonderheiten der Oberflächenentwicklung oder des Ordnungsgrades erklären läßt.

Herr R. Fricke (Münster): Für Oxydhydrate, die kein Röntgenogramm liefern, gibt es meines Wissens keine Untersuchungsmethode, die für sich allein sichere Schlüsse auf Verbindungen in den Gelen gestattet. Ein eingehendes Studium der Feinstruktur dieser Gele ist nur möglich durch Kombination verschiedener Methoden, wie z. B. genaues Studium der sauren und basischen Eigenschaften der Oxydhydrate, Bestimmung des Wärmeinhaltes und der spez. Volumina der Gele, Aufnahme von p,n-Diagrammen bei möglichst tiefer Temperatur unter Nachprüfung der Reversibilität, Untersuchungen der relativen Oberflächengrößen (z. B. mit radioaktiven Methoden), der Teilchenladung, Teilchengröße und Teilchenform, der Dielektrizitäts-Konstanten, der magnetischen Suszeptibilität, der Vorgänge bei der Entstehung der Gele usw. — Auch die präparativen Erfahrungen sind weitgehend mit zu berücksichtigen. Im Interesse der Reproduzierbarkeit der Untersuchungen sind die verwandten präparativen Methoden und die Untersuchungsbedingungen stets so eingehend wie möglich zu definieren und anzugeben. Daß Gele von ausgesprochen amphoteren Oxydhydraten einheitliche Verbindungen vorstellen können, ist bei der großen Reaktionsfähigkeit der hier noch nicht an feste Ruhelagen gebundenen Moleküle höchst unwahrscheinlich.

Herr O. Ruff (Breslau): Nur da, wo Röntgenogramme eindeutig die Anwesenheit bestimmter kristallisierter Verbindungen beweisen, sollte von solchen gesprochen werden, und nur da, wo sich solche beim Altern allmählich entwickeln, dürfte angenommen werden, daß die dem späteren Röntgenogramm entsprechenden Bausteine auch schon im frischen Gel vorgebildet vorhanden sind. — Bei amorphen, durch Zusammenlagerung von Ionen gebildeten Gelen ohne röntgenographische Kennzeichen über die stöchiometrischen Gegebenheiten hinaus von bestimmten Verbindungen zu reden, widerspricht der Definition der festen Ionenverbindungen. Keinesfalls kann man die bis jetzt festgestellten Möglichkeiten einer Trennung von Enzymen zur Kennzeichnung bestimmter Verbindungen in den für diese Trennung benützten Oxyden oder Oxydhydraten verwerten; denn einmal sind die Enzyme hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften zu wenig definiert und dann ist auch nicht genügend geklärt, inwieweit die beobachteten Unterschiede qualitativer oder quantitativer Art sind. Es ist z. B. denkbar, daß zwei in nur geringer Konzentration vorhandene Enzyme, eben ihrer geringen Menge wegen, schon durch einen ganz geringfügigen Zusatz von kalt gefälltem, frischem Aluminiumoxyd-Gel zusammen gefällt werden, weil dafür die große Oberflächenentwicklung und der geringe Ordnungsgrad des Gels ausreichen, während das gealterte Gel leicht eine Trennung beider Enzyme gestattet, weil die geringere Oberflächenentwicklung und der höhere Ordnungsgrad dieses Gels eine leichtere Dosierung der Menge des Gels und damit eine Verwertung auch ganz geringfügiger Affinitätsunterschiede bei den Enzymen gestatten. Dem Effekt der Enzymtrennung gegenüber sind diese Überlegungen natürlich von untergeordneter Bedeutung. Eine Bedeutung haben sie nur, wenn die Frage aufgeworfen wird, ob der Effekt durch das Vorliegen verschiedener chemischer Verbindungen oder durch verschieden große Oberflächen, verbunden mit einem verschiedenen Grad der Ordnung der Moleküle, veranlaßt wird.

Herr F. Hahn (Frankfurt a. M.): Die Adsorption von Enzymen an Hydroxyde kann kaum etwas zur Aufklärung der Natur der Hydroxyde beitragen, weil die Enzyme selbst zu wenig bekannt sind. Auch die spezifische Adsorption der Enzyme kann auch auf quantitativen Unterschieden beruhen. Vielleicht wird man auf folgende Weise weiterkommen. Man kann das Äquivalenzpotential einer Säure-Base-Titrierung sehr genau bestimmen, ebenso den Potentialgradienten am Äquivalenzpunkt. Es läßt sich nun berechnen, daß und in welchem Maße der Gradient verflacht wird, wenn bei der Titration ein Adsorbens zugegen ist, und ferner, daß und wieweit sich das Äquivalenzpotential verschiebt, wenn die Reaktionspartner verschieden stark adsorbiert werden. Da man die Wasserstoffionen-Konzentration, das Molarvolumen oder die Löslichkeit der Reaktionspartner usw. weitgehend ändern kann, muß es möglich sein, festzustellen, ob sich die adsorptiven Fähigkeiten der Hydroxyde mit diesen Größen kontinuierlich ändern oder ob auch gegenüber bekannten und definierbaren chemischen Stoffen spezifische Unterschiede bestehen, die die Annahme bestimmter Individuen unter den Hydroxyden rechtfertigen.

Herr A. Simon (Stuttgart): Wenn trotz Variierung der Darstellungsbedingungen innerhalb eines gewissen Bereiches immer ein Gel resultiert, dessen Wassergehalt demselben und stöchiometrischen Verhältnis entspricht (wobei dieser Wassergehalt auch Null sein kann) und dessen Zustandsdiagramme auch bei sehr schwachen Debyeogrammen einen ausgeprägt treppenförmigen Verlauf zeigen, und das Gel seinen Wassergehalt unterhalb seiner Zersetzungstemperatur auch bei verschiedenster Wassertemperatur seiner Umgebung (nichthygroskopische Stoffe vorausgesetzt) praktisch nicht ändert, liegt eine einheitlich stöchiometrisch-chemische Verbindung vor, die sich auch in ihrem Energiepotential durch ein Minimum gegenüber

ähnlichen Gelen des gleichen Systems auszeichnen muß. Dabei ist die Einschränkung zu machen, daß bei Nichterfüllung dieser Kriterien sehr wohl Gele vorliegen können, deren kleinste, wenig und amikrokristallinen Aggregate eine chemisch-stöchiometrische Verbindung darstellen, die als solche aber wieder die Bausteine von Kapillaren bilden können, in denen Wasser noch kolloidchemisch gebunden ist, d. h. eine wohldefinierte, chemisch-stöchiometrische amikroskopisch kristallisierte Verbindung baut das Kapillargerüst dieses Gels auf, wobei das Kapillargerüst auch kolloid gebundenes Wasser einschließt. In solchen Fällen gibt es keine eindeutigen Kriterien zur Erkennung der in der Gerüstsubstanz vorliegenden stöchiometrisch-chemischen Verbindung, es sei denn, daß man dieses System verändert und es gelingt, unter Schonung des Kapillargerüstes das kolloid gebundene Wasser zu entfernen oder irgendwie für sich zu bestimmen.

Herr G. F. Hüttig (Prag): Es erscheint dringend notwendig, solche Oxydhydrate, die durch ein eigenes Kristallgitter ausgezeichnet sind, und über deren Existenz daher auch kein Zweifel besteht, scharf zu unterscheiden und abzutrennen von Gelen oder deren Entwässerungsprodukten, welche dieses Merkmal nicht besitzen und von denen auf einer mehr oder minder überzeugenden Grundlage angenommen wird, daß sie aus bestimmten chemischen Verbindungen bestehen oder bestimmte chemische Verbindungen an ihrem Aufbau beteiligt sind. Einer Nomenklatur von W. Biltz folgend, sollen die Hydrate mit einem eigenen Kristallgitter als „Hydrate erster Art“, hingegen instabile parasitäre Einlagerungen von Wasser in die gedehnten oder wenig veränderten Gitter der Hydrate erster Art oder sonst in fremde, nur entliehene Gitter als „Hydrate zweiter Art“ bezeichnet werden. Bei der Erkennung und Deutung des in zweiter Art gebundenen Wassers möge die Zuständigkeit der gleichen Prinzipien anerkannt werden, wie sie in bezug auf die Ergebnisse bei der Entwässerung der Hydrate erster Art Gültigkeit haben. In den bisher untersuchten Fällen ist in den Debyeogrammen und den Entwässerungskurven für das in zweiter Art gebundene Wasser stets eine geringere Neigung zur Ausbildung streng geordneter Gitterebenen und zur Besetzung fester Gitterpunkte zum Ausdruck gekommen. Vielleicht sind die von Herrn Kraut als einheitliche chemische Verbindungen angesprochenen Systeme wenigstens zum Teil als „Hydrate zweiter Art“ hier einzuordnen. — Das schwierigere Problem stellt die Frage dar, welche chemischen Verbindungen in einem amorphen Gel anzunehmen sind: Da amorphe Phasen als unterkühlte Flüssigkeiten zu betrachten sind, wird diese Frage ähnlich, aber zum Teil noch schwieriger als die Frage nach den Solvatverbindungen innerhalb einer Lösung sein. Die in dieser Richtung gehenden Auswertungen der Versuchsergebnisse führen zu der Anschauung, daß bei den in bestimmter Weise frisch hergestellten Gelen des SnO_2/H_2O, ZrO_2/H_2O, La_2O_3/H_2O, CeO_2/H_2O und ThO_2/H_2O nahezu das gesamte Wasser — insoweit es nicht als überschüssiges Wasser als zweite Phase kapillar gebunden ist — nicht nur zwischen den ungeordneten Oxydmolekülen, sondern auch zwischen deren einzelnen Atomen frei beweglich hindurchtritt. Bei anderen amorphen Systemen, z. B. bei gewissen amorphen Präparaten des Systems Fe_2O_3/H_2O, dürfte das Wasser vorwiegend bestimmte chemische Bindungen bevorzugen. — Bisher kaum gekannte Anforderungen an die theoretische Behandlung stellen die verschiedensten, untereinander übereinstimmenden Beobachtungen über kontinuierliche Übergänge der Eigenschaften der amorphen Zustände in die der kristallisierten Zustände.

Herr J. Böhm (Freiburg): Die röntgenographischen Methoden eignen sich im wesentlichen zur Untersuchung kristallisierter Stoffe und können deshalb keine direkten Aufschlüsse über die chemische Natur „amorpher“ Gele liefern. Auch der Rückschluß aus den bei gealterten Gelen sichtbar werdenden Diagrammen auf das Vorhandensein der gleichen Verbindung im frischen Gel ist anfechtbar. Bei so feindispersen, empfindlichen und veränderlichen Systemen, wie es die Hydroxydgele sind, dürften die Methoden, die sich sonst zum Nachweis diskreter Hydratstufen als geeignet erwiesen haben, nicht gleichmäßig gut brauchbar sein. Methoden, die ein rasches Arbeiten ermöglichen und gleichzeitig die empfindlichen Gele schonen (optische Methoden, Extraktionsverfahren u. ä.), sowie die Beurteilung empfindlicher chemischer Umsetzungen sollten auch bei amorphen Hydroxydgelen bestimmter Elemente den Nachweis definierter Hydrate sicherstellen können. Als Vorarbeit wird man nach sorgfältiger Diskussion der Fällungsbedingungen eine größere Reihe von Präparaten darstellen und für die weitere Untersuchung diejenigen heraussuchen, die sich ihrer Entstehung nach und nach sonstigen Merkmalen (Löslichkeit usw.) als besonders einheitlich, rein und unveränderlich erweisen. Methoden, wie der isotherme und isobare Abbau, die lange Versuchsdauern und eventuell die gleichzeitige Anwendung höherer Temperaturen erfordern, sind für die spezielle Aufgabe des Nachweises stöchiometrischer Verbindungen weniger geeignet. Auf jeden Fall wird die Sicherheit des Nachweises durch die gleichzeitige Anwendung mehrerer Methoden erhöht.

Gez.: W. H. Albrecht (Manchester), J. Böhm (Freiburg), R. Fricke (Münster), F. Hahn (Frankfurt a. M.), L. Havestadt (Münster), F. Hein (Leipzig), G. F. Hüttig (Prag), G. Jander (Göttingen), H. Kraut (Dortmund), O. Kostelitz (Prag), W. J. Müller (Wien), O. Ruff (Breslau), A. Simon (Stuttgart). [A. 127.]

Über die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Salze.

Von Werner Hoth und Gottfried Pyl.
Chemisches Institut der Universität Greifswald.

(Eingeg. am 29. April 1929.)

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Aziden kam bisher praktisch nur das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure in Betracht, das nach dem bekannten Verfahren von Wislicenus aus Natriumamid und Stickstoffoxydul in guter Ausbeute zugänglich ist. Um aus dem Natriumazid zu anderen wasserlöslichen Aziden zu gelangen, ist es nötig, die durch Schwefelsäure frei gemachte Stickstoffwasserstoffsäure zu destillieren und das Destillat mit dem Hydroxyd der entsprechenden Base zu neutralisieren. Die äußerst unangenehmen Eigenschaften der Stickstoffwasserstoffsäure bei der Destillation sind bekannt, und so schien es wünschens-

wert, nach experimentellen Möglichkeiten zu suchen, welche es gestatten, die zur Herstellung von Alkali- und Erdalkaliaziden nötige Destillation entweder überhaupt zu umgehen, oder die dabei auftretenden Gefahrmomente möglichst auszuschalten. Vor allen Dingen suchten wir nach einer bequemen Darstellungsmethode für Bariumazid, von dem man durch Umsetzung mit Sulfaten zu jedem gewünschten Azid von größter Reinheit gelangen kann.

Die Explosionsgefahr bei der Destillation läßt sich umgehen durch Arbeiten unter möglichst stark vermindertem Druck[1]), — womit zugleich der Vorteil einer erheblichen Senkung der Destillationstemperatur erreicht wird, — und sofortige Bindung der Säure mit Hydroxyd zum gewünschten Azid, so daß jederzeit nur eine minimale Menge freier Säure vorhanden ist. Diese Methode ist nach unseren Erfahrungen gänzlich gefahrlos und gestattet eine bequeme Herstellung löslicher Azide.

Eine wässerige Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure läßt sich aus Natriumazid ohne Destillation herstellen, wenn man durch Zugabe einer geeigneten Säure das Natrium als schwer lösliches Salz entfernt. Das Pyroantimoniat scheidet als zu unbeständig aus, dagegen bewährt sich das saure Oxalat und das Silicofluorid. Der Weg über das Oxalat ist in dem D. R. P. 435 654 bereits beschritten worden. Es wird in diesem Patent mit Recht darauf hingewiesen, daß bei der weiteren Verarbeitung etwaig vorhandene überschüssige Säure bei der Gewinnung von Erdalkaliaziden nicht stört, da bei der späteren Neutralisation mit Erdalkalihydroxyd zunächst Erdalkalioxalat ausfällt und durch Filtration entfernt werden kann. Bezüglich der Löslichkeit liegen die Verhältnisse für die Kieselfluowasserstoffsäure günstiger als für die Oxalsäure. (Löslichkeit der Natriumsalze bei 16°: Silicofluorid 0,6 : 100, Oxalat 1,4 : 100.) Wäre das Kaliumazid als Ausgangsmaterial zugänglich, so lägen noch günstigere Verhältnisse vor, da man einerseits über das schwer lösliche Kaliumperchlorat zu einer recht reinen Säure, andererseits durch Umsatz mit Bariumperchlorat leicht zu reinem Bariumazid gelangen kann.

Für die Gewinnung des Kaliumazids fehlen in der Literatur genaue Angaben, nach Wislicenus soll es ebenso wie das Natriumazid zu gewinnen sein. Nach der Vorschrift zur Herstellung von Natriumazid von Dennis und Browne wird Stickoxydul in das geschmolzene Natriumamid[2]) eingeleitet, ein unbedingtes Erfordernis für die quantitative Umsetzung. Hierbei tritt sehr häufig der Fall ein, daß sich das Zuleitungsrohr verstopft.

	Beginn der Zersetzung im Vakuum: Tiede[3])	Suhrmann[4])		Schmelzpunkt: Thitherley[5])	Wöhler[6])
NaN_3	330°	275°	$NaNH_2$	155°	210°
KN_3	320°	355°	KNH_2	270°	338°
BaN_6	160°	—			

Da bei der Kaliumverbindung der Schmelzpunkt des Amids viel näher am Zersetzungspunkt des Azids liegt als bei der Natriumverbindung, benutzten wir an Stelle des von Dennis und Browne beschriebenen Reaktionsgefäßes einen Drehrohrofen[7]), der erlaubte, das Stickstoffoxydul schon bei Sinterungstemperatur des Amids auf dieses einwirken zu lassen, und ein störungsfreies Arbeiten ermöglichte. Das sich bildende Azid setzt den Schmelzpunkt des Gemisches herab, so daß keine Gefahr besteht, der Zersetzungstemperatur des Azids zu nahe zu kommen so daß eine vollständige Umsetzung erzielt wird; die Ausbeute ist fast theoretisch.

Versuche, auf diesem Wege zu dem noch geeigneteren Bariumazid zu gelangen, schlugen fehl, da Stickoxydul bei der in Frage kommenden Temperatur nicht mit Bariumamid reagiert (Zersetzungspunkt des Bariumazids bei 160°). Dagegen erhält man Bariumazid leicht auf einem anderen Wege, ähnlich dem von Thiele und Stollé[8]) beschrittenen, durch die Einwirkung von salpetriger Säure in Form von Äthylnitrit auf Hydrazin in Gegenwart von Bariumhydroxyd. Die Ausbeute beträgt aber nur 30% der theoretischen.

Ein anderer Weg führt über das Lithiumazid, das durch doppelte Umsetzung in alkoholisch-wässeriger Lösung aus Lithiumchlorid und Natriumazid erhalten werden kann. Da die Löslichkeit von Lithiumcarbonat und -phosphat klein ist, kann man aus löslichen Carbonaten und Phosphaten sehr reine Azide herstellen. (Löslichkeit bei 100° in 100 g Wasser: Li_2CO_3 0,73 g; Li_3PO_4 geringer als das Carbonat.[9])) Diese Methode ist der Oxalsäure- und Kieselfluorwasserstoffmethode in der Reinheit der erhaltenen Produkte überlegen, erfordert aber zu ihrer Ausführung längere Zeit.

Experimenteller Teil.

Destillation von Stickstoffwasserstoffsäure unter vermindertem Druck.

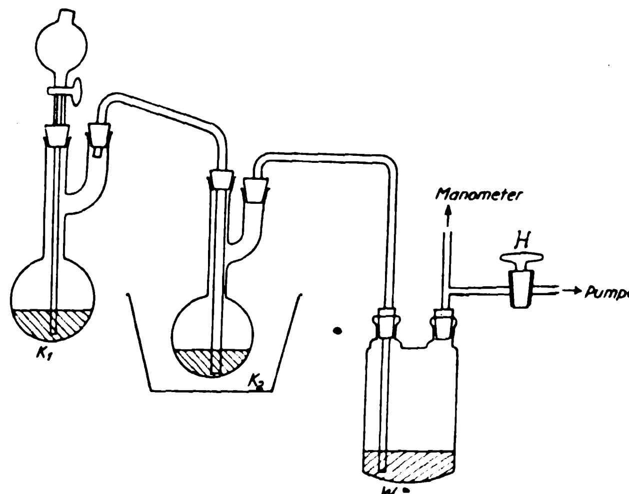


Abb. 1 zeigt die Destillationsapparatur.

Von den beiden durch ein weites Rohr verbundenen Kolben wird K_1 mit einer Lösung von Natriumazid beschickt, deren Konzentration so gewählt ist, daß nach Zugabe der äquivalenten Menge Schwefelsäure eine 5%ige Säure entsteht. Der Kolben K_2 enthält Alkali- oder Erdalkalihydroxyd. Die Woulfsche Flasche W dient zur Aufnahme von Lauge, um jegliches Entweichen von Stickstoffwassersäure zu verhindern. In dem bis auf den Boden reichenden Tropftrichter befindet sich die zur Umsetzung erforderliche Menge verdünnter Schwefelsäure. Es ist günstig, den Kolben K_2 durch fließendes Wasser oder Eis zu kühlen.

[1]) Kirkby und Marsh stellten als untere Zerfallsgrenze in der Abhängigkeit vom Druck 10 mm fest. Proceed. Roy. Soc., London 88, 90 [1913].

[2]) L. M. Dennis und A. W. Browne, Ztschr. anorgan. Chem. 40, 94 [1914].

[3]) E. Tiede, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 1745 [1916].

[4]) R. Suhrmann und K. Clusius, Ztschr. anorgan. Chem. 152, 56 [1926].

[5]) A. Thitherley, Journ. chem. Soc. 65, 512 [1894].

[6]) L. Wöhler, Ztschr. Elektrochem. 24, 261 [1918].

[7]) Diese Methode scheint uns auch für die laboratoriumstechnische Gewinnung des Natriumamids und -acids dem Verfahren von Dennis und Browne überlegen.

[8]) Thiele und Stollé, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2811 [1908]. [9]) Gmelin-Kraut, VIII. Aufl., 245 [1926].

Zunächst wird nun die ganze Apparatur mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe so weit als möglich evakuiert und dann aus dem Tropftrichter langsam verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Die frei werdende Stickstoffwasserstoffsäure tritt in die in dem Kolben K_2 befindliche Hydroxydlösung ein. Liegt Alkalihydroxyd vor, so wird die Säure sofort vollständig gebunden. Will man Erdalkaliazid herstellen, so verwendet man wegen der Schwerlöslichkeit Aufschlemmungen der fein gepulverten Hydroxyde. Für die Absorption ist es daher wesentlich, daß die Hydroxydlösung dauernd in Bewegung gehalten wird. Dies wird dadurch erreicht, daß das Verbindungsrohr von K_1 nach K_2 bis dicht über den Boden von K_2 geführt wird. Nachdem die Destillation kurze Zeit in Gang ist, kann der Hahn H_2 geschlossen und die Wasserstrahlpumpe abgeschaltet werden. Die Destillation kann dann lange Zeit unbeaufsichtigt bleiben.

Führt man den Versuch bei Zimmertemperatur aus, so gelingt es nicht, alle Stickstoffwasserstoffsäure aus der Lösung in Kolben K_1 überzutreiben. Man muß deshalb nach Zugabe der Schwefelsäure den Kolben K_1 auf 40° erwärmen, worauf dann auch der Rest, etwa 10%, überdestilliert. Die Zugabe der Schwefelsäure läßt sich mit Leichtigkeit so regulieren, daß der Druck höchstens bis zu 40 mm beträgt. Subtrahiert man noch den Dampfdruck des Wassers — bei 0° und 5 mm — so beträgt demnach der Druck der Säure im Höchstfall 35 mm. Auf diese Weise lassen sich die Azide der Alkalien und Erdalkalien aus ihren Hydroxyden gewinnen. Bei der Darstellung der Alkaliazide wurde etwas weniger als die berechnete Menge Hydroxyd genommen, und die Lösung mit einem Tropfen Phenolphthalein schwach rosa gefärbt. Die Destillation wurde dann, sobald die Rosafärbung verschwunden war, abgebrochen, und die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Bei der Gewinnung der Erdalkaliazide wurde dagegen stets ein Überschuß von Hydroxyd angewandt, der sich nach der Destillation mit Kohlensäure (bis zur Entfärbung von Phenolphthalein) leicht ausfällen läßt. Darauf werden die Lösungen bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft, nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Einleiten von Kohlensäure und das Eindampfen hat stets Verluste zur Folge, die beim Umkristallisieren rund 20% betragen. Der durch das Einleiten von Kohlensäure hervorgerufene Verlust beläuft sich auf rund 10%. Das Einleiten der Kohlensäure muß daher auf das zulässige Mindestmaß beschränkt werden.

Die Destillationsdauer ist schwankend, doch läßt sich bei langsamem Gang die 5 g Natriumazid entsprechende Menge Stickstoffwasserstoffsäure in der Regel in drei Stunden vollständig destillieren.

Durch das Destillieren im Vakuum und die unmittelbare Absorption wird die Herstellung der Alkali- und Erdalkaliazide vollkommen gefahrlos.

Wässerige Stickstoffwassersäure aus Natriumazid mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Gewinnung von Bariumazid.

Zum Umsatz wurden gebracht: reine 27%ige Kieselfluorwasserstoffsäure von Kahlbaum und zweimal umkristallisiertes Natriumazid.

10,0 g Natriumazid wurden in 100 ccm Wasser mit 41,0 g Kieselfluorwassersäure unter Eiskühlung versetzt. Nach dem Filtrieren enthielt die Lösung 6,6 g Stickstoffwasserstoffsäure und 0,7 g Natriumsilicofluorid. Die Lösung wurde mit 24,23 g Bariumhydroxyd umgesetzt und nach dem Filtrieren durch Eindampfen auf dem Wasserbad kristallisiert.

Darstellung von Kaliumazid.

In dem weiterhin beschriebenen Ofen lassen sich 80 g Kalium bequem verarbeiten. Die Konstruktion des Ofens geht aus Abb. 2 und 3 hervor:

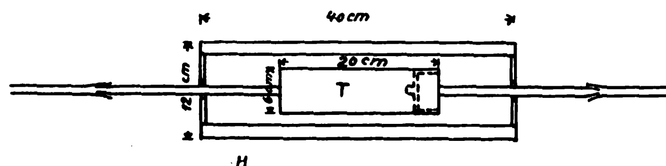
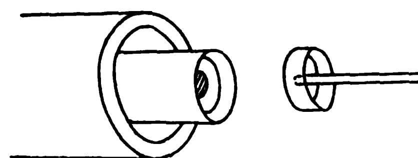
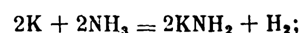


Abb. 2.


Abb. 3.

Der Hauptteil des Ofens besteht aus einer Eisentrommel T (Durchmesser 6 cm, Länge 20 cm). Auf der einen Seite läßt sich die Trommel öffnen, wie besonders aus Abb. 3 ersichtlich ist. Die andere Seite der Trommel und das Verschlußstück tragen je einen Rohransatz von etwa 1 cm lichter Weite und 15 cm Länge. Die beiden Rohransätze passen in zwei Eisenschliffe. Um Verstopfungen an den Rohrmündungen zu vermeiden, ragen diese noch auf etwa 2 cm in das Innere der Trommel hinein. Das Verschlußstück kann dadurch befestigt werden, daß der cylindrische Zwischenraum zwischen der Trommel und dem Verschlußstück mit Asbestschnur zugestopft wird. Die Trommel selbst befindet sich in einem elektrisch heizbaren Schamottrohr, dessen offene Enden durch Asbestpappe gut abgeschlossen werden. Die Drehung des Ofens erfolgt durch eine entsprechende Antriebsvorrichtung, wobei die Schliffe als Lager dienen.

Während der Umwandlung des Kaliums in Kaliumamid hält man den Ofen auf einer Temperatur von 300°. Einige Schwierigkeiten bereitet es, den Endpunkt der Reaktion zu erkennen. Die Umsetzung des Kaliums mit Ammoniak verläuft nach der Gleichung:



$$2K + 2NH_3 = 2KNH_2 + H_2;$$

aus zwei Vol. Ammoniak entsteht ein Vol. Wasserstoff. Wenn also noch unverändertes Kalium vorhanden ist, so hat das zur Folge, daß der aus dem Ofen austretende Gasstrom bei gesteigerter Drehgeschwindigkeit verlangsamt wird. Einen Anhalt gibt auch die gasvolumetrische Verfolgung des Reaktionsverlaufes.

Nach Beendigung der Kaliumamidbildung wird die ganze Apparatur mit Stickstoff ausgespült und der Ofen auf 270—280° gebracht; erst dann wird mit dem Einleiten von Stickoxydul begonnen. Wegen des sich bildenden Ammoniaks läßt sich der Endpunkt der Reaktion leichter erkennen.

Nach Beendigung der Umsetzung und nach Erkalten des Ofens im Stickoxydulstrom ist die Innenwand mit einer gleichmäßigen, festen weißen Kruste von Kaliumhydroxyd und Kaliumazid überzogen, die sich nur langsam unter allmählicher Erwärmung in Wasser löst. Beim Eindampfen kristallisiert das Kaliumazid in schönen Blättchen aus. Die Ausbeute ist quantitativ. Bei einem Versuch wurden erhalten: aus 30,0 g Kalium 29,6 g Kaliumazid. Es wurde also fast die theoretische Menge, 31,1 g, Kaliumazid auch praktisch erreicht.

Bariumazid aus Hydrazin und Äthylnitrit.

31,5 g Bariumhydroxyd wurden mit 200 ccm einer 5%igen Hydrazinhydratlösung in einem Erlenmeyer-Kolben übergossen. Der Kolben wurde mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein Rührer eingeführt wurde. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren wurden durch einen Tropftrichter langsam 15 g Äthylnitrit zugegeben. Hierauf wurde 24 Stunden lang gerührt, das nicht umgesetzte Bariumhydroxyd mit Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Die Ausbeute betrug 8,0 g Bariumazid, also 30% der Theorie. Die Durchführung der Umsetzung mit einem Überschuß von Bariumhydroxyd ergab keine besseren Resultate.

Lithiumazid aus Natriumazid und Lithiumchlorid.

$^2/_{10}$ Mol. = 8,5 g wasserfreies und fein gepulvertes Lithiumchlorid wurden in 200 ccm abs. Alkohol durch Schütteln gelöst und zu der Lösung $^2/_{10}$ Mol. = 13,0 g technisches Natriumazid in 30 ccm heißem Wasser gegeben. Nach einigem Umschütteln wurde vom Niederschlag abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Der Rest der Feuchtigkeit muß im Vakuumexsikkator entfernt werden. Das so erhaltene Rohazid wurde im Verhältnis 1 : 5 in abs. Alkohol durch längeres Schütteln bis auf zurückbleibendes Natriumchlorid und Natriumazid in Lösung gebracht. Das nach dem Filtrieren auskristallisierte Salz enthält noch 4,2% Chlor. Um chlorfreies Lithiumazid zu gewinnen, ist es nötig, die alkoholische Lösung durch Eingießen in das neunfache Volumen abs. Äthers zu fällen. Man erhält so 7,0 g reines Lithiumazid. Die Ausbeuten sind: chlorhaltiges 92%, reines 71%.

Zusammenfassung.

1. Alkali- und Erdalkaliazide lassen sich aus Natriumazid leicht und gefahrlos gewinnen, indem man Stickstoffwasserstoffsäure unter vermindertem Druck aus Natriumazid mit Hilfe von Schwefelsäure in Freiheit setzt und durch vorgelegtes Hydroxyd zu dem gewünschten Azid bindet. 2. Wässerige Lösungen von Stickstoffwasserstoffsäure lassen sich aus Natriumazid gewinnen, indem man es mit Kieselfluorwasserstoffsäure — oder auch Oxalsäure — umsetzt. Die Lösungen enthalten noch Natriumsilicofluorid bzw. saures Oxalat. Sie lassen sich jedoch leicht in reines Bariumazid überführen. Aus Bariumazid läßt sich eine reine wässerige Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Fällen mit Schwefelsäure herstellen, während sich Azide leicht durch Umsatz mit Sulfaten gewinnen lassen. 3. Es werden reproduzierbare Versuchsbedingungen zur Herstellung von Kaliumamid und -azid nach dem Verfahren von Wislicenus angegeben. Das beschriebene Drehrohrofenverfahren bedeutet auch für die laboratoriums-technische Darstellung des Natriumamids und -azids eine Vereinfachung. Vom Kaliumazid ausgehend, ist Bariumazid durch Umsatz mit Bariumperchlorat leicht zugänglich. 4. Bariumazid läßt sich in einer Ausbeute von 30% gewinnen durch Einwirkung von Äthylnitrit auf Hydrazinhydrat und Bariumhydroxyd. 5. Lithiumazid läßt sich durch doppelte Umsetzung aus Natriumazid und Lithiumchlorid in wässerig-alkoholischer Lösung gewinnen.

Für wertvolle Ratschläge im Verlauf der Untersuchung sind die Verfasser Herrn Privatdozent Dr. A. Schleede zu Dank verpflichtet. [A. 79.]

Streiflichter auf Kekulés Bonner Zeit.

Von Geh. Hofrat, Prof. Dr. Dr.-Ing. E. H. Dr. rer. nat. E. H. August Bernthsen, Heidelberg.

(Eingeg. 29. August 1929.)

In festlicher Vereinigung versammeln sich in diesen Tagen auf Anregung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Bonn Jünger und Verehrer unseres unsterblichen Meisters August Kekulé zu seinem 100. Geburtstag, und der ungeheure Einfluß, den sein Werk auf die Entwicklung zumal der organischen Chemie ausgeübt hat, wird von berufener Seite gewürdigt werden. Da mag auch wohl die Mitteilung einiger anspruchslosen „Streiflichter auf Kekulés Bonner Zeit" seitens eines seiner ältesten Schüler, (1871—1879) — der unerwartet zu kommen verhindert ist —, einiges Interesse finden.

Das Jahr 1868, in dem Kekulé nach Bonn berufen wurde, um die chemische Professur und die Leitung des neu erbauten prächtigen chemischen Instituts in Poppelsdorf zu übernehmen, fiel in eine für Bonn glanzvolle Zeit: wurde doch gerade das 50jährige Jubiläum der Neubegründung der Universität unter glänzenden Festlichkeiten gefeiert, wie solches der Rheinländer besonders versteht, und zwar in Anwesenheit des ehrwürdigen Königs Wilhelm I., der Königin, des Kronprinzen und vieler anderer Fürsten und hoher Würdenträger. Die Universität zählte damals 101 Professoren und Dozenten sowie 950 Studenten. Ein Kranz berühmter Namen schmückte sie, unter denen von der philosophischen Fakultät nur Argelander, vom Rath, Hanstein, Usener, von Juristen Stintzing, Schulte, Höffer, von Medizinern Veit, von Theologen Floss und Knoodt herausgegriffen seien.

In diesen Kranz hervorragendster Männer trat nun auch Kekulé ein, der, durch die Aufstellung seiner Theorien schon weltberühmt geworden, so der Universität weiteren Glanz zubrachte.

Die Pietät gebietet, auch einige Namen zu erwähnen, deren Träger in früheren Jahrzehnten für die Universität und die Stadt von besonderer Bedeutung waren.

Auf dem Bonner Friedhof ruhen z. B. die Historiker Dahlmann und Niebuhr, der Physiker Plücker, der Archäologe Welcker, andererseits August Wilhelm von Schlegel, Joh. Sulpiz Boisserée, Robert Schumann, dann Charlotte von Schiller mit ihrem Sohn Ernst. Der volkstümlichste Mann Bonns aber war unstreitig der 1860 im Alter von 90 Jahren gestorbene Historiker Ernst Moritz Arndt, der gleich nach Gründung der Universität 1819 an sie berufen worden. Auch er liegt auf dem Bonner Friedhof begraben.

Sein Denkmal steht auf dem „Alten Zoll", jenem Lieblingsort der Bonner Bevölkerung, von dem man einen so prächtigen Ausblick auf Flur und Strom und Berg genießt. Nannte doch Alexander von Humboldt die Aussicht eine der schönsten der Erde, so wie Görres den Rhein als die hochschlagende Pulsader Deutschlands bezeichnet hat. Auch die Poppelsdorfer Allee, die Kekulés Wirkungsstätte mit der Stadt verband, ist von eindrucksvoller Schönheit, und wir hören mit Interesse, daß ihr Schöpfer, Kurfürst Clemens, seinerzeit die einzelnen Bäume unter den besonderen Patenschutz von Herren und Damen seines Hofstaates gestellt hat.

Kekulés Wesen kann ich nicht schöner schildern als mit den Worten Landolts (1896, Berlin): „Welch ein Lehrer er war, wird allen in unauslöschlicher Erinnerung sein, welche jemals seinen Vorlesungen beigewohnt haben. Mit unvergleichlicher Klarheit und oft von dem glücklichsten Humor durchwebt, wußte er das

behandelte Thema spielend zu bewältigen und demselben neue, oft überraschende Seiten abzugewinnen. Der Zauber seiner Persönlichkeit wirkte auf alle, die mit ihm in Berührung kamen, es war die Genialität, die aus seinem ganzen Wesen hervorleuchtete und unwillkürlich zur Bewunderung zwang."

Auch manche Damen der Bonner Universitätskreise, (zu denen meine Schwester zugezogen war), durften sich dieses Zaubers erfreuen, wenn er, wie es bisweilen geschah, entgegen der damaligen Indifferenz gegen höhere Frauenbildung, für sie eine Reihe von Vorlesungen veranstaltete. Einmal sprach er dabei über die bleichenden Eigenschaften des Chlors und schickte sich an, diese in der Weise zu zeigen, daß er — es war im Januar — einen Strauß von prächtigen, in seinem Treibhaus gezogenen Rosen in ein mit Chlordämpfen gefülltes Gefäß einführen wollte. Als aber, wie er erwartet, ein allgemeines „Ach, wie schade" erscholl, nahm er hiervon lächelnd Abstand, trennte mit einem kleinen Schnitt den Bindfaden auf, und der Strauß zerfiel in lauter einzelne fertig hergerichtete kleinere und größere Sträuße, die er dann verbindlich an die Damen verteilte.

Liebenswürdig und humorvoll verstand er auch, seine amtlichen geselligen Verpflichtungen zu erfüllen. Lebhaft erinnere ich mich seines würdigen Auftretens als Gastgeber, wie er als Rektor der Universität eine Festlichkeit in Rolandseck veranstaltete und seine Gäste mit Extradampfer dort hinführte. Unter diesen Gästen befanden sich auch zwei Studenten besonderer Art: der damalige Prinz Wilhelm, später Kaiser Wilhelm II, den er durch Privatvorlesungen in das Wesen der Chemie einführte, und der kürzlich verstorbene letzte Großherzog (damals Prinz) Friedrich von Baden.

In gleich würdevoller Weise liebte er seine Amtspflichten als Dekan bei Promotionen zu erfüllen, die, wie damals noch üblich, mit allem akademischen Pomp vor zahlreicher Zuhörerschaft in der Aula erfolgten. Man hatte zunächst aufgestellte Thesen gegen drei offizielle Opponenten und dann gegen eventuelle Angriffe aus der Korona zu verteidigen, welch letzteres mir bei meiner Promotion auch nicht erspart blieb. Ich stand dabei auf einem untern, der Dekan in voller Amtstracht auf einem darüber befindlichen Katheder. Dann lud Kekulé als Dekan den Doktoranden ein, zu ihm auf das obere Katheder heraufzusteigen und brachte ihm unter Handschlag seine Glückwünsche dar. Dadurch, daß er auch noch die Persönlichkeit des jungen Doktors und seine Zukunftsaussichten öffentlich würdigte, gestaltete sich die Feierlichkeit zu einem unvergeßlichen Eindruck.

Ein anderes Bild: Bekanntlich wurde Kekulé im Jahre 1875 als Nachfolger Liebigs nach München berufen, lehnte aber ab. Als er bei dem festlichen Fackelzug der Studentenschaft vom Balkon des chemischen Instituts zu dieser sprach, sagte er launig, er habe die Berufung u. a. deswegen abgelehnt, weil er kein „Hofmann" sei. Diese Anspielung auf seinen hervorragenden chemischen Kollegen in Berlin, August Wilhelm von Hofmann, erregte verständnisvollen Jubel bei der Zuhörerschaft, die wußte, daß dieser durch seine glänzenden Vorträge und persönlichen Eigenschaften sowohl beim englischen wie beim deutschen Hof sich großer Beliebtheit erfreute.

Als Lehrer im Laboratorium ließ Kekulé seine Schüler möglichst selbständig arbeiten. Das ging so weit, daß er z. B. ablehnte, mir ein Thema für die Doktordissertation zu geben, ich solle selbst eins wählen. Er meinte, es sei jetzt fünfhundertmal bewiesen worden, daß „der Kekulé" recht habe, und da habe es doch keinen Zweck, wenn ich dies zum 501. Male feststellen würde. Ich sei ja in der chemischen Literatur als Mitarbeiter von Städels Jahresbericht schon etwas bewandert, und da müsse ich doch auch noch bestehende Lücken finden können. Als dann eins der unter Herzklopfen vorgeschlagenen Themata seine Billigung fand und zu ganz unerwarteten neuen Resultaten führte, wollte ich gern die Arbeit mit Schluß meines achten Semesters beenden und promovieren; denn es wurde eine Assistentenstelle frei, um die ich mich bewerben wollte. Hierfür aber war der Besitz des Doktortitels vorgeschrieben. Da kamen Kekulés Weltgewandtheit und freundschaftliche Gesinnung prächtig zum Ausdruck. Er fand, die Arbeit, die noch schöne Ergebnisse verspreche, dürfe hier nicht abgebrochen, sondern müsse hübsch abgerundet werden. Aber er sei dennoch bereit, meine Anstellung als Assistent beim Kurator der Universität zu befürworten mit dem Bemerken, er könne die Gewähr übernehmen, daß ich das Doktorexamen bestehen werde. Wie mächtig anspornend dieser Beweis des Vertrauens wirken mußte, kann man sich leicht vorstellen.

Mit der Wiedergabe solcher Erinnerungen möchte ich meine Streiflichter abschließen.

Freilich mußte ich noch mit Betrübnis erleben, daß später auf Kekulés Frische und Lebensfreudigkeit ernstere Schatten fielen. Von dieser spätern Zeit vermag ich aber nichts Näheres zu berichten, da ich 1879 Bonn verließ, um mich auf seinen Rat in Heidelberg zu habilitieren. Hier hatte ich 1887 noch die Freude seines Besuches, bei dem er meinen Entschluß, in die Technik zu gehen, billigte. Unvergänglich bleibt sein Bild in meinem Herzen eingezeichnet. [A. 139.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Neuere Indikatoren.

Von Dr. R. Fresenius, Wiesbaden.

(Vortrag in der Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins deutscher Chemiker auf der Hauptversammlung in Breslau am 24. Mai 1929.)

(Eingeg. 4. Juni 1929.)

Nicht allzu viele Indikatoren gelangen in der täglichen Laboratoriumspraxis bei maßanalytischen Arbeiten dauernd zur Anwendung. Um so größer ist die Zahl der Indikatoren, die im Laufe der Jahre für die verschiedensten maßanalytischen Zwecke in Vorschlag gebracht worden sind.

Wenn ich, der Aufforderung unseres Herrn Vorsitzenden nachkommend, über neuere Indikatoren berichte, so muß ich mich damit begnügen, auf Grund des Studiums der Literatur über eine Reihe beachtenswerter Veröffentlichungen der letzten Jahre zu berichten. Bei der Fülle des Stoffes ist es im Rahmen dieses Vortrages nicht möglich, erschöpfend zu referieren.

Die Indikatorenkunde ist in dem letzten Jahrzehnt wesentlich gefördert worden. Ich erinnere an die Ar-

beiten von Wilhelm Böttger, von J. M. Kolthoff und vor allem von A. Thiel.

Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration, die in dem letzten Jahrzehnt von großer Bedeutung geworden ist, konnte mein Vetter Ludwig Fresenius[1]) in der Sitzung unserer Fachgruppe in Hamburg im Jahre 1922 berichten und dabei auf die grundlegenden Arbeiten von Wilhelm Ostwald, A. Hantzsch, N. Bjerrum, L. Michaelis, S. P. L. Sörensen, E. Salm, W. M. Clark und von J. M. Kolthoff hinweisen.

Von den verschiedenen Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie, die in den letzten Jahren empfohlen worden sind, nenne ich zunächst das Salicyl-sulfon-phthalein, das durch Kondensation von Salicylsäure mit dem Anhydrid der Sulfobenzoesäure erhalten wird; ihm gibt W. C. Harden[2]) den Namen „Salicylrot". 0,5 ccm einer Lösung 1 : 1000 dieser Verbindung in 70%igem Alkohol färben 10 ccm einer sauren Lösung gelb ($p_H < 6{,}6$); bei $p_H = 7{,}0$—$7{,}2$ ist die Farbe deutlich braun; sie geht bei $p_H = 8{,}2$ in blaurot über. Ist beim Neutralpunkt eine deutliche Farbenänderung erwünscht, so kann man sich des Salicylrots bedienen. Das Tetrabromderivat, von Harden „Salicylpurpur" genannt, zeigt bei $p_H < 3{,}2$ eine gelbe Farbe, die durch Braunrot bei $p_H = 4{,}6$ in Purpur übergeht.

Das Divanillyliden-cyclohexanon ($C_{22}H_{22}O_5$), das Divanillyliden-p-methyl-cyclohexanon sowie das Divanillyliden-m-methyl-cyclohexanon sind nach B. Samdahl[3]) echte Indikatoren. Einige Tropfen einer alkoholischen Lösung 1 : 1000 färben eine verdünnte Säure grünlichgelb, eine neutrale Lösung orangefarben, eine alkalische rot. Der Umschlag soll schärfer sein als bei Phenolphthalein. Das Umschlagsintervall liegt bei allen drei Cyclanonen zwischen $p_H = 7{,}8$ und 9,4. Sie sollen ebenso empfindlich sein wie Methylrot, empfindlicher als Methylorange und Phenolphthalein.

Die bisher gebräuchlichen Einfarben-Indikatoren, wie Phenolphthalein, sind farblos in saurer Lösung, gefärbt in alkalischer Lösung. J. M. Kolthoff[4]) lenkte zuerst die Aufmerksamkeit auf eine Reihe von Indikatoren, die im Gegensatz hierzu in alkalischer Lösung farblos, in saurer gefärbt sind, Abkömmlinge des Triphenylcarbinols, und zwar mit 7-, 6- und 5-Methoxylgruppen. Kolthoff nennt das 2,4,6,2',4',2",4"-Heptamethoxy-triphenylcarbinol „Heptamethoxyrot", das 2,4,2',4',2",4"-Hexamethoxy-triphenylcarbinol „Hexamethoxyrot", und das 2,4,2',4',2"-Pentamethoxy-triphenylcarbinol „Pentamethoxyrot". Das erstgenannte ist bei $p_H = 7{,}0$ farblos, bei $p_H = 5{,}0$ rot, das zweite bei $p_H = 4{,}6$ farblos, und bei $p_H = 2{,}6$ rosa, das letzte bei $p_H = 3{,}2$ farblos, bei $p_H = 1{,}2$ rotviolett. Das Heptamethoxyrot ändert seine Farbe zu langsam, als daß es für praktische Zwecke in Frage käme, die beiden anderen Verbindungen aber sind ausgezeichnete Indikatoren. Sie eignen sich z. B. zur Titration von Natriumcarbonat, zur Titration der Phosphorsäure als einbasischer Säure, wenn eine entsprechende Phosphatlösung (z. B. Dinatriumphosphatlösung) zum Vergleich herangezogen wird. Im Kaliumbichromat lassen sich bis 0,2% Chromtrioxyd mit Hilfe des Hexamethoxyrots nachweisen. Pentamethoxyrot wird zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration im Magensaft empfohlen.

Auf die Indikatoreigenschaften der methoxysubstituierten Triphenylcarbinole machte übrigens gleichzeitig H. Lund[5]) aufmerksam.

Neuerdings empfiehlt J. M. Kolthoff[6]) als Einfarbenindikator das Pinachrom zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration zwischen $p_H = 5{,}8$ und 7,8. Das Pinachrom, das in der photographischen Technik Verwendung findet, ist p-Äthoxychinaldin-p-Äthoxychinolin-äthylcyanin; es ist bei $p_H = 5{,}4$ farblos, bei $p_H = 5{,}6$ schwach rotviolett, bei $p_H = 8{,}0$ tief rotviolett, es wird empfohlen zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in Trinkwasser und destilliertem Wasser.

Das Yatren (2-Jod-1-oxychinolin-4-sulfonsäure), das bekanntlich als Arzneimittel Verwendung findet (bei Dysenterie), ist ein gelbes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Die Intensität der Färbung ist abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration. Die alkalische Lösung ist farblos, die schwachsaure gefärbt, die stark saure wieder farblos. H. W. van Urk[7]) empfiehlt das Yatren, das ein einfarbiger amphoterer Elektrolyt ist, als Universalindikator zu einer vorläufigen Abschätzung des p_H-Wertes, zur Abgrenzung des p_H-Wertes bei 8, zum Nachweis von Bicarbonat in Neutralsalzen. Die Farbe ist dem undissoziierten Körper zuzuschreiben, die Ionen sind ungefärbt.

Es sei hier besonders auch auf die eingehenden Untersuchungen von A. Thiel und O. Peter[8]) über Azoindikatoren hingewiesen.

Durch geeignete Kombination zweier Farbindikatoren gelingt es, Mischindikatoren darzustellen, die bei einem bestimmten p_H-Wert ihre Farbe stark ändern. Kolthoff[9]) hat mehr als zwei Dutzend derartige Mischindikatoren angegeben. Sie umfassen das Gebiet von $p_H = 3{,}25$ bis 10,8. Als Beispiel für solche Mischindikatoren nehme ich Methylorange (wässerige Lösung 1 : 1000) und Indigocarmin (wässerige Lösung 2,5 : 1000), die schon von R. Luther[10]) und von C. Kirschnick[11]) zur Anwendung gebracht wurden; im Verhältnis 1 : 1 gemischt, färben sie saure Lösungen violett, alkalische grün. Der Umschlagspunkt liegt bei $p_H = 4{,}1$. Diese Mischindikatoren sollen Verwendung finden bei der Titration von mittelstarken neben sehr schwachen Säuren, von schwachen Säuren mit nur schwachen Basen oder umgekehrt. Nilblau und Cyanin werden hier erstmalig als Indikatoren verwendet.

E. Bogen[12]) benutzt zur Bestimmung der p_H-Zahl einen als Universalindikator bezeichneten Mischindikator. Phenolphthalein, Methylrot, Dimethylaminoazobenzol, Bromthymolblau und Thymolblau werden in absolutem Alkohol gelöst. Rote Farbe der mit einem Tropfen des Indikators versetzten Lösung zeigt $p_H = 2{,}0$ an, orange 4,0, gelb 6,0, grün 8,0, blau 10,0.

Für dunkle, bzw. gefärbte Lösungen werden fluorescierende Indikatoren empfohlen, so von R. Robl[13]) das Umbelliferon, das durch Kondensation

[1]) Ztschr. angew. Chem. 35, 298 [1922].
[2]) Journ. Amer. chem. Soc. 49, 3139 [1927].
[3]) Journ. Pharmac. Chim. (8) 7, 162 [1928]; durch Chem. Ztrbl. 99, I, 2256 [1928].
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 1218 [1927].
[5]) Ebenda 49, 1346 [1927].
[6]) Ebenda 50, 1604 [1928].
[7]) Ztschr. analyt. Chem. 77, 12 [1929].
[8]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173, 169 [1928].
[9]) Biochem. Ztschr. 189, 26 [1927].
[10]) Chem.-Ztg. 31, 1172 [1907].
[11]) Ebenda 31, 960 [1907].
[12]) Amer. Journ. Pharmac. 9 [1927]; durch Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267, 47 [1929].
[13]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1725 [1926].

von Äpfelsäure und Resorcin mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt wird. Die Titration geschieht unter Benutzung einer Analysenquarzlampe. Saure Lösungen erscheinen schwach blaustichig. Um jeden Tropfen zugesetzter Lauge bildet sich sofort ein intensiver himmelblauer fluorescierender Hof, der beim Umschwenken bzw. Umrühren verschwindet, bis schließlich die Fluorescenz bestehen bleibt. Der Umschlag ist scharf. Das Umschlagsintervall liegt zwischen $p_H = 6{,}5$ und 7,6.

C. Bülow und W. Dick[14]) zeigen nun, daß das β-Methylumbelliferon, das man aus Resorcin und Acetessigester darstellt, in saurer Lösung farblos ist, bei einem geringen Überschuß von Hydroxylionen aber starke blaue Fluorescenz zeigt. Sie führen die Titration ohne Analysenquarzlampe aus, stellen nur zur besseren Sichtbarmachung der beim Einfallen der Laugentropfen entstehenden blau fluorescierenden Wolken die zu titrierende Flüssigkeit auf schwarzes Glanzpapier. Gefärbte Lösungen verdecken die Fluorescenz nicht. Der Umschlag erfolgt zwischen $p_H = 5{,}8$ und 7,5.

Beide Indikatoren sind brauchbar für starke Säuren mit starken Basen, für die Titration schwacher Säuren ist nur das Umbelliferon zu gebrauchen, nicht aber das β-Methylumbelliferon.

Schließlich sei noch auf die Trübungsindikatoren hingewiesen, deren Untersuchung K. Naegeli[15]) begonnen hat. Das Prinzip der Trübungsindikatoren beruht darauf, daß gewisse kolloide Systeme nach Erreichung eines bestimmten p_H-Wertes ihren Dispersitätsgrad derart verkleinern, daß in diesem Punkt Flockung oder mindestens starke Trübung der Lösung eintritt. Sowohl kolloide Ampholyte (z. B. Albumin, Globulin), wie kolloide Elektrolyte (z. B. Stearinsäure, Harnsäure, Kieselsäure, Wolframsäure usw.) als auch nichtionogene Kolloide (z. B. Goldsol, Eisenoxydsol, Arsentrisulfidsol) können als Indikatoren dienen.

Mitunter werden auch wieder Indikatoren angegeben, die aus gefärbten Blüten, Blättern oder Beeren hergestellt werden. A. Reisenleitner[16]) stellt so einen Indikator aus den roten Blütenblättern von Daucus carota her, V. Matula[17]) aus den Blättern des Rotkohls, ebenso Milobedzki und S. Jajte[18]), und schließlich L. Mosendz[19]) aus ganz reifen schwarzen Maulbeeren (Morus nigra).

A. Scott Dodd[20]) neutralisiert alkalische Borsäurelösungen vor der Titration der Borsäure bei Gegenwart von Mannit unter Verwendung von Sofnol als Indikator. Er macht über diesen Indikator aber nur kurze Angaben. Sofnol wird von der Sofnol-Ltd. in Greenwich hergestellt. Der Umschlag bei $p_H = 6{,}5$ von Rosa in Gelb soll scharf sein. Über die Zusammensetzung des Sofnols wird nichts gesagt.

L. Duparc und E. Rogovine[21]) machen die Phosphorsäuretitration mit Uranylacetat dadurch genauer und einfacher, daß sie als Indikator Natriumsalicylat zugeben (10 ccm einer 10%igen Lösung), zum Sieden erhitzen und auf Orange titrieren. Nachdem die Phosphorsäure als Uranylphosphat ausgefällt ist, färbt sich die Lösung bei Gegenwart von Natriumsalicylat orangegelb. Duparc und Rogovine nehmen an, daß sich Uranylnatriumsalicylat bildet. Die Uranylacetatlösung wird auf eine Tricalciumphosphatlösung von bekanntem Gehalt unter den gleichen Bedingungen gestellt.

Die Zinktitration mit Ferrocyankalium nach M. Galletti erfolgt unter Verwendung eines äußeren Indikators, d. h. der Endpunkt wird festgestellt durch Tüpfeln mit Ammonmolybdatlösung, bis das Auftreten einer Gelbbraunfärbung anzeigt, daß Ferrocyankalium im Überschuß vorhanden ist. St. Urbasch[22]) verbesserte die Methode s. Zt. durch Anwendung des Eisenchlorids als inneren Indikators. W. H. Cone und L. C. Cady[23]) empfehlen Diphenylbenzidin. Mit einer ganz geringen Menge Kaliumferricyanid bildet Zinksalz ein Oxydationsprodukt des Diphenylbenzidins, eine blaue Verbindung, die durch den ersten überschüssigen Tropfen Ferrocyanidlösung reduziert wird. Ähnlich wie das Diphenylbenzidin verhält sich das Diphenylamin. Die blaue Färbung tritt nach Zugabe der Ferrocyanidlösung auf, der man eine kleine Menge Ferricyanid zusetzt. Die Farbe wird bei der Titration dunkler, geht dann in der Nähe des Endpunktes in Dunkelrot über, um dann in Blaßgrün umzuschlagen. Da der Indikator reversibel ist, kann man, wenn übertitriert wurde, entweder mit Zinkchlorid zurücktitrieren oder einen gemessenen Überschuß an Zinkchlorid zugeben und die Titration fortsetzen. Kolthoff[24]), der die Methode alsbald nach ihrem Bekanntwerden nachgeprüft hat, empfiehlt sie sehr unter etwas abgeänderten Bedingungen. Er säuert die Zinklösung mit Schwefelsäure an, gibt einige Gramm Ammonsulfat zu und titriert in der Wärme bei 60°.

Diphenylamin ist von J. Knop[25]) schon vor einer Reihe von Jahren als reversibler oxydimetrischer Indikator zur chromatometrischen Bestimmung des Eisens vorgeschlagen worden. Der Vorteil der Verwendung von Bichromat an Stelle des Permanganats liegt einmal in der Titerkonstanz der Bichromatlösung, zum anderen in der Möglichkeit, auch in salzsaurer Lösung ohne Schwierigkeit arbeiten zu können. Es ist deshalb zu verstehen, daß die Verwendung des Diphenylamins als Indikator auf eine ganze Reihe von chromatometrischen Methoden übertragen wurde. Auch manganometrische Methoden verschiedener Stoffe sind unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator durchgeführt worden. Knop[26]) versuchte daher, das Diphenylamin auch bei der manganometrischen Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure zu verwenden, konnte bisher aber befriedigende Resultate nicht erzielen; dagegen fand er in dem Erioglaucin A und dem Eriogrün B der Aninlinfarben- und Extraktfabriken, vorm. J. R. Geigy, in Basel, zwei Triphenylmethanderivaten, geeignete Indikatoren für den genannten Zweck.

Erioglaucin A ist in Wasser mit blauer Farbe leicht löslich. Nicht zu stark saure Lösungen des Farbstoffes sind grün. Durch eine Spur Kaliumpermanganat erleidet die grüne Lösung eine auffallende Farbveränderung, die grüne Lösung wird bläulichrot. Eriogrün B gibt, in Wasser gelöst, eine bläulich-grüne Lösung. Nach Zusatz von Mineralsäuren wird diese Lösung sofort intensiv gelb. Durch eine Spur Permanganat wird diese

[14]) Ztschr. analyt. Chem. 75, 81 [1928].
[15]) Kolloidchem. Beih. 21, 305 [1926].
[16]) Chem.-Ztg. 47, 689 [1923].
[17]) Ebenda 48, 305 [1924].
[18]) Chem. Ztrbl. 98, I, 324 [1927].
[19]) Ztschr. analyt. Chem. 77, 37 [1929].
[20]) Analyst 52, 459 [1927].
[21]) Helv. chim. Acta 11, 598 [1928].
[22]) Chem.-Ztg. 46, 54 [1922].
[23]) Journ. Amer. chem. Soc. 49, 356 [1927].
[24]) Chem. Weekbl. 24, 203 [1927]; durch Chem. Ztrbl. 98, II, 300 [1927].
[25]) Ztschr. analyt. Chem. 63, 81 [1923].
[26]) Ebenda 77, 111 [1929].

gelbe Lösung satt orangegelb. Beide Indikatoren sind reversibel, durch Zusatz einer Spur Ferrosalz wird die ursprüngliche Farbe wieder hervorgerufen. Der Farbumschlag erfolgt bei Eriogrün B nicht ganz so rasch wie bei Erioglaucin A. Eriogrün B ist gegen oxydative Wirkungen also weniger empfindlich. Gegen Kaliumbichromat sind beide Indikatoren unempfindlich, sie sind also spezifisch manganometrische Indikatoren. Bei ihrer Anwendung bei der Permanganattitration der Ferrocyanwasserstoffsäure zeigte es sich, daß der Endpunkt auf einen Tropfen (0,02 ccm) einer 0,05 n-Permanganatlösung bestimmt werden kann. Die Eigenfarbe der Ferrocyan- und Ferricyan-Ionen, die sich sonst unangenehm bemerkbar macht, stört nicht. Die alte de Haensche Methode verliert damit ihre Unsicherheit. Die Empfindlichkeit beider Indikatoren ist so groß, daß sie auch für Mikrotitrationen in Frage kommen. Knop fand noch eine ganze Reihe von Triphenylmethanfarbstoffen, die als oxydimetrische Indikatoren benutzt werden können, deren Bewertung aber eine kritische Prüfung voraussetzt. — In Gemeinschaft mit O. Kubelkova berichtet Knop[27]) noch über die Permanganattitration von Eisen mit beiden Indikatoren, namentlich auch über Mikrotitrationen.

K. Fajans und H. Wolff[28]) haben beobachtet, daß frisch gefälltes Silberchlorid eine starke Neigung hat, Silberionen zu adsorbieren. Die positiv beladenen Teilchen adsorbieren nun wieder unter Deformation des Anions Farbstoffanionen, und dabei entsteht eine gefärbte Verbindung. Auf diesen Beobachtungen beruht ein Verfahren der Bestimmung von Silber und Halogen unter Verwendung eines sauren Farbstoffs der Fluorescinreihe. Wilhelm Böttger und K. O. Schmitt[29]), die das Verfahren alsbald nachprüften, bestätigen die Angaben von Fajans, ebenso O. Tomiček[30]) sowie Kolthoff und L. H. van Berk[31]), die die Bezeichnung Adsorptionsindikatoren einführen. Fajans und Wolff haben nun gefunden, daß Jodid neben Chlorid bestimmt werden kann, da die angewendeten Farbstoffe vom Jodsilber weniger stark adsorbiert werden als die Jod-Ionen der Lösung, jedoch deutlich stärker als die Chlor-Ionen. Kolthoff[32]) fand bei der Nachprüfung, daß Eosin sich sehr gut als Adsorptionsindikator eignet, und daß durch Zugabe von Ammoncarbonat der von Fajans festgestellte Fehler beseitigt wird. Neuerdings hat R. Burstein[33]) die Fajans-Methode auf Blei- und Ferrocyanionen übertragen und dabei festgestellt, daß nur Farbstoffe der Fluoresceinreihe sich als Adsorptionsindikatoren eignen. J. Hodakow[34]) fand im Methylviolett einen Adsorptionsindikator für Halogenionen.

Die Zahl der Vorschläge neuer Indikatoren aus den letzten Jahren ist also groß, und man versucht auf den verschiedensten Wegen zum Ziele zu gelangen, d. h. den Endpunkt der Titration möglichst genau und sicher festzustellen. Welche von all den vielen Vorschlägen, über die ich ihnen berichtet habe, sich in der Praxis einbürgern werden, läßt sich aber nicht voraussehen, da hierfür theoretische Erwägungen und praktische Versuche nicht allein maßgebend sind.

Dies gilt, ganz abgesehen von dem Preis, der Zugänglichkeit des betreffenden Indikators und der Notwendigkeit, das Ergebnis der Nachprüfung von anderer Seite abzuwarten oder eine solche selbst vorzunehmen, vor allem bei maßanalytischen Verfahren, die von bestimmten Gruppen oder Verbänden oder durch internationale Vereinbarung festgelegt sind. Hat z. B. ein Schiedschemiker den Auftrag, eine zur Untersuchung eingeschickte Substanz nach einer vorgeschriebenen Methode zu untersuchen, so muß er sich genau an die Vorschriften halten, auch hinsichtlich des Indikators. Er wird also, wenn bei der Untersuchung weinsäurehaltigen Rohmaterials die Methode Goldenberg 1907[35]) vorgeschrieben ist, den Neutralpunkt durch Tüpfeln auf empfindlichem Lackmuspapier feststellen müssen, und darf nicht einen ihm geeignet erscheinenden Indikator zusetzen, wie dies in einer anderen Ausführungsform der Methode[36]) geschieht. [A. 95.]

[27]) Ebenda **77**, 125 [1929].
[28]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **137**, 230 [1924].
[29]) Ebenda **137**, 246 [1924].
[30]) Chem. Ztrbl. **97**, II, 270 [1926].
[31]) Ztschr. analyt. Chem. **70**, 369 [1927].
[32]) Ztschr. analyt. Chem. **70**, 395 [1927].
[33]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **164**, 219 [1927].
[34]) Ztschr. physikal. Chem. **127**, 43 [1927].
[35]) Ztschr. analyt. Chem. **47**, 57 [1908].
[36]) Ebenda **63**, 111 [1923].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Komitee zur Veranstaltung von Gastvorträgen ausländischer Gelehrter der exakten Wissenschaft zu Wien.

Geh. Rat Prof. Dr. R. Willstätter, München: „*Lebensvorgänge und technische Methoden*[1])."

Vortr. legt dar, daß die technischen Vorgänge der chemischen Großindustrie im Begriffe sind, sich den Reaktionen der lebenden Zelle anzunähern, insofern in dieser Entwicklung den Katalysatoren eine führende Rolle zufällt. Es werden eingehende Vergleiche zwischen technischen und biologischen Reaktionen gezogen, die in folgenden Schlußausführungen gipfeln:

„Die gemischten anorganischen Katalysatoren der Industrie und die natürlichen Vorbilder von den Katalysen der Lebensvorgänge bieten merkwürdige Parallelen, die durch neue Analysen enzymatischer Systeme aufgedeckt wurden. Besonders bei den proteolytischen Enzymen sind schöne Beispiele für die Bedeutung physiologischer Komplexe bekanntgeworden, worin Begleitstoffe die Aktivität der Enzyme steigern und ihre Spezifität beeinflussen, indem sie nämlich den Kreis ihrer Substrate erweitern. Derart ist nach den Untersuchungen von E. Waldschmidt-Leitz die Bedeutung des Aktivators Enterokinase für das Trypsin; ähnlich wirkt nach neuen Ergebnissen desselben Forschers eine von ihm beobachtete Kinase des Kathepsins, der in schwach saurem Gebiet wirkenden Proteinase der Milz. Auf die pflanzliche Proteinase Papain wirkt Blausäure als Aktivator, der zugleich den Wirkungsbereich dieser Protease erweitert; gleichwertig mit Blausäure ist nach neuen Befunden von O. Ambros und A. Harteneck ein in der Natur vorkommender Aktivator, eine Phytokinase.

Die unabsehbare technische Bedeutung der katalytischen Prozesse, auf deren künftige Entwicklung das Verfahren der Benzingewinnung aus Kohle oder zunächst aus schweren Ölen durch Cracken und gleichzeitige Hydrierung die allgemeine Aufmerksamkeit lenkt, hat in den letzten Jahren eine wachsende Zahl von Forschern und gut eingerichteten Instituten für die Probleme der Katalyse gewonnen, und es ist eine umfangreiche Literatur im Entstehen, besonders hinsichtlich der katalytischen Erscheinungen an heterogenen Gasreaktionen. Dadurch hat die physikalisch-chemische Forschung unsere Kenntnis vom Wesen der Katalyse experimentell und theoretisch bedeutend gefördert. In den Untersuchungen über die Kinetik heterogener Gasreaktionen werden die Gesetze der Gasadsorption in Grenzschichten, der Adsorptionsisothermen,

[1]) Vgl. Österr. Chemiker-Ztg. **32**, 107 [1929].

der Adsorptionswärmen und der Kettenreaktionen erforscht, also diejenigen Faktoren, welche bewirken, daß der Umsatz an der Grenzfläche, in der Adsorptionsschicht, größer ist als im freien Gasraum. Unter den Eigenschaften der Oberflächen, an welchen die adsorbierten Moleküle leichter in reaktionsfähigen Zustand kommen und an denen die Reaktionen über Zwischenstufen von tieferem Energieniveau als im Gasraum laufen, sind besonders die Häufigkeit und die Verteilung der Aktivitätszentren untersucht worden. Als aktive Flächenteilchen gelten nach Haber die aus den Gittern heraustretenden, am wenigsten durch Nachbaratome abgesperrten und abgesättigten Atome (extra lattice-Atome). In den physikalisch-chemischen Arbeiten der letzten Jahre scheint mir aber der eigentliche chemische Sinn der Mehrstoffkatalysatoren zu sehr in den Hintergrund zu treten. Es fehlt an der Beachtung von Beziehungen zwischen den aktivierten Katalysatoren und chemischen Erfahrungen anderer Art. Es mag von Nutzen sein, verschiedenartige Beobachtungen an Gemischen miteinander in Beziehung zu setzen.

Es genügt gar nicht, anzunehmen, daß durch Beimischungen zu einfachen Katalysatoren allein die Häufigkeit der vorhandenen aktiven Stellen vermehrt werde. Die Reaktionslenkungen bei manchen Katalysen sind als so spezifische Wirkungen zu betrachten, daß die Mehrstoffkatalysatoren neuen Stoffindividuen gleichgesetzt werden müßten. Die Affinitätsfelder eines Atoms können und sie müssen in gewissen Fällen die Affinitätsfelder benachbarter Atome in innigen Gemischen so beeinflussen, daß durch Synergie individuelle Stoffe von spezifischem Reaktionsvermögen, z. B. spezifischer katalytischer Wirksamkeit, gebildet werden. ‚Gemische können die Natur neuer chemischer Verbindungen haben.' (Faraday-Vorlesung, 1927.) Die katalytischen Einflüssen unterliegenden chemischen Reaktionen bilden zwar nicht die erste und die einzige, aber eine besonders günstige Möglichkeit, um die chemische Beeinflussung eines Stoffes durch einen beigemischten anderen Stoff zu erkennen. Es ist aber nötig, auch andere Gebiete der anorganischen Chemie, vor allem die Chemie der Metallegierungen, von demselben Gesichtspunkt aus zu betrachten, nämlich mit der Annahme, daß in Gemischen elementarer Stoffe die chemischen und physikalischen Eigenschaften einer elementaren Komponente durch den Einfluß einer oder mehrerer anderer Komponenten wesentliche Abänderungen erleiden. Diese Abänderungen können sprunghaft und qualitativ sein.

Mit den Beobachtungen an den in heterogenen Systemen wirkenden Mischkatalysatoren lassen sich ältere Befunde an Katalysen in homogenen Systemen in Beziehung setzen, z. B. solche Oxydationsfälle, in denen die Katalysatoren und die Substrate in gelöstem Zustand enthalten sind. Nach den noch unerklärten Beobachtungen von Th. S. Price (1898) über die Oxydation von Jodkalium durch Persulfat wird die katalytische Wirkung von Ferrosalz durch geringen Zusatz von Kupfersalz wesentlich verstärkt, nach den ähnlichen Beobachtungen von J. Brode (1901) ist für die Oxydation von Jodwasserstoff durch Hydroperoxyd Ferrosalz bei Gegenwart von Kupfersalz oder Kupfersalz bei Gegenwart von Ferrosalz ein verstärkter Katalysator. In diesen für genaue Messungen geeigneten Fällen scheint es sich um gegenseitige Beeinflussung von Affinitätsfeldern zu handeln. Zwischen der heterogenen und homogenen Katalyse liegt das Gebiet der mikroheterogenen Systeme. Die von Bredig erschlossenen Metallkolloide scheinen noch nicht für die Untersuchung der Mehrstoffkatalyse herangezogen zu sein, aber gerade hier könnten sich besonders günstige Möglichkeiten für quantitative Beobachtung an Mischkatalysatoren bieten.

Die chemische Deutung für die Eigenart der Mischkatalysatoren beruht auf derselben Annahme wie die Erklärung der Systeme, die sich aus Katalysatoren und ihren Verstärkern sowie ihren Hemmungskörpern und Giften zusammensetzen: es ist die Annahme, daß elektrostatische und elektromagnetische Kraftfelder sich überlagern. Dadurch eröffnen sich Parallelen zur Chemie der Legierungen, nämlich der festen Lösungen und der Mischkristalle, weiterhin der Mischkristalle nicht nur von Metallen, sondern auch von chemischen Verbindungen. Man hat in vielen Fällen sprunghafte Änderung von Eigenschaften der Metalle bei Zusatz von anderen Metallen oder von Kohlenstoff und anderen Metalloiden entdeckt, die vom alten Standpunkt, nämlich mit der Annahme des ungestörten Fortbestehens der Komponenten in einem Gemisch unerwartet, manchmal unerhört erscheinen. Ein großer Teil der merkwürdigen Beobachtungen an Mischkristallen und an Legierungen läßt sich wohl als Beeinflussung des Verhaltens der Komponenten durch die Anordnung der Atome in den Kristallgittern erklären. Es gibt aber auch Erscheinungen, deren Wesen nur in Affinitätsbeeinflussungen besteht, wodurch die Gemische die Eigenschaften neuer chemischer Verbindungen gewinnen.

Eisen verliert durch die Wirkung von Beimengungen öfters sprunghaft einige seiner hauptsächlichen Merkmale, Oxydierbarkeit, Leichtlöslichkeit in Säure, Magnetisierbarkeit. Der Erfinder des Manganstahls, Sir Robert Hadfield, mit dem ich mich über dieses Problem unterhielt, machte mich auf einige merkwürdige Beispiele aufmerksam: Manganstahl mit 12—14% Mn und 1—1,25% C hat einen spezifischen Magnetismus von nur 0.10 (verglichen mit Eisen = 100); vermindert man in dem Gemisch den Kohlenstoff auf < 0,12, so steigt der spezifische Magnetismus auf 7—10%. Steigt aber der Mangangehalt (ohne Änderung von C) auf 17%, so sinkt der spezifische Magnetismus wieder auf 0,1. Auch die in bezug auf ihren chemischen Sinn unerklärten magnetisierbaren Legierungen von Heusler, z. B. Legierungen aus Cu, Al, Mn, die ihre höchste Magnetisierbarkeit erst durch ‚Alterung' erreichen (durch andauerndes Erwärmen auf höhere Temperatur), zeigen uns, wie weit die Erfahrung an Gemischen der Theorie vorausgeeilt ist. So aussichtsreich die neue Methodik der Röntgen-Metallographie ist, so sagt doch die Feinbauuntersuchung unmittelbar nur über die Anordnung der Atome aus, nicht über Valenzbeeinflussung.

Die Allotropie der Elemente ist in einem Teil der Fälle durch Verbindung der Atome in verschieden großer Anzahl zu Molekülen (O_2 und O_3), in einem anderen Teil durch verschiedenartigen Gitterbau (Diamant und Graphit) bedingt. Außerdem gibt es aber auch Fälle, in denen die Bildung verschiedener allotroper Modifikationen auf ungleiche gegenseitige Beeinflussung der Atomkraftfelder zurückgeführt werden sollte. So gilt es als sichergestellt, daß beim reinen Eisen die magnetische Umwandlung nichts mit dem Kristallisationsvorgang zu tun hat. Bei der magnetischen Umwandlung des Eisens (768°) ändern sich weder Kristallgefüge noch Lauegitter, α- und δ-Eisen weisen gleiche Form auf.

Die physikalischen und die chemischen Eigenschaften der Metalle können durch geringe Zusätze sprunghaft umgestaltet werden. Kleine Mengen von Kupfer erhöhen die Widerstandsfähigkeit des Stahls, und der Zusatz kleiner Mengen Silicium erhöht die Korrosionsbeständigkeit des Aluminiums, durch Legierung mit Silicium wird Aluminium viel säurebeständiger. Blei wird durch Zusatz von kleinen Mengen Alkalimetall (Lithium, Natrium) zum brauchbaren Lagermetall, Silicium erfährt gleichfalls Veredlung durch Alkalimetall. Die Eigenschaften des Alkalimetalls erscheinen in diesen Legierungen maskiert. Ähnliche Erfahrungen macht man neuerdings mit Zusätzen von Beryllium. G. Tammann (1912) hat an getemperten Mischkristallen von Silber und Gold scharfe Resistenzgrenzen gegen die Einwirkung sogenannter Lösungsmittel aufgefunden. Bei einem gewissen Goldgehalt (etwa 50 Mol-%) verliert das Silber sprunghaft z. B. seine Löslichkeit in Salpetersäure. H. Grimm (1924) hat an Mischkristallen von Salzen überraschende Unterschiede in den chemischen Eigenschaften gegenüber den Komponenten aufgefunden, z. B. Beständigkeit von Permanganaten und sogar von Manganaten und Ferraten in Kristallen isomorpher Mischungen mit Sulfaten. Das Verhalten der Pyrophore aus verschiedenen Salzgruppen, Sulfiden und Halogeniden, das Ph. Lenard physikalisch, L. Vanino und neuerdings E. Tiede chemisch untersucht haben, scheint gleichfalls in das Gebiet des nicht additiven, sondern synergischen Verhaltens von Gemischen zu fallen. Es sind immer Gemenge, an denen die Lichterregbarkeit auftritt, und zwar sind es sehr geringe Mengen von Schwermetallverbindungen, die in den Gemischen

als Träger des für die Phosphorescenzerregung verantwortlichen lichtelektrischen Effektes wirken.

Die chemische Eigenart eines Gemisches im festen Aggregatzustand erscheint nur als ein Sonderfall von Abhängigkeit der chemischen Konstitution. Die Erscheinung ist nicht auf den festen Aggregatzustand beschränkt. Die feinsten Eigentümlichkeiten und Änderungen der Konstitution lassen sich durch unsere Strukturformeln nicht ausdrücken, nicht einmal andeuten. Und die Atommodelle, die wir der theoretischen Physik verdanken, reichen nicht bis zu den Elementen mit höheren Atomgewichten. Der Nachweis von zwei isomeren Wasserstoffmolekülen, Ortho- und Para-Wasserstoff, durch die jüngsten Untersuchungen von K. F. Bonhöffer und P. Harteck sowie von A. Eucken läßt nur ahnen, wie viele Isomerien bei komplizierteren Molekülen möglich sind und sich künftig verwirklichen lassen werden.

Es wird möglich sein, Abhängigkeiten des chemischen Verhaltens von den Reaktionsbedingungen auf Änderungen der Affinitätsverhältnisse in den Molekülen zurückzuführen. Anfänge einer solchen Betrachtungsweise mögen als Beispiele dienen. Bei der Hydrierung von Therephthalsäure mit Natriumamalgam (Willstätter, Seitz und Bumm) wurde vor kurzem beobachtet, daß je nach der Acidität der Lösung entweder nur der aromatische Kern (bei $p_H = 12-15$) oder zum erheblichen Teil eine Carboxylgruppe (bei $p_H = 9-9{,}8$) den Angriffspunkt der Reduktion bildet. Bei einer einfachen anorganischen Verbindung, der Monokieselsäure, zeigt sich die Beständigkeit in so hohem Maße von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung abhängig, daß es nur bei Einstellung einer ganz bestimmten Acidität gelingt, diese für nicht existenzfähig gehaltene Verbindung in wässeriger Lösung darzustellen; ihre Kondensation zu Di- und Polykieselsäuren verläuft sehr rasch bei $p_H = 5$, weit langsamer in einem etwas stärker saueren Gebiete ($p_H = 2-3$). Das chemische Verhalten anorganischer und organischer Verbindungen, insoweit es durch die Feinstruktur der Moleküle bedingt ist, kann also schon bei wechselnder Wasserstoffionenkonzentration der Lösung verschieden sein. Es ist möglich, daß die so viel untersuchte Abhängigkeit der Enzymwirkungen von der Acidität der Lösungen auch auf feine Änderungen der Konstitution, nämlich der Affinitätsverteilung in den spezifisch reagierenden Gruppen der Enzyme und der Substrate zurückzuführen ist. Durch derartige Betrachtungen werden so verschiedenartige Erscheinungen, deren Erforschung in den kommenden Jahren der Chemie obliegt, auf dieselbe Grundannahme zurückgeführt, mit der wir heute das Wesen der Katalyse wie auch die Erscheinungen der selektiven Adsorption zu erklären suchen, nämlich auf die Annahme der Beeinflussung von Affinitätsfeldern bei Anlagerung oder bei Annäherung von Atomen an Atome und von Molekülen an Moleküle. Diese Anschauung fußt auf einer Erweiterung unserer Lehre von der chemischen Affinität. Die präzisen Vorstellungen bestimmter Valenzeinheiten sind längst unzureichend geworden, aber die notwendige Erweiterung durch Hypothesen über Partialvalenz oder Residualaffinität läßt sich noch nicht genügend, noch nicht exakt ausbauen. Es sind noch recht undeutliche hypothetische Annahmen, deren die chemische Lehre heute kaum entraten kann; sie wartet auf die Hilfe, die von Fortschritten der theoretischen Physik zu erhoffen ist. Unsere Kenntnis von den Lebensvorgängen und die Entwicklung unserer großindustriellen Prozesse sind an dieselbe Grenze gelangt, in welche analytische Erfahrung und synthetische Kunst mühsam einbrechen. Für die weitere Forschung ist uns die Belebung und Zusammenfassung des zerstreuten Tatsachenmaterials durch die Hypothese nicht entbehrlich. Seien wir nicht zu ängstlich, sie anzuwenden. Freilich bemerkt Le Chatelier in seinem Buche ‚Science et Industrie' (1925), in dem er ‚L'influence pernicieuse exercée jadis par l'hypothèse phlogistique' erwähnt: ‚On peut craindre aujourd'hui le même inconvénient des hypothèses atomistiques.' Allein der Strom der wissenschaftlichen Forschung fließt heute so viel rascher als vor zweihundert Jahren, und in gleichem Maße ist die Selbstreinigung wirksamer geworden, die dem stehenden Wasser fehlt und dem strömenden eigen ist. An der Hypothese ist das beste ihre Kraft, neue Versuche anzuregen, und die Hoffnung auf neue Erkenntnis, die sie erweckt."

Gesellschaft Liebig-Museum in Gießen.

Die Hauptversammlung des Jahres 1929 fand am 21. Juli im Liebig-Museum in Gießen statt. In der Vorstandssitzung wurden folgende Punkte beraten: 1. Verleihung der Liebig-Museums-Medaille. 2. Die Finanzlage der Gesellschaft. 3. Die bisherige und weitere Entwicklung des Museums, besonders die Herstellung eines Kataloges der umfangreichen Sammlungen von Briefen, Bildern, Büchern und Apparaten.

Dr. Hildebrandt, Hannover, seit 1. Juli 1929 als wissenschaftlicher Hilfsarbeiter des Museums tätig, hat die wichtigen, größtenteils durch Stiftungen in das Museum gelangten Briefsammlungen geordnet und in sehr praktischer Weise in Form von Merkblättern mit kleinen Auszügen versehen. Auf Grund dieser Arbeit hielt Dr. Hildebrandt einen öffentlichen Vortrag, in dem er ausführte, daß zur Liebigforschung auch Briefe zählen, die die Zeitgenossen Liebigs direkt gewechselt haben. Nach einer Aufzählung der bisher gedruckten und veröffentlichten Liebigbriefe gab Vortr. eine Übersicht über die im Museum befindlichen Briefe, die noch nicht veröffentlicht sind, sich zur Zeit aber in Bearbeitung befinden. Es sind vorhanden: Etwa 100 Briefe Liebigs an A. W. Hofmann aus den Jahren 1845 bis 1872, etwa 70 Briefe Liebigs an Fehling aus den Jahren 1837 bis 1872, Briefe Liebigs an Hermann Kopp aus den Jahren 1854 bis 1871, etwa 40 Briefe Liebigs an die Verlagshandlung C. F. Winter, etwa 50 Briefe Liebigs aus den Jahren 1859 bis 1864, in der Hauptsache an den Fabrikanten Crämer in Doos bei Nürnberg über Versilberung des Glases, sowie einige Briefe über Fleischextrakt, eine große Reihe von kleineren Briefserien und Einzelbriefen, unter anderen an Berzelius, Pelouze, Strecker, Doebereiner, Marquardt, Bischoff usw., und schließlich zahlreiche Briefe, deren Empfänger noch nicht ermittelt werden konnten. Dazu kommen noch die Briefe Pettenkofers an Fehling aus den Jahren 1857 bis 1863.

Äußerlich kann man an den Briefen interessante Studien über Briefpapier, Dauer der Briefbeförderung in der damaligen Zeit machen, auch aus den Handschriften allerlei Schlüsse ziehen; der Inhalt der Briefe bietet wichtige Ergänzungen zur Liebigbiographie von Volhard.

Die Bearbeitung der Briefe geht so vor sich, daß von allen Briefen Registerkarten in mehrfacher Ausführung, geordnet nach verschiedenen Gesichtspunkten — Datum, Inhalt, Absender, Empfänger usw. —, angefertigt werden. Auf diese Weise wird es möglich, eine allgemeine Übersicht zu erhalten und unbekannte Briefe, das heißt solche, deren Empfänger nicht bekannt ist, zu enträtseln.

Auf Grund der Registerkarten ist die Herausgabe eines Briefkataloges vorgesehen.

Am Schlusse seiner Ausführungen las Vortr. noch einige zusammenhängende Begebenheiten aus den Briefen Liebigs an Kopp und Fehling vor, z. B. Liebigs Reise nach Paris im Jahre 1867 und Reisen nach England im Jahre 1844 und 1855, Arbeit über die Londoner Kloaken, über Suppe für Säuglinge, Verbesserung der Brotbereitung, Zuneigung Liebigs zu Fehlings Tochter Clara und Mitteilungen über Liebigs letzte Jahre. Es ergab sich, daß diese noch nicht veröffentlichten Briefe viel Neues zur Liebigforschung bringen.

An der Diskussion beteiligten sich Prof. Dr. Bürker, der Physiologe der Universität, sowie Dir. Dr. Buchner, Hannover.

In der Geschäftssitzung beschloß die Versammlung, die Liebig-Museums-Medaille (in Silber vergoldet mit dem Porträt J. v. Liebigs und dem Bilde der Säulenhalle) zu verleihen an folgende Herren, welche sich um die Begründung des Museums und der Gesellschaft seit 1911 besondere Verdienste erworben hatten[1]): 1. Geh. Rat Prof. Dr. Elbs, 2. Geh. Rat Prof. Dr. Behagel, 3. Prof. Dr. Bürker, sämtlich in Gießen, 4. Dir. Dr. Buchner, Hannover-Kleefeld, 5. Dr. med., Dr. phil. F. F. Werner, Bad Mergentheim, früherem Schriftführer der Gesellschaft, 6. Architekt Burg, Gießen, der die Wiederherstellung des Liebig-Laboratoriums ausgeführt hat.

Im Laufe der Zeit soll die Zahl der Verleihungen auf 1 bis 2 im Jahre eingeschränkt werden.

---

[1]) Vgl. Chem. Fabrik 2, 378 [1929].

Nach dem Geschäftsbericht hat sich die finanzielle Lage nach der Befestigung der Währung wieder gehoben, bedarf aber noch dringend der Hilfe durch Mitgliedschaft und Schenkungen. Der Plan eines Kataloges der Sammlungen wurde von der Versammlung gebilligt. Es soll schrittweise vorgegangen und zunächst ein Katalog der Briefe auf Grund der Arbeit von Dr. Hildebrandt gedruckt werden, falls dies pekuniär möglich ist.

Nach der Versammlung fand eine Besichtigung der Neuerwerbungen, z. B. des Liebig-Dioramas von der Gesolei, statt.

RUNDSCHAU

Homöopathie. Unter der Leitung von Priv.-Doz. Dr. Bastanier[1]) wird in Berlin eine homöopathische Universitäts-Poliklinik errichtet, und es ist beabsichtigt im Anschluß daran auch ein wissenschaftliches homöopathisches Forschungslaboratorium zu schaffen. (63)

Vereinigung Liebighaus E. V. Im Juli d. J. hat in Darmstadt die Gründung der Vereinigung Liebighaus E. V. stattgefunden. Gründer sind: der Volksstaat Hessen, die Stadt Darmstadt, die Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule zu Darmstadt (Ernst - Ludwigs - Hochschul - Gesellschaft) gemeinsam mit der Deutschen Chemischen Gesellschaft, dem Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands, dem Verein deutscher Chemiker, der Deutschen Bunsengesellschaft, dem Verein Deutscher Ingenieure und der Firma E. Merck.

Die Vereinigung Liebighaus hat es sich zur Aufgabe gestellt, das wiedererbaute Geburtshaus Justus von Liebigs in Darmstadt, Große Kaplaneigasse 30, als Museum einzurichten und dauernd zu erhalten. In dem Hause sind Erinnerungen an Liebig und andere Chemiker untergebracht. In ihm soll auch die Entwicklung aller derjenigen Industrien, die von Liebig begründet oder entscheidend beeinflußt worden sind, wie die Industrie der Düngestoffe, die pharmazeutische, die Spiegel-, Fleischextrakt- und Ernährungsindustrie, aufgezeigt werden.

Dem Vorstande gehören an: Geheimrat Dr. Dr.-Ing. e. h. A. von Weinberg, Frankfurt a. M., als Vorsitzender, Prof. Dr. E. Berl, Darmstadt, als stellvertretender Vorsitzender, Dr. Karl Merck, Darmstadt, als Schatzmeister, Ministerialrat Dr. h. c. K. Löhlein, Darmstadt, Bürgermeister Buxbaum, Darmstadt.

Dem erweiterten Vorstandsrat gehören u. a. an die Herren: Böhmer, v. Braun, F. Haber, A. Mittasch, H. Rößler, H. Wieland, R. Willstätter, C. Bosch, N. Caro, Diehn, P. Duden, O. Eckstein, K. H. Meyer, F. Rößler, F. Merck, R. Sommer.

Der Beitrag beträgt für Einzelpersonen mindestens 20,— RM., für alle übrigen Mitglieder mindestens 100,— RM. jährlich. Einzelpersonen, welche einen einmaligen Beitrag von mindestens 500,— RM. entrichten, Körperschaften, Vereine, Unternehmungen usw., welche einen einmaligen Beitrag von mindestens 2000,— RM. entrichten, erwerben dadurch die dauernde Mitgliedschaft und werden als Stifter geführt.

Eine begrenzte Zahl von Exemplaren eines von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Agfa, ausgezeichnet reproduzierten Kollegheftes von August Kekulé, nach Vorlesungen von Liebig, kann an diejenigen Persönlichkeiten oder Körperschaften abgegeben werden, welche mindestens 100,— RM. für die Zwecke der Vereinigung Liebighaus gestiftet haben. (60)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Ernannt wurden: Bergrat G. Koch, Hannover, in Anerkennung seiner Verdienste um die Entdeckung und Aufschließung der badischen Kalisalzlagerstätten im besonderen und um die technische Fortentwicklung des Kalibergbaus im allgemeinen von der Technischen Hochschule Berlin zum Dr.-Ing. e. h. — Generaldirektor J. Tiemessen, Frankfurt, Leiter der Vereinigung deutscher Gaswerke, Gaskokssyndikat, A.-G., von der philosophischen Fakultät der Universität Innsbruck zum Dr. phil. h. c.

[1]) Chem. Fabrik 1, 170 [1928].

Prof. Dr. Bauer, Leipzig, wurde mit der vertretungsweisen Verwaltung der Professur der angewandten Chemie und der Direktion des Laboratoriums der angewandten Chemie beauftragt, welche durch die Emeritierung von Geh.-Rat Paal frei geworden sind.

Gestorben sind: Dr. phil. h. c. W. Ohligschlaeger, Mitglied des Aufsichtsratsvorstandes der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, im Alter von 65 Jahren am 31. August. — Dr. H. Pastor, Leiter der technischen Abteilung der Elberfelder Glanzstoff-Fabriken, früher Direktor der vereinigten Seidenfärbereien I. P. Lohe-Langenbeck-Schusterinsel, im Alter von 52 Jahren in Elberfeld. — Kommerzienrat Dr.-Ing. e. h. G. Schumann, Generaldirektor der Ilse-Bergbau-A.-G. und Aufsichtsratsvorsitzender des Ostelbischen Braunkohlensyndikats 1928 G. m. b. H., am 2. September im Alter von 69 Jahren.

Ausland. Prof. Dr. A. F. Holleman, Bloemendaal, Verfasser der bekannten chemischen Lehrbücher, feierte am 28. August seinen 70. Geburtstag.

Gestorben: Ing. M. Mauermann, Direktor der Schoeller-Bleckmann Stahlwerke A.-G., Wien, früher leitender Chemiker bei der Bismarck-Hütte, am 1. Juli im Alter von 61 Jahren.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Die chemische Zeichensprache einst und jetzt. Von Dr. Victor Cordier, tit. o. ö. Professor an der Technischen Hochschule in Graz. 220 Seiten. Leykam-Verlag, Graz 1928/29. RM. 15,—.

In den letzten Jahrzehnten ist das Interesse für die Lebensgeschichte unserer chemischen Zeichen erheblich gewachsen. Gerade von Graz aus sind wertvolle Beiträge geliefert worden, und zwar schon vor 30 Jahren durch die Monographie von G. W. Gessmann „Geheimsymbole der Chemie und Medizin" (Graz 1899), nunmehr durch das obige Werk, dessen Autor leider nicht mehr das Erscheinen seines Buches erlebt hat, — treue Freunde (Priv.-Doz. Dr. Benedetti-Pichler und stud. chem. E. Marx) haben die letzten Korrekturen lesen und das Namens- und Sachregister anfügen müssen. Zum Inhalt des schön ausgestatteten, mit 11 Abbildungen und zahlreichen chemischen Zeichen geschmückten Werkes läßt sich sagen, daß darin der Entwicklungsgang der chemischen Symbole stufenweise und sinngemäß in den folgenden sechs Abschnitten behandelt wird: 1. die Zeichen der Alchemisten und Jatrochemiker (30 Seiten), 2. die Zeichen im phlogistischen Zeitalter (16 Seiten), 3. Symbole zu Lavoisiers Zeiten (20 Seiten), 4. Atomsymbole Daltons (10 Seiten), 5. das Zeichensystem von Berzelius (52 Seiten) und 6. Symbolische Bezeichnungen der letzten 100 Jahre (83 Seiten). — Ausgehend von den Metallsymbolen als einstigen Planetenzeichen, denen griechische Alchemisten nachher gewisse Charaktere für die Zustandseigenschaften anhängten (z. B. glänzend, gefeilt, gebrannt usw.), gelangte man zu den Zeichen für chemische Verbindungen und Vorgänge, dann weiterhin (1787) zu einer Berücksichtigung von „Zahl, Natur und Verhältnis", schließlich zu Daltons Atomsymbolen (1808) und endlich (1814) zu Berzelius' Buchstaben. — Jede tiefgreifende Neuordnung in der Lehre von den Stoffen brachte eine Erweiterung und Vertiefung der chemischen Symbolik mit sich; aus den primitiven Zeichen für Stoffarten wurden nach und nach Symbole, die neben der Art auch die Zahl und das Maß berücksichtigten, um ihrerseits zum Aufbau, zur räumlichen Anordnung der Atome in der Molekel hinüberzuleiten. Auch die Gegenwart ist Zeugin und Mitarbeiterin in dem geistigen Ringen um eine neue Lehre vom Stoff, und die Frage nach einer Erweiterung der chemischen Zeichensprache, nach einer Anpassung derselben an die moderne Erkenntnis wird immer dringender werden. Die Elektronik muß auch in den chemischen Symbolen zum Ausdruck kommen, die statischen Formeln sind nicht ausreichend für die Wiedergabe dynamischer Zustände. Vielleicht kann man das erwachte Interesse für den Werdegang der noch gegenwärtig gebräuchlichen chemischen Zeichensprache als eine unbewußt sich einstellende Wegbereitung für eine bevorstehende Neugestaltung

deuten? Und es ist reizvoll und nützlich, aus dem Buch Cordiers den folgerichtigen Entwicklungsgang bis zur Gegenwart kennenzulernen, besinnlich ein großes Kapitel der Kultur- und Geistesgeschichte vor dem geistigen Auge sich entfalten zu sehen und erwartungsvoll der künftigen zwangsläufigen Entwicklung entgegenzublicken.

P. Walden. [BB. 175.]

Die großen Chemiekonzerne. Von Dr. Alfred Marcus. Mit sechs Tafeln. Hirzel, Leipzig 1929. RM. 8,—

Die großen Konzerne von Weltgeltung, außer der I. G. also L'Air Liquide, Imperial Chemical Industries, Ltd., Kuhlmann, Duport, Montecatini, werden nach dem Stande vom August 1928 behandelt. Jeder Wirtschaftler wird dem Verfasser Dank wissen, daß er die verwickelten Beziehungen, als die sich diese modernen Wirtschaftsgebilde dem Außenstehenden darstellen, klargelegt hat. Das Buch gewinnt besonderen Wert durch die kritische Beleuchtung einzelner Vorgänge der Konzernbildung.

Scharf. [BB. 387.]

Die Chemie in Jena von Rolfinck bis Knorr (1629—1921). Von Fritz Chemnitius. 191 S. m. Abb. Verlag der Frommannschen Buchhandlung Walter Biedermann. Jena 1929. Preis: Brosch. RM. 6,—; Ganzl. RM. 7,80.

Die Chemie in Jena zur Goethezeit. Von Hugo Döbling. (Zeitschrift des Vereins für Thüringer Geschichte und Altertumskunde, herausgegeben von Otto Dobenecker; Neue Folge, 13. Beiheft. Beitr. z. Gesch. d. Univ. Jena, Heft 2, 220 S.) Verlag von Gustav Fischer. Jena 1928. Preis: Brosch. RM. 8,—.

Zwei neue Veröffentlichungen aus der Chemiegeschichte Jenas legen Zeugnis ab von der reichen chemischen Vergangenheit dieser Universität und von dem Interesse, das man ihr heute noch entgegenbringt. Während das Buch von Chemnitius einen Zeitraum von fast drei Jahrhunderten berücksichtigt, behandelt die Veröffentlichung von Döbling einen Ausschnitt, nämlich die Zeit von F. A. Göttling (1753 bis 1809) und von Döbereiner (1780—1849).

Chemnitius hat, hauptsächlich auf Grund der Jenaer Vorlesungsverzeichnisse, die Lebensbilder der dort tätig gewesenen Chemielehrer nachgezeichnet. Die ersten Vertreter unseres Faches waren auch in Jena Mediziner. Als erste bedeutende Persönlichkeit tritt uns hier der Anatom und Chirurg W. Rolfinck (1599—1673) entgegen, der — als einer der frühesten Gegner der Alchemie — schon an Hand eines selbstverfaßten Lehrbuchs eine besonders auch die praktische Chemie berücksichtigende Lehrtätigkeit entfaltete. Unter seinen Nachfolgern sind zu nennen: G. W. Wedel, J. A. Slevogt, E. H. Wedel, J. A. Wedel, H. F. Teichmeyer (der Entdecker einer sympathetischen Tinte), J. Chr. Stock, L. J. D. Succow und andere nicht besonders produktive Dozenten, deren Vorlesungen und Schriften meist die gerade herrschende Lehrmeinung widerspiegeln. Erst auf Goethes Veranlassung fand die Chemie als selbständige Wissenschaft Berücksichtigung im Lehrbereich der philosophischen Fakultät und in Göttling und seinem Nachfolger Döbereiner würdige Vertreter. Unter den folgenden Chemikern der Jenaer Universität finden wir Gelehrte wie G. W. Osann, der sich um die Erforschung des Platins verdient gemacht hat, Wackenroder (1798—1854), der die Methoden der analytischen Chemie bereichert hat, G. Suckow, den universalen E. Reichardt, den Entdecker des Acetessigesters J. A. Geuther (einer seiner Schüler war C. Duisberg) und andere Forscher, die schon der zeitgenössischen Geschichte der Chemie angehören, wie L. Knorr (1859—1921), Duden, P. Rabe, Vongerichten, W. Schneider und Schlenk.

H. Döbling will in seiner Schrift die Studie von Gutbier („Goethe, Karl August und die Chemie in Jena", Jena 1926; vgl. diese Ztschr. 40, 549 [1927]) und den von J. Schiff herausgegebenen „Briefwechsel zwischen Goethe und Joh. Wolfg. Döbereiner" (Weimar 1914) zu einem möglichst vollständigen Bild der Chemie in der Goethezeit Jenas ergänzen. Dieses Vorhaben ist ihm gelungen. Er hat, unter Zuhilfenahme eines ausgedehnten Quellenmaterials, das größtenteils auszugsweise wiedergegeben wird, eine zuverlässige Darstellung dieser klassischen Epoche geliefert, in deren Mittelpunkt Göttling und Döbereiner, die chemischen Berater Goethes, stehen. Die rege Anteilnahme und Förderung, die der Große von Weimar der Chemie stets entgegengebracht hat, waren die Vorbedingungen, unter denen sich das Lebenswerk von Göttling und Döbereiner in schönen Leistungen auf dem Gebiet der Forschung und des Unterrichts auswirken konnte. So ist diese zunächst nur den Chemiker interessierende Veröffentlichung — durch die Streiflichter, die auf das Weimar Goethes fallen — zugleich auch zu einer kulturhistorisch reizvollen Studie geworden.

G. Bugge. [BB. 172.]

Die Entwicklung der Atomtheorie. Gemeinverständlich dargestellt von Paul Kirchberger. II. Auflage. C. F. Müller, Karlsruhe 1929. 294 Seiten, 10 Bildnisse. RM. 5,50, geb. RM. 6,50.

In einer Zeit, die ganz im Zeichen der Atomforschung steht, sind Zusammenfassungen nach Art der vorliegenden sehr zu begrüßen. Der schnelle Fortschritt bringt es mit sich, daß die wißbegierige Jugend sich sogleich auf die neuesten Probleme stürzt, ohne eine solide Kenntnis des Vorhergegangenen zu besitzen. Das aber ist gefährlich, da der Inhalt und Wert einer Etappe nur auf dem Wege ihrer Erreichung beurteilt werden kann. So ist dieses Buch vorwiegend historisch eingestellt und wendet sich in erster Linie an solche Leser, die einmal zurückschauen wollen. Überall ist das Gedankliche dem Formellen übergeordnet, wodurch der Charakter der Gemeinverständlichkeit erreicht wird. Starke Betonung liegt auf der Persönlichkeit der Schöpfer der Ideen.

Die Vorgeschichte liegt in den Händen der alten Philosophen. Den eigentlichen Beginn der Theorie kennzeichnet das Atom der Chemie und die Molekel des Physikers. Tiefer in die Bausteinlehre führt der Atomismus der Elektrizität, die Deutung der Radioaktivität und die Entdeckung der Röntgen-Interferenzen. Der nächste Schritt ist der Atomismus der Strahlung, die Entdeckung des Wirkungsquantums und die Aufstellung eines brauchbaren Atommodells. Weiter ermöglicht die Deutung der optischen und Röntgenspektren eine Übersicht über das periodische System. Im Anhang wird schließlich die neue Auffassung Schrödingers gestreift.

Wie schon oben betont, nimmt die Darstellung der älteren Dinge den überwiegenden Raum ein, während die neueste, ungeheuer reichhaltige Entwicklung sich nur in einigen wenigen Punkten widerspiegelt. Man könnte das bedauern; indessen liegen bereits gute Darstellungen dieser neuesten Epoche vor, zu denen dieses Buch eine wertvolle Ergänzung darstellt.

Bennewitz. [BB. 110.]

Atomtheorie. Von Arthur Haas. 2. Auflage. 258 Seiten. W. de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1929. RM. 10,—, geb. RM. 11,50.

Es ist eigentlich keine zweite Auflage, sondern etwas gänzlich Neues, begründet natürlich durch den beispiellosen Fortschritt, den dieses Teilgebiet inzwischen gemacht hat. Wenn es überhaupt einen Autor gibt, der schwierigen Dingen den Anschein des Einfachen zu geben vermag, ohne damit unkorrekt zu werden, so ist es der Verfasser dieses Buches, worauf ich schon früher hinwies.

Es ist nicht leicht, das große Material, das verarbeitet wird, richtig anzuordnen; hier ist alles unter den didaktischen Standpunkt gestellt. Die Anforderung an den Leser ist somit denkbar gering. Wir geben eine kurze Inhaltsangabe: 1. Elektronen, Atome, Lichtquanten. Faraday und Millikan geben den Auftakt; danach die materiellen Strahlungen und das Wirkungsquantum, das Proton, der Kern und schließlich die Elektronenstöße, Spektralterme und die chemische Periodizität. Alles dieses ist das Material für später. 2. Die grundlegenden Theorien von de Broglie, Schrödinger und Heisenberg (während Dirac erst im Anhang Unterschlupf findet). Die Folgerungen für die Quantenzahlen und das Pauli-Prinzip. Natürlich ist hier nur das allernotwendigste gebracht, schon in Hinsicht auf des Verfassers frühere Veröffentlichung (Materiewellen und Quantenmechanik), der manches entnommen ist. 3. Die Spektren der Atome. In kurzer, aber systematischer Weise werden hier die Gruppen durchgenommen; nach Hinzunahme der Röntgenspektren ist die Grundlage zum Aufbau des periodischen Systems gewonnen. Das Magneton und die angeregten Zustände der Atome beschließen das Kapitel. 4. Die Röntgenstrahlen, d. h. ihre Verwendung zur Kristallstrukturanalyse; hier wird nur das

Prinzipielle gegeben; die Atomgitter finden erst später eine — sehr kurze — Behandlung. Dagegen werden die Elektronenstrahlen erwähnt. 5. Die Atomkerne. Isotopie, Atomzertrümmerung und Radioaktivität. 6. Die Molekeln. Bandenspektren. Theorie der homöopolaren Bindung. Etwas loser damit verknüpft sind die drei Zustandstheorien der Elektrolyte, Dielektrika und Metalle. 7. Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie. Dispersion, lichtelektrischer Effekt und seine Umkehrung, Compton-Effekt, Diracsche Theorie. Ein Anhang faßt den Inhalt zusammen.

Vieles kann natürlich bei der Kürze nur Aufzählung sein; dadurch gewinnt der Leser aber einen besseren Überblick, als es bei der Lektüre großer Handbücher möglich ist. Auch dem Chemiker kann der Band nur empfohlen werden.

Bennewitz. [BB. 120.]

Elementare Einführung in die Wellenmechanik. Von Karl R. Darrow. Aus dem Englischen übersetzt und ergänzt durch E. Rabinowitsch, Berlin, mit einem Vorwort von E. Schrödinger. S. Hirzel, Leipzig 1929. 102 S. RM. 5,—.

Es gibt bereits mehrere Einführungen in das ebenso wichtige wie reizvolle Gebiet der Wellenmechanik, und darunter recht gute. Trotzdem scheint dieses neue Buch keineswegs überflüssig zu sein, da es von einer ganz andern Seite an diese schwierigen Fragen herangeht. Das Programm des Verfassers ist es, im Gegensatz zu der sonst mehr formalen Behandlung, den anschaulichen Gedankeninhalt der Theorie in den Vordergrund zu rücken. Das gelingt ihm in dem Maße, wie der Stoff überhaupt eine Vergegenständlichung verträgt. Deutlicher wie hier kann man gar nicht beweisen, daß jedem modellmäßigen Denken Grenzen gezogen sind. Aber einmal ist gerade dieses Heranführen an die Grenzen von besonderem Reiz; und weiter hat sich gezeigt, daß die Veranschaulichung einen unschätzbaren heuristischen Wert besitzt. Die Mittel, die hierzu dienen, werden der akustischen Wellenlehre entnommen und schrittweise so erweitert, daß sie direkt in das eigentliche Problem einmünden. Weiter wird die Stellung der neuen Theorie zur Bohrschen eingehend behandelt. Sehr anregend ist auch die Interpretation der Schrödingerschen Funktion, die ja viel Kopfzerbrechen bereitet hat. Die eigentliche Anwendung auf das Einzelproblem kommt etwas kürzer weg. — Wenn auch wohl kaum ganz neue Ideen zum Vorschein kommen, so ist die ganze Behandlungsweise zweifellos originell. In mathematischer Beziehung ist es „elementar" (nach heutigen Begriffen), erfordert aber natürlich einige Vorkenntnisse. Dem Übersetzer ist es zu danken, daß er die Lektüre dieses Werkes in der gewohnten Sprache ermöglicht hat. Ein kleines Versehen ist auf Seite 70 unterlaufen, wo die Wellen- statt der Teilchengeschwindigkeit mit der Gruppengeschwindigkeit in Parallele gesetzt wird.

Bennewitz. [BB. 171.]

Chemie der Enzyme von H. v. Euler. II. Teil, 1. Abschnitt: Die hydrolysierenden Enzyme der Ester, Kohlenhydrate und Glucoside, bearbeitet von H. v. Euler, K. Josephson, K. Myrbäck und K. Sjöberg. Dritte, umgearbeitete Auflage, mit 65 Abbildungen im Text und X und 473 Seiten. Verlag J. F. Bergmann, München 1928. RM. 39,60.

Die ungewöhnliche Entwicklung der Enzymchemie in den letzten Jahren und die besondere Wertschätzung, deren sich das Eulersche Lehrbuch erfreut, finden ihren beredten Ausdruck in der Tatsache, daß noch vor der Fertigstellung aller Teile der zweiten Auflage die bereits erschienenen Abschnitte derselben nunmehr schon in dritter Auflage vorliegen. Der reichen eigenen Erfahrung des Verfassers und seiner Schule, deren Arbeiten auch auf vielen Teilgebieten der Enzymlehre führend geworden sind, hat man es wohl vor allem zu danken, daß es gelungen ist, das stark angewachsene Tatsachenmaterial, auch für den vorliegenden Abschnitt, auf neuer Grundlage zu sichten und den besonderen Vorzug des Werkes, sachliche, vorurteilslose Kritik bei möglichster Vollständigkeit, wie sie beispielsweise in den Bemerkungen über die Kinetik bei Esterspaltungen oder in der Frage einer Zweiteilung der Saccharasen zum Ausdruck kommt, zu erhalten und zu verstärken. Bei der Güte und Beliebtheit des Eulerschen Buches bedarf es keiner besonderen Empfehlung; für jeden, der auf dem Gebiete der Enzymchemie Belehrung oder Anregung sucht, wird es unentbehrlich sein.

Der Umfang des vorliegenden Abschnittes verbietet ein Eingehen auf Einzelheiten. In 12 Kapiteln, deren Reihenfolge und Einteilung gegenüber der zweiten Auflage geändert ist, werden die ester- und kohlenhydratspaltenden Enzyme nach ihren Wirkungen und Eigenschaften behandelt. Die Gliederung des Stoffes betrifft unter den esterspaltenden Enzymen in den drei ersten Kapiteln die Lipasen und Butyrasen neben besonderen esterspaltenden Enzymen (Lecithinase, Tannase, Chlorophyllase) und den Phosphatasen und Sulfatasen, unter den kohlenhydrat- und glucosidspaltenden Enzymen in den übrigen neun Kapiteln α-Glucosidasen, Saccharasen, β-Glucosidase aus Emulsin und Amygdalinspaltung, ferner Glucosido-β-glucosidasen, Galaktosidasen und Thioglucosidasen, endlich die hydrolysierenden Enzyme der höheren Kohlenhydrate, unter welchen die Amylasen den breitesten Raum einnehmen. Die präparative Reinigung und Beschreibung der Enzyme, ihre Spezifität und ihre Wirkungsbedingungen werden mit gleicher Sorgfalt behandelt. Besonders wertvoll aber erscheint das Bestreben, den Mechanismus der enzymatischen Reaktionen, wie es den eigenen Arbeiten des Verfassers entspricht, in chemischem Sinne zu deuten und ihre chemischen Grundlagen zu beschreiben; denn dieser Auffassung, zu der man sich mehr und mehr bekehrt, verdankt die moderne Enzymforschung ihre wichtigsten Erfolge. Der Vollendung der vorliegenden Auflage, die die Beschreibung der enzymatischen Oxydations- und Reduktionsprozesse bringen soll, darf man mit Spannung entgegensehen. *E. Waldschmidt-Leitz.* [BB. 35.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

MITTEILUNGEN DER GESCHÄFTSSTELLE

Die neue Satzung.

Gemäß den Beschlüssen der Breslauer Hauptversammlung ist die neue Satzung in das Vereinsregister eingetragen. Sie ist damit in Kraft getreten. Die Satzung wird der im Oktober d. J. erscheinenden Neuausgabe des Mitgliederverzeichnisses beigefügt. Auf Wunsch werden Sonderdrucke bereits jetzt abgegeben (vgl. St. 321, 564 und 572).

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Oberschlesien. Sitzung am 5. Juli 1929 im Staatl. Hygienischen Institut, Beuthen (O.-S.).

Dr. Herbert Wittek: *„Über das Schwelen von Steinkohle und die Aufarbeitung des Schwelteers, insbesondere der Leichtölfraktion."*

Nach kurzer Charakterisierung der Schwelerei, der Bedeutung eines absatzfähigen Schwelkokses und des Leichtöls auf die Rentabilität des Verschwelens wurden der Stand der Steinkohlenschwelerei, vornehmlich in Deutschland und England, behandelt und insbesondere die deutschen Ofentypen der K. S. G.- und C. T. G.-Öfen besprochen. Sodann wurde auf den Charakter des Urteers und auf seine Veredelungsmöglichkeiten eingegangen. Aussichten auf Erfolg haben nur diejenigen Verwertungsvorschläge, welche ganze Gruppen oder Fraktionen als Ausgangsmaterial wählen. Die Aufarbeitungsmöglichkeit des Leichtöls auf einen Motorenbetriebsstoff, die hierfür in Frage kommenden Verfahren der Gelsenkirchener A.-G. für Bergbau, der Zeche Math. Stinnes und insbesondere dasjenige des Vortragenden wurden erläutert. Sowohl bei der Entfernung der Phenole wie auch bei der Reinigung des Rohneutralöls ist auf dessen stark ungesättigten Charakter Rücksicht zu nehmen. Die bisher beim Kokereiteer übliche Alkaliwäsche und Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure muß durch ein dem betreffenden Rohöl angepaßtes Aufarbeitungsverfahren ersetzt werden, wie es an Hand der deutschen Reichspatent- und Anmeldungsschriften näher ausgeführt wurde.

Hieran schloß sich ein Ausblick auf die Verwertungsmöglichkeiten der höheren Fraktionen, z. B. als Desinfektions- und Imprägnierungsmittel, als Gerb- und Sprengstoffe. Die Druckhydrierung der I. G. eröffnet zweifellos neue Ausblicke auf die Verwertungsmöglichkeit auch der höheren Urteerfraktion in Richtung einer Aufarbeitung auf Motorenbetriebsstoff.

An den Vortrag schloß sich eine Diskussion über besonders interessierende Fragen der Steinkohlenverschwelung.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS:
PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 37 **14. SEPTEMBER 1929 • SEITE 901—932** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

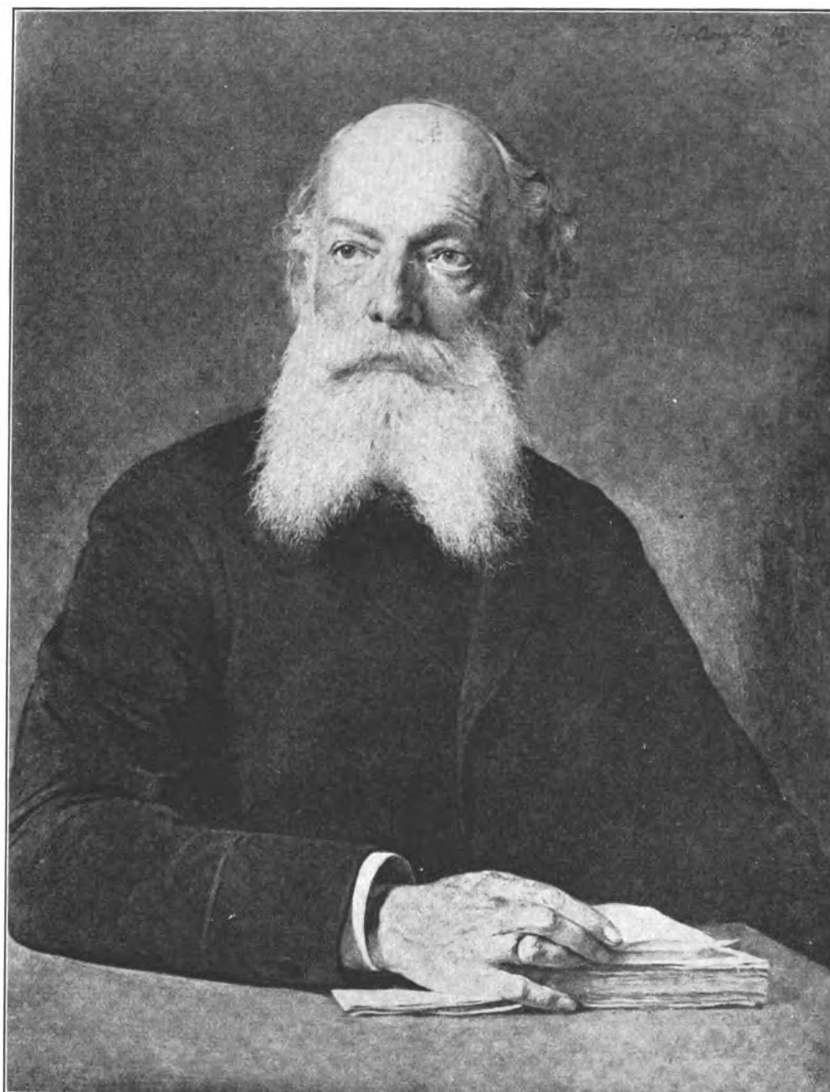
ZUR JAHRHUNDERTFEIER VON AUGUST KEKULÉS GEBURTSTAG

AM 6. SEPTEMBER IN BONN



JUGENDBILDNIS AUGUST KEKULÉS
(1862)

Aus dem Kekulé-Zimmer in Darmstadt



AUGUST KEKULÉ IM 61. LEBENSJAHR

Nach dem Gemälde von Heinrich v. Angeli in der Nationalgalerie, Berlin

Die beiden Bilder sind dem soeben erschienenen Werk *R. Anschütz „August Kekulé"*, Verlag Chemie, Berlin, 1929, entnommen.

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 901—932 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 15 | 14. September 1929, Nr. 37

Gedächtnisrede auf August Kekulé.

Von Heinrich Wieland, München.

Vorgetragen auf der Jahrhundertfeier von A. Kekulés Geburtstag am 6. September 1929 in Bonn.

(Eingeg. 2. September 1929.)

Wir haben uns hier zusammengefunden, um das Andenken an einen großen Toten aus unserer Wissenschaft zu feiern, an August Kekulé.

Es ist nicht allein Pflicht der Pietät gegen den Toten, die uns 100 Jahre nach seiner Geburt hier vereint, der Abschluß dieser wichtigen Zeitspanne drängt gleichzeitig zur Sammlung, zur Einkehr in das, was von seinem Werk für die Wissenschaft lebendig geblieben ist. So leiten uns die hervortretenden Daten von Geburt oder Tod unserer wissenschaftlichen Vorfahren auf die stillen Hügel andächtiger Rückschau, und wir versuchen, von dort aus die Gliederung der weiten Landschaft in ihrem Zusammenhang zu erfassen.

Der Chronistenpflicht möchte ich zuerst in kurzen Worten genügen. August Kekulé ist am 7. September 1829 als Sohn eines höheren Beamten in Darmstadt geboren, dort, wo das Fluidum unserer Wissenschaft in besonders hoher Konzentration dem Boden und der Atmosphäre anzuhaften scheint. Es ist bemerkenswert, ein wie fruchtbarer Nährboden für bedeutende Chemiker die weiteren Ufergebiete des mittleren Rheinlaufs seit dem Anfang des 19. Jahrhunderts gewesen sind, nicht nur für uns Deutsche, sondern auch für unsere französischen Nachbarn. Kekulé sollte ursprünglich Architekt werden, ging aber bald, begeistert und verführt durch die Vorlesung von Liebig in Gießen, in das Lager der Chemie über, in dem er seine konstruktive Veranlagung in großartiger Weise entwickeln sollte. Wir besitzen ein umfangreiches, ungemein gründlich geführtes Kollegheft Kekulés vom Jahre 1848, das im vorigen Jahr auf photographischem Wege vervielfältigt worden ist. Seine Lektüre bildet für den Chemiker von heutzutage einen eigenartigen Reiz. Nach Abschluß seines Studiums kam der 22jährige nach Paris in den anregenden Umkreis von Männern wie Dumas, Cahours, Wurtz und Gerhardt, dann als Assistent von Dr. v. Planta nach Chur. Seine Tätigkeit dort war in der Hauptsache eine analytische und hatte die Heilquellen von St. Moritz zum Gegenstand. Ein sich anschließendes Jahr in London brachte Kekulé als Assistenten von Stenhouse in die Umgebung von Williamson, Odling, Frankland. 1856 habilitierte sich Kekulé bei Bunsen in Heidelberg, einer seiner ersten Schüler war Adolf Baeyer. Schon 2 Jahre später erfolgte die Berufung nach Genf, und im Jahr 1867 kam Kekulé als Nachfolger von A. W. Hofmann nach Bonn, wo er 39 Jahre lang eine ungemein fruchtbare wissenschaftliche Tätigkeit übte. Eine große Zahl ausgezeichneter Chemiker ist aus seiner Schule hervorgegangen; mehrere von ihnen dürfen wir heute unter uns sehen. Die Laboratorien in Gent und vor allem in Bonn haben die Pflanzschule Liebigs fortgesetzt, in der es bereits vor der Mitte des vergangenen Jahrhunderts ruhig geworden war. Am 13. Juli 1896 setzte der Tod dem Leben des großen Forschers ein Ende.

Damit ist in breiten Strichen der äußere Rahmen dargestellt, der das Leben von August Kekulé einfaßt. So leicht sich uns der Zugang öffnet zu dem, was sein Geist geschaffen, so wenig vermögen zumal wir Jüngeren, die wir ihn nicht einmal mehr von Angesicht zu Angesicht gesehen haben, uns ein klares Bild von seiner Persönlichkeit zu machen. Es fehlt leider fast jegliche Literatur persönlicher Art, wie sie uns z. B. bei Liebig und Wöhler durch ihre Briefe oder bei Baeyer, E. Fischer und W. Ostwald durch ihre Lebensbeschreibungen das Erfühlen des menschlichen Wesens vermittelt. Auch die längst erwartete Biographie Kekulés, von Richard Anschütz verfaßt, liegt erst heute vor.

Überblickt man das wissenschaftliche Werk von August Kekulé, so erheben sich aus ihm zwei innerlich miteinander verknüpfte Höchstleistungen theoretischer Natur, deren Einfluß auf die Entwicklung der Chemie wir untersuchen wollen. Es kann nicht unser Ziel sein, heute das ganze Schaffen des großen Mannes zu würdigen. So wertvoll auch die Experimentalarbeiten gewesen sind, die er der organischen Chemie geschenkt hat, ungleich hervorragender ist er als Theoretiker. Die Saat, die er mit seinen Ideen über die breiten Felder seines Faches gestreut hat, ist in zahllosen Arbeiten seiner Schüler und Zeitgenossen aufgegangen, und es ist nicht die allerletzte Ernte daraus, die in unseren Tagen eingebracht wird.

Um die Mitte des vorigen Jahrhunderts befand sich die organische Chemie in einem wenig erfreulichen Zustand. Die außerordentliche Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs bescherte den Chemikern jener Zeit eine solche Fülle neuer und neuartiger Stoffe, daß ihre Sichtung und Deutung die größten Schwierigkeiten bereitete. Die dualistische Hypothese von Berzelius, die der Mineralchemie von großem Nutzen gewesen war, hatte bei den Verbindungen des Kohlenstoffs versagt. Der von Berzelius mit ungewöhnlicher Leidenschaft bis an sein Ende geführte Kampf, die „zusammengesetzten Radicale" der organischen Chemie seiner Vorstellungsweise einzuordnen, war nicht siegreich gewesen. Von namhaften Chemikern war nur Kolbe der Fahne des schwedischen Meisters treu geblieben, die übrigen suchten an dem Faden der von Dumas aufgestellten Substitutionstheorie einen Ausweg aus dem Labyrinth. Die Chlorierung der Essigsäure und die Zurückführung ihres Trichlorproduktes in die Muttersubstanz bereitete der dualistischen Radikaltheorie die schwerste Erschütterung, aber das Verständnis für den Aufbau der Kohlenstoffverbindungen brachten die aus diesen wichtigen Umwandlungen gezogenen Folgerungen ebensowenig wie jene. Das Bedürfnis nach einem wenigstens formalen

Verständnis der verwickelten Erscheinungen führte Laurent und dann Gerhardt zur Herausstellung der einfachen Stammkörper, der sog. Typen, in denen der Wasserstoff durch die Reste (residues nach Gerhardt) der Kohlenstoffverbindungen ersetzt war. Die alten Radikale waren in diesen Resten ihres polaren, dynamischen Charakters entkleidet, sie bildeten „in der Erscheinungen Flucht" das Unveränderliche, das durch den Wirbel der chemischen Umsetzungen gezogen wurde, das aber von der theoretischen Durchforschung unangetastet blieb.

Waren so in formaler Hinsicht für die einfachen Stoffe befriedigende Beziehungen gefunden, so türmten sich mit dem Anwachsen des neu erschlossenen experimentellen Materials neue Schwierigkeiten. Das Verständnis komplizierterer Substanzen erforderte die Annahme von zusammengesetzten Radikalen und von gepaarten Typen, deren Natur jede Übersichtlichkeit und jeden Einblick in ihre Reaktionsweise vermissen ließ. Ihre Formeln haben für den modernen Chemiker bisweilen den Charakter von Hieroglyphen. Das Studium der Abhandlungen aus jener Zeit bedeutet für ihn eine nicht leichte Arbeit.

Unleugbar sind durch die Aufstellung der drei Grundtypen die Keime gelegt worden, an die sich die erweiterten chemischen Erfahrungen anzukristallisieren vermochten. Aber dadurch, daß die Typentheorie die gegenseitige Wechselwirkung der chemischen Bindekraft vernachlässigte, blieb ihr Nutzen auf das Verständnis der einfachen Verbindungen beschränkt. In ihr lebte nur der Typ, der Kern, was mit ihm verbunden, war höchstens formal gegliederte Hülle.

Unser Eindruck vom Vorwärtsschreiten der wissenschaftlichen Entwicklung in jener Zeit ist gekennzeichnet durch die schmerzliche Erkenntnis, daß die Wegzeichen, die schon im zweiten Jahrzehnt des 19. Jahrhunderts von Avogadro und Dalton aufgestellt worden waren, allzu langsam die Beachtung der Zeitgenossen gefunden haben. So sehr hatte die hereinflutende Fülle des Stofflichen, des im Experiment Errungenen die Geister belastet, daß vor dem Gebot der formalen Ordnung für die Auswertung jener großen und grundlegenden Gedanken keine Kraft blieb.

Der Begriff der Wertigkeit, der „Sättigungskapazität", wie man später sagte, war im Grunde in der Typentheorie bereits enthalten. Seine exaktere Ausprägung fand er durch Frankland, und da sich unter der Wirkung der scharfsinnigen Ableitungen von Cannizzaro den Chemikern endlich Sinn und Bedeutung des „wahren" Atomgewichts gegenüber den bis dahin benutzten Äquivalenzzahlen auftat, so wurde der junge Kekulé in eine Periode der wissenschaftlichen Entwicklung hineingestellt, wie sie günstiger kaum gedacht werden kann. Die Art und Weise, wie der Heidelberger Privatdozent mit der klassifizierenden Betrachtung der chemischen Verbindungen brach, kommt am besten in seinen eigenen Worten zum Ausdruck, wie sie sich in der zweiten, 1858 in Liebigs Annalen erschienenen Abhandlung finden:

„Ich halte es für nötig und, bei dem jetzigen Stand der chemischen Kenntnisse, für viele Fälle möglich, bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, die die Verbindungen zusammensetzen. Ich halte es nicht mehr für Hauptaufgabe der Zeit, Atomgruppen nachzuweisen, die gewisser Eigenschaften wegen als Radikale betrachtet werden können, um so die Verbindungen einigen Typen zuzuzählen, die dabei kaum eine andere Bedeutung als die einer Musterformel haben. Ich glaube vielmehr, daß man die Betrachtung auch auf die Konstitution der Radikale selbst ausdehnen, die Beziehungen der Radikale untereinander ermitteln und aus der Natur der Elemente ebensowohl die Natur der Radikale wie die ihrer Verbindungen herleiten soll. Die früher von mir zusammengestellten Betrachtungen über die Natur der Elemente, über die Basizität der Atome, bilden dazu den Ausgangspunkt. Die einfachsten Kombinationen der Elemente untereinander, so wie sie durch die ungleiche Basizität der Atome bedingt werden, sind die einfachsten Typen. Die Verbindungen können bestimmten Typen zugezählt werden, sobald bei der gerade in Betracht gezogenen Reaktion die Verbindung von der Seite angegriffen wird, wo sie die für den Typus charakteristische Reaktion zeigt. Radikal nenne ich dabei den Rest, der bei der betreffenden Reaktion gerade nicht angegriffen wird, um dessen Konstitution man sich also für den Augenblick nicht weiter kümmert."

Kekulé geht dem großen Problem auf den Kern. Hatte man bisher das Sumpfgas als Methylwasserstoff vom Wasserstoff abgeleitet — eine Anschauung, die bekanntlich zwei isomere Methylchloride erwarten ließ — so wurde jetzt postuliert, der Kohlenstoff sei das materielle Zentrum der Verbindung, er sei „vieratomig", d. h. vierwertig, und diese vier „Basizitäten" seien durch die vier Wasserstoffatome gleichwertig abgesättigt. Daß Kekulé den starren Rahmen der Typentheorie nicht alsbald vollständig sprengte, ist verwunderlich, denn in der angeführten Abhandlung wird für die höheren Verbindungen des Kohlenstoffs, zuerst für das Äthan, die für den Fortschritt entscheidende Annahme gemacht, daß auch Kohlenstoff gegen Kohlenstoff seine „Basizität", d. h. Wertigkeit, äußern könne. Damit ist die unter der Herrschaft der dualistischen Auffassung schwer vorstellbare Bindung gleicher Elemente als Prinzip des Aufbaus der chemischen, vor allem der organischen Substanzen erkannt.

Dieser einfache Gedanke ist der Lichtstrahl gewesen, der das Gebäude der Kohlenstoffchemie schlagartig durchleuchtet hat. Wie wunderbar klar wurde diese ganze Welt, nachdem jetzt die Nebel unzulänglicher Spekulation zerstoben waren! Mit der Lehre vom vierwertigen Kohlenstoff und dessen Verbindungsfähigkeit, mit der Strukturlehre hat Kekulé der organischen Chemie bis auf den heutigen Tag die Richtung gegeben. Kekulés Atommodelle sind bereits tri-dimensional, tetraedrisch. Sie verlegen den Bereich des chemischen Kraftfeldes aus der Ebene in den Raum, obwohl hier nicht Kekulé, sondern van 't Hoff, Le Bel und Joh. Wislicenus die letzten Konsequenzen aus Pasteurs Entdeckung gezogen haben. Es liegt eine gewisse Tragik darin, daß Kekulé, experimentell und theoretisch an den Weinsäuren und an den Äthylendicarbonsäuren aufs äußerste interessiert, in den wichtigen Fragen ihrer Konstitution auf den Erfolg hat verzichten müssen.

Man findet wohl kaum ein anderes Gebiet in den gesamten Naturwissenschaften, in dem ein ordnendes Grundprinzip die ganze Mannigfaltigkeit der Erscheinungen umfaßt, in dem der Wohllaut vollendeter Harmonie

so eindrucksvoll erklingt wie in dem der Topographie der Kohlenstoffverbindungen. Denkt man daran, daß Kekulé in seinen „Molekularverbindungen" das Wirken der sog. Restaffinität, d. h. der chemischen Kräfte, die nicht durch Absättigung der normalen Wertigkeit festgelegt werden, vorausgeahnt hat, denken wir gleichzeitig an den Vollender dieser Gedanken, an Alfred Werner, so dürfen wir feststellen, daß jenes Prinzip der Konstitutionslehre, gestärkt durch das der Koordination, mehr als 70 Jahre lang das Feld behauptet hat.

Auch durch die mächtige Brandung, die das Eindringen in die Geheimnisse des Atoms und seiner Kräfte vor uns aufgeworfen hat, ist das Gedankenwerk von August Kekulé unbeschadet hindurchgedrungen. Denn mochte man das Wesen der chemischen Bindung in dem Wirken einer besonderen Energieform erblicken oder sieht man es jetzt ausgedrückt in der Gemeinschaftlichkeit der für den Zusammenhalt der Atome verantwortlichen Valenzelektronen, der morphologische Bau eines Moleküls ist in jedem Fall zahlenmäßig und ordnungsmäßig an den Ausgleich gerichteter Valenzkräfte gebunden. Nicht ohne lebhafte Bewunderung verfolgt man den Triumphzug der Konstitutionslehre durch die vergangenen 60 Jahre, gewahrt, wie sie vorher leblosen Entwürfen und Konstruktionen Fleisch und Blut des Experimentes verleiht, wie aus ihr in unerhört kurzer Zeit, Glied an Glied geschlossen, das imposante System der organischen Chemie herauswächst, wie endlich ihre unbeugsamen Forderungen die praktische Arbeit in den Laboratorien zur Schärfe und Sauberkeit heranziehen.

Ja, es will so scheinen, als ob auch das schwierigste Problem der analysierenden organischen Chemie, das die Struktur der polymeren Naturstoffe wie Cellulose, Stärke, Eiweiß und Kautschuk zum Gegenstand hat, mit seinen Wurzeln in das Erdreich der klassischen Vorstellungen hinabreiche.

Die Aufstellung der Benzolformel durch Kekulé im Jahre 1865 ist im Grunde lediglich eine logische Folgerung aus der Strukturlehre, die sicherlich bei ihrer phantasievollen Konzeption, wie sie ihr Autor im Jahre 1890 beim „Benzolfest" in Berlin selbst geschildert, Pate gestanden hat. Für den, der schon damals so klaren Auges in das Gefüge des chemischen Moleküls hineinblickte, lag es nicht allzu fern, die auffallende Armut des Benzols und der von ihm abgeleiteten „aromatischen" Verbindungen an Wasserstoff und ihre verblüffende Beständigkeit dadurch strukturell zu bewältigen, daß das Prinzip der kettenmäßigen Vereinigung bis zum extremen Fall der in sich geschlossenen Kette, des Ringes, weiter gesponnen wurde. Aber auch bei dieser Betrachtung liegt der tiefe Zauber genialer Intuition in dem kühnen Wurf, den Benzolkern in eine Zeit hineinzustellen, in der sich die einfachen Begriffe unserer Wissenschaft eben erst formten. Anders als das Pentagramma hat das Hexagon niemandem Pein gemacht. Es ist zum blinkenden Wappenschild einer Generation von Chemikern geworden, und noch heute bildet diese einfache geometrische Figur im Meer der Wissenschaft eine Insel voll von Reizen und Verlockungen.

Es lohnt sich am heutigen Tage, die Geschichte der Benzolforschung in großen Zügen zu überfliegen. Ich möchte dabei nicht verweilen bei den mühevollen und wichtigen Arbeiten, die sozusagen den anatomischen Teil des Problems betreffen, bei den klassischen Untersuchungen über die Gleichartigkeit der 6 Kohlenstoffatome, über die Isomerieverhältnisse u. a. Was Kekulé selbst zu seiner Formel beigesteuert hat, war im wesentlichen nur die großartige schöpferische Leistung ihrer Aufstellung, hervorgegangen aus dem in der Wissenschaft nur dem Genie gestatteten diktatorischen Gehaben: So muß es sein und nicht anders.

Aber warum verhielten sich die aromatischen Verbindungen so ganz anders als die ebenfalls wasserstoffarmen Abkömmlinge des Äthylens? Wie war der Unterschied der Reaktionsweise zu erklären, der zwei Lager schuf: Hie Substitution, hie Addition? Als Beantworter dieser Fragen reckt sich die gewaltige Gestalt des größten Schülers von Kekulé, die von Adolf Baeyer empor. Seine imposanten Untersuchungen über die wasserstoffreicheren Derivate des Benzols und seiner Carbonsäuren, die mir diejenigen über den Indigo an Bedeutung noch zu überrragen scheinen, haben im inneren Ausgleich der Valenzkräfte, in der Symmetrie des ungesättigten Zustandes die Ursache des aromatischen Charakters erkannt. Im Dihydro- und Tetrahydrobenzol ist die Eigenart des Grundkohlenwasserstoffs ganz und gar verschwunden. Sie sind dem Butadien und dem Äthylen ganz und gar wesensgleich. Der gegenseitige Ausgleich aller vierten Valenzen — Baeyer hat hier in etwas modifizierter Weise die sog. zentrische Formel von Armstrong übernommen — bringt das ungesättigte Wesen des Rings zum Verstummen.

Diesen inneren Ausgleich hat dann um die Jahrhundertwende Johannes Thiele aus dem Verhalten konjugierter offener Systeme abgeleitet. Die Hypothese von den Partialvalenzen und von deren intramolekularer Absättigung und das damit gewonnene Verständnis für die Vorgänge der 1,4-Addition führen Thiele zu seiner Auffassung, nach der die freien Energien der 3 Doppelbindungen, die als solche durchaus im Sinne von Kekulés Formel existieren, sich gegenseitig in weitem Maße kompensiert haben. Das Benzol erscheint — in extremer Ausdrucksweise — als „polloser Magnet". Während Baeyer die hydrierten Abkömmlinge des Benzols mit den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe verknüpft hat, ist so von Thiele die Brücke vom Benzol selbst aus geschlagen worden.

Auf Grund dieser Vorstellungen ist die Kluft zwischen aliphatisch-olefinischen und aromatischen Substanzen für das wissenschaftliche Verstehen ausgefüllt. Überall bestehen Zusammenhänge und Übergänge. Das Benzol ist ein Olefin von verminderter Reaktionsfähigkeit, die schon durch seine Bildungsenergie gekennzeichnet ist. Alle Reaktionen führen primär zu unbeständigen, energiereichen Additionsprodukten rein olefinischen Charakters, die unter Dissoziation dem gesättigten aromatischen System zustreben. So erklärt sich das Prinzip der Substitution am Benzol und an seinen Abkömmlingen. Es ist sehr wahrscheinlich, aber nicht ganz streng bewiesen, daß eine förmliche Addition die erste Stufe des Substitutionsvorgangs bildet. Noch fehlt die präparative Isolierung wie auch die Synthese der angenommenen Zwischenprodukte, und ehe man ihre Eigenschaften genau kennt, ist auch die Annahme von Molekularverbindungen, die im Sinne des höheren Affinitätsverlustes zerfallen, nicht ganz von der Hand zu weisen. Damit soll gesagt sein, daß beispielsweise aus der Wechselwirkung zwischen Benzol und Brom nicht notwendigerweise zuerst Benzoldibromid oder Dibrom-

cyclohexadien entstehen muß, aus dem sich dann spontan Bromwasserstoff abspaltet, daß vielmehr auch ein vom chemischen Kraftfeld des Benzols nach Art eines Perbromids festgehaltenes Brommolekül auf dem Wege intramolekularen Energieausgleichs zur Substitution hinführen könnte.

So gut wie alle Reaktionen des Benzols und seiner Derivate, die früher der Monopolstellung der aromatischen Substanzen Stütze und Halt gaben, sind unter den geeigneten Bedingungen auch in der Fettreihe angetroffen worden. Ein Gegensatz zwischen aliphatischer und aromatischer Chemie besteht nicht mehr, seitdem man klar erkannt hat, daß die mit allem Unrecht früher als starr gekennzeichnete Natur des Benzolkerns allen Modulationen der Reaktionsfähigkeit zugänglich ist, in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, genau ebenso wie das System der olefinischen Doppelbindung. Die Übereinstimmung zwischen den Phenolen und den Enolen sei hierfür als charakteristisches Beispiel angeführt.

In didaktischer Hinsicht wird man heute kaum darauf verzichten, die Struktur und Reaktionsweise des Benzols und seiner Derivate direkt von den Olefinen aus abzuleiten.

Die Außenwirkung, die der Benzolkern gegenüber gewissen Substituenten zu entfalten vermag, verdient noch eine kurze besondere Betrachtung. Ich denke dabei an die Tatsache, daß ein Atom unter dem Einfluß von einem oder mehreren aromatischen Ringen ein Elektron abgeben, d. h. zum Kation werden kann. Beispiele sind die Di- und Tri-arylcarbonium- und die Di-aryljodonium-Verbindungen, auch die Diazonium-Salze gehören hierher. Abkömmlinge des mehrwertigen Jods hat Thieles Experimentierkunst auch der Fettreihe beschert. Sie enthalten die Vinylgruppe, die hier gleichermaßen wie der Benzolkern wirksam ist. Kein Einwand besteht, auch die Existenz der Carbonium- und Diazoniumsalze auf den induktiven Einfluß der noch ungesättigten benachbarten Ringsysteme zurückzuführen. Aber hier bleibt den Versuchen, in der Fettreihe das aromatische Vorbild nachzuahmen, der Erfolg versagt. Hier stoßen wir vorläufig auf eine Schranke, die eben durch die Eigenart der aromatischen Formation errichtet ist. Im Anilin verwehrt die straffe Konstellation des Ringes ein Überspringen von Wasserstoff aus der Aminogruppe, wie es den Typ des Vinylamins, des hypothetischen Anilins der Fettreihe, auszeichnet.

Die aliphatischen Diazoniumverbindungen sind infolge dieses Gegensatzes ein beachtbares experimentelles Problem geblieben, von dessen Lösung jedoch kaum eine wesentliche Vertiefung unseres Einblicks in die Natur des Benzols zu erwarten ist.

Kekulé hat in seiner großen Abhandlung über die aromatischen Verbindungen die Auffassung geäußert, daß die sechs Kohlenstoffatome des Benzols sowie ihre Substituenten in der gleichen Ebene liegen müßten, daß ferner die Wasserstoffatome zweier benachbarter Kohlenstoffe nicht durch einen zweiwertigen Substituenten ersetzt werden könnten. Beide Voraussagen haben sich in glänzender Weise verwirklicht. Wenn auch die röntgenometrische Untersuchung des starren Benzols darauf hindeutet, daß unter der Wirkung der Gitterkräfte eine geringfügige Verzerrung des komplanaren Baues sich einstellt, so ist doch für die Konfiguration des reagierenden Moleküls jene prophetische Feststellung durch den Strudel der vielfältigsten Reaktionen und Prüfungen hindurch unerschüttert geblieben.

Die Aufklärung der ungemein interessanten räumlichen Isomerie, die in jüngster Zeit von dem Engländer Kenner bei den nitrierten Diphensäuren aufgefunden worden ist, steht vollkommen im Rahmen der Kekuléschen Vorstellungen. Sie bildet gleichzeitig ein wundervolles Beispiel für die Realität der chemischen Strukturlehre. Im Biphenyl ist alles nach den klassischen Regeln, die Kekulé aufgestellt hat, geordnet. Die beiden komplanaren Ringe befinden sich bei freier Drehbarkeit um die gemeinsame Bindungsachse in einer symmetrischen Mittellage, die wohl der Lage in gleicher Ebene entspricht. Die bis in die jüngste Zeit diskutierte Benzidinformel mit den beiden räumlich parallelen „zusammengeklappten“ Sechsringen hat der Prüfung nicht standgehalten. Besetzt man nun im Biphenyl die der gemeinsamen Bindung benachbarten Kohlenstoffatome mit Nitrogruppen und mit Carboxyl, so wird durch deren Raumbeanspruchung eine Konfiguration des Moleküls geschaffen, in der die Ebene des einen Rings zu der des anderen um die gemeinsame Bindungsachse verdreht ist. Der freien Drehbarkeit der beiden Ringe haben die in das Drehfeld hineinragenden Substituenten ein Halt geboten, und es kommt so zur Herausbildung von asymmetrischen Molekülen, die der Spaltung in optisch aktive Antipoden zugänglich sind. Anschaulicher kann wohl die experimentelle Durchdringung des Kekuléschen Gedankenkreises nicht dargetan werden.

In dem zweiten, vorhin erwähnten Satz, der die Frage der Substituierbarkeit zweier o-ständiger Kohlenstoffatome im Benzolring durch eine zweiwertige Gruppe zum Inhalt hat, ist bereits ein Element der später von Baeyer entwickelten Spannungstheorie zu erkennen. Und während diese Theorie in ihrem weiteren Ausbau mancher Berichtigung und Ergänzung bedurfte, ist jene These unangefochten und so, wie sie ausgesprochen war, gültig geblieben.

Als im Jahre 1890 die Deutsche Chemische Gesellschaft in Berlin das 25. Jubiläum der Aufstellung der Benzolformel, das „Benzolfest“ feierte, da antwortete Kekulé auf die vielen Ehrungen, mit denen er überschüttet wurde, in einer sehr feinen Rede, die von hohem psychologischen Interesse ist. Er sei sich, so sagte er etwa, keiner besonderen Leistung bewußt; was er an Ideen und praktischem Werk vollbracht habe, das sei nur die Weiterführung von dem, was seine Vorgänger und seine Lehrer geleistet hätten. Auch wenn wir von dieser bescheidenen Selbstbewertung den Anteil an Zurückhaltung abziehen, der jedem Opfer einer Ehrung als Verteidigungsmittel zugebilligt werden muß, bleibt der Eindruck bestehen, daß Kekulé sich der Gunst bewußt war, mit der das Schicksal ihn in eine besonders ergiebige Entwicklungsphase unserer Wissenschaft gestellt hat. Jene Zeit wartete des Meisters, der das aufgetürmte Werk zahlloser Gehirne und Hände endlich ordnen sollte. In August Kekulé ist er ihr geworden. Das richtende Gebot der Strukturlehre hat die ganze chemische Welt mit der Gesetzmäßigkeit des Zusammenhangs erfüllt, ohne die kein Fortschritt denkbar gewesen wäre. Wenn wir, geleitet von diesem alles Stoffliche durchdringenden Prinzip, die materielle Welt heute einheitlich betrachten können, wenn aus dem Zufallstreffer der Wöhlerschen Harnstoff-Synthese die kühnen und erfolgreichen Versuche erwuchsen, zahllose Atome zu dem Mosaik zusammenzufügen, das dem von der Natur erschaffenen Molekül gleich ist, so wollen wir in tiefer Dankbarkeit und Verehrung des großen Forschers gedenken, dessen Manen zu huldigen wir hier zusammengekommen sind. [A. 142.]

Koordinationstheoretische Untersuchungen und Ziele.

Von Prof. Dr. P. Pfeiffer, Bonn.

Vorgetragen auf der Jahrhundertfeier von A. Kekulés Geburtstag am 7. September 1929 in Bonn.
(Eingeg. 3. September 1929.)

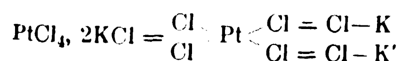
August Kekulé sagte in seiner Bonner Rektoratsrede am 18. Oktober 1877, also vor etwa 52 Jahren, wörtlich folgendes:

„Es muß angenommen werden, daß die zu einer Molekel vereinigten, also in bezug auf ihren Wert gesättigten Atome nicht nur aufeinander, sondern auch auf Atome benachbarter Moleküle Anziehung ausüben, und daß so eine Molekularattraktion zustande kommt, die durch die Anziehung der Einzelatome veranlaßt und demnach durch deren Qualität bedingt ist. Nur so erklärt sich der Vorgang bei chemischen Zersetzungen, und die Existenz jener endlosen Anzahl komplizierterer Dinge, die man als Molekularadditionen oder als Moleküle höherer Ordnung auffaßt."

Damit hatte der Begründer der Valenzlehre, also der Systematik der Verbindungen erster Ordnung, schon 1877 den Begriff der Verbindungen höherer Ordnung, der sogenannten Molekülverbindungen, zu denen u. a. die Hydrate, Metallammoniaksalze, Doppelsalze, Heteropolysäuren, Chinhydrone, die Vereinigungen der Nitrokörper mit Phenolen und Aminen, zahlreiche Arzneimittelkombinationen usw. gehören, klar erfaßt, auch hatte er schon die theoretischen Grundlagen dieser großen Verbindungsklasse angedeutet. In der folgenden Zeit waren aber die wissenschaftlichen Chemiker so stark mit dem Ausbau der Kekuléschen Valenzlehre, vor allem mit der Darstellung und Systematik der so außerordentlich zahlreichen organischen Verbindungen beschäftigt, daß für die Untersuchung der zunächst weniger wichtigen Molekülverbindungen kaum Zeit übrig blieb, und sie notgedrungen ein Aschenbrödeldasein führen mußten.

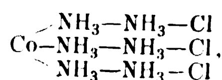
Nur wenige Forscher wagten sich auf dieses Gebiet, fanden aber bei der „rein organischen" Orientierung der meisten damaligen Fachgenossen nicht viel Anklang. Das mag auch daran gelegen haben, daß in ihren Arbeiten ein umfassender Gesichtspunkt im allgemeinen fehlte. Die einzelnen Klassen der Molekülverbindungen wurden meist als gesonderte Gebiete behandelt, wobei immer und immer wieder der Versuch zum Durchbruch kam, ihre Zusammensetzung und Eigenschaften unter Benutzung geläufiger Begriffe der organischen Chemie zu erklären, wodurch ihre von Kekulé schon klar erkannte Sonderstellung ganz verwischt und ihre konstitutionelle Aufklärung eher gehindert als gefördert wurde.

So übernahm man aus der organischen Chemie den Begriff der Doppelbindung und schrieb das Kaliumplatinchlorid folgendermaßen:



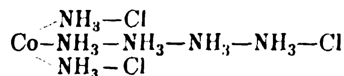
$$PtCl_4, 2KCl = \frac{Cl}{Cl} > Pt < \frac{Cl = Cl-K}{Cl = Cl-K}$$

wobei man übersah, daß dieses Salz keine Eigenschaften zeigt, die auf das Vorhandensein einer ungesättigten Doppelbindung hinweisen. So verwandte man zur Formulierung der Metallammoniaksalze die Kettenformeln der organischen Chemie und gab dem Hexamminkobaltichlorid $CoCl_3,6NH_3$ zunächst die symmetrische Formel:



$$Co\begin{cases}NH_3-NH_3-Cl\\NH_3-NH_3-Cl,\\NH_3-NH_3-Cl\end{cases}$$

die man später, um die Beziehungen zu den Chloropentammin- und Dichlorotetramminsalzen klarer zum Ausdruck bringen zu können, in die weniger symmetrische Formel:



$$Co\begin{cases}NH_3-Cl\\NH_3-NH_3-NH_3-NH_3-Cl\\NH_3-Cl\end{cases}$$

umänderte; irgendein Beweis für das Vorhandensein von Ammoniakketten ließ sich aber nicht erbringen.

Ähnlich verfuhr man bei den übrigen Klassen der Molekülverbindungen, bis sich schließlich herausstellte, daß der eingeschlagene Weg prinzipiell falsch war, man also versuchen mußte, die Molekülverbindungen ohne die Krücken der Valenzlehre aus sich selbst heraus zu erklären.

Kein Geringerer als Mendelejeff hat diesen Weg zuerst versucht. In seinem 1891 in deutscher Sprache erschienenen Lehrbuch „Grundlagen der Chemie", das außerordentlich anregend geschrieben ist, weist er mit aller Deutlichkeit darauf hin, daß Metallammoniaksalze, Hydrate und Doppelsalze konstitutionell zusammengehören; ja, er dehnt seine Betrachtungen schon auf Legierungen und Lösungen aus, ein sicherlich sehr kühner Schritt. Sein Ziel, Ordnung auf dem Gebiete der Molekülverbindungen zu schaffen, erreichte er aber nicht, trotz mancher bewundernswerter Einzelleistungen, zu denen ich z. B. seine Theorie der polymeren Metallhalogenide rechne, die nach ihm zu den Doppelhalogeniden gehören, so daß z. B. Al_2Cl_6 als Doppelchlorid $AlCl_3,AlCl_3$ den Doppelchloriden



$AlCl_3, NaCl \quad AlCl_3, KCl$ usw.

an die Seite zu stellen ist.

Mendelejeffs Mißerfolg auf diesem Gebiet rührt m. E. daher, daß er sich nicht dazu entschließen konnte, für die Verbindungen erster Ordnung die Kekuléсhe Valenzlehre als richtig anzuerkennen, um so für die Formulierung der Molekülverbindungen eine feste, tragbare Grundlage zu erhalten, daß er ferner den van't Hoffschen stereochemischen Anschauungen und der Arrheniusschen Dissoziationstheorie zum mindesten sehr skeptisch gegenüberstand.

Es ist das große Verdienst Alfred Werners, die lang gesuchte Lösung des Problems gefunden zu haben. Im Jahre 1892 hielt der junge Züricher Privatdozent eine Vorlesung, in der er u. a. auch kompliziertere anorganische Verbindungen behandelte, um so, wie er mir persönlich erzählte, gezwungen zu sein, sich in dieses ihm damals recht fernstehende Gebiet einzuarbeiten. Als er nun begann, die einschlägige Literatur zu studieren, kam er bald zu dem Ergebnis, daß keine bisher aufgestellte Theorie die Eigenschaften und Isomerieerscheinungen der anorganischen Molekülverbindungen einwandfrei erklärte. Wir wissen aus Werners eigenem Munde, daß ihm die Erleuchtung über den wahren Aufbau der Molekülverbindungen blitzartig kam. Morgens um 2 Uhr schreckte er aus dem Schlaf auf; die von ihm schon lang gesuchte Lösung hatte sich eingestellt. Er erhob sich sofort vom Lager, und abends um 5 Uhr war die Koordinationslehre in ihren wesentlichsten Zügen abgeschlossen.

Im Mittelpunkt der Wernerschen Koordinationslehre stehen die Begriffe Nebenvalenz und Koordinationszahl. In Übereinstimmung mit den Ansichten Kekulés sind nach Werner die Moleküle

keine gesättigten Gebilde, sie haben an den einzelnen Atomen noch Kräfte zur Verfügung — Werner nennt sie Nebenvalenzkräfte — durch welche sie befähigt sind, sich mit ihresgleichen oder mit Molekülen anderer Art zu Molekülen höherer Ordnung zu vereinigen. Die Nebenvalenzkräfte wirken also nach Werner wie die Hauptvalenzkräfte von Atom zu Atom. Über ihre Natur ist man auch heute noch nicht zu einer abgeschlossenen Ansicht gelangt. So viel ist jedenfalls sicher, daß sie nicht prinzipiell verschieden von den Hauptvalenzkräften sind, daß sie den Übergang von den Hauptvalenzkräften zu den sogenannten van der Waalsschen Kräften bilden. Ob es mit Hilfe der modernen elektronentheoretischen Auffassung gelingt, eine brauchbare Theorie der Nebenvalenzkräfte zu entwickeln, müssen wir der Zukunft überlassen. Sind wir heute doch nicht einmal in der Lage, eine klare Vorstellung von der Natur der homöopolaren Hauptvalenzbindung zu geben.

Wie aber auch die Natur der Nebenvalenzbindung beschaffen sei, wichtig ist die Tatsache, daß in zahlreichen Fällen, so bei den Metallammoniaksalzen, Hydraten und Doppelsalzen und, wie wir sehen werden, auch bei den Choleinsäuren, die Nebenvalenzkräfte dahin wirken, daß sich in den Molekülverbindungen Zentren, sogenannte Koordinationszentren ausbilden, um die sich nach bestimmten Zahlen- und Raumgesetzen Atome, Radikale oder selbständig existenzfähige Moleküle lagern. Gerade in dieser Erkenntnis liegt das wesentlich Neue der Wernerschen Theorie.

Vor der Behandlung dieses Hauptteils der Wernerschen Theorie und ihrer neuesten Entwicklungsphase seien zunächst einige Fragen besprochen, die ganz allgemein mit der Wirkung der Nebenvalenzkräfte zusammenhängen.

Nach Werner sind — wie schon erwähnt — die Nebenvalenzkräfte lokalisiert, d. h. sie wirken von Atom zu Atom. Soweit es sich nun um die klassischen anorganischen Molekülverbindungen handelt, wird dieser Ansicht heute allgemein zugestimmt. Meiner Meinung nach muß aber die Lokalisationstheorie auch auf die organischen Molekülverbindungen übertragen werden. Ich betrachte es also als eine wesentliche Aufgabe der Forschung auf diesem Gebiet, nachzuweisen, von welchen Atomen der Komponenten die Kräfte ausgehen, die zur Bildung der Molekülverbindungen führen, wobei aber stets zu beachten ist, daß in bestimmten Fällen auch ganze Atomkomplexe Träger der Restaffinität sein können.

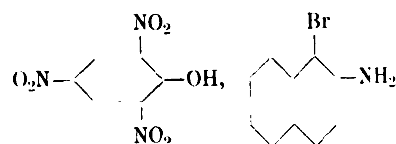
Es ist wohl selbstverständlich, daß die Konstitutionsbestimmung organischer Molekülverbindungen nicht nach den Prinzipien der organischen Konstitutionslehre durchgeführt werden kann, dafür sind diese Gebilde zu leicht zersetzlich. Man muß so vorgehen, daß man die beiden Komponenten einer Molekülverbindung systematisch abändert und jedesmal feststellt, ob sie noch eine dem Ausgangsstoff nahe verwandte Verbindung miteinander geben. Man lernt so die für die gegenseitige Verknüpfung der Komponenten maßgebenden Atome bzw. Atomgruppen kennen, also diejenigen Stellen, von denen die wirksamen Nebenvalenzkräfte ausgehen.

Diese Art der Konstitutionsbestimmung läßt sich sehr schön an den Molekülverbindungen aus Aminosäureanhydriden und Phenolen erläutern. Da Benzol und sonstige aromatische Kohlenwasserstoffe sich mit Aminosäureanhydriden nicht vereinigen, so werden wir die phenolische Hydroxylgruppe als maßgebend für die gegenseitige Bindung der Komponenten ansehen; da weiterhin ebenso wie die Kohlenwasserstoffe auch die Phenoläther indifferent gegen Aminosäureanhydride sind, so muß es sich bei der Bildung unserer Molekülverbindungen um eine spezifische Wirkung des Hydroxylwasserstoffs handeln.

Damit man aber nicht etwa glaubt, daß in den Molekülverbindungen der Phenole stets der Hydroxylwasserstoff zur Absättigung gelangt, möge noch kurz die Frage nach der Konstitution der Chinhydrone, der Vereinigungen der Phenole mit Chinonen, erörtert werden. Ebenso leicht wie die Phenole geben auch die Phenoläther, ja sogar die aromatischen Kohlenwasserstoffe, chinhydronartige Verbindungen mit Chinonen. Bei den Kohlenwasserstoff-Chinhydronen bleibt gar nichts anderes übrig als anzunehmen, daß die Verknüpfung der Komponenten durch die ungesättigten Ringkohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffkomponente erfolgt. Sind nun die Phenol-Chinhydrone den Kohlenwasserstoff-Chinhydronen so nahe verwandt, daß sie mit ihnen zu ein und derselben Körperklasse gehören — und das ist m. E. der Fall —, so müssen wir den Schluß ziehen, daß auch bei ihnen die Restaffinitätsabsättigung von den Ringkohlenstoffatomen der benzoiden Komponente ausgeht und nicht etwa von den Hydroxylgruppen. Die Phenolverbindungen der Chinone sind demnach ganz anders konstituiert als die Phenolverbindungen der Aminosäureanhydride.

Wie aus diesen Beispielen klar hervorgeht, steht und fällt die Konstitutionsbestimmung organischer Molekülverbindungen mit der Feststellung der strengen Vergleichbarkeit der betrachteten Verbindungen, und darin liegt eine ernste Klippe, die schwer zu überwinden ist.

Einen wesentlichen Fortschritt wird erst die eingehende Untersuchung von Isomerieerscheinungen auf dem Gebiet der Molekülverbindungen bringen. Einen ersten Schritt nach dieser Richtung bedeutet eine Arbeit von E. Hertel, der die Vereinigungen von Nitrophenolen mit aromatischen Aminen näher auf Isomerieerscheinungen hin untersucht hat. Nach ihm tritt u. a. die Vereinigung von Pikrinsäure mit α-Brom-β-naphthylamin:



in zwei isomeren Formen auf, einer roten, die bei 178° schmilzt, und einer gelben, die sich bei 117° in die rote umwandelt. Über ihre Konstitutionsformeln können wir folgendes aussagen:

Die Salze der Pikrinsäure mit Ammoniak und Aminen sind alle gelb gefärbt; also werden wir die gelbe Modifikation zu den salzartigen Molekülverbindungen rechnen und bei ihr Absättigung der Hydroxylgruppe der Pikrinsäure durch die Aminogruppe des Bromnaphthylamins annehmen. Die rote Modifikation entspricht in ihrer Farbe ganz den Vereinigungen der aromatischen Amine mit den hydroxylfreien Verbindungen Trinitrobenzol und Trinitrotoluol. Es werden also in ihr die Nitrogruppen der Pikrinsäure durch die zweite Komponente abgesättigt sein.

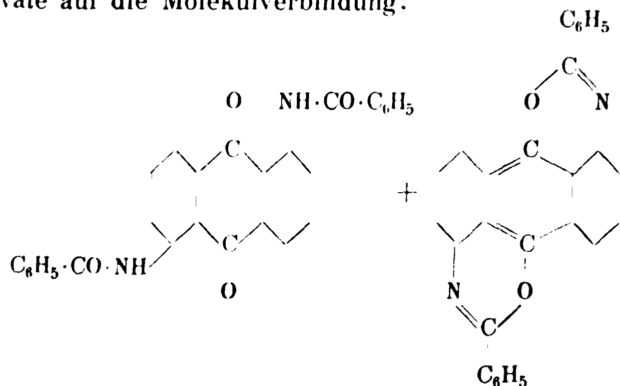
Auf weitere, ähnliche Isomerieerscheinungen soll hier nicht näher eingegangen werden. Dagegen möchte ich die Aufmerksamkeit auf eine Erscheinung lenken, die trotz ihrer Wichtigkeit bisher viel zu wenig beachtet und untersucht ist. Sie betrifft die Änderung des

physikalischen und chemischen Charakters organischer Verbindungen bei ihrer Vereinigung zu Molekülverbindungen. Daß sich die Eigenschaften einer Verbindung bei der Absättigung ihrer Restaffinitäten ändern müssen, ist wohl selbstverständlich. Diese Änderung wird aber nicht etwa auf die Atome beschränkt sein, die an der Bindung des Addenden direkt beteiligt sind, sondern auf das ganze Molekül übergreifen.

Längst bekannt ist die Tatsache, daß chemische Verbindungen bei Additionsreaktionen eine wesentliche Beeinflussung ihrer Lichtabsorption erfahren können. Ich brauche ja nur an die Halochromieerscheinungen zu erinnern, d. h. an die Tatsache, daß sich vielfach aus farblosen oder hellfarbigen Körpern bei der Anlagerung von Salzen und Säuren tieffarbige Molekülverbindungen bilden. Viel wichtiger aber ist die Änderung des chemischen Charakters einer Verbindung bei der Überführung in einen Komplex. Hierüber sind wir leider nur in wenigen Spezialfällen genauer unterrichtet.

Hinweisen möchte ich zunächst auf eine Arbeit von Meerwein, der gezeigt hat, wie stark sich der chemische Charakter eines Alkohols ändert, wenn man an ihn Triäthylborat, Triäthylaluminat oder einen ähnlichen Ester addiert. Er wird dadurch zu einer ausgesprochenen Säure. Lagert man Verbindungen wie Zinkchlorid an Carbonsäuren an, so verwandeln sich diese in starke Säuren, die direkt den starken Mineralsäuren an die Seite gestellt werden können.

Ein recht interessantes Beispiel über die starke Wirkung zweier Komponenten einer Molekülverbindung aufeinander verdanken wir Robert Emanuel Schmidt, der bei seinen bekannten Arbeiten über Anthrachinonderivate auf die Molekülverbindung:



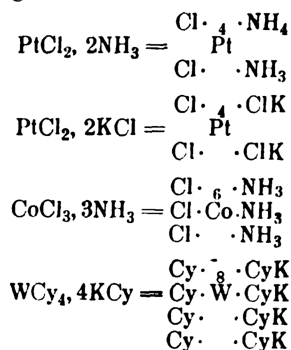
gestoßen ist. Er hat in seinem Vortrag in Freiburg, Anfang Juli d. J., etwa folgendes mitgeteilt:

„In der Komplexverbindung ist das Dibenzoyldiaminoanthrachinon, das sich bekanntlich mit Oleum leicht in Oxyderivate überführen läßt, gegen den Einfluß dieses Reagenzes geschützt; auch ist diese Verbindung mit konz. Schwefelsäure viel schwieriger im Komplex als im freien Zustand zu verseifen. Aber auch die Ringverbindung hat durch die Addition an Reaktionsfähigkeit eingebüßt; sie wird durch Oleum nicht mehr sulfuriert, während das bei der freien Verbindung außerordentlich leicht geschieht."

Es wäre sehr zu begrüßen, wenn die organischen Molekülverbindungen einmal systematisch dahin untersucht würden, wie sich die chemischen Eigenschaften der Komponenten beim Zusammenlagern ändern. Sobald wir hier klar sehen, werden wir einen viel tieferen Einblick in das Wesen mancher Katalysen, vor allem auch der enzymatischen Reaktionen erhalten, als es bisher der Fall ist. Denn gerade bei der Wirkung der Enzyme handelt es sich ja sicher primär um die Bindung des Enzyms an das umzuwandelnde Substrat, also um die Entstehung von Molekülverbindungen.

Nach diesen mehr allgemeinen Betrachtungen über Molekülverbindungen wollen wir uns jetzt mit der Frage nach der Bedeutung der Koordinationszentren für Chemie und Kristallographie befassen.

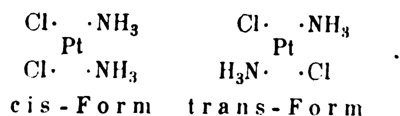
Die klassischen Molekülverbindungen mit Koordinationszentren sind die Metallammoniaksalze, die Metallsalzhydrate und die Doppelsalze, an denen A. Werner im wesentlichen seine Theorie entwickelt hat. Er konnte zeigen, daß für den Aufbau dieser und zahlreicher verwandter Verbindungen nur wenige Koordinationszahlen, d. h. Zahlen, die uns angeben, wie viele Atome oder Atomgruppen um ein Koordinationszentrum gelagert sind, in Betracht kommen. Nach unseren heutigen Kenntnissen sind es vor allem die Zahlen 3, 4, 6 und 8, während die Zahlen 5 und 7 äußerst selten sind, vielleicht überhaupt fehlen. Als Beispiele von Molekülverbindungen mit Koordinationszentren seien folgende erwähnt:



Wir sehen also, Doppelbindungen und Ketten, diese Anleihen aus der organischen Chemie, kommen hier überhaupt nicht vor; die Moleküle sind denkbar kompakt und symmetrisch gebaut.

Es erhebt sich nun sofort die Frage, wie ist die räumliche Anordnung der Atome und Atomgruppen um die Zentralatome? Die einzige Möglichkeit, hier eine Entscheidung zu treffen, beruhte vor Entdeckung der Kristallstrukturanalyse mit Hilfe von Röntgenstrahlen auf dem Studium der Isomerieerscheinungen. Diese haben uns folgendes gelehrt:

Sind 4 Liganden um ein Zentralatom gruppiert, so kann die Anordnung eine plane oder aber eine tetraedrische sein. Eine plane Lagerung (Lagerung der 4 Liganden in einer Ebene) haben wir z. B. bei den Komplexverbindungen des zweiwertigen Platins; sie bedingt, daß in dieser Verbindungsreihe, ähnlich wie bei den Äthylenkörpern der organischen Chemie, cis-trans-Isomerie auftreten kann, wie das folgende Beispiel zeigt:



Ungelöst ist hier noch die Frage, ob das Platin mit den 4 Liganden in einer einzigen Ebene liegt oder sich außerhalb der Ligandenebene befindet.

Tetraedrisch gebaut sind vor allem die Komplexverbindungen des Stickstoffs, des Bors und des Berylliums, also derjenigen Elemente, die im periodischen System in Nachbarschaft des Kohlenstoffs stehen, für dessen Verbindungen die tetraedrische Lagerung ja geradezu charakteristisch ist. Beweisend für diese Auffassung ist das Fehlen von cis-trans-Isomerie, und das Auftreten von Spiegelbild-

isomerie, sobald keine Symmetrieebene durch das Tetraeder gelegt werden kann.

Hat das Zentralatom die Koordinationszahl 6, so ist die sterische Gruppierung stets eine oktaedrische; eine plane Lagerung, wie sie z. B. bei den Benzolderivaten herrscht, ist noch nie beobachtet worden, eine prismatische Lagerung scheint ebenfalls nicht vorzukommen.

Oktaedrisch gebaute Molekülverbindungen sind außerordentlich zahlreich. Zahllose Metallammoniaksalze und Doppelsalze des Kobalts, Chroms und Platins und vieler anderer Metalle ordnen sich diesem Bauprinzip unter, das von Werner auf Grund von Isomerieerscheinungen erschlossen worden ist. Aus dem Oktaederschema kann man nämlich ohne weiteres ablesen, daß bei den Komplexverbindungen der erwähnten Metalle sowohl cis-trans-Isomerie wie auch Asymmetrie-Isomerie auftreten muß. Diese Isomeriefälle existieren in der Tat, und zwar dann und nur dann, wenn es die Theorie verlangt. Durch die Kristallstrukturuntersuchung einer Reihe von Komplexverbindungen konnte die Oktaedertheorie in jüngster Zeit durchaus bestätigt werden. So ergab die Röntgenstrahlen-Analyse des kristallisierten Kaliumplatinchlorids $PtCl_6K_2$, daß im Kristallgefüge dieses Doppelsalzes jedes einzelne Platinatom räumlich symmetrisch, in Oktaederecken, von 6 Chloratomen umgeben ist. Eine schönere Bestätigung der Koordinationslehre hätte man sich nicht denken können.

Über die Konfiguration der Verbindungen mit den Koordinationszahlen 3 und 8 ist noch nichts mit Sicherheit bekannt.

Die Erfolge der Koordinationslehre sollen hier nicht im einzelnen geschildert werden, ich möchte nur auf einige neuere Forschungsergebnisse hinweisen, denen allgemeinere Bedeutung zukommt. Dabei wollen wir die inneren Komplexsalze, so wichtig sie auch an sich sind, gehören doch zu ihnen die Farblacke und vor allem die physiologisch so wichtigen Farbstoffe Chlorophyll und Hämin, nicht näher berücksichtigen. Über sie ist in den letzten Jahren schon häufig berichtet worden. Es sei hier nur daran erinnert, daß in den inneren Komplexsalzen eigentlich Verbindungen erster Ordnung vorliegen, daß sie sich aber von den gewöhnlichen Valenzverbindungen ganz wesentlich dadurch unterscheiden, daß in ihnen ein Metall- oder Metalloidatom per Haupt- und per Nebenvalenz an einen organischen Rest gebunden ist, so daß sie ein typisches Koordinationszentrum enthalten.

Während Werner noch der Ansicht war, daß nur Atome Koordinationszentren sein können, wissen wir heute, daß auch Atomgruppen, ja sogar ganze Moleküle als Zentren mit bestimmten Koordinationszahlen wirken können.

Auf diese Tatsache bin ich zuerst beim Studium der Kristallstrukturen aufmerksam geworden. Unter den anorganischen Komplexverbindungen sind es besonders die Heteropolysäuren, wie die Phosphormolybdänsäure, die Kieselwolframsäure usw., die sich als Verbindungen mit Atomgruppen als Koordinationszentren auffassen lassen. Wahrscheinlich wirken in ihnen die in sich selbst oktaedrisch gebauten Radikale (PO_6), (SiO_6) usw. als Koordinationszentren höherer Ordnung, um die nach bestimmten raumgeometrischen Prinzipien die Moleküle MoO_3, WO_3 usw. gelagert sind.

$[(PO_6)(MoO_3)_{12}]H_7$ Phosphormolybdänsäure

$[(SiO_6)(WO_3)_{12}]H_8$ Kieselwolframsäure usw.

Vor allem aber gehören zu den Molekülverbindungen mit Atomgruppen als Zentren die physiologisch so wichtigen Choleinsäuren. Diese Gallenstoffe sind bekanntlich von Wieland dahin aufgeklärt worden, daß in ihnen Vereinigungen der Desoxycholsäure $C_{24}H_{40}O_4 = C_{23}H_{37}(OH)_2COOH$ mit höheren Fettsäuren, wie Palmitinsäure und Stearinsäure vorliegen. Durch Wieland wissen wir, daß sich den natürlichen Choleinsäuren zahlreiche analoge Verbindungen anschließen, die statt der Fettsäuren Ester, Aldehyde, Ketone, aromatische Kohlenwasserstoffe usw. enthalten, so daß wir es hier mit einer großen Klasse organischer Molekülverbindungen zu tun haben.

Vom koordinationstheoretischen Standpunkt aus sind diese Verbindungen eingehend von H. Rheinboldt untersucht worden. Rheinboldt hat den Nachweis geführt, daß in den Choleinsäuren die Fettsäuremoleküle als Koordinationszentren wirken, um die sich die Desoxycholsäuremoleküle gesetzmäßig nach bestimmten Zahlenverhältnissen lagern. Wie diese Gesetzmäßigkeit beschaffen ist, erkennt man am besten aus der folgenden Tabelle:

Fettsäuren	Zahlenverhältnis Fettsäure zu Desoxycholsäure
$CH_3\cdot COOH$	1:1
$C_2H_5\cdot COOH$	1:3
$C_3H_7\cdot COOH$ bis $C_7H_{15}COOH$ . .	1:4
$C_8H_{17}\cdot COOH$ bis $C_{13}H_{27}COOH$ . .	1:6
$C_{14}H_{29}\cdot COOH$ bis $C_{28}H_{57}\cdot COOH$.	1:8

Wir entnehmen ihr, daß gerade diejenigen Zahlenverhältnisse auftreten, die uns von den anorganischen Molekülverbindungen her geläufig sind. Ebenso wie bei den anorganischen Molekülverbindungen fehlen auch hier die Zahlen 5 und 7, eine Tatsache, die besonders eindringlich für den koordinationstheoretischen Aufbau der Choleinsäuren spricht. Gehen wir systematisch von den niedrigeren zu den höheren Fettsäuren über, so wird zunächst eine bestimmte Koordinationszahl beibehalten, bis dann von einem bestimmten Glied der Reihe an die Koordinationszahl plötzlich auf den nächsthöheren zulässigen Wert springt, also von 3 auf 4, von 4 auf 6, von 6 auf 8; die Koordinationszahl 8 scheint nicht überschritten zu werden.

Wir stehen hier erst am Anfang der Untersuchung organischer Molekülverbindungen mit ganzen Molekülen als Koordinationszentren, und es tauchen sofort zahlreiche interessante Fragen auf. So möchte man gern wissen, inwieweit man die Natur der Komponenten der Choleinsäuren ändern darf, ohne daß die gegenseitige Bindefähigkeit verlorengeht. Es scheint sich hier um eine sehr feine Abstimmung der Restaffinitäten der Komponenten aufeinander zu handeln; so gibt weder die zur Desoxycholsäure isomere Anthropodesoxycholsäure noch das Monooxyderivat der Desoxycholsäure, die Cholsäure, Verbindungen der Choleinsäurereihe, während sich die Apocholsäure wieder weitgehend der Desoxycholsäure anschließt.

Es werden sicherlich noch zahlreiche Klassen organischer Molekülverbindungen existieren, die im koordinativen Aufbau den Choleinsäuren entsprechen. Sie aufzusuchen und näher zu charakterisieren, scheint mir von großem Interesse zu sein, vor allem auch im Hinblick auf Fragen der Kristallstrukturlehre.

Als besonders wertvoll haben sich die Grundlagen der Koordinationslehre in neuerer Zeit für das Verständnis der Kristallstrukturen erwiesen.

Sehen wir zunächst einmal, wie sich Kekulé vom chemischen Standpunkt aus den Aufbau der Kristalle dachte. In seiner schon erwähnten Rektoratsrede vom Jahre 1877 sagte er folgendes:

„Da die Anziehung der Atome abhängig ist von ihrer Qualität, so ist es klar, daß die durch solche Atomanziehung veranlaßte Molekularattraktion in geeigneten Bedingungen ein Orientieren sich aneinanderfügender Moleküle erzeugen und so zu Körpern von regelmäßiger Molekularstruktur, also zu Kristallen führen muß."

Damit hat Kekulé schon 1877 ganz klar die Kristalle den Molekülverbindungen an die Seite gestellt und so diejenige Entwicklung der Kristallstrukturlehre vorgeahnt, die erst in unseren Tagen einsetzt.

Auf den Zusammenhang zwischen dem Aufbau der Kristalle und der Struktur der Molekülverbindungen wurde ich zum erstenmal aufmerksam, als ich mir in Zürich, angeregt durch ein Gespräch mit Laue, einige Kristallstrukturmodelle nach den Prinzipien unserer gewöhnlichen stereochemischen Modelle und nicht nach rein raumgeometrischen Gesichtspunkten aufbaute. Ich sah dann sofort, daß der Aufbau der meisten Kristalle rein valenzmäßig gar nicht zu verstehen ist, daß man aber ein großes Stück vorwärtskommt, wenn man sie vom Standpunkt der Koordinationslehre aus betrachtet.

Im Kochsalzkristall ist jedes Natriumatom in Oktaederecken von 6 Chloratomen und jedes Chloratom in Oktaederecken von 6 Natriumatomen umgeben[1]), entsprechend den Symbolen:

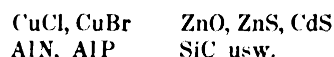

$[NaCl_6]$ und $[ClNa_6]$;

das bedeutet aber gar nichts anderes, als daß der Kochsalzkristall nach dem Typus der Doppelchloride (der Chlorosalze) aufgebaut ist, wobei sowohl dem Natriumatom als dem Chloratom die Koordinationszahl 6 zukommt. Zwischen dem Aufbau des $PtCl_6$-Radikals im Kaliumplatinchlorid und der $NaCl_6$-Gruppe im Kochsalzkristall ist kein prinzipieller Unterschied. Können wir so den Kochsalzkristall den Doppelchloriden zuordnen, so läßt sich die Zinkblende den Doppelsulfiden, der Flußspat den Doppelfluoriden, der Kalkspat den Doppelcarbonaten an die Seite stellen. Im Prinzip können wir für fast jede Kristallart eine Molekülverbindung angeben, die ihr koordinationstheoretisch entspricht. Grenzfälle sind diejenigen Kristallarten, die sich rein valenzmäßig deuten lassen, wie der Diamantkristall und Carborund. Hier fallen Valenzzahl und Koordinationszahl numerisch zusammen.

Bei der koordinationstheoretischen Betrachtung der Kristalle ist zu beachten, daß nicht nur Atome bzw. Ionen, sondern auch Atomgruppen und ganze Moleküle Koordinationszentren sein können. So wirken im Kalkspat Ca und CO_3, im Ammonnitratkristall NH_4 und NO_3 als Koordinationszentren; in den Kristallen der organischen Verbindungen nichtsalzartigen Charakters sind die ganzen Moleküle als Koordinationszentren anzusprechen.

Fußend auf diesen Überlegungen hat in jüngster Zeit Viktor Goldschmidt in Oslo den Versuch gemacht, die Kristalle statt nach rein raumgeometrischen nach koordinationstheoretischen Gesichtspunkten zu ordnen. Seine Überlegungen beziehen sich vor allem auf Kristalle der chemischen Formel A_nB_m, in denen die Gitterpunkte mit Atomen bzw. Ionen oder Radikalen A und B besetzt sind. Er faßt zunächst alle diejenigen Kristalle in eine Gruppe zusammen, in denen n und m = 1 sind, die also die chemische Formel AB haben. Der Kristallaufbau kann dann nur so sein, daß A und B die gleiche Koordinationszahl besitzen, für welche die Zahlen 3, 4, 6 und 8 in Betracht kommen.

In einer großen Schar von Kristallarten haben A und B die Koordinationszahl *4*, wobei es sich stets um eine tetraedrische Gruppierung von A um B und von B um A handelt. Als Beispiele seien hier:


CuCl, CuBr   ZnO, ZnS, CdS
AlN, AlP   SiC usw.

erwähnt. Diese tetraedrische Gruppierung kann eine völlig symmetrische sein, sie kann aber auch von der vollen Symmetrie mehr oder weniger weit abweichen. Die Kristalle, die hier unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammengefaßt werden, gehören also verschiedenen Symmetrieklassen an. Gemeinschaftlich für sie ist die tetraedrische Konfiguration.

Noch häufiger als die Koordinationszahl 4 finden wir bei den Kristallen des Typus AB die Koordinationszahl *6*. Dieser Koordinationszahl entspricht, genau wie bei den Molekülverbindungen, eine oktaedrische Gruppierung von A und B umeinander, wobei das Oktaeder durchaus nicht symmetrisch gebaut zu sein braucht, sondern die verschiedenartigsten Verzerrungen aufweisen kann. Völlig symmetrisch ist die oktaedrische Gruppierung beim Kochsalztypus, so daß hier Kristalle des regulären Systems vorliegen; dagegen ist das Oktaeder beim Nickelarsenidtypus in bestimmter Weise verzerrt; die hierher gehörenden Verbindungen sind hexagonal-holoedrisch kristallisiert. Eine andersartige Verzerrung des Oktaeders haben wir bei den Kristallen der Kalkspatreihe, die dem trigonalen System angehören. Gemeinschaftlich aber all diesen Kristallen, mögen sie zu diesem oder jenem Kristallsystem gehören, ist der oktaedrische Aufbau.

Ist in der allgemeinen Formel A_nB_m n = 1 und m = 2, haben wir also Verbindungen der Formel AB_2 vor uns, so müssen die beiden Radikale verschiedene Koordinationszahlen haben; als solche kommen vor allem 6 und 3 und 8 und 4 in Betracht. Nach dem letzteren Koordinationstypus ist z. B. der Flußspat aufgebaut, in welchem die Calciumionen in Würfelecken von 8 Fluorionen und die Fluorionen in Tetraederecken von 4 Calciumionen umgeben sind. Auch hier werden stets solche Kristalle zu einer Gruppe zusammengefaßt, die dem gleichen Koordinationstypus entsprechen, unabhängig davon, welchem Kristallsystem sie angehören.

Aus diesen Beispielen ersieht man ohne weiteres, wodurch sich die koordinationstheoretische Gruppierung der Kristalle von der üblichen nach Symmetrieklassen unterscheidet. Koordinationstheoretisch faßt man immer solche Kristalle zu einer Gruppe zusammen, die dem gleichen räumlichen Koordinationstypus entsprechen; dabei nimmt man zunächst keine Rücksicht darauf, ob die Gruppierungen völlig symmetrisch sind, oder in ihren Längenabmessungen oder Winkelbeträgen mehr oder weniger große Abweichungen vom symmetrischen Typus zeigen. Durch Berücksichtigung dieser sekundären Faktoren ergeben sich dann bei jeder einzelnen Kristallgruppe wieder Unterabteilungen.

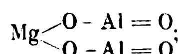
Mir scheint es, daß durch eine solche koordinationstheoretische Betrachtung der Kristalle für uns Chemiker viel gewonnen ist. Uns interessiert vom rein chemischen Standpunkt aus zunächst gar nicht die Frage nach der Feinheit des kristallographischen Aufbaus, ob ein vorliegender Kristall dieser oder jener der zahlreichen Symmetrieklassen angehört. Viel wichtiger ist für uns zu wissen,

[1]) Wir sehen hier davon ab, daß es sich in Wirklichkeit um Ionen handelt.

wie der allgemeine Bautypus ist, da wir nur so eine für uns Chemiker brauchbare Systematik der Kristallarten erhalten, die nahverwandte chemische Verbindungen nicht deshalb auseinanderreißt, weil sie sich in den Symmetrieverhältnissen ein klein wenig unterscheiden. Auch in der Stereochemie anorganischer und organischer Verbindungen hat sich ja die Systematik auf Grund der einzelnen Bautypen ganz außerordentlich bewährt. Es haben sich manche Isomerieerscheinungen und manche gegenseitigen Beziehungen anorganischer und organischer Verbindungen aufklären lassen, ohne daß man Feinheiten des sterischen Baus zu kennen brauchte.

Daß uns die koordinationstheoretische Betrachtung der Kristalle auch in Einzelfragen weiterführt, sei an je einem Beispiel aus der anorganischen und organischen Chemie erläutert.

Dem Spinell $MgAl_2O_4$ gibt man ganz allgemein die Strukturformel:



man betrachtet diese Verbindung also als ein Magnesiummetaaluminat. Zu einem ganz anderen Resultat führt aber die Untersuchung der Kristallstruktur des Spinells. Der Spinellkristall ist nämlich so aufgebaut, daß jedes Magnesiumatom tetraedrisch von *4* Sauerstoffatomen und jedes Aluminiumatom oktaedrisch von *6* Sauerstoffatomen umgeben ist. Wir haben also im Spinell die ineinandergeschachtelten Atomgruppen (MgO_4) und (AlO_6).

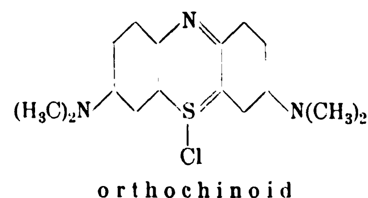
Unsere gewöhnlichen Strukturformeln versagen hier vollständig, ja sie geben ein ganz falsches Bild vom wirklichen Aufbau der Verbindung. Es kann gar keine Rede davon sein, daß im Spinell ein Magnesiumaluminat mit doppelt gebundenen Sauerstoffatomen vorliegt. Wir haben es mit einem Doppeloxyd zu tun, in welchem Magnesium die Koordinationszahl 4 und Aluminium die Koordinationszahl 6 besitzt. Weder Magnesium noch Aluminium nehmen im Spinell eine Sonderstellung ein. Man könnte vielleicht einwenden, daß Spinell wenigstens im monomolekularen (nicht kristallisierten) Zustand ein Magnesiumaluminat sei; aber diesen monomolekularen Zustand kennen wir ja gar nicht. Spinell läßt sich weder unzersetzt lösen noch unzersetzt verdampfen; in der Schmelze ist Spinell weitgehend in Ionen unbekannter Art gespalten.

Dem hier erörterten Einzelfall kommt m. E. prinzipielle Bedeutung zu. Je weiter die Kristallstrukturuntersuchung anorganischer Verbindungen fortschreitet, um so mehr wird sich zeigen, daß die gebräuchlichen Formeln zahlreicher Verbindungen nur einen stöchiometrischen Wert besitzen, daß sie aber nicht zur Ableitung von Konstitutionsbildern benutzt werden dürfen.

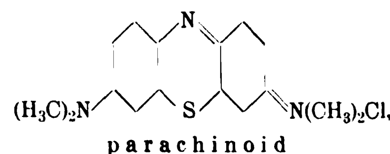
Wir stehen an einem Wendepunkt anorganischer Systematik und müsen uns daran gewöhnen, daß hier eine Umwertung einsetzt, die mit manchen uns liebgewordenen Vorstellungen aufräumt. Diese Umwertung wird sich nicht nur auf die Verbindungen erster Ordnung, sondern auch auf manche Molekülverbindungen erstrecken. So scheinen zahlreiche wasserhaltige Doppelsalze typische „Kristallstrukturverbindungen" zu sein, deren Existenzbereich auf den Kristallzustand beschränkt ist.

Nun ein Beispiel aus der organischen Chemie.

Jahrzehntelang hat man sich herumgestritten, ob gewisse Farbstoffsalze besser orthochinoid oder parachinoid formuliert werden. Bald sprachen die Experimente mehr zugunsten der einen, bald mehr zugunsten der anderen Ansicht. So finden sich in der Literatur für Methylenblau die folgenden beiden Formeln angegeben:



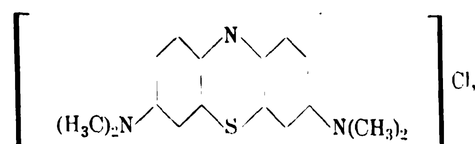
orthochinoid



parachinoid

zwischen denen eine Entscheidung nicht zu treffen war.

Der Kristallbau solcher Farbstoffsalze ist zwar noch nicht untersucht, wir können aber mit großer Wahrscheinlichkeit sagen, daß er der Struktur der Kristalle anorganischer Salze der Formel MeX entsprechen wird, also beispielsweise der des Kochsalzkristalls, so daß im Farbstoffkristall der ionogene Farbstoffrest ($C_{16}H_{18}SN_3$) mehr oder weniger symmetrisch von 6 oder auch von mehr Chlorionen umgeben ist; das heißt aber mit anderen Worten, daß im Methylenblaukristall das Farbstoffion nicht mit einem, sondern mit einer größeren Zahl von Chlorionen in Affinitätsbeziehung steht, ähnlich wie im Kochsalzkristall jedes Natriumion an 6 Chlorionen gebunden ist. Eins dieser Chlorionen muß sich dann in relativ großer Nähe zum Schwefelatom, ein anderes zu einer $N(CH_3)_2$-Gruppe, ein drittes zum Brückenstickstoffatom usw. befinden. Das wird aber zur Folge haben, daß weder die ortho- noch die parachinoide Formel des Methylenblaus die Affinitätsbeziehungen der einzelnen Atome richtig wiedergibt. Ebensowenig vermag das irgendeine andere Strukturformel. Am einfachsten ist es daher, man schreibt das Methylenblau folgendermaßen:



unter Verzicht auf alle speziellen Bindungen[2]).

Diese Betrachtungen gelten zunächst nur für den kristallisierten Zustand des Methylenblaus. In wässeriger Lösung ist der Farbstoff fast quantitativ in seine Ionen gespalten. Wie sich nun der innere Zustand des Farbstoffions gestaltet, wenn sich von ihm die 6 oder 8 Chlorionen ablösen, also mehr oder weniger weit entfernen und sich das Ion mit einer Hülle von Wassermolekülen umgibt, darüber können wir nichts mit Bestimmtheit aussagen; jedenfalls aber liegt kein Grund vor anzunehmen, daß es gerade ein orthochinoider oder parachinoider Zustand sein wird.

Übertragen wir diese Überlegungen auf die übrigen Farbstoffsalze, so kommen wir zu dem Resultat, daß die alte Streitfrage: ortho- oder parachinoide Formulierung heute ihren Sinn verloren hat, indem — zum mindesten im kristallisierten Zustand — keine der beiden Auffassungen ein richtiges Bild von der wahren Natur der Farbstoffe gibt. [A. 143.]

[2]) Siehe hierzu die Betrachtungen von W. Dilthey über die Konstitution der Farbstoffsalze.

Die „Dien-Synthesen", ein ideales Aufbauprinzip organischer Stoffe.

Von Prof. Dr. O. Diels, Kiel.

Vorgetragen auf der Jahrhundertfeier von A. Kekulés Geburtstag am 7. September 1929 in Bonn.

(Eingeg. 26. August 1929.)

Vor einem Jahre haben wir das hundertjährige Jubiläum der Wöhlerschen Harnstoffsynthese gefeiert und dabei mit Dankbarkeit und Verehrung des großen Forschers gedacht, der uns heute als Bahnbrecher oder, wenn ich so sagen darf, als „Katalysator" der organischen Synthese gilt.

Wöhlers berühmte Harnstoffsynthese tauchte keineswegs wie ein Meteor im Dunkeln auf. Wir wissen ja alle, daß auch sie ihre Vorboten hatte, wie die meisten anderen großen Entdeckungen. Gay-Lussac war schon vorher die Synthese der Blausäure gelungen, und Wöhler selbst hatte bereits vor seiner Harnstoffsynthese den Weg zur künstlichen Gewinnung einer echten „organischen" Verbindung — der Oxalsäure — gefunden. Man wird also sagen dürfen, daß der Boden für die Harnstoffsynthese wohlvorbereitet war, und es ist bezeichnend, daß selbst ein Mann wie Berzelius die volle Tragweite der Wöhlerschen Beobachtung nicht sofort erkannte. Und dies gilt wohl für die ganze chemische Welt der damaligen Zeit. Wöhlers Entdeckung begegnete überall größtem Interesse, aber tiefere Wirkungen auf die Wissenschaft vermochte sie zunächst nicht auszuüben.

Daran änderte sich auch nichts, als anderen Forschern weitere *„organische" Synthesen* gelangen. Erst allmählich — nach Jahrzehnten — begannen die Vorstellungen, die durch Wöhlers Entdeckung angeregt waren, sich auszuwirken, um dann allerdings die organisch-chemische Wissenschaft in so erstaunlichem und unerhörtem Maße zu befruchten und zu bereichern, wie es vordem bei kaum einer anderen Wissenschaft geschehen war. In meisterhafter Weise hat P. Walden [1]) im verflossenen Jahre ein Bild von der Bedeutung der Wöhlerschen Harnstoffsynthese entworfen. Er konnte dabei zeigen, daß sie nicht bloß der organisch-chemischen Forschung einen breiten Weg gebahnt hat, sondern, daß sie auch für die Entwicklung unserer gesamten Kultur einen Markstein bildet.

Aber ich glaube, man darf — ohne dadurch das Verdienst Wöhlers zu schmälern — es doch aussprechen, daß das von ihm geschaffene Aufbauprinzip organischer Stoffe erst durch das Genie des Mannes zur vollsten Entfaltung gekommen ist, dessen Manen wir heute den Tribut unserer Bewunderung und Dankbarkeit gezollt haben. A. v. Kekulés kühne und neuartige Hypothesen schufen der organischen Synthese eine neue Eingangspforte, die noch dazu so bequem war, daß sie von Hunderten und Tausenden beschritten werden konnte. Wöhler und Kekulé — so verschieden sie waren — haben sich in wunderbarster Weise ergänzt, zum Heile unserer Wissenschaft. Wenn ich Wöhler vorhin als den „Katalysator" der organischen Synthese schlechthin bezeichnete, so möchte ich, um in diesem Bilde zu bleiben, in Kekulé denjenigen erblicken, der diesen Katalysator aufs höchste „aktivierte", und der dadurch die Entwicklung der organisch-chemischen Synthese nicht nur gewaltig beschleunigte, sondern ihr auch den unendlichen Ausdehnungsbereich erschloß, der ihr eigentümlich ist.

Aber eines dürfen wir uns dabei nicht verhehlen: In dem Taumel, den die verwirrende Fülle organisch-chemischer Beobachtungen und Synthesen bewirkte, und in dem Bestreben, daraus für das Wohl der Menschheit, für die Kultur und die Volkswirtschaft den höchsten Nutzen zu ziehen, traten die ursprünglichen Ziele der organisch-chemischen Forschung — *das Studium der im lebenden Organismus sich bildenden Verbindungen* — mehr und mehr in den Hintergrund. Es mußten, um für bestimmte Zwecke notwendige Synthesen zu erzwingen, immer gewaltsamere, dem feinen Organismus der Pflanzen- und Tierwelt fremde Methoden ersonnen werden. „Das Leben wurde verbannt, in die organische Synthese zogen aber Arbeitsmethoden ein, die ganz wesensfremd waren den Bedingungen, unter denen die Organismen oder Zellen ihre synthetischen Reaktionen bewerkstelligen."[2]) Ganz gewiß erfuhr auch das Studium solcher organisch-chemischer Vorgänge, die bei biologischen Prozessen eine Rolle spielen, durch die unendlich vervollkommnete Synthese manche Förderung, aber die *wahre organische Synthese*, wie sie den Begründern der organischen Chemie vorgeschwebt hatte, und wie sie der pflanzliche und tierische Organismus mit spielender Leichtigkeit zu handhaben weiß, um die für seine Zwecke nötigen organischen Verbindungen auf- und abzubauen, ist trotz der glänzenden Entwickelung anderer organisch-chemischer Synthesen in der Entwicklung zurückgeblieben.

Nun ist aber das Interesse an den chemischen Vorgängen, die sich im lebenden Organismus abspielen, mit Recht mehr und mehr in den Vordergrund getreten, und so ist es begreiflich, daß man in der neuesten Zeit wieder mehr zum Ausgangspunkt der organischen Chemie zurückkehrt und die feinen Reaktionen zu ergründen sucht, die *die lebende Natur zum Aufbau ihrer organischen Stoffe benutzt.*

So manches weiß man darüber, und eine Anzahl der von ihr benutzten Aufbauprinzipien hat man erkannt. Man weiß, daß sie sich hierbei mit Vorliebe jener wunderbaren Stoffe, der *Enzyme*, bedient, deren Eigenart und Wirkungsweise durch Untersuchungen der neuesten Zeit unserem Verständnis nähergebracht, aber noch keineswegs geklärt ist.

So sind bei der Bildung der *Fette*, der *Cholesterinester* und *Phosphatide* und umgekehrt bei ihrer Verseifung enzymatische Eingriffe wirksam. Der *Chlorophyllfarbstoff* erleidet, wie uns die Arbeiten Willstätters gezeigt haben, unter der Wirkung der Chlorophyllase eine Spaltung in Phytol und Chlorophyllid, und umgekehrt vermag man ihn aus diesen Bausteinen mit Hilfe desselben Ferments wieder aufzubauen.

Es ist uns weiter bekannt, daß sich unter dem Einfluß von Enzymen *Aldosen* und *Ketosen* gegenseitig ineinander umlagern können, und daß bei der Bildung der im pflanzlichen und tierischen Organismus so verbreiteten *Glucoside*, zu denen ja auch die Disaccharide, Trisaccharide und Polysaccharide gehören, enzymatisch ausgelöste Verknüpfungen stattfinden.

Andererseits ist natürlich auch die Zahl der im Organismus ohne Mitwirkung eigentlicher Enzyme verlaufenden organischen Synthesen sehr beträchtlich. Aus der Reihe dieser „echten organischen Synthesen" möchte ich nur wenige herausgreifen.

Zunächst die *Aldol-Kondensation:* Sie tritt uns z. B. bei der Umwandlung von Formaldehyd zu

[1]) P. Walden: Die Bedeutung der Wöhlerschen Harnstoffsynthese. Naturwiss. 1928, 835.

[2]) Walden, l. c.

Kohlehydraten als außerordentlich wichtiges Aufbauprinzip der im Organismus stattfindenden Synthesen entgegen.

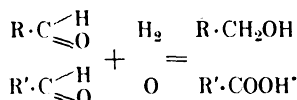
Auch der *Acetaldehyd*, dessen große Bedeutung für den Verlauf gewisser biologisch wichtiger Reaktionen die neueste Forschung in überzeugender Weise dargetan hat, wird ohne Frage durch das Prinzip der Aldol-Kondensation zu Verbindungen umgeformt, denen wir als solchen oder in Form weiterer Umwandlungsprodukte im Organismus begegnen. Man wird annehmen dürfen, daß durch wiederholte Aldol-Kondensation dieses Aldehyds längere Ketten etwa folgender Art entstehen:



$CH_3 . CH . OH . CH_2 . CHOH . CH_2 . CHOH . CH_2 . . . . CHO.$

Durch Oxydation der Aldehydgruppe und Reduktion der Hydroxyle könnten sich daraus Säuren wie Palmitin- oder Stearinsäure, also die wichtigsten Bausteine der Fette bilden. Die Tatsache, daß diese beiden in der Natur so ungeheuer verbreiteten Säuren eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, steht im Einklang mit dieser Anschauung.

Im Zusammenhang mit der Aldol-Kondensation muß auch der interessanten *Cannizzaroschen Reaktion:*

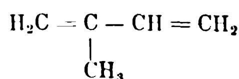


gedacht werden, deren Bedeutung für den Vorgang der alkoholischen und der Essigsäure-Gärung uns die höchst interessanten Untersuchungen Neubergs gezeigt haben. Natürlich verfügt der Organismus auch über zahlreiche Mittel, um *Oxydations-* und *Reduktionsreaktionen* verschiedenster Art und in vielen Abstufungen auszulösen.

Die Fülle der hierdurch ermöglichten organischen Synthesen ist außerordentlich groß, und nur um ihre Bedeutung für das Verständnis biologischer Oxydationsprozesse hervorzuheben, sei die bei gewissen Säuren *in der β-Stellung einsetzende Oxydation* besonders erwähnt.

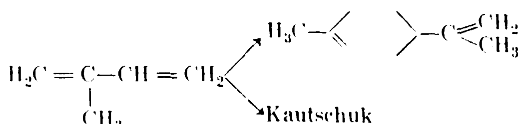
Auch die Bildung des Harnstoffs im lebenden Organismus aus Kohlensäure und Ammoniak mag als Beispiel einer wahren organischen Synthese hervorgehoben werden. Bei ihr wie auch bei den anderen genannten Fällen liegt das für den Aufbau in Betracht kommende einfache Prinzip der Synthese klar zutage.

Nun begegnen wir aber im lebenden Organismus einer großen Zahl von Stoffen, die, wie z. B. die in den ätherischen Ölen enthaltenen Terpene und Campher, wie der Kautschuk, der Chlorophyll- und der Blutfarbstoff, die Alkaloide, die Harze und viele andere Stoffe, durch einen sehr komplizierten und verwickelten Bau ausgezeichnet sind. Bei einer großen Zahl dieser Verbindungen hat sich das Aufbauprinzip bisher nicht sicher feststellen lassen. Aber es ist auffallend und interessant, daß man eine ganze Reihe derartiger Stoffe vom Typus des *Isoprens:*



herleiten kann.

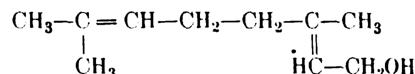
So läßt sich nach den Beobachtungen Wallachs[3]) das wichtige *Dipenten* aus Isopren aufbauen:



[3]) Liebigs Ann. 227, 295 [1885]; Compt. rend. Acad. Sciences 80, 1446, 89, 1217; Jahresberichte 1882, 405; Journ. chem. Soc. London 45, 410 [1884]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 3260 [1902].

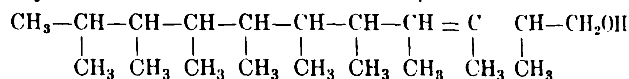
und auch der Kautschuk bildet sich durch freiwillige oder durch bestimmte Mittel beschleunigte Polymerisation dieses „Diens", in das er sich umgekehrt durch Hitze wieder zurückzuverwandeln vermag.

Auch der Aufbau des *Geraniols:*



wird mit der Zusammenlagerung zweier Moleküle Isopren seinen Anfang nehmen.

Ebenso läßt sich die Formel des interessanten *Phytols:*



aus 4 Molekülen Isopren zusammensetzen, wenn man dabei die Annahme einer gleichzeitig stattfindenden Wasseranlagerung und Reduktion macht.

Vielleicht wird auch der Farbstoff der Mohrrübe, das *Carotin*, mit Isopren im Zusammenhang stehen.

Die *Terpene* hängen ihrerseits wieder mit den *Sesquiterpenen* und *Harzen* zusammen. Man wird also auch für diese komplizierten Stoffe den Aufbau aus einfach gebauten, ungesättigten Verbindungen von der Art des Isoprens in Betracht ziehen müssen.

Es soll natürlich nicht behauptet werden, daß nur das Isopren für die Bildung der erwähnten und anderer Stoffwechselprodukte des pflanzlichen Organismus verantwortlich zu machen ist, aber es soll darauf hingewiesen werden, daß dieser Kohlenwasserstoff ein für den glatten Verlauf organischer Synthesen wesentliches Moment, nämlich ein System konjugierter Doppelbindungen enthält, wie es auch anderen „Dienen" eigentümlich ist. Man kann sich danach dem Eindruck nicht verschließen, daß *im lebenden Organismus* auch das Aufbauprinzip aus Dienen, oder wie ich den Komplex dieser Vorgänge bezeichnen möchte, *die „Dien-Synthesen" eine vielleicht ebenso bedeutsame Rolle spielen wie etwa die Aldol-Kondensation* oder andere, teilweise zur Sprache gebrachte synthetische Wege.

Beobachtungen und Erfahrungen, über die ich heute berichten darf, scheinen mir als Stütze für die Richtigkeit dieser Vermutung wertvoll. Sie sind das Ergebnis mehrjähriger Untersuchungen, die ich gemeinschaftlich mit K. Alder ausgeführt habe, und bei denen uns eine größere Zahl junger Chemiker unterstützt hat.

Es ist uns die Feststellung gelungen, das die „Diene" — als deren Typus uns soeben das Isopren entgegengetreten ist — *zu einer erstaunlich großen Zahl überraschender und unter den mildesten Bedingungen verlaufender Synthesen befähigt sind.* Wir möchten auf Grund unserer Beobachtungen nicht daran zweifeln, daß sie als *wertvolles Aufbauprinzip bei wahren organischen Synthesen* — also im Organismus — eine wichtige Rolle spielen.

Diese Untersuchungen sind zwar nicht von vornherein aus derartigen Erwägungen entstanden, aber eine kurze Betrachtung ihrer historischen Entwicklung wird zeigen, daß sie keineswegs das Produkt eines glücklichen Zufalls sind.

Die Beschäftigung mit dem *Diimid:*



dem von so mancher Seite nachgestellt worden ist, vermittelte mir die Bekanntschaft mit den Estern der *Azo-dicarbonsäure:*



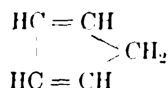
Dabei beobachtete ich zunächst, daß diese sich an *Amine* aller Art anlagern, und daß dabei je nach der Natur des Amins — ob primär, sekundär oder tertiär — Additionsprodukte von verschiedenem Typus entstanden, die zu interessanten Spaltungen Verwendung finden konnten.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung stellte sich dann heraus, daß auch *Enole* und Verbindungen, die, wie z. B. Malonester, zur Enolisierung neigen, sich mit den Azoestern additionell verbinden. Auch kompliziertere Stoffe, wie z. B. die *Naphthylamine* oder *Naphthole*, vermögen mit den Azoestern glatt zusammenzutreten.

Daß es sich bei allen diesen Reaktionsprodukten nicht um „Molekülverbindungen" handelte, bewiesen die Resultate ihrer näheren Untersuchung und ihre Abwandlungen.

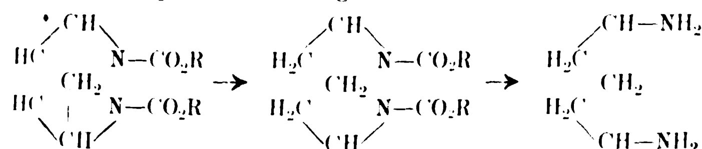
So lag denn schließlich der Gedanke nahe, *auch die Neigung der Azoester zur Anlagerung an Kohlenwasserstoffe* experimentell zu prüfen. Man durfte erwarten, daß sich für einen solchen Versuch stark ungesättigte Vertreter besonders eignen, und es wurde daher mit einigen *alkylierten Butadienen* der Anfang gemacht. Die typische Addition verläuft auch in diesen Fällen außerordentlich lebhaft und glatt. Durch diesen Befund wurde als wesentliches Moment erkannt, daß es für die Anlagerungsfähigkeit der Azoester an andere Stoffe nicht darauf ankommt, daß diese bestimmte Atomgruppen wie $-NH_2$, $-OH$, $-SH$ oder andere enthalten, sondern, daß ein ungesättigter Zustand des betreffenden Moleküls von bestimmter Art und von bestimmter Intensität die eigentliche Ursache ist.

Diese Anschauung erhielt eine wesentliche Stütze, als die Untersuchung auf das *Cyclopentadien*[4]):

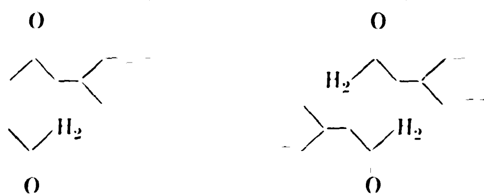


übertragen wurde, das schon so manchen Forschern experimentelle und auch rein spekulative Anregungen gegeben hat.

Die Addition des Azoesters führte in diesem Falle zu einer Verbindung, deren Struktur durch Hydrierung und darauffolgende Abwandlung zu dem bekannten 1,3-Diamino-pentan sicher gestellt werden konnte:

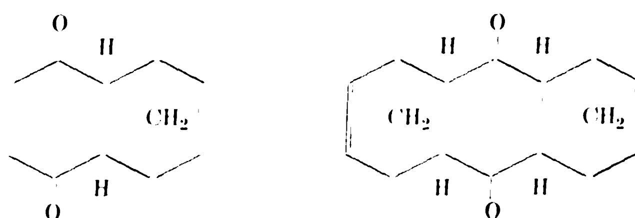


Bei dieser Umsetzung wurde zum ersten Male ein — allerdings *stickstoffhaltiges* — System mit Methylenbrücke gewonnen, und es sei vorausgeschickt, daß meine neueren, gemeinsam mit Dr. Alder und anderen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen *stickstofffreie Ringe mit eingebauten Methylen-, Äthylen- und anderen Brücken* in großer Zahl darzustellen gelehrt haben. — Der für die weitere Entwicklung der Dien-Synthesen wesentlichste Schritt, *nämlich die Übertragung der beim Azoester gemachten Beobachtungen auf geeignete stickstofffreie Systeme*, wurde ausgelöst durch das Studium einer älteren Arbeit von Albrecht[5]), einem Schüler Thieles. Er hatte die Beobachtung gemacht, daß sich Cyclopentadien mit 1 oder 2 Molekülen Chinon zu verbinden vermag, und hatte den beiden Produkten dieser Reaktion — allerdings mit Vorbehalt —, die Formeln:



beigelegt.

Wir waren nach den Erfahrungen und Beobachtungen beim Azoester von vornherein von der Unhaltbarkeit der Albrechtschen Vorstellungen überzeugt, und das Ergebnis unserer Untersuchungen hat uns recht gegeben. Die Addition von Cyclopentadien an Chinon verläuft in 1,4-Stellung, so daß die Albrechtschen Formeln durch die Strukturbilder:



zu ersetzen sind.

Dieses Ergebnis erscheint ja auch insofern einleuchtend, als das Molekül des Azoesters mit dem des Chinons in formaler Beziehung die größte Ähnlichkeit besitzt:

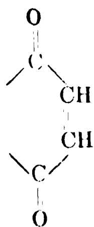


Nach diesem Prinzip ist es uns dann weiter gelungen, durch Anlagerung einfacher „Diene" von der Art des Butadiens oder der alkylierten Butadiene oder auch *cyclischer* Diene an α-Naphthochinon *zahlreiche Homologe des Anthrachinons* aufzubauen. Es läßt sich bei der Mannigfaltigkeit der nach diesem Prinzipe möglichen Synthesen durchaus keine Grenze absehen; und da sich diese Umsetzungen im allgemeinen spontan, jedenfalls aber ohne Mitwirkung irgendwelcher Agenzien abspielen, so erscheint es mir an und für sich denkbar, daß die Natur sich in manchen Fällen auch dieser Methode zum Aufbau komplizierterer Abkömmlinge des Anthracens und anderer Kohlenwasserstoffe bedienen wird.

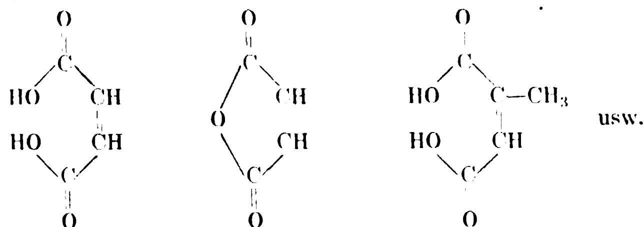
Ganz gewiß aber wird das gelten für die Unmasse von *einfacheren hydroaromatischen Verbindungen*, wie sie der pflanzliche Organismus in den Bestandteilen der ätherischen Öle erzeugt. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die von mir zunächst beim Azoester entdeckten, später auf die Chinone übertragenen „Dien-Synthesen" einer Erweiterung in dem Maß und Umfang fähig sind, daß sie als Aufbauprinzip „organischer" Stoffe — im ursprünglichen Sinne dieser Bezeichnung — eine wichtige Rolle spielen dürften.

Der Umstand, dem wir diese Bereicherung und die in ihrem Ausmaß noch nicht abzusehende Weiterentwicklung der Synthese verdanken, beruht auf der Überlegung, daß dieselben Kombinationen, denen offenbar die Azoester und die Chinone ihre Fähigkeit zur Vereinigung mit Cyclopentadien und anderen „Dienen" verdanken, also ein in besonderer Weise ausgeprägtes ungesättigtes System:

[4]) Liebigs Ann. 443, 242 [1925]. [5]) Ebenda 348, 31 [1906].



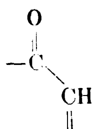
sich auch bei einer Anzahl anderer Stoffe, z. B. *in der Maleinsäure*, in *ihrem Anhydrid* und in *ihren Homologen* findet:



Dieser Gedanke hat sich, wie ich gleich zeigen werde, über alles Erwarten fruchtbar gezeigt.

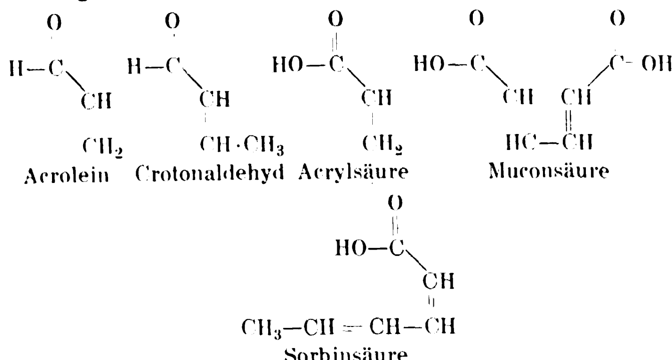
Aber die durch ihn so wirksam geförderten „Dien-Synthesen" erfuhren nochmals eine Bereicherung durch die weitere Vermutung, es könnte vielleicht schon ein Bruchstück der in den Azoestern, den Chinonen, der Maleinsäure und ihren Homologen enthaltenen ungesättigten Gruppierung für den Eintritt einer „Dien-Synthese" ausreichend sein.

In diesem Sinne erschien es nicht unwahrscheinlich, daß die Kombination:



das ausschlaggebende Moment ist.

Die Stichhaltigkeit dieser Annahme war experimentell leicht zu prüfen. Denn, wenn sie stimmte, mußten die „Dien-Synthesen" auch unter Verwendung von *ungesättigten Aldehyden* — Acrolein, Crotonaldehyd — oder *der ihnen entsprechenden Säuren*, ferner von *Sorbin- und Musconsäure* sowie von zahlreichen anderen, entsprechend gebauten Stoffen gelingen. Denn in ihnen allen sehen wir den oben — als wesentliches Moment — hervorgehobenen Komplex auftreten:



Die Richtigkeit aller dieser Überlegungen ist durch die Fülle der dadurch erschlossenen Gebiete und durch die dabei gewonnenen Resultate erwiesen worden.

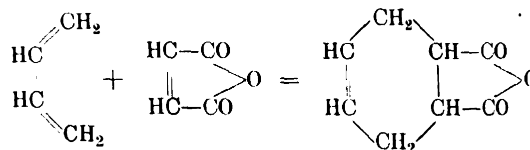
Es sei mir nunmehr gestattet, nachdem ich die Entwicklung der Gedankengänge aufgezeigt habe, die uns das Instrument der „Dien-Synthesen" geschaffen haben, in großen Zügen einen Überblick über das damit bis jetzt Erreichte zu geben.

Auf die Bedeutung des neuen Aufbauprinzips zur Gewinnung von *partiell hydrierten Chinonen des Naphthalins* und *Anthracens* der verschiedenartigsten Zusammensetzung habe ich bereits hingewiesen. Bedenkt man, wie verwickelt bei diesen komplizierten Gebilden die Dinge liegen, und wie gerade die partiell hydrierten Vertreter dieser Stoffe zu allerhand Seitensprüngen und Überraschungen neigen, so wird man ein Verfahren begrüßen, *das durch die unbeschränkte Auswahl der für die Synthese nötigen Bausteine und durch das Ausbleiben von Umlagerungen* bei den Synthesen ausgezeichnet ist.

Auf Einzelheiten dieses Kapitels will ich nicht näher eingehen, nur sei hervorgehoben, daß man z. B. auf dem Gebiete des *Anthracens* nach dem neuen Prinzip mit Leichtigkeit zu Systemen gelangt, die sich auf andere Weise nur schwierig und mühsam und unter der beständigen Gefahr molekularer Verschiebungen gewinnen lassen.

Unabsehbar groß ist die Schar der durch die „Dien-Synthese" erschlossenen partiell hydrierten und der aus diesen durch katalytische Hydrierung *leicht darstellbaren perhydrierten cyclischen Aldehyde und Säuren.*

Um einen einfachen Fall dieser Art zu nennen: In *wenigen Minuten* spielt sich die Synthese der tetrahydrierten Phthalsäure quantitativ ab, wenn man Butadien und Maleinsäure-anhydrid zusammenbringt:



Man vergleiche mit dieser Synthese, die ja nur ein beliebig herausgegriffenes Beispiel vorstellt, und die uns *in einigen Augenblicken* in die hydroaromatische Reihe führt, die präparativen Anstrengungen, die z. B. Baeyer bei seinen berühmten Arbeiten über die hydrierten Phthalsäuren machen mußte, um dasselbe Ziel zu erreichen.

Aber wenn es sich dabei nur um den Gewinn an Zeit, Mitteln und Ersparnis an Kräften handelte!

Auch andere Dinge kommen in Betracht. So will ich an dieser Stelle nur andeuten, daß nach unseren Beobachtungen manche der von Baeyer mit Zähigkeit und überragender Experimentierkunst erstrittenen Resultate einer anderen Interpretation bedürfen, weil sich offenbar auf den alten Wegen der Synthese mit ihrem groben, scharf angreifenden Werkzeug Umlagerungen nicht vermeiden lassen.

Die unvergleichliche Fruchtbarkeit der „Dien-Synthese" ist in dem Umstande begründet, daß sich die beiden Komponenten der Reaktion fast beliebig variieren lassen, ohne daß ihre Neigung, sich zu hydroaromatischen Gebilden zusammenzuschließen, eine prinzipielle Änderung erfährt.

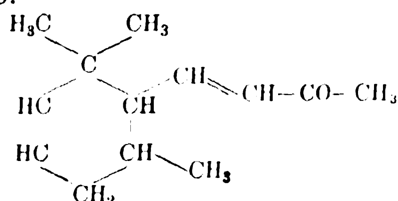
Bei dem umfangreichen Material, das wir der neuen Synthese verdanken, hatten wir natürlich reichlich Gelegenheit zur Prüfung der Frage, in welcher Stellung die sauerstoffhaltige Komponente an das Molekül des „Diens" herantritt. Durch unsere bisherigen Beobachtungen erscheint es so gut wie sicher, daß dies stets in der 1,4-Stellung geschieht. Natürlich haben wir dieser Feststellung besondere Sorgfalt gewidmet, denn sie mußte den Wert der „Dien-Synthesen" für die eindeutige Festlegung von Strukturformeln, respektive für die Revision zweifelhafter Angaben erhöhen.

Daß die *„Dien-Synthesen*, wie ich sie bisher geschildert habe, *auch der Natur als Aufbauprinzip dienen können*, scheint mir

außer Frage, denn für ihren Verlauf sind ja, wie ich wiederholt hervorgehoben habe, besondere Bedingungen in vielen Fällen überhaupt nicht nötig. Sie spielen sich ohne weiteres beim Zusammentreffen der Komponenten ab; und in den Fällen, wo man „in vitro" bei erhöhter Temperatur arbeiten muß, wird die Pflanze sicherlich durch katalytisch ausgelöste Reaktionsbeschleunigung in ebenso einfacher Weise zum Ziele kommen.

So bietet es denn in der Tat keine Schwierigkeit, auch kompliziertere Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels mit Hilfe der „Dien-Synthesen" aufzubauen. Wir sind z. B. mit Erfolg in die Gruppe des *Irons*, eines unserer edelsten Riechstoffe, vorgedrungen.

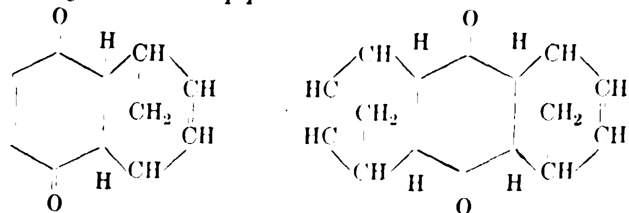
Nach dem, was ich hier über den Verlauf der „Dien-Synthesen" mitgeteilt habe, bedarf es keines großen Scharfsinns, um die Bausteine zu finden, die nach unserem Prinzip zur Errichtung dieses Moleküls nötig sind. Man erkennt sie ohne weiteres aus dem folgenden Strukturbilde:



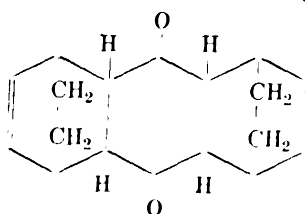
Weitere Probleme dieser Art möchte ich nicht erwähnen. Sie sind außerordentlich zahlreich, und es ist gerade das **Gebiet der Terpene und Campher**, wo die Möglichkeiten zum synthetischen Aufbau mit Hilfe der „Dien-Synthesen" besonders zahlreich und willkommen sind.

Auch jene Systeme sind dadurch leicht zugänglich, bei denen *einfache oder verzweigte Brücken aus ein oder zwei Kohlenstoffatomen* eingebaut sind, also Kombinationen, wie sie wiederum der pflanzliche Organismus in zahlreichen Vertretern der Terpene, Campher und Alkaloide erzeugt.

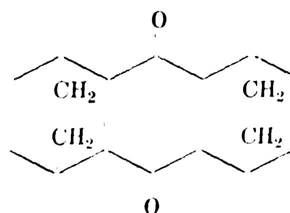
Die Weiterentwicklung der „Dien-Synthesen" war ja — wie ich bereits auseinandergesetzt habe — gerade durch jene Verbindungen ausgelöst worden, die Albrecht aus Cyclopentadien und Chinon dargestellt, aber nicht richtig interpretiert hatte. Es sind nach unserer — experimentell fest begründeten — Überzeugung ***Verbindungen mit eingelagerten Methylen-Gruppen:***



Natürlich kommen für den Aufbau solcher „Brücken-Verbindungen" statt Cyclopentadien auch andere cyclische Diene, etwa *Cyclohexadien* in Betracht. Z. B. lassen sich, wie meine Mitarbeiter beobachtet haben, zwei Moleküle davon an Chinon anlagern. Dabei entsteht als Reaktionsprodukt eine Verbindung, die ihre nahe Verwandtschaft zum Anthracen nicht verleugnet:

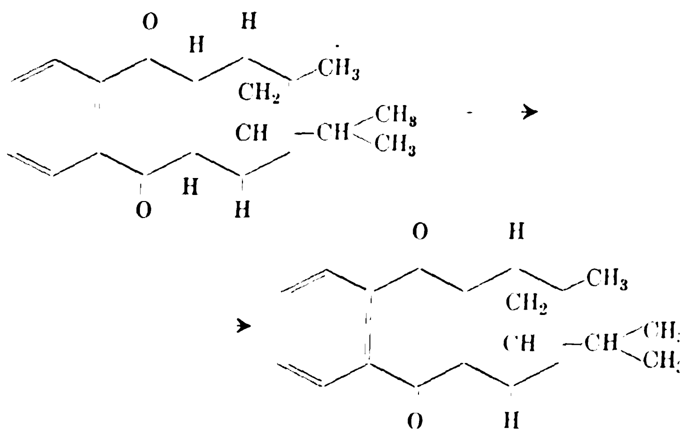


Sie verliert leicht vier Atome Wasserstoff und entwickelt sich auf diese Weise zum Typus des Anthrachinons:

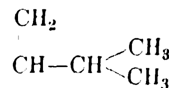


Der Einbau der beiden Brücken hält der Erschütterung durch die Wärme nicht stand. Man beobachtet vielmehr dabei ihre glatte Absprengung in Form von zwei Molekülen Äthylen und die ebenso glatte Bildung von Anthrachinon.

Daß auch diesem Vorgange allgemeine Bedeutung zukommt, kann nach den weiteren Beobachtungen nicht fraglich sein. Es sei noch an einem zweiten Falle erläutert: α-Naphthochinon und Phellandren treten mit Leichtigkeit zu einem Additionsprodukt zusammen, und dieses geht unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff in ein chinoides Gebilde über:

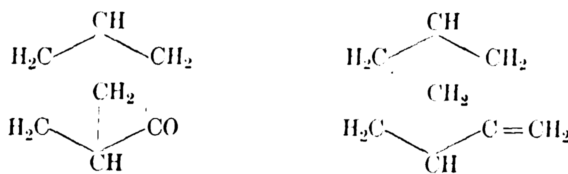


Bei der Spaltung in der Wärme wird daraus die „Brücke" als Isopropyl-äthylen:

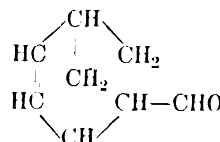


abgestoßen, und auf diese Weise β-Methyl-anthrachinon gebildet.

Von anderen Synthesen von „Brückenverbindungen" erwähne ich noch die Darstellung des *Norcamphers* und des *Norcamphens:*



die ausgehend von dem durch „Dien-Synthese" gebildeten Additionsprodukt aus Cyclopentadien und Acrolein:

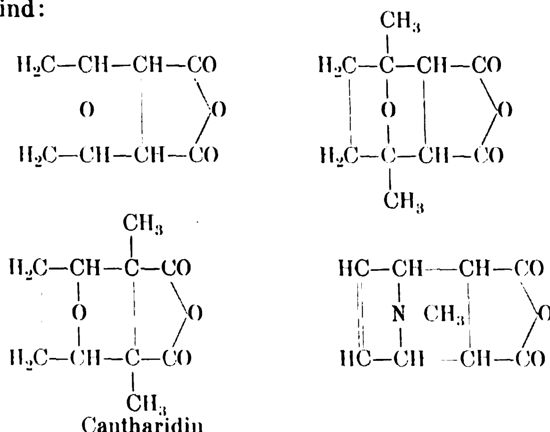


in einfachster Weise gelingt.

Zahlreiche Vertreter dieser Art finden sich in den Pflanzenstoffen, wie z. B. Camphen, Santen und Fenchon, ganz abgesehen von den sehr ähnlich gebauten und besonders verbreiteten Typen mit eingelagerter Isopropyl-Gruppe. Sie werden sich gewiß alle durch „Dien-Synthesen" aufbauen lassen. Ebenso bin ich überzeugt davon, daß der leichte und glatte Verlauf aller dieser Reak-

tionen, die spontan oder bei gelinder Temperatursteigerung verlaufen und bei denen niemals die Anwendung brutaler Mittel in Betracht kommt, sie zu wahren organischen Synthesen stempelt, die sich im Organismus abspielen.

Auch das große Gebiet solcher *Naturstoffe, die heteroatomige Brücken wie z. B. —O— oder —N(CH₃)— enthalten*, wird durch das neue Prinzip der Synthese erschlossen, wie man aus der Zusammenstellung von Verbindungen ersieht, die aus *Furan* resp. *N-Methyl-Pyrrol* als „Dien"-Komponenten gewonnen sind:



Die beiden ersten Typen lassen die Ähnlichkeit mit dem *Cantharidin*, die Verbindung mit der Stickstoffbrücke die mit den *Tropaalkaloiden* deutlich hervortreten.

Es würde zu weit führen, wenn ich alle Möglichkeiten erschöpfen wollte, die das neue Prinzip der Synthese bietet oder auf die weiteren Umwandlungen der Reaktionsprodukte eingehen würde, die besonderes Interesse verdienen. Man würde bei einer solchen Darlegung gewiß die Überzeugung gewinnen, daß uns der neue Weg viele Stoffe zu erschließen vermag, die bis jetzt überhaupt nicht oder nur schwierig zugänglich waren. —

Ich habe in dem Thema meines Vortrages die „Dien"-Synthesen als ein „ideales" Aufbauprinzip für organische Stoffe bezeichnet. Ich wollte damit zunächst zum Ausdruck bringen, daß der — sich ohne jedes Agens abspielende — Verlauf dieser Umsetzungen, vor allem auch im Hinblick auf die Vorgänge im Organismus, das Ideal einer wahren organischen Synthese vorstellt.

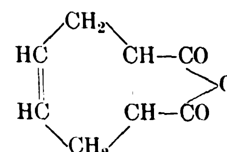
Aber „es ist ja ein Vorrecht der organischen Synthese, daß sie, wenn es ihr gelingt, in ein Gebiet einzudringen, der an enge Grenzen gebundenen Natur weit überlegen ist." Die Vielgestaltigkeit der „Dien-Synthesen" ist in der Tat so groß, daß es nur wenige Gebiete der hydroaromatischen, und der damit im Zusammenhang stehenden aromatischen Chemie geben wird, die nicht dadurch synthetisch bequem zugänglich werden. *Synthesen von Naphthalin-* und *Anthracenabkömmlingen* — ganz abgesehen von denen *des Benzols* — sind in unerschöpflicher Fülle zu verwirklichen, und man kann in der Tat auch nach dieser Richtung das Prinzip der „Dien-Synthesen" als ein ideales bezeichnen.

An und für sich könnte man vielleicht geneigt sein, im Hinblick auf das Anschwellen der chemischen Literatur dieser Seite der „Dien-Synthesen" keine idealen Gesichtspunkte abzugewinnen. Aber es hat sich doch gezeigt, daß *gerade aus der Fülle dieses Materials* sich manche Beobachtungen ergeben, die auch für die Bereicherung unserer *allgemeineren Vorstellungen* von Bedeutung sind.

Das Bild, das ich Ihnen von den „Dien-Synthesen" heute zu entwerfen suche, wäre daher gewiß unvollständig, wenn ich nicht zu begründen suchte, inwiefern sie — auch von diesem Gesichtspunkt aus — besonders wertvoll erscheinen. Ich möchte in dieser Beziehung etwa folgende Punkte herausgreifen:

Ich habe bereits vorhin darauf hingewiesen, daß infolge der Abwesenheit jedes Agens bei den vielfach spontan einsetzenden „Dien-Synthesen" Umlagerungen oder sekundäre Reaktionsprozesse, die so häufig das Bild eines Reaktionsverlaufs stören, nicht stattfinden. Dies ist an sich ein außerordentlicher Vorteil, aber es gestattet uns außerdem, Unstimmigkeiten zu entdecken, die durch die groben Mittel der früheren Synthesen verursacht worden sind.

Wir konnten — um einen solchen Fall zur Sprache zu bringen — aus Butadien und Maleinsäure-anhydrid das Anhydrid der Tetrahydro-Δ^4-o-phthalsäure gewinnen:



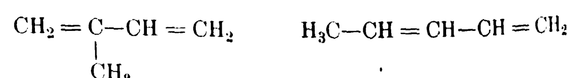
das schon früher von Baeyer in seiner Untersuchung über die hydrierten Phthalsäuren beschrieben worden ist. Es zeigte sich aber, daß die beiden Präparate nicht identisch miteinander sind. Da nun an der Struktur des von uns gewonnenen Anhydrids sowohl nach seiner Entstehung wie nach seinen Umsetzungen Zweifel nicht bestehen, so müssen wir annehmen, daß die von Baeyer über die Natur seines auf schwierige und unübersichtliche Weise gewonnenen Präparates gezogenen Schlüsse unzutreffend sind.

Sehr bemerkenswert erscheinen dann weiter die *„Dien-Synthesen" im Gesamtkomplex des Thieleschen Theorems* über die Anlagerungsfähigkeit eines Systems konjugierter Doppelbindungen.

Bekanntlich hat zwischen dem Begründer dieses Theorems und einer Anzahl von Forschern eine eingehende experimentelle Diskussion über den Geltungsbereich der von ihm propagierten Vorstellungen stattgefunden. Als Resultat dieser Untersuchungen ergab sich die Tatsache, daß man von einer unbedingten Bevorzugung der 1,4-Stellung bei Additionen an „konjugierte" Doppelbindungen nicht sprechen kann, sondern daß dabei die Natur der Addenden eine wesentliche Rolle spielt. Zahlreiche Beobachtungen und Erfahrungen auf dem Gebiete der „Dien-Synthesen" zeigen nun, daß hier unbedingt die von Thiele in den Vordergrund seiner Betrachtung geschobene 1,4-Stellung bevorzugt wird, zweifellos, weil sie sich bei der für sie typischen Anlagerung ein stabiles 6-Ring-System bilden kann.

Insbesondere hat sich dabei herausgestellt, daß wir im *Maleinsäure-anhydrid* ein feines und sicher wirkendes Instrument besitzen, das uns den *Nachweis konjugierter und* — in den Fulvenen — *„gekreuzter" Doppelbindungen* mit nie versagender Präzision gestattet.

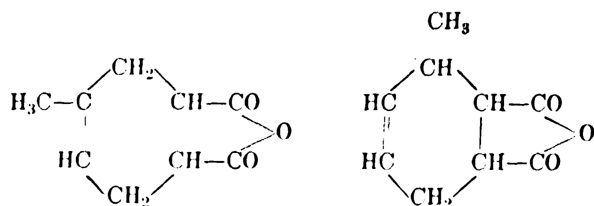
Die Überlegenheit dieses neuen Agens sei zunächst an folgendem — beliebig herausgegriffenem — Beispiel gezeigt: Die beiden Pentadiene: *Isopren* und *Piperylen*:



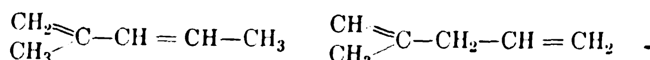
sind auf einfache Weise nicht leicht voneinander zu unterscheiden und zu charakterisieren, zumal bei den

Dienen immer die Gefahr besteht, daß sie unter der Wirkung der zur Verwendung kommenden Agentien eine Verschiebung der Doppelbindung erleiden.

Beim *Maleinsäure-anhydrid* liegt nach dieser Richtung keine Gefahr vor. Es lagert sich bei Zimmertemperatur an „Diene" an und führt bei den eben erwähnten Beispielen zu zwei voneinander verschiedenen Anhydriden von Methyl-tetrahydro-phthalsäuren:

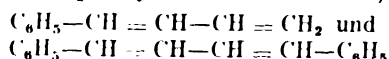


deren Strukturbestimmung keine Schwierigkeit macht. Ebenso ist die Frage nach der Natur der beiden — einander natürlich sehr ähnlichen — *Hexadiene:*



mit Hilfe von Maleinsäure-anhydrid im Augenblick entschieden. Nur die erste der beiden Verbindungen reagiert damit, während die zweite unangegriffen bleibt.

Auch bei den *phenylierten Butadienen*, wie



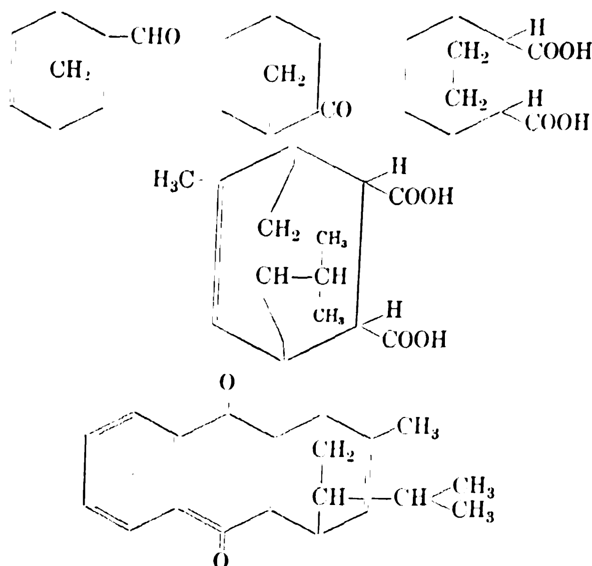
und bei den von Kuhn[6]) eingehend studierten Polyenen erfaßt das Maleinsäure-anhydrid scharf und sofort jedes Paar conjugierter Doppelbindungen.

Herr Kollege Kuhn hat mich außerdem zu der Mitteilung ermächtigt, daß auch natürliche Polyen-Farbstoffe, vor allem der Bixin-Reihe, schön kristallisierende Additionsprodukte mit Maleinsäure-anhydrid geben.

Es scheint sonach, daß uns im Maleinsäure-anhydrid ein Reagens zur Verfügung steht, das uns eine Konjugation von Doppelbindungen mit unfehlbarer Sicherheit anzeigt. —

Auch das Studium der durch „Dien-Synthesen" leicht zugänglichen ***Stoffe mit ein- oder zweigliedriger, unverzweigter oder verzweigter „Brücke"*** wird der rein theoretischen Forschung manche Anregung geben.

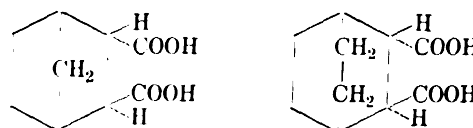
Denn derartige Systeme, wie sie etwa durch die beistehenden Formeln repräsentiert werden:



bieten einmal *wegen der sterischen Verhältnisse der ineinandergelagerten Ringsysteme,* dann aber auch wegen der durch die eingebauten Brücken bedingten Eigenart in chemischer wie in physikalischer Hinsicht großes Interesse.

Die Beobachtung, daß sich bei „Dien-Synthesen" Gebilde mit aus zwei Gliedern gefügter Brücke ebenso leicht bilden wie Verbindungen ohne Brücke, kann als interessante experimentelle Bestätigung einer schon lange bekannten Vorstellung gelten, wonach derartige Systeme *spannungsfrei* verknüpft sind.

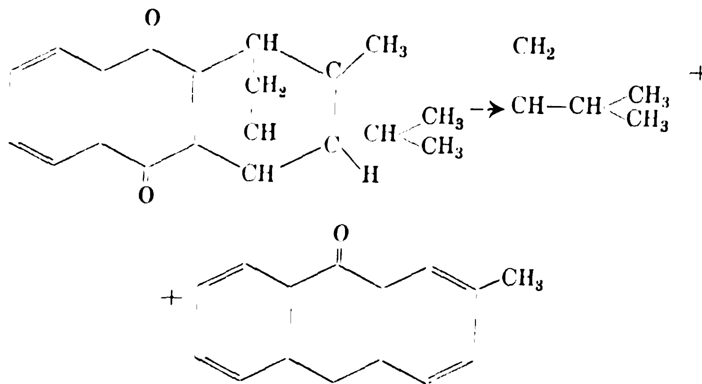
Auch eine andere Vorstellung der neueren Zeit, nämlich die ***Existenz zweier Formen des Cyclohexan-Ringes, hat sich bei Verbindungen,*** die durch „Dien-Synthese" entstehen, experimentell prüfen lassen. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß sich weder die trans-Endo-methylen- noch auch die trans-Endo-äthylen-hexahydro-phthalsäure:



in ein Anhydrid verwandeln lassen, wie dies bei den gewöhnlichen, d. h. nicht durch eine Brücke versteiften Hexahydro-Phthalsäuren ohne weiteres gelingt.

Man kann sich am Modell leicht davon überzeugen, daß dies offenbar an der durch den Einbau der „Brücken" bewirkten Verlagerung des Cyclohexan-Ringes liegt; er gerät dadurch in diejenige Form, in der die beiden Carboxylgruppen eine die Anhydrisierung ausschließende Stellung einnehmen. —

Von allgemeinerer Bedeutung dürfte auch das bereits geschilderte Verhalten der aus Chinonen und cyclischen „Dienen" sich bildenden komplizierten Anthrachinon-Abkömmlinge mit eingebauten Brücken in der Wärme sein. Wir haben gesehen, daß dabei die „Brücke" mit großer Leichtigkeit als Olefin entweicht, und daß sich der Rückstand als das entsprechende Anthrachinon manifestiert:



Man wird dieses eigenartige Verhalten mit Vorteil zur ***Konstitutionsermittelung von Derivaten des 1,2-Dihydrobenzols*** verwenden können. Nehmen wir z. B. an, die Struktur des *Phellandrens* sei noch *unbekannt*, so würde durch seine Anlagerung an α-Naphthochinon und durch die eben geschilderte Abwandlung des Additionsproduktes der eine Teil seines Moleküls als Isopropyläthylen identifiziert werden können, während der Rest am Naphthochinon verankert bleibt und einwandfrei als β-Methyl-anthrachinon festgestellt werden kann. —

Schließlich möchte ich hervorheben, daß auch ***die physikalisch-chemische Forschung*** nach mancherlei Richtungen ***Anregungen durch die „Dien-Synthesen" erhält.*** Denn die große

[6]) Nach gütiger Privatmitteilung von Prof. Dr. R. Kuhn.

Menge von leicht zugänglichen Stoffen muß um so mehr zu vergleichenden Untersuchungen verlocken, als durch die Eigenart dieser Synthesen gerade solche Typen bequem zugänglich geworden sind, die bisher der Synthese Widerstand geleistet haben.

So werden die von Katz mit Erfolg begonnenen röntgenspektrographischen Untersuchungen hier ein reiches Feld der Betätigung finden, und man wird dabei auf interessante Ergebnisse rechnen dürfen.

Auch die Bestimmung der Dipol-Momente würde vermutlich auf dem Gebiete der „Diene" zu Resultaten führen, die uns vielleicht das Verständnis für ihren so überraschend glatten Verlauf erschließen könnten.

Wie es in dieser Beziehung mit dem neu entdeckten *Raman-Effekt* steht, vermag ich nicht zu sagen, aber es ist möglich, daß auch dieses Gebiet der Spektroskopie uns bei den zahlreichen, durch „Dien-Synthesen" erschlossenen Verbindungen zu neuer Erkenntnis verhelfen wird. —

Gewiß ließe sich die Zahl der dieses Gebiet betreffenden Auswirkungen der „Dien"-Synthesen noch erheblich erweitern, aber es sei mit diesen Andeutungen genug! Es ist mir ja heute überhaupt noch nicht möglich, ein fertiges und abgeschlossenes Bild des durch „Dien"-Synthesen Erreichbaren zu entwerfen. Die Dinge sind noch in lebhaftester Entwickelung, und die Zeit seit ihrer Entdeckung ist noch zu kurz, als daß ich es wagen könnte, mehr als eine flüchtige Skizze zu entwerfen! Aber sie wird, ich hoffe, genügen, um die Eigenart und die Bedeutung des neuen Aufbauprinzips deutlich hervortreten zu lassen. [A. 137.]

Über Carotinoidfarbstoffe.

Von Prof. Dr. P. Karrer, Zürich.

Vorgetragen auf der Jahrhundertfeier von A. Kekulés Geburtstag am 7. September 1929 in Bonn.

(Eingeg. 30. August 1929.)

Ungefähr zu der Zeit, als Kekulé, dessen Gedenken wir heute feiern, geboren wurde, d. h. 1830/31, hat Wackenroder[1]) aus der Mohrrübe den ersten Carotinoidfarbstoff, daß *Carotin* isoliert, nach welchem, einem Vorschlag von Tswett[2]) entsprechend, die ganze Gruppe ähnlicher, gelber Pigmentfarbstoffe den Namen „*Carotinoide*" erhalten hat. Wenig später, 1837, versuchte Berzelius[3]), aus gelb gewordenem Laub das färbende Prinzip zu extrahieren; er vermochte diese für die damalige Zeit zu schwierige Aufgabe nicht zu lösen, indem er den Farbstoff von fettartigen Begleitstoffen nicht trennen konnte. „Dieser gelbe Farbstoff," schreibt er, „ist also ein eigentümliches Fett, ein Mittelding zwischen Fetten und Ölen, welches ausgebleicht werden kann." Für dieses gelbe Pigment prägte er den Namen *Xanthophyll*, welchen Willstätter und Mieg später für den einen der beiden gelben Blattfarbstoffe übernommen haben.

Das Carotin ist seit Wackenroder häufig untersucht worden[4]); Arnaud[5]) wies sein Vorkommen in grünen Blättern nach und stellte seine Kohlenwasserstoffnatur sicher. Von Willstätter[6]), dem man viele grundlegende Arbeiten auf dem Carotinoidgebiet verdankt, stammt die heute allgemein anerkannte Molekularformel $C_{40}H_{56}$. Escher fand es ferner im Corpus luteum der Kuh[7]).

Mit diesem Kohlenwasserstoff isomer ist das färbende Prinzip der Tomate (Lycopersicum esculentum[8])), welchem verschiedene Forscher auf der Spur waren, bevor es von Willstätter und Escher[9]) rein hergestellt werden konnte; seine Zusammensetzung ist $C_{40}H_{56}$.

Daß die gelben Pigmente der Chloroplasten nicht einheitlich sind, haben verschiedene Forscher frühzeitig erkannt[10]); namentlich J. Borodin[11]) zeigte, daß sich im grünen Blatt neben Carotin ein weiterer gelber Farbstoff findet, und M. Tswett[12]) will darin durch fraktionierte Adsorption vier verschiedene gelbe Komponenten, die *Xanthophylle* α, α', α'' und β nachgewiesen haben. Ein solches Xanthophyll haben Willstätter und Mieg[13]) in kristallisierter Form gewonnen; es besitzt die Formel $C_{40}H_{56}O_2$. Isomer damit ist der Farbstoff des Hühnereidotters, das *Lutein*[14]), welches dem Xanthophyll äußerst ähnlich ist, aber einen höheren Schmelzpunkt besitzt. Die Beziehungen zwischen Xanthophyll und Lutein können heute noch nicht als abgeklärt bezeichnet werden. Die Schmelzpunktsdifferenz von etwa 20° (Xanthophyll Smp. 174°, Lutein 193°), die nach früheren Angaben zwischen den beiden Farbstoffen zu bestehen schien, konnten wir durch häufiges Umkristallisieren des Xanthophylls bis auf etwa 6° verringern, indem die bisher reinsten Xanthophyllpräparate erst bei 186—187° zu schmelzen beginnen. Es ist daher wohl möglich, daß der Hauptbestandteil des Xanthophylls einmal mit Lutein identisch befunden wird. Sicher verschieden davon ist dagegen der Maisfarbstoff *Zeaxanthin*, den wir kürzlich aus gelbem Mais isolierten: 100 kg Mais ergeben etwa 0,05 g dieses prachtvoll kristallisierten gelben Pigmentes. Zeaxanthin hat dieselbe Bruttozusammensetzung wie Xanthophyll und Lutein $C_{40}H_{56}O_2$, zeichnet sich aber von diesen durch höheren Schmelzpunkt (201°) schwerere Löslichkeit, andere Farbe und Kristallisation, und auch im chemischen Verhalten, aus: beispielsweise kristallisiert es aus Methylalkohol ohne Lösungsmittel, während Xanthophyll und Lutein 1 Mol. Kristallmethylalkohol enthalten.

In diese gleiche Reihe gehört auch ein Lipochromfarbstoff aus Braunalgen (Phäophyceen), das *Fucoxanthin*,

1) Geigers Magazin f. Pharm. 33, 144 [1831].
2) Ber. Dtsch. botan. Ges. 29, 630 [1911].
3) Liebigs Ann. 21, 257 [1837].
4) Zeise, Liebigs Ann. 62, 380 [1847]; Husemann, ebenda 117, 200 [1861]; Arch. f. Pharm. (2) 129, 30 [1867].
5) Compt. rend. Acad. Sciences 100, 751 [1885]; 102, 1119, 1319 [1886]; 104, 1293 [1887]; 109, 911 [1889]; Bull. Soc. Chim. ind. 48, 64 [1887].
6) Liebigs Ann. 355, 1 [1907].
7) Ztschr. physiol. Chem. 83, 198 [1913].
8) A. Millardet, Notes sur une substance colorante nouvelle (Solanorubine) découverte dans la Tomate. Nancy 1876. A. Arnaud, Compt. rend. Acad. Sciences 102, 1119. C. A. Schunck, The Xanthophyll group of yellow colouring matters. Proceed. Roy. Soc., London 72, 165 [1903]. C. Montanari, Le stazioni esperimentali agrarie italiane 37, 909 [Pisa 1904].
9) Ztschr. physiol. Chem. 64, 47 [1910].
10) G. G. Stokes, Proceed. Roy. Soc., London 13, 144 [1864]. H. C. Sorby, ebenda 21, 442 [1873].
11) Melanges biologiques tirés du Bull. de l'Acad. Impér. de St. Petersbourg 11, 512 [1883].
12) Die Chromophylle in der Pflanzen- u. Tierwelt. Warschau 1910.
13) Liebigs Ann. 355, 1 ff. [1907].
14) Willstätter u. Escher, Ztschr. physiol. Chem. 76, 214 [1912].

welches Willstätter und Page[15]) rein darstellten; es besitzt die Zusammensetzung $C_{40}H_{54}O_6$ oder wahrscheinlicher $C_{40}H_{56}O_6$, und unterscheidet sich von den vorgenannten Pigmenten durch stärker ausgeprägte basische Eigenschaften, so daß man es z. B. mit 30%iger Salzsäure vollständig aus Äther ausziehen kann.

Endlich dürfen wir zur Gruppe klassischer Carotinoide, wie man diese Verbindungen nennen könnte, auch das von R. Kuhn und W. Wiegand[16]) kürzlich aus der Judenkirsche isolierte *Physalien* rechnen, das wahrscheinlich die Formel $C_{60}H_{96}O_4$ besitzt. Während sich aber Carotin, Lycopin, Xanthophyll und Fucoxanthin von einem Kohlenwasserstoff $(C_5H_7)_x$ ableiten, liegt dem Physalien ein Kohlenwasserstoff $(C_5H_8)_x$ zugrunde. Physalien ist also relativ gesättigter und gehört somit einem etwas anderen Typus an. Dasselbe trifft für den von uns jüngst isolierten *Löwenzahnfarbstoff* zu; auch er leitet sich von einem Kohlenwasserstoff $(C_5H_8)_x$ ab.

In letzter Zeit hat man erkannt, daß zu den Carotinoiden noch mehrere andere gelbe Naturfarbstoffe gerechnet werden müssen, zwischen denen man früher keine verwandschaftlichen Beziehungen vermutete. Dazu gehört einmal das *Azafrin* ($C_{31}H_{42}O_5$?), welches Liebermann[17]) untersuchte, ferner der Paprikafarbstoff *Capsanthin* ($C_{34}H_{48}O_3$) von Zechmeister[18]), das *Bixin* aus Bixa orella, das viele Bearbeiter gefunden hat[19]), und endlich die Safranfarbstoffe *α-, β- und γ-Crocetin*, mit welchen wir uns vornehmlich beschäftigten, und von denen α-Crocetin auch in Gardenia grandiflora vorkommt.

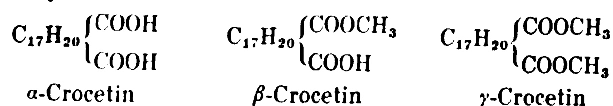
Gerade die neuen Untersuchungen über die letzteren Carotinoidfarbstoffe sind es gewesen, welche der Forschung auf diesem Gebiet einen neuen Impuls gegeben und sie in unerwarteter Weise befruchtet haben.

Die früheren Autoren suchten sich, soweit es das schwer zugängliche Material erlaubte, dadurch Einblick in die Konstitution der gelben Chloroplastenpigmente zu verschaffen, daß sie dieselben oxydierten, evtl. auch mit oder ohne Zinkstaub destillierten. Diese Methoden konnten, wie man heute, bei unseren vorgeschritteneren Kenntnissen beurteilen kann, nicht leicht zum Ziel führen, da sie für diese empfindlichen Substanzen zu destruktiv erscheinen. Merkwürdigerweise sind damals durchgreifende Reduktionen, die zu wiederholten Malen versucht worden sind[20]) zunächst nicht gelungen; sie wurden aber neuerdings zu den wichtigsten Hilfsmitteln, um Einblick in die Carotinoide zu gewinnen.

Zwar hat die katalytische Reduktion des Azafrins durch Liebermann und Mühle, wobei eine sehr beträchtliche Wasserstoffaufnahme festgestellt wurde, für die Konstitutionsaufklärung bislang keine größere Bedeutung erlangt, da die Verbindung noch zu wenig erforscht ist. Auch die Hydrierung des Bixins durch Herzig und Faltis im Jahre 1923, führte merkwürdigerweise zunächst zu keinerlei bestimmten Vorstellungen über die Konstitution dieses Körpers. Erst verschiedene Arbeiten aus dem letzten Jahr haben hier einen Fortschritt gebracht.

Fast zur selben Zeit wurde von Zechmeister das Carotin[21]), von uns der Safranfarbstoff[22]), das Crocetin, katalytisch reduziert. Der Carottenfarbstoff nahm dabei 11 mol H_2 auf, und da er selbst die Formel $C_{40}H_{56}$ besitzt, so schloß Zechmeister daraus mit Recht, daß er „im wesentlichen" aliphatischer Natur sein müsse; genauer gesagt spricht die beobachtete Wasserstoffaufnahme für die Anwesenheit von zwei Kohlenstoffringen im Carotin.

Das färbende Prinzip des Safrans ist nicht einheitlicher Art; es setzt sich aus drei Farbstoffen zusammen, dem α-, β- und γ-Crocetin. α-Crocetin ist eine Dicarbonsäure, β-Crocetin ihr Monomethylester, γ-Crocetin der Dimethylester.



α- und β-Crocetin kommen im Safran als Zuckerester vor; ein solcher, von α-Crocetin sich ableitender, konnte kristallisiert isoliert werden. Er besitzt die Zusammensetzung



und ist in Wasser löslich.

Wie Tschirch[23]) beobachtet hat, läßt sich den Safrannarben ein großer Teil des Farbstoffs mit Wasser entziehen; dies dürften die *α- und β-Crocetinzuckerester* sein. Dann bleibt in den Narben ein wasserunlöslicher Farbstoff zurück, in welchen wir wohl bestimmt das wasserunlösliche γ-Crocetin annehmen dürfen. Der Zucker des α-Crocins ist *Gentiobiose*. Wir haben sie nach der Verseifung des α-Crocins mit Ammoniak als Octacetat gut kristallisiert isoliert und mit Gentiobioseacetat identifiziert.

Crocetin nimmt bei der Hydrierung 7 mol H_2 auf, ist daher rein aliphatischer Natur. Die intensive Farbe des Crocetins, seine starke Lichtabsorption im Ultraviolett, seine intensiven Halochromieerscheinungen, die es beim Zusammentreffen mit konzentrierten Säuren zeigt, und endlich manche Analogien zu den von R. Kuhn und A. Winterstein kürzlich untersuchten Diphenylpolyenen $C_6H_5(CH{=}CH)_xC_6H_5$ drängten mir die Überzeugung auf, daß alle Doppelbindungen des Farbstoffes konjugiert sind. Für durchgehende Konjugation spricht ferner die Molekularrefraktion. Diese konnte zwar beim Crocetin selbst noch nicht gemessen werden, weil dasselbe nicht ohne Zersetzung geschmolzen werden kann, und sich bisher auch kein Ester der Verbindung finden ließ, wo die Verhältnisse günstiger liegen. Doch ließ sich dafür der Äthylester des Dihydrocrocetins ge-

15) Liebigs Ann. 404, 237—271 [1914].
16) Helv. chim. Acta 12, 499 [1929].
17) Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 850 [1911]; 46, 1973 [1913]; 48, 1653 [1915].
18) Liebigs Ann. 454, 54, 70 [1927].
19) Kernott, Journ. prakt. Chem. 1849, 457. Etti, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 864 [1877]. Zwick, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 238, 58 [1900]. Marchlewsky u. Matejko, Anz. Akad. Wiss. Krakau, 745 [1905]. Van Hasselt, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 30, 5 [1911]; 33, 192 [1914]. Heiduschka u. Riffart, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 249, 46 [1911]. Herzig u. Faltis, Monatsh. Chem. 35, 1005 [1914]. I. J. Rinkes u. J. F. B. van Hasselt, Chem. Weekbl. 13, 436 1224 [1916]; 14, 888 [1917]. J. F. B. van Hasselt, ebenda 13, 429 [1916]. Heiduschka u. Panzer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 549, 1525 [1917]. Herzig u. Faltis, Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 927 [1917]; Liebigs Ann. 431, 40 [1923]. R. Kuhn, A. Winterstein u. W. Wiegand, Helv. chim. Acta 11, 723 [1928]. P. Karrer, A. Helfenstein, R. Widmer u. Th. B. van Itallie, Helv. chim. Acta 12, 741 [1929].
20) H. H. Escher, Diss., Zürich 1909, S. 81.
21) L. Zechmeister, L. v. Cholnoky u. V. Vrabély, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 566, 1534 [1928].
22) P. Karrer u. H. Salomon, Helv. chim. Acta 10, 397 [1927]; 11, 513, 711 [1924].
23) Handbuch der Pharmakognosie, II. Abt. S. 1461, Leipzig 1917.

brauchen, der eine Doppelbindung weniger enthält und schon bei etwa 65° schmilzt. Dessen Molekular-Refraktion beträgt 123,1; die für eine Substanz $C_{23}H_{32}O_4$ mit 6 Doppelbindungen berechnete 108,7, so daß EM_D etwa 14,4, $E\Sigma_D = 3{,}8$[24]) beträgt. Vergleichsweise beobachtete man bei

	EM_D	$E\Sigma_D$
Hexadien—2,4 $CH_3CH = CH.CH = CHCH_3$.	+1,71	2,1
Hexatrien $CH_2 = CH.CH = CH.CH = CH_2$.	+2,49	3,0
Anthracen	+8,4	4,4

Durch den Reduktionsversuch sind 16 von den 19 vorhandenen C-Atomen des α-Crocetins festgelegt.

$$HOOC-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=C-COOH \left\{\begin{matrix}3\,C\\20\,H\end{matrix}\right.$$

Daß die drei letzten C-Atome in Form von Methylgruppen als Seitenketten an der Hauptkette sitzen würden, schien mir von vornherein die nächstliegende Annahme zu sein[25]); kürzlich[26]) haben R. Kuhn, A. Winterstein und L. Karlowitz durch Oxydation des Crocetins mit Kaliumpermanganat etwa 2,2 Moleküle Essigsäure erhalten, was die vorerwähnte Anschauung stützt. Die drei Methylgruppen sind sehr wahrscheinlich in gleichartiger Weise wie die Methylgruppen in den Terpenen in der Hauptkette verteilt, so daß die Crocetinformel folgende Gestalt annimmt:

$$HOOC.CH=CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH=CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH=CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH=CH.COOH$$

Durch Reduktion mit 2 Molekülen Titantrichlorid kann α-Crocetin zu einem Dihydrocrocetin reduziert werden. Hand in Hand damit verläuft eine starke Farbaufhellung: *Dihydrocrocetin* ist schwefelgelb, nicht mehr orange. Die Weiterreduktion des Dihydrocrocetins mit Titantrichlorid verläuft etwas schwieriger; ein Überschuß von Reduktionsmittel reduziert bis zum Hexahydrocrocetin. Dies ist ein nahezu farbloser, amorpher Körper, eine Mischung von stereoisomeren, vielleicht sogar strukturisomeren Reduktionsstufen.

α-Crocetin enthält, wie ich oben ausführte, sieben konjugierte Kohlenstoff-Doppelbindungen. Die Absättigung einer solchen schwächt die Farbe zwar bedeutend, bis hellgelb, hebt sie aber, wie das gelbe Dihydrocrocetin zeigt, noch nicht auf. Erst bei der Anlagerung zweier weiterer Moleküle Wasserstoff wird im *Hexahydrocrocetin*, dem vier Doppelbindungen eigen sind, die farblose Reduktionsstufe erreicht.

Auch in den Farbenreaktionen, welche Crocetin, Dihydrocrocetin und Hexahydrocrocetin mit konzentrierten Mineralsäuren und gewissen Metallsalzen zeigen, bestehen sehr charakteristische Unterschiede. So färbt α-Crocetin konzentrierte Schwefelsäure violettblau, α-Dihydrocrocetin weinrot, Hexahydrocrocetin braunrot.

α-Crocetin ist ein gegen den Luftsauerstoff kaum empfindlicher Farbstoff. Die Beständigkeit mangelt dagegen seinem Dihydroreduktionsprodukt. Wenn man dieses nur 24 Stunden an der Luft liegen läßt, so ist es weitgehend verändert; gleichzeitig tritt Gewichtszunahme unter Bindung von Sauerstoff ein. Diese Gewichtszunahme erreichte bei einem im luftgefüllten Exsikkator aufbewahrten Präparat innerhalb 14 Tagen 21%.

Es ist von größtem Interesse, daß Hexahydrocrocetin wieder viel beständiger ist und auch bei zehntägigem Aufbewahren an der Luft keine Gewichtszunahme erkennen läßt.

Dies zeigt, wie sehr die Beständigkeit solcher Polyenverbindungen von konstitutionellen Momenten abhängig ist; sie erreicht in der Reihe: α-Crocetin, α-Dihydrocrocetin, Hexahydrocrocetin, Tetradecahydrocrocetin beim Dihydrocrocetin ein Minimum. Die bisher aus Pflanzen isolierten Polyenfarbstoffe sind von sehr verschiedener Veränderlichkeit; dem luftbeständigen Crocetin, Bixin und Fucoxanthin stehen die leicht oxydabeln Verbindungen Carotin, Lycopin und Xanthophyll gegenüber, von denen letzteres wohl als die unbeständigste angesprochen werden muß. Sie wird aber darin vom Dihydrocrocetin noch übertroffen. Gewiß darf man erwarten, auch in der Natur Carotinoide vom Charakter des Dihydrocrocetins anzutreffen, aber zu deren Isolierung werden besondere Methoden notwendig sein.

Schon durch die Arbeiten Willstätters und seiner Mitarbeiter ist es übrigens bekanntgeworden, daß die Autoxydierbarkeit von Carotinoiden stark von deren Reinheitsgrad abhängt. So beginnt z. B. die Oxydation weitgehend gereinigter Carotin- und Lycopinpräparate erst nach einer Latenzzeit von mehreren Tagen und schreitet auch nachher nicht so schnell fort wie bei weniger reinen Produkten. Man kann daher vermuten, daß absolut reine Produkte vielleicht überhaupt nicht mehr autoxydabel sind. Welcher Art die Katalysatoren sind, welche die Autoxydierbarkeit gewisser Carotinoide fördern, läßt sich zur Zeit nicht sagen; möglicherweise sind es Metallsalze. Eisenchlorid erhöht z. B. die Autoxydation des Carotins zweifellos, wenn auch in relativ mäßigem Ausmaß. Andererseits wirken Phenole, Hydrochinon und ähnliche Substanzen auf diese Autoxydationsprozesse sehr stark verzögernd, wirken also im Sinne Moureus als Antioxygènes. Dieser Einfluß kann so stark sein, daß so geschützte Carotinlösungen auch bei achttägigem Schütteln mit Sauerstoff noch keine nachweisbare Menge des Gases binden. Man wird wohl mit der Annahme nicht fehlgehen, daß auch in Tier und Pflanze die Carotinoide unter solcher Schutzwirkung stehen. Denn wie wäre es sonst erklärlich, daß sich in gelben Blüten Carotin und Xanthophyll tage- und wochenlang, in der Haut des Menschen aber unter Umständen monate- und jahrelang erhalten?

Ein mit Crocetin nahe verwandter Farbstoff ist das färbende Prinzip des Orleans, das *Bixin*. Es ist ein Monomethylester einer Dicarbonsäure. Für Bixin sind im Laufe der letzten Jahre verschiedene Bruttoformeln aufgestellt worden: von Herzig $C_{25}H_{27}O_3(OCH_3)$, von Heiduschka und Panzer, denen sich auch andere Forscher anschlossen, $C_{24}H_{27}O_3\ (OCH_3)$. Unter Zugrundelegung dieser Formel besitzt Bixin, wie die katalytische Hydrierung lehrt, neun Doppelbindungen, zwei mehr als Crocetin. Gestützt darauf, sowie auf die von Rinkes und van Hasselt in früheren Jahren aus Bixin erhaltenen Abbauprodukte, hat Kuhn für den Farbstoff folgende Formel vorgeschlagen:

$$CH_3OOC.CH=CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH=CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH=CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH=CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH=CH.COOH$$

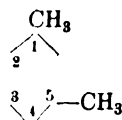
Bixin

[24]) Bei einem andern Präparat, dessen Molekularrefraktionsbestimmung Prof. Ruzicka ausführen ließ, fielen die EM_D- und $E\Sigma_D$-Werte etwas tiefer aus. Die Differenzen können mit der großen Veränderlichkeit des Dihydrocrocetinesters zusammenhängen. Die Bestimmungen werden wiederholt.

[25]) Vortrag Amsterdam 19. März 1928.

[26]) Helv. chim. Acta 12, 64 [1929].

Das bis zum C-Atom 4 der Hauptkette reichende Stück $CH_3OOCCH{=}CH{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}$ haben Rinkes und van Hasselt als β-Acetylacrylsäuremethylester nach der Ozonierung abgefangen. Da Bixin bei der Destillation meta-Xylol



liefert, muß es Methylgruppen in 1,5-Stellung besitzen. Endlich haben Kuhn und Mitarbeiter durch Oxydation des Bixins mit Kaliumpermanganat gegen 4 mol Essigsäure erhalten, was für das Vorhandensein von 4 Methylgruppen im Bixin spricht.

Verbindungen wie Crocetin oder Bixin sollten in cis-trans-stereoisomeren Formen vorkommen können. Es ist uns gelungen, Bixin und Bixinmethylester durch Einwirkung von Jod in ein prachtvoll kristallisiertes Isobixin bzw. einen Isobixinmethylester umzulagern, die sich zum Isonorbixin verseifen lassen. Dasselbe Isonorbixin wird auch in schlechter Ausbeute erhalten, wenn man Bixin längere Zeit mit alkoholisch-wässeriger Lauge kocht.

Der leichte Übergang der Bixinverbindungen in die Glieder der Isobixinreihe beweist, daß Bixin die labilere, Isobixin die stabilere Form dieser Isomeren darstellt. Bei den Crocetinen sind ähnliche Umlagerungen bisher nicht gelungen, und es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Crocetine stereochemisch den Isobixinverbindungen, nicht den Bixinkörpern entsprechen. Dies drückt sich auch in den übrigen Eigenschaften der drei Farbstoffe aus, was folgende Tabelle deutlich zeigt. (Die Bixinverbindungen als die höhermolekularen Substanzen lassen bei analogem Bau höhere Schmelzpunkte erwarten.)

α-Crocetin	Iso-norbixin	Norbixin
Nicht autoxydabel	Nicht autoxydabel	Autoxydabel
Alkalisalze sehr schwer löslich	Alkalisalze sehr schwer löslich	Alkalisalze leicht löslich
Schmp. 273° (unkorr.)	Bei 300° nicht geschmolzen	Schmp. 254—255°
Schmp. des Monomethylesters 206° (unkorr.)	Schmp. des Monomethylesters 217° (unkorr.)	Schmp. des Monomethylesters 194° (unkorr.)
Schmp. des Dimethylesters 203° (unkorr.)	Schmp. des Dimethylesters 200 bis 201° (unkorr.)	Schmp. des Dimethylesters 163 bis 164° (unkorr.)

Durch Reduktion von Bixin und *Norbixin* mit Titantrichlorid kann man, wie beim Crocetin, ein *Dihydro- und ein Hexahydro-Norbixin* bzw. Bixin erhalten. Dihydrobixin ist kristallisiert, goldgelb, dunkler als Dihydrocrocetin.

Dihydronorbixin ist, und darin gleicht es wieder dem Dihydrocrocetin, eine sehr sauerstoffempfindliche Substanz, die beim Stehen an der Luft fast ebenso schnell wie Dihydro-α-crocetin der Oxydation anheimfällt. Die nachstehende Tabelle läßt dies deutlich erkennen.

Zeit in Stunden	Gewichtszunahme in % von α-Dihydrocrocetin	Gewichtszunahme in % von Dihydronorbixin
16	1,16	0,59
40	3,83	1,40
112	15,99	10,35
160	19,04	15,31
208	20,15	18,20
304	20,97	19,92
328	20,91	20,51

Dagegen widersteht *Hexahydro-norbixin* wie Hexahydrocrocetin der Einwirkung des Sauerstoffs.

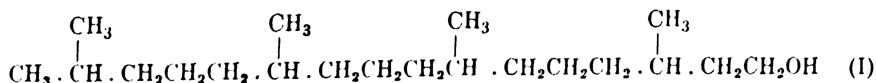
Im Bixin, Crocetin und ihren vier Reduktionsprodukten liegt eine Reihe analog gebauter Stoffe mit vier bis neun Doppelbindungen vor. Von welchem Einfluß die Zahl dieser Doppelbindungen auf die Farbe und die Halochromieerscheinungen ist, ergibt sich aus folgender Tabelle:

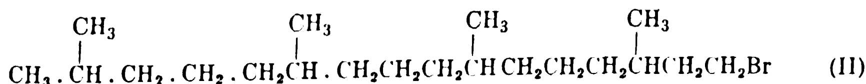
	Lösungsfarbe	Reaktion mit konz. H_2SO_4
Hexahydro-α-crocetin, 4 Doppelbindungen	farblos	rotbraun
Hexahydronorbixin, 6 Doppelbindungen	zart hellgelb	braunrot
Dihydro-α-crocetin, 6 Doppelbindungen	schwefelgelb	bordeauxrot
α-Crocetin, 7 Doppelbindungen	orangerot	indigoblau
Dihydro-norbixin, 8 Doppelbindg.	goldgelb	indigoblau
Norbixin, 9 Doppelbindungen	braunrot	grünlichblau

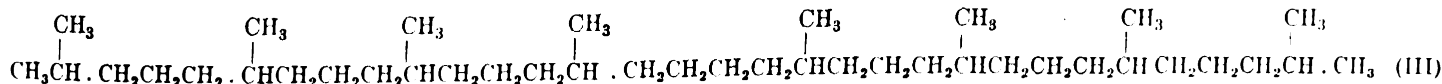
Ein weiterer Carotinoidfarbstoff, den wir in letzter Zeit näher untersuchten, ist das *Lycopin*. Über seine Entdeckung und Reindarstellung durch Willstätter und Escher habe ich eingangs gesprochen. Dieser Kohlenwasserstoff, dem die Formel $C_{40}H_{56}$ zukommt, nimmt bei der Hydrierung 13 mol Wasserstoff auf und geht hierbei in das gesättigte Perhydrolycopin $C_{40}H_{82}$ über, dessen Molekularrefraktion mit der für dieses Paraffin berechneten übereinstimmt. Gef. Mol.-Ref. 187,1. Berech. für $C_{40}H_{82}$ 186,9. Lycopin ist daher, wie Crocetin und Bixin, aliphatischer Natur und enthält 13 Doppelbindungen.

Die 13 Doppelbindungen des Lycopins sind kürzlich von R. Pummerer in einer sehr bemerkenswerten Arbeit über die Addition von Chlorjod an Carotinoide bestätigt worden.

Namentlich zwecks Vergleich der Siedepunkte interessierte es uns, synthetisch einen Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{82}$ darzustellen, der aller Wahrscheinlichkeit nach in der Struktur einige Ähnlichkeit mit Perhydrolycopin besitzen muß. Daher stellten wir aus Dihydrophytol, welchem nach F. Gottwald Fischer[27]) die Konstitution I zukommt, das Bromid II her und kondensierten dieses mit Kalium zum Kohlenwasserstoff III, dem 2, 6, 10, 14, 19, 23, 27, 31-Oktamethyl-n-dotriakontan.







[27]) Liebigs Ann. 464, 69 [1928].

Dieser Grenzkohlenwasserstoff $C_{40}H_{82}$ bildet ein farbloses, dickes Öl, welches Permanganat nicht entfärbt. Sein Siedepunkt (240—242° unter 0,3 mm Druck) liegt fast gleich hoch wie derjenige des Perhydrolycopins 238—240° 0,03 mm.

Einen weiteren, für die Konstitutionsaufklärung des Lycopins wertvollen Gesichtspunkt, ergab der Ozonabbau dieses Carotinoidfarbstoffes. Bei der Spaltung des Lycopinozonids entstehen große Mengen von Acetaldehyd und Essigsäure, ferner als besonders wichtiges Spaltstück Aceton, das als para-Nitrophenylhydrazon isoliert worden ist. (0,15 g aus 2 g Lycopin.) Durch die Auffindung des Acetons ist das eine Ende des Lycopinmoleküls konstitutionell festgelegt:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}= \ldots\ldots\ldots$$

Unter der Annahme, daß Lycopin ganz, d. h. aus 8 Isoprenresten aufgebaut ist, bleiben in der Hauptkette immer noch 6 Kohlenstoffatome übrig, die gesättigt sein müssen. Wenn diese auf das andere Ende der Kohlenstoffhauptkette in der Lycopinmolekel konzentriert wären, müßten beim Ozonabbau höhere Fettsäuren erhalten werden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Demnach können nicht alle 13 Doppelbindungen des Lycopins konjugiert sein. In dieser Beziehung liegt ein prinzipiell anderer Fall vor, als beim Safranfarbstoff und dem Bixin. Die tiefe Farbe des Lycopins läßt andererseits voraussehen, daß seine Molekel doch noch eine größere Zahl von Doppelbindungen konjugiert enthält, da erst mehr als 4 konjugierte Doppelbindungen solchen Polyenen Farbe verleihen [28]).

Wir stellen uns daher die Lycopinmolekel etwa in folgender Weise vor:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH\overset{\circ}{C}H_2\overset{\circ}{C}H_2-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH-CH=CH-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH-CH=CH.\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH.CH=CH.\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH.CH=CH-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH.CH=CH-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}$$
$$=CH.\overset{\circ}{C}H_2\overset{\circ}{C}H_2-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH-CH_3$$

wobei die mit einem Kreis bezeichneten gesättigten C-Atome auch etwas weiter in das Molekülinnere verschoben oder in zwei aufeinanderfolgenden Isoprenresten enthalten sein können. Dagegen ist es unwahrscheinlich, daß C-Atome der Hauptkette, welche Methylgruppen tragen, völlig abgesättigt vorliegen, weil sie sonst Asymmetriezentren wären und zu optischer Aktivität Veranlassung geben müßten, während hydriertes Lycopin optisch inaktiv ist.

Bei der Ozonisation des Carotins und Xanthophylls konnten wir kein Aceton nachweisen. Dies ist namentlich für den Fall des Carotins bemerkenswert, weil dieser Versuch erneut zeigt, daß Lycopin und Carotin, diese beiden isomeren Kohlenwasserstoffe, konstitutionell nicht so nahe verwandt sind, wie man dies ursprünglich glaubte annehmen zu dürfen.

Es wurde schon hervorgehoben, daß Carotin nach dem Hydrierungsversuch 2 Kohlenstoffringe enthalten muß, während Lycopin offenkettig, also erheblich einfacher gebaut ist.

Aus diesen Ausführungen ersehen Sie, daß wir heute anfangen, in die Konstitution mehrerer Lipochromfarbstoffe den ersten Einblick zu gewinnen, und daß es sich hier um eine Gruppe höchst eigenartig gebauter, aliphatischer Substanzen handelt; nach den Untersuchungen von Z e c h m e i s t e r [29]) ist auch das Xanthophyll rein aliphatisch gebaut und enthält 11 Doppelbindungen.

[28]) Vgl. z. B. das farblose Dibenzyl-octa-tetraen v. R. K u h n und A. W i n t e r s t e i n, Helv. chim. Acta **11**, 134 [1928].
[29]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2003 [1928].

Anscheinend ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Farbstoff der Braunalgen, dem *Fucoxanthin*, welches 7 Moleküle Wasserstoff addiert [30]) und dabei in ein öliges Perhydrofucoxanthin übergeht, dem nach der Analyse die Formel $C_{40}H_{70}O_6$ entspricht. Es ist stark optisch aktiv (linksdrehend). Wenn sämtliche Sauerstoffatome des Fucoxanthins oxyd- bzw. ätherartig gebunden sind, was wohl möglich aber nicht bewiesen ist, so wären auch im Fucoxanthin nach den Ergebnissen des Reduktionsversuches keine Kohlenstoffringe vorhanden.

Bei denjenigen Carotinoiden, bei welchen unsere Kenntnisse etwas weiter gediehen sind, nämlich beim Crocetin, Bixin und Lycopin, hat sich gezeigt, daß ihre Moleküle aus kondensierten Isoprenresten zusammengesetzt sind; die Hypothese ist heute nicht mehr zu gewagt, daß dasselbe auch für die anderen Carotinoide zutreffen wird, was W i l l s t ä t t e r für den Fall des Carotins bereits im Jahre 1907 vermutete. Diese Naturfarbstoffe scheinen also den Terpenen und Camphern nahezustehen; während aber die letzteren ihre Entstehung einer einfachen Kondensation bzw. Polymerisation von Isoprenresten verdanken, ist der Aufbau der Carotinoide aus Isoprengruppen von einer starken Dehydrierung begleitet, welche zu dem System konjugierter Doppelbindungen führt.

Und nun lassen Sie mich mit einigen Worten noch auf *die biologische Bedeutung der Carotinoide* eingehen. Die große Sauerstoffempfindlichkeit mehrerer Glieder dieser Farbstoffklasse, die aber z. B. dem Fucoxanthin, dem Crocetin und Bixin fehlt, haben A r n a u d [31]), später W i l l s t ä t t e r und M i e g [32]) zu der Annahme veranlaßt, daß die Carotinoide bei der Sauerstoffatmung eine Rolle spielen; andererseits hat Th. W. E n g e l m a n n [33]) die Vermutung geäußert, daß sie an der Kohlensäureassimilation beteiligt seien. Die Arbeiten von W i l l s t ä t t e r und S t o l l über die Assimilation in den Pflanzen haben aber für diese Hypothese keine Bestätigung erbracht [34]). Bestimmtes läßt sich in dieser Beziehung heute nicht sagen. Immerhin ist hervorzuheben, daß es lipochromfreie Pflanzenzellen gibt, welche die Atmungsfunktionen ebenso gut versehen können wie die lipochromhaltigen.

Ebenso großem Interesse begegnet die Frage, was die Carotinoide für den tierischen Organismus, in welchem sie recht verbreitet vorkommen, zu bedeuten haben. Man trifft sie da z. B. in erheblichen Mengen im Corpus luteum des Rindes, im Serum und Körperfett vieler Tiere, im Eidotter, in der Milch, in der Haut von Mensch und Tier usw. Die allgemeine Ansicht geht heute dahin, daß der tierische Organismus die Lipochromfarbstoffe mit der pflanzlichen Nahrung aufnimmt und selbst nicht die Fähigkeit besitzt, diese Stoffe zu synthetisieren. P a l m e r [35]) hat durch Fütterungsversuche die direkte

[30]) P. K a r r e r, A. H e l f e n s t e i n und B. P i e p e r (unveröffentlicht).
[31]) Compt. rend. Acad. Sciences **109**, 911 [1889].
[32]) W i l l s t ä t t e r u. M i e g, LIEBIGS Ann. **355**, 1 ff. [1907].
[33]) Botan.-Ztg. **45**, 393 [1887].
[34]) Untersuch. über Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918, S. 7 ff.
[35]) Journ. biol. Chemistry **17**, 191/244 [1914]; **23**, 261 [1915]; **27**, 27 [1916]; **39**, 299, 313 [1913].

Abhängigkeit des Carotinoidgehaltes der Tiere von demjenigen ihrer Nahrung gezeigt. So fand er, daß carotinfrei gefütterte Rinder nach einiger Zeit fast alles Lipochrom aus dem Körperfett und der Milch verlieren, ferner, daß Hühner, die sehr lipochromarme Nahrung erhielten, Eier mit fast farblosen Eidottern produzierten, aus denen sich Hühner entwickelten, deren Serum und Körperfett praktisch pigmentlos war, die aber lebten und sich entwickelten.

Solche Beobachtungen legten den Schluß nahe, daß diese Carotinoide für das Tier ohne große praktische Bedeutung seien, vielleicht die Rolle indifferenter Stoffwechselprodukte spielen, die sich infolge ihrer Fettlöslichkeit hauptsächlich in diesem ansammeln und in diesem relativ konzentrierten Zustand dem Auge sichtbar werden.

Doch liegen aus neuester Zeit Beobachtungen vor, welche diese Frage in anderem Lichte erscheinen lassen. Rosenheim, Drummond, Webster u. a. haben Farbenreaktionen ausgearbeitet, welche den Nachweis des sog. Vitamins A, des Wachstumvitamins, erlauben sollen. Diese Reaktionen bestehen darin, daß A-vitaminhaltige Extrakte und Öle, z. B. aus Dorschlebertran, mit Arsentrichlorid oder Antimontrichlorid Blaufärbungen geben, deren Intensität ungefähr dem A-Vitamingehalt parallel geht und daher als Maß für die Konzentration des letzteren angesehen wird.

Carotinoidstoffe zeigen solche blaue Färbungen mit den Chloriden des Arsens und Antimons ebenfalls, und es war daher naheliegend, zu prüfen, ob den Carotinoiden wachstumsfördernde Wirkungen zukommen.

Derartige Untersuchungen waren bereits vor Jahren in England und in Amerika vorgenommen worden. So glaubten z. B. Steenbock[36]) und seine Mitarbeiter Boutwell[37]), Groß[38]) und Sell[39]), daß bei Mais und Rüben eine Beziehung zwischen der gelben Farbe und der A-Vitaminwirkung der betreffenden Pflanzenteile vorhanden sei. Dagegen kamen Drummond, Channon und Coward[40]) schon im Jahre 1920 zu dem Schluß, daß Lycopin und viermal umkristallisiertes Carotin vom Schmelzpunkt 167,5° keine wachstumsfördernde Wirkung besitzen.

Im verflossenen Jahre hat Herr Prof. H. von Euler die *Prüfung von Carotin auf A-Vitaminwirkung* erneut aufgenommen, und da wir gerade mit der Untersuchung der Carotinoide beschäftigt waren, uns in freundlicher Weise eingeladen, durch die Beschaffung verschiedener Carotinoidfarbstoffe an diesen Untersuchungen teilzunehmen. So ist es möglich geworden, in verhältnismäßig kurzer Zeit eine große Zahl von natürlichen und künstlichen Carotinoidfarbstoffen auf allfällige A-Vitaminwirkung im Stockholmer Laboratorium zu prüfen.

Die meisten dieser Substanzen, z. B. Lycopin, Fucoxanthin, Crocetin, Bixin, Isobixin, Dihydrobixin usw. wahrscheinlich auch Xanthophyll, erwiesen sich im Rattenversuch als völlig inaktiv[41]). Dagegen besaßen alle Carotinpräparate eine sehr beträchtliche Wirksamkeit. Dieser Befund ist neuerdings von drei Seiten, von Th. Moore in Cambridge, Smedley Maclean in London und Kawakami und Kimm im Laboratorium M. Suzukis bestätigt worden.

Nun kann man gegen diese Versuche sofort einwenden, daß nicht das Carotin selbst, sondern ein unbekannter Begleiter desselben, welcher auch durch häufiges Umkristallisieren nicht entfernt werden kann, die Ursache dieser A-Vitaminwirkung ist. Beim Cholesterin ist es bekanntlich auch durch hundertfaches Umkristallisieren nicht möglich gewesen, die letzten Reste des Ergosterins, der Muttersubstanz des antirachitischen Vitamins, zu entfernen.

Wir haben uns daher selbstverständlich vor allem bemüht, das Carotin in einen möglichst hohen Grad von Reinheit zu bringen. Es wurde beispielsweise neunmal aus Leichtbenzin, die letzten Male im Stickstoffstrom umkristallisiert, wobei als schwerstlösliche Fraktion schließlich aus 3,6 g noch 0,1 g übrigblieben. Durch solche Reinigungsoperationen konnte der Schmelzpunkt von 167,5° bis auf 183° (korrigiert) getrieben werden, und Präparate dieser Art hielten sich ohne Gewichtszunahme im luftgefüllten Exsiccator bis zu 10 Tagen, ein weiteres Zeichen sehr großer Reinheit. Durch alle diese Reinigungsprozesse ließ sich die A-Vitaminwirkung des Carotins nicht vermindern. Wenn sie daher trotz alledem nicht dem Carotin selbst, sondern einer Begleitsubstanz zukommen sollte, so muß diese dem Carotin sehr ähnliche Eigenschaften besitzen und ihm daher konstitutionell wohl auch nahestehen.

Besonders möchte ich hervorheben, daß auch Carotin aus grünen Blättern die gleiche Vitaminwirkung aufweist. In dieser Beziehung ist vielleicht folgender Punkt noch besonderer Erwähnung wert. Wenn man beispielsweise aus Brennesselblättern einerseits Carotin, andererseits Xanthophyll isoliert, so läßt sich im Xanthophyllpräparat schon nach zweimaligem Umkristallisieren keine Vitaminwirkung feststellen, während die Carotinfraktion auch nach häufigem Umkristallisieren aktiv bleibt.

Es war möglich, auch ein Carotinpräparat, das 20 Jahre alt war, auf Vitamin-A-Wirkung zu prüfen, und es zeigt dieselbe in unvermindertem Grade.

Wie sich auch die Frage der A-Vitaminwirksamkeit des Carotins einmal lösen mag, sei es, daß sie sich schließlich als eine Eigenschaft des Carotins selbst oder als eine solche eines accessorischen Bestandteils erweisen wird, so darf heute auf jeden Fall festgestellt werden, daß im kristallisierten Carotin von dem Reinheitsgrad, wie wir es heute besitzen, ein A-Vitaminpräparat vorliegt, welches die bisher bekannten, höchst konzentrierten A-Vitaminpräparate, wie sie z. B. im unverseifbaren Anteil des Dorschlebertrans vorliegen, an Wirksamkeit noch übertrifft. Mit Carotin als A-Vitaminfaktor zu arbeiten hat daher ganz zweifellos gewisse Vorteile.

Andererseits muß ausdrücklich betont werden, daß, falls Carotin als solches der Träger der A-Vitaminwirkung ist, in der Natur noch andere, und zwar noch wirksamere Wachstumsfaktoren vorkommen müssen; solche noch wirksamere Substanzen sind zweifellos im unverseifbaren Anteil des Dorschlebertrans, der ja zur Hauptmenge nicht aus A-Vitamin selbst, sondern aus Ballastsubstanzen besteht, vorhanden.

Auch Dijodcarotin, eine gut kristallisierte, beinahe schwarz aussehende Verbindung, die viel schwerer löslich ist als Carotin, hat sich als wachstumsfördernder Faktor erwiesen.

Von anderen Carotinoiden kommt vielleicht dem α-Dihydrocrocetin eine wachstumfördernde Wirkung zu; doch fallen die Versuche recht inkonstant aus und sind

[36]) Steenbock, Science 50, 352 [1919].

[37]) Steenbock und Boutwell, Journ. biol. Chemistry 41, 81 [1920].

[38]) Steenbock und Gross, ebenda 51, 63 [1922].

[39]) Steenbock, Sell, Nelson und Buell, ebenda 46, XXXII [1921].

[40]) Journ. prakt. Chem. 19, 1047 [1925]; 14, 668 [1920].

[41]) Damit ist natürlich noch nicht gesagt, daß alle diese Verbindungen auch bei anderen Tieren als Wachstumsfaktoren versagen; diese Verhältnisse könnten sich möglicherweise von einer Tierart zur anderen ändern.

noch nicht abgeschlossen. Noch zweifelhafter sind die Resultate mit Lutein.

Nach diesen Beobachtungen ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß gewisse Lipochrome oder Umwandlungsprodukte derselben im tierischen und menschlichen Organismus Funktionen ausüben, welche unter dem Begriff der A-Vitaminwirkung zusammengefaßt werden.

Für Mithilfe an diesen Untersuchungen habe ich Frl. R. Widmer und den Herren A. Helfenstein, H. Salomon, W. E. Bachmann, H. Wehrli, Th. Golde, B. Pieper zu danken. [A. 141.]

Über die Elemente der letzten Reihe des Periodischen Systems.

Von Prof. Dr. Otto Hahn, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen auf der Jahrhundertfeier von A. Kekulés Geburtstag am 7. September 1929 in Bonn.

(Eingeg. 4. September 1929.)

Unter den Elementen der letzten Horizontalreihe des Periodischen Systems sind dem Chemiker näher vertraut nur das Uran und das Thorium. Die anderen Elemente haben bisher wohl hauptsächlich Interesse bei den Radiologen und den Physikern gefunden. Gerade weil diese Fragen dem besonderen Arbeitsgebiet der meisten Chemiker etwas ferner liegen, seien sie im folgenden kurz behandelt.

Sehen wir uns *das Periodische System* an, dann fällt sofort auf, daß *die letzte Reihe vorzeitig abbricht;* sie ist unvollständig. Nach Bohr würde das letzte Glied der Reihe, das aus Analogiegründen beim Vergleich mit den früheren Reihen ein Edelgas sein müßte, die Ordnungszahl 118 haben. Von den 32 Gliedern fehlt also der weitaus größte Teil.

Warum die Reihe beim Element 92, dem Uran abbricht, darüber können wir nur Vermutungen äußern, denen allerdings gewisse reale Erkenntnisse zugrunde liegen. Dreierlei Gründe wurden hier im wesentlichen vorgebracht.

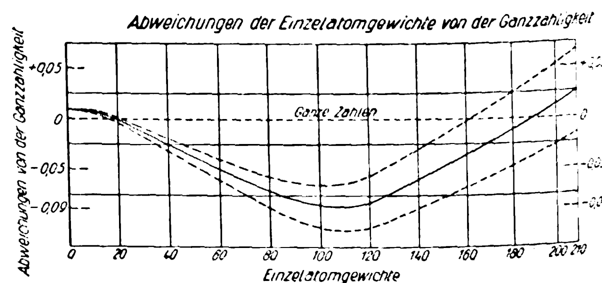
1. Man kann mit V. M. Goldschmidt[1]) an die Möglichkeit denken, daß es zwar *höhere Glieder der Reihe* gibt, *etwa die Homologen der Platinmetalle, die Elemente 94—96,* diese aber nur äußerst spärlich oder gar nicht an unserer äußeren Erdoberfläche, sondern als stark siderophile Elemente im wesentlichen nur im inneren Eisennickelkern der Erde vorkommen. Goldschmidt[2]) unterscheidet ja siderophile, chalkophile und lithophile Elemente, je nachdem sie vorwiegend in dem Eisennickelkern des Erdzentrums oder der darüber gelagerten Sulfidschmelze oder in der an die Oberfläche angrenzenden Silicatschmelze vorkommen. Nach Goldschmidt wären erst wieder Elemente von der Ordnungszahl 119 ab lithophil, deren wirkliche Existenz aber natürlich sehr fraglich ist.

Besteht die Goldschmidtsche Annahme über die Möglichkeit der Existenz der höheren Elemente zu Recht, dann könnte man im Falle der Elemente 94—96 erwarten, sie in gewissen Platinerzen auch an der Erdoberfläche vorzufinden, vorausgesetzt, daß sie genügend stabil sind[3]). Irgendein experimenteller Hinweis auf ihr Vorkommen wurde bisher nicht gefunden.

Daß übrigens die schweren Elemente Uran und Thor sich gerade an der äußersten Erdkruste vorfinden und sicher nicht in irgendwelchen erheblichen Tiefen vorkommen, hat seinen Grund darin, daß sie einerseits lithophile Elemente sind, außerdem aber unter den Elementen der Silikathülle sich gerade in den letzten sogenannten Restkristallisationen angereichert haben müssen, weil die Größe ihres Atomdurchmessers das isomorphe Eintreten dieser Elemente in die gewöhnlichen Mineralien der Silicathülle verhindert hat[4]).

2. Andere Gründe, die man für das Nichtvorhandensein der höheren Elemente jenseits des Urans herangezogen hat, beziehen sich auf die *Instabilität ihrer Atomanordnung.* So wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Elektronen der innersten Elektronenbahnen oder auch der stark elliptischen Tauchbahnen höherer Niveaus bei den hochatomigen Elementen in solch große Nähe des Kerns kommen, daß sie sich gegenseitig anziehen, in den Kern stürzen und so die Kernladung wieder verringern würden. Das Ergebnis wäre die Nichtexistenzfähigkeit solcher Elemente[5]).

3. Schließlich kann man mit Rutherford an eine *besondere Instabilität des Atomkerns* selbt denken[6]). Die Rutherfordsche Annahme stützt sich auf die neueren Versuche von Aston über die Abweichungen der Einzelatomgewichte von der Ganzzahligkeit. Es ist nämlich seit den jüngsten massenspektroskopischen Atomgewichtsbestimmungen von Aston sicher, daß auch die einzelnen Atomarten häufig etwas von der Ganzzahligkeit, bezogen auf Sauerstoff = 16,00 abweichen. Das typischste Beispiel ist ja der Wasserstoff. Als positives Wasserstoffion hat er das Atomgewicht 1,0073; nämlich 1,0078 (Masse des Wasserstoffatoms) minus 0,0005 (Masse des Elektrons). Als Proton in den Kernen der schwereren Atome besitzt er dagegen nur die Masse von nahezu 1,00. Aston hat nun auf Grund seiner neueren Bestimmungen eine Kurve konstruiert, die recht interessant ist[7]). Als Abszissen sind die Atomgewichte der einzelnen Atomarten, als Ordinaten die absoluten Abweichungen von der Ganzzahligkeit aufgetragen. Man sieht in der ausgezogenen Kurve, daß die leichtesten Elemente ein höheres als das normale Atomgewicht haben, zwischen 16 und 20 wird die Nullinie durchschritten und unterhalb 20 wird das Atomgewicht niedriger. Es fällt beim Zinn auf den niedrigsten Wert. Die Atomart Zinn 120 hat nur das



[1]) V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, II, 1924, S. 23.

[2]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 853 f. [1927].

[3]) V. M. Goldschmidt, l. c., S. 23; siehe auch R. Swinne, Ztschr. techn. Physik 7, 166 [1926].

[4]) V. M. Goldschmidt, l. c., S. 35.

[5]) S. Rosseland, Nature 111, 357 [1923]. W. Kossel. Naturwiss. 16, 298 [1928].

[6]) E. Rutherford, Proceed. Roy. Soc., London 123, 373 [1929].

[7]) Die Kurve ist etwas abgeändert dem unter 6) zitierten Bericht von Rutherford entnommen.

Atomgewicht 119,912. Von da ab steigt die Kurve wieder an und erreicht bei etwa 200 den normalen Wert. Nimmt man mit Rutherford für die Bausteine der höheren Atome im wesentlichen Heliumkerne an, dann ergibt sich aus den Astonschen Zahlen, daß die durchschnittliche Masse der Heliumkerne in den Elementen mit Atomgewichten zwischen 120 und 200 ungefähr 4,005 beträgt gegenüber 4,0011 für das gewöhnliche zweifach-ionisierte Helium. Aus der Äquivalenz von Masse und Energie ergibt sich, daß ein Heliumkern mit größerer Masse als der gewöhnlichen einen höheren Energiewert besitzt als ein gewöhnliches, seiner äußeren Elektronen beraubtes Heliumatom. Würde ein solches im Kern gebundenes Helium also durch irgendeinen Vorgang den Kern verlassen und als gewöhnliches Helium außerhalb des Kerns erscheinen, dann hätte es an Masse eingebüßt und der Massendefekt würde als Energie frei. Vom Atomgewicht 200 ab steigt die Astonsche Kurve weiter an; der Energieinhalt der Kerne wird größer und größer. Uran und Thor zerfallen schon freiwillig unter Energieabgabe, und es ist nach Rutherford durchaus möglich, daß die noch höheren Atome wegen der Massenzunahme ihrer Heliumkerne so instabil werden, daß sie nicht mehr existenzfähig sind. Uran ist ja z. B. schon dreimal instabiler als das Thorium; es hat eine dreimal kürzere Lebensdauer.

Wir sind hier auf diese Vorstellungen kurz eingegangen, weil sie immerhin einen Weg zu zeigen scheinen, wie man sich das Abbrechen der Elemente beim Element 92 vorstellen könnte, und weil sie eine anschauliche Vorstellung über die Ursache der Instabilität des Urans und Thoriums geben.

Bei der Betrachtung des Tatsachenmaterials, das uns von den Elementen der letzten Reihe bekannt ist, fällt sofort eine Gesetzmäßigkeit in die Augen, die sich über das ganze Periodische System erstreckt, nämlich die, daß *Elemente gerader Ordnungszahl* im allgemeinen viel *häufiger* sind *als benachbarte Elemente ungerader Ordnungszahl* (Harkinssche Regel). Es sei hier nur daran erinnert, daß über 97% des Materials der Steinmeteoriten aus Elementen gerader Ordnungszahl bestehen. Oder wir denken an die interessanten Untersuchungen von V. M. Goldschmidt, der bei den seltenen Erden einwandfrei feststellen konnte, daß die Erden mit gerader Ordnungszahl immer wesentlich häufiger vorkommen als ihre Nachbarn mit ungerader.

Tabelle 1.
Relative Häufigkeit der Elemente der letzten Horizontalreihe des Periodischen Systems. (Häufigkeit des Urans und Thors willkürlich gleich 1 gesetzt.)

EkaCs	Ra	Ac	Th	Pa	U
87	88	89	90	91	92
0	$3 \cdot 10^{-7}$	$1{,}5 \cdot 10^{-10}$	1	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	1

Wir könnten noch die Emanation mit der Ordnungszahl 86 hinzunehmen, ihre Menge beträgt 2.10^{-12} g pro Gramm Uran.

Vergleichen wir z. B. Uran und Thor mit den Nachbarn Protactinium und Actinium, dann springt das spärliche Vorkommen der ungeraden Elemente in die Augen, der Unterschied im Mengenvorkommen der geraden und ungeraden Elemente ist enorm. Gehen wir weiter nach links, so kommen wir zum Element Radium mit der geraden Ordnungszahl 88. Auch Radium ist nur in sehr geringer Menge vorhanden. Wie alle Elemente der letzten Reihe außer dem Uran und dem Thor, ist auch das Radium kein primäres Element. Es ist ein Umwandlungsprodukt des Urans, und die kleine Menge, in der es vorkommt, hat ihre Ursache in seiner relativ großen Zerfallgeschwindigkeit.

Es ist aber eigentlich nicht einzusehen, warum nicht auch ein stabiles Element der Ordnungszahl 88 also etwa ein Ekabarium existieren sollte, wo Uran und Thor doch in erheblichen Mengen vorkommen. Auch bei der Betrachtung der Häufigkeit homologer Elemente innerhalb der vertikalen Gruppen des periodischen Systems fällt das Nichtvorhandensein eines stabilen Elementes 88 auf. Nach einer Zusammenstellung von Behrend und Berg[8]) ist der Gehalt der festen Erdkruste an den Erdalkalimetallen folgender:

$$\text{Ca } 3{,}4 \cdot 10^{-2};\ \text{Sr } 1{,}7 \cdot 10^{-4};\ \text{Ba } 4{,}7 \cdot 10^{-4}.$$

Der Gehalt an Barium in dem uns zugänglichen Teil der festen Erdkruste beträgt also fast ein halbes Promille. Von allen Grundstoffen mit einer Ordnungszahl über 26 ist das Barium das häufigste. Der Gehalt an Radium dagegen ist höchstens 10^{-12}.

Vergleicht man schließlich die Elemente Uran und Thor mit ihren nächstniedrigen Homologen Wolfram und Hafnium, so scheint es nach unseren heutigen Kenntnissen, daß Uran und Thor kaum seltener vorkommen als Wolfram und Hafnium.

Tabelle 2.
Häufigkeit der Elemente[9]).

Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo
$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$	10^{-7}	10^{-7}
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W
$7 \cdot 10^{-7}$	$4{,}7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
—	Ra	Ac	Th	Pa	U
—	$1{,}5 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-6}$
			$(7 \cdot 10^{-8})$		$(7 \cdot 10^{-8})$

Natürlich stellen diese Zahlen sehr grobe Schätzungen dar. Genaueres wissen wir nur über das Vorkommen von Uran und Thor. Denn diese lassen sich durch ihre stark radioaktiven Umwandlungsprodukte (Radium- und Thoriumemanation) sehr leicht nachweisen und wurden dementsprechend in allen Eruptiv- und Sedimentärgesteinen festgestellt. Für die inaktiven Elemente liegen solche genauen und zahlreichen Bestimmungen naturgemäß nicht vor. Ihre Mengen sind daher im Vergleich zu Uran und Thor vermutlich zu niedrig geschätzt. Um einen besseren relativen Vergleich zu ermöglichen, sind in der Tabelle bei Uran und Thor in Klammern die unrichtigeren aber zum Vergleich geeigneteren früheren, nicht radioaktiven Schätzungen für das Vorkommen von Uran und Thor beigefügt.

Man konnte also durchaus mit der Möglichkeit rechnen, daß die Atomart Radium als Zerfallprodukt des Urans und die in äußerst kleiner Menge vorkommenden anderen Radiumisotope Msth, ThX, AcX nicht die einzigen Vertreter des Elementes 88, also des Ekabariums seien, sondern daß vielleicht doch ein inaktives oder sehr schwach aktives Ekabarium unabhängig vom Uran oder Thor in der Erdkruste vorkäme, das sich bisher der Kenntnis entzogen hatte. Deshalb schien die *Suche nach einem inaktiven oder sehr schwach aktiven Radiumisotop* nicht aus-

[8]) Behrend u. Berg: Chemische Geologie, Verlag Enke, Stuttgart 1927.

[9]) Die Zahlen entstammen z. T. den Angaben von Behrend und Berg, l. c., in der Hauptsache einer Tabelle von Noddack und Tacke (Naturwiss. 13, 567 [1925]), die Angaben der letzten Reihe vom Verfasser.

sichtslos, besonders weil in diesem Falle die Bedingungen zum Aufsuchen bzw. Anreichern sehr einfach lagen.

Voraussetzung war dabei allerdings, daß das Vorkommen eines Ekabariums an das Vorkommen des Bariums in der festen Erdkruste geknüpft sei. Bei der sehr großen Ähnlichkeit aller bisher untersuchten Barium- und Radiumsalze — sie bilden alle Mischkristalle miteinander — ist dieser Schluß wohl erlaubt. In Gemeinschaft mit Donat hat der Verfasser deshalb eine Untersuchung vorgenommen, ein solches inaktives Radiumisotop in Bariummineralien nachzuweisen[10]). Da das Verhalten von radiumhaltigen Bariumsalzen bei ihrer fraktionierten Kristallisation genau bekannt ist, war der Weg zur Anreicherung des hypothetischen Elementes gegeben. Aus zahlreichen Arbeiten über die fraktionierte Kristallisation von Barium-Radiumbromiden kennt man nämlich den Anreicherungsfaktor des Radiums in den Bariumbromidkristallen. Auch ohne Radiumbestimmung kann man daher — innerhalb gewisser Grenzen — den Radiumgehalt einer Kristallfraktion angeben, wenn man die Menge des ausgeschiedenen Bariums feststellt. Von dieser Erfahrung wurde Gebrauch gemacht. 220 kg Bariumbromid, aus Witherit hergestellt, wurden einer systematischen fraktionierten Kristallisation unterworfen, und schließlich 39 mg einer ersten Fraktion erhalten, in denen das hypothetische Element, falls es in Bariummineralien vorkam, auf das 500 000fache seiner Anfangskonzentration angereichert sein mußte. Eine spektrographische Untersuchung dieses Materials zeigte keinerlei der für das Radium sehr charakteristischen Linien im Spektrogramm. Ein radiumhaltiges Bariumsalz mit nur $^1/_{10}$ Promille Radiumgehalt ließ dagegen die Anwesenheit des Radiums spektroskopisch sicher erkennen. Es ist daher aus diesen Befunden zu schließen, daß die 39 mg angereicherten Materials sicher weniger als $^1/_{10}$ Promille eines Radiumisotops enthielten. Da die Anreicherung des hypothetischen Elements in den 39 mg gegenüber dem Ausgangsmaterial das 500 000fache hätte betragen müssen, kann man aus dem negativen Ausfall der spektroskopischen Untersuchung folgern, daß ein inaktives Isotop des Radiums in dem untersuchten Bariummineral sicher nicht in einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-10}$ vorkommt. Das eigentliche Radium ist in jedem Uranmineral im Betrage von $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ g pro Gramm Uran enthalten, das gesuchte primäre Ekabarium wäre demnach, wenn überhaupt vorhanden, sicher ein viel kostbarerer Körper als das Radium selbst. Eine weitere Suche danach hat also keinen Zweck, denn es ist kaum zu erwarten, daß andere Bariumsalze als der untersuchte Witherit die hypothetische Substanz im wesentlich größeren Mengen enthalten.

Nachdem so die Suche nach einem stabilen oder schwach aktiven Ekabarium ergebnislos verlaufen ist, sind die Aussichten für das Vorkommen primärer Elemente ungerader Ordnungszahl in der letzten Horizontalreihe des Periodischen Systems, also der Elemente Ekatantal, Ekalanthan und Ekacäsium äußerst gering, wenn auch natürlich nicht von der Hand zu weisen ist, daß sie vielleicht doch als sehr seltene Elemente existieren. (Über das Ekacäsium siehe weiter unten.) Es bleibt also die Tatsache bestehen, daß *Uran und Thor die einzigen uns bekannten selbständigen Elemente der letzten Reihe des Periodischen Systems der Elemente* sind.

[10]) O. Hahn u. K. Donat, Ztschr. physikal. Chem. A. 139, 143 [1928].

Als stabilste Atomarten der Elemente Ekatantal und Ekalanthan kennen wir nun das Protactinium und das Actinium. Beim *Protactinium* sind die Verhältnisse zu seiner gewichtsmäßigen Herstellung insofern nicht ungünstig, als es eine große Halbwertszeit hat, wesentlich größer als die des Radiums. Trotz der geringen Aktivität der Produkte der Actiniumreihe in Uranmineralien im Vergleich zu denen der Radiumreihe, konnte man daher an eine Reindarstellung des Protactiniums im chemischen Sinne denken.

Um feststellen zu können, wieviel Protactinium gewichtsmäßig in einer gegebenen Menge Uran eines Uranminerals enthalten ist, bedurfte es der Kenntnis zweier Größen. Einmal der Halbwertszeit des Protactiniums, denn die maximale Gewichtsmenge, in der sich eine radioaktive Substanz aus ihrer Muttersubstanz ansammeln kann, ist direkt proportional der Halbwertszeit. Andererseits der Zahl, die angibt, wieviel von einer gegebenen Anzahl zerfallender Uranatome sich in das Protactinium umwandeln. Letzteren Wert, das sog. Abzweigungsverhältnis der Actiniumreihe zur Radiumreihe haben Hahn und Meitner vor einer Reihe von Jahren zu 3% ermittelt[11]). Von je hundert zerfallenden Uranatomen verwandeln sich drei in das Protactinium, die übrigen in Radium.

Die Halbwertszeit des Protactiniums wurde im Laufe der letzten Jahre im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie von E. Walling im Anschluß an eine frühere Bestimmung von Hahn und Meitner neu ermittelt[12]). Das Prinzip der Methode ist folgendes: Aus dem Abzweigungsverhältnis Protactinium zu Uran kennen wir die Aktivität des Protactiniums im Vergleich zu der des Uran, wenn das Protactinium mit dem Uran sich im Gleichgewicht befindet, was in allen Mineralien der Fall ist. Trennt man nun das Protactinium quantitativ vom Uran ab, so bildet sich aus letzterem das Protactinium nach, und zwar geschieht diese Nachbildung in dem Tempo der Halbwertszeit des Protactiniums. Größere Mengen Urannitrat wurden deshalb sorgfältig vom Protactinium befreit, und die reinen Präparate während einer genau definierten Zeit lagern lassen. Aus der in der betreffenden Zeit nachgebildeten Menge im Vergleich zur Maximalaktivität wurde die Halbwertszeit des Protactiniums experimentell ermittelt:

Tabelle 3.
Halbwertszeit des Protactiniums.

Verwendet wurden 1,4 kg Urannitrat = 700 g Uranelement = 5,07 Millionen α-Einheiten; zugehörige Gleichgewichtsaktivität an Protactinium 94 000 α-Einheiten:

gefunden nach 3,63 Jahren	5,54 Einh.
bei einer Ausbeute von	48,4 %
also insgesamt gebildete Aktivität . .	11,45 Einh.

$$J_t = J_\infty \,(1 - e^{-\lambda t})$$
$$11{,}45 = 94\,000 \,(1 - e^{-3{,}63\lambda})$$
$$\lambda = 3{,}35 \cdot 10^{-5} \text{ Jahre}^{-1}$$
$$\text{aus } T = \frac{\ln 2}{\lambda} \text{ folgt } T = 20\,700 \text{ Jahre.}$$

Als Mittel von vier unabhängigen Bestimmungen ergab sich ein Wert von 20 760 Jahren, und wir können 20 000 Jahre wohl als eine untere Grenze für die Halbwertszeit dieses Elementes annehmen. Aus der Halbwertszeit und dem Abzweigungsverhältnis kann man nun

[11]) O. Hahn u. L. Meitner, Physikal. Ztschr. 20, 529 [1919].

[12]) O. Hahn u. E. Walling, Naturwiss. 15, 803 [1927]. E. Walling, Dissertation, Berlin 1928.

die Gewichtsmengen Protactinium in beliebigen Uranmineralien berechnen:

Tabelle 4.
Protactiniumgehalt in Uranmineralien.

Halbwertszeit des Pa . . .	$20 . 10^3$ J.
Halbwertszeit des U	$4{,}5 . 10^9$ J.
Abzweigungsverhältnis . .	0,03
Atomgewicht des Pa . . .	231

$$\frac{20 \cdot 10^3}{4{,}5 \cdot 10^9} \cdot 0{,}03 \cdot \frac{231}{238} = 1{,}29 \cdot 10^{-7}\ g$$

1 Tonne enthält also 129 mg Pa = rund 150 mg Pa_2O_5.

Eine Tonne Uran eines beliebigen Uranminerals enthält also 129 mg Protactiniumelement oder rund 150 mg Protactiniumpentoxyd, dem dem Tantalpentoxyd entsprechenden wohl definierten Oxyd des neuen Elements.

Die aus Uran gewichtsmäßig herstellbaren Protactiniummengen sind also nicht wesentlich geringer als die entsprechenden Mengen Radium, denn eine Tonne Uran enthält 340 mg Radium, und da Radium bisher zu 400 bis 500 Gramm gewonnen wurde, steht prinzipiell nichts im Wege, auch das Protactinium grammweise zu gewinnen.

Was die Methoden zur Herstellung reiner Protactiniumpräparate anbelangt, so sind sie durch Dr. v. Große in unserem Institut einwandfrei festgelegt worden[13]). v. Große ging bei seinen Anreicherungsversuchen davon aus, daß das Protactinium nach seiner Stellung im Periodischen System manche charakteristische Eigenschaften besitzen muß, die es von seinen niedrigeren Homologen Tantal und Niob unterscheidet. Denn auch in den benachbarten Gruppen des Periodischen Systems sieht man, daß sich z. B. das Thorium nicht unbeträchtlich in seinen Eigenschaften von seinen niedrigeren Homologen Hafnium und Zirkon unterscheidet, ebenso wie das Uran verschieden ist von seinen Homologen Wolfram und Molybdän.

Mit der großzügigen Unterstützung des Zentrallaboratoriums der I. G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen hat v. Große, aufbauend auf seinen systematischen Versuchen im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, in Ludwigshafen aus einigen hundert Kilogramm Radiumrückständen das Protactinium angereichert, seine wichtigsten chemischen Eigenschaften erneut festgestellt, und etwa 15 mg des neuen Elementes als Pentoxyd gewonnen.

Die reinen Präparate sind etwa 150 000mal so stark aktiv als entsprechende Gewichtsmengen Uran I[14]), und Große schließt aus seinen Aktivitätsmessungen auf eine Halbwertszeit des Protactiniums von etwa 30 000 Jahren, anstatt der aus den Wallingschen Versuchen angenommenen 20 000 Jahre. Da dieser Wert schon von uns als ein Mindestwert angesprochen wurde, so ist der höhere Wert durchaus plausibel, und die in Uranmineralien enthaltene Menge an Protactinium erhöht sich dementsprechend auf mehr als 50% des entsprechenden Radiumgehalts.

Da die Aktivität des Protactiniums in einem Uranmineral nur 3% von der des Urans ausmacht, sieht man, daß diese Großeschen Präparate auf das Fünfmillionenfache gegenüber dem Gehalt in Mineralien angereichert worden sind. Man kann daher verstehen, daß es großer Mengen von Ausgangsmaterial bedarf, um reine Protactiniumverbindungen zu gewinnen.

Die Schwierigkeit in der Beschaffung weiterer Mengen von Rückständen der Radiumgewinnung, in denen das Protactinium enthalten ist, hat es bisher nicht ermöglicht, der Herstellung etwas größerer Mengen von Protactinium näherzutreten. Eine Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes ist also bisher noch nicht möglich; dabei wäre die Bestimmung des Atomgewichts des Protactiniums von prinzipieller Bedeutung für die Frage nach dem wirklichen Ursprung der Actiniumreihe.

Es besteht ja kein Zweifel darüber, daß das Protactinium aus Uran entsteht; ob aber unser gewöhnliches Uran vom Atomgewicht 238,14 oder ein bisher unbekanntes Uranisotop die Muttersubstanz des Protactiniums ist, ist heute noch unentschieden. Von Piccard[15]) stammte zuerst die Vermutung, daß in unserem gewöhnlichen Uran ein bisher unbekanntes Uranisotop als Muttersubstanz der Actiniumreihe enthalten sei, und zwar mit einem höheren Atomgewicht als 238. Piccard wollte damit das etwas hohe Atomgewicht des Urans 238,14 im Vergleich zum Radium (226,0) und zu dem Endprodukt der Uranreihe, dem Uranblei (206,0), erklären.

Aus der eingangs wiedergegebenen Astonschen Kurve über die Zunahme der Atomgewichte über die Ganzzahligkeit bei schwereren Atomen besteht die von Piccard angezogene Schwierigkeit heute nicht mehr. Allerdings muß man dann annehmen, daß das Atomgewicht des Radiums, das durch Emission von drei α-Strahlen, also drei Heliumatomen, aus dem Uran entsteht, in Wirklichkeit etwa 0,1 Einheiten höher ist als dem heute angenommenen Wert entspricht[16]).

Von einer ganz anderen Seite aus ist nun heute die Annahme, daß es *ein bisher unbekanntes Actinouran* als Muttersubstanz der Protactiniumreihe gibt, wahrscheinlich gemacht worden. Die Untersuchung des Massenspektrums des gewöhnlichen Bleis durch Aston hat bekanntlich gezeigt, daß das Blei im wesentlichen aus den drei Atomarten 206, 207 und 208 besteht. Die Intensitäten dieser drei Atomarten verhalten sich ungefähr wie 4 : 3 : 7 in guter Übereinstimmung mit dem praktischen Atomgewicht des Bleis von 207,2. Auf dieselbe Weise, wie das gewöhnliche Blei untersucht wurde, prüfte Aston nun auch ein Blei aus dem Uranmineral Bröggerit[17]). Letzteres enthielt neben 72% U_3O_8 auch etwa 5% ThO_2[18]).

Außer den Bleiarten, die als letzte Zerfallsprodukte des Radiums und der Actiniumreihe vorhanden sein mußten, war also auch etwas Thorblei in dem Bröggeritblei enthalten. Aston fand, genau wie beim gewöhnlichen Blei, die drei Atomarten 206, 207, 208. Ihre relative Beteiligung war aber ganz anders als beim gewöhnlichen Blei. Die Komponente 206 war, wie zu erwarten, weitaus am stärksten, denn Blei 206 ist ja das Endprodukt der Uran-Radiumreihe. Neben diesem Blei 206 war aber der Anteil von Blei 207 mehr als doppelt so groß wie der von Blei 208. Da im gewöhnlichen Blei die Komponente 208 mehr als doppelt so stark vertreten ist wie 207, wird man zu dem Schlusse gedrängt, daß die Komponente 207 das stabile Endprodukt der Actiniumreihe ist; und aus dem Atomgewicht 207 für das Actiniumblei ergibt sich rückläufig das Atomgewicht des Protactiniums zu 231. Das Protactinium kann also wohl

[13]) A. v. Große, Naturwiss. **15**, 766 [1927]; Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 223 [1928].

[14]) Bisher nicht veröffentlichte neuere Versuche von A. v. Große.

[15]) A. Piccard, Arch. Sciences physiques nat., Genève **44**, 161 [1917].

[16]) Stefan Meyer, Sitzungsber. Wien. Akad. IIa, 137, 599 [1929].

[17]) F. W. Aston, Nature 123, 313 [1929].

[18]) Fenner u. Piggot, Nature **123**, 793 [1929].

kaum aus einem Uran mit geradem Atomgewicht entstanden sein; und als Muttersubstanz kommt nur ein Uran 235 oder, wenn man noch einige Zwischenprodukte annimmt, 239 in Frage. Da zahlreiche Versuche in unserem Institut, bisher unbekannte Umwandlungsprodukte des Urans zu finden, negativ verlaufen sind, ist der Schluß naheliegend, für das Atomgewicht des Actinourans den Wert 235 und damit das folgende Zerfallsschema als das wahrscheinlichste anzunehmen[19]).

Ordnungszahl	Atomart	Halbwertszeit	Strahlung	Atomgewicht
92	Actino-Uran	$4 \cdot 10^8$ Jahre	α	235
90	Uran Y	28 Stunden	β	231
91	Protactinium	20 000 - 30 000 Jahre	α	231
89	Actinium	15—20 Jahre	β	227
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
82	Actiniumblei	stabil	—	207

Man wird vielleicht erstaunt sein, in der vorstehenden Tabelle für das eben erst hypothetisch eingeführte Actinouran eine Angabe über dessen Halbwertszeit zu finden. Diese Halbwertszeit wurde von Rutherford errechnet auf Grund der — allerdings noch nicht genau feststellbaren — Intensitäten der Komponenten Actiniumblei 207 zu Uranblei 206 in dem Astonschen Bröggeritbleispektrum. Der Gehalt an Actiniumblei beträgt hier etwa 7%; dagegen bilden sich gegenwärtig, nach den Untersuchungen von Hahn und Meitner, aus 100 zerfallenden Uranatomen nur drei Atome Actiniumblei gegenüber 97% Uranblei. Das Actiniumblei hat sich also in dem Mineral in einem schnelleren Tempo gebildet als das Uranblei, die Halbwertszeit des Actinourans muß kürzer sein als die des gewöhnlichen Urans. Nimmt man für das Alter des Bröggerits 1000 Millionen Jahre an, dann läßt sich aus den erwähnten Daten die Halbwertszeit des Actinourans zu dem in der Tabelle angeführten Wert berechnen. Zugleich ergibt sich daraus, daß das Actinouran im gewöhnlichen Uran nur zu etwa 0,3% enthalten ist. Das praktische Atomgewicht des Urans wird durch diesen geringen Gehalt des leichteren Uranisotops nicht in meßbarem Betrag herabgedrückt.

Selbstverständlich sind diese Schlüsse noch nicht bindend, und auch Rutherford ist der Meinung, daß nur eine direkte Atomgewichtsbestimmung des Protactiniums die seit langem diskutierte Frage über die Stellung der Actiniumreihe zur Uranreihe endgültig entscheiden kann. Immerhin sieht es aber doch heute so aus, daß tatsächlich im Uran ein und wohl auch nur ein bisher unbekanntes Uranisotop Actinouran enthalten ist, und daß das Atomgewicht des Protactiniums 231 beträgt.

Da das Protactinium die Ordnungszahl 91 hat gegenüber der des Thoriums von 90, letzteres aber das praktische Atomgewicht 232,12 gegenüber 231 für das erstere, sehen wir hier einen weiteren Fall der im Periodischen System schon an drei Stellen auftretenden sog. Atomgewichtsanomalien. Die beiden übrigen Isotopen des Protactiniums, das Uran X_2 und das Uran Z, haben vermutlich das Atomgewicht 234, also ein höheres als das Thorium; aber beide sind sehr kurzlebige Substanzen, sie spielen gewichtsmäßig keine Rolle.

Über das Element 89, das *Actinium*, läßt sich nicht viel Neues von Interesse für den Chemiker aussagen. Mit der Herstellung starker Protactiniumpräparate könnte man auch das aus dem Protactinium entstehende Actinium in hochaktiver Form gewinnen, aber die Gewichtsmengen, in denen das Actinium herstellbar sein wird, werden immer außerordentlich klein bleiben. Aus der mehr als 1000mal kleineren Halbwertszeit des Actiniums gegenüber der des Protactiniums (15 bis 20 Jahre gegenüber 20 000 bis 30 000 Jahre) beträgt die Gleichgewichtsmenge Actinium etwa in einem Gramm Protactinium weniger als 1 mg. Solche Actiniumpräparate wären allerdings ganz außerordentlich stark aktiv, und als Ausgangsquellen der weiteren Umwandlungsprodukte der Actiniumreihe für die Radioaktivitätsforschung von großer Bedeutung. Für den präparativen Chemiker werden die Mengen aber immer viel zu klein bleiben.

Mit wenig Worten soll noch auf das Element 87 eingegangen werden, das hypothetische Ekacäsium.

Falls das *Ekacäsium* als primäres Element existierte, müßte es vermutlich in Cäsiummineralien enthalten sein, genau so, wie sich ein primäres *Ekabarium* in Bariummineralien hätte finden sollen. Die chemische Ähnlichkeit der höheren Homologen in den ersten Vertikalgruppen ist nämlich sehr groß, viel größer als in den späteren Gruppen (Ba : Ra sind viel ähnlicher als Ta : Pa oder Wo : U), und die analogen Verbindungen würden vermutlich auch in der Natur gemeinsam vorkommen. Von dieser Annahme ausgehend, hat Dennis schon vor einer Reihe von Jahren etwa 1 kg Cäsium in Form verschiedener Salze fraktioniert kristallisiert und spektroskopisch die Existenz des Ekacäsiums nachzuweisen gesucht[20]). Das Ergebnis war absolut negativ. Die Verhältnisse liegen also hier ganz so wie bei unseren negativen Befunden über die Existenz eines stabilen Ekabariums. Die primären Elemente 87 und 88 scheinen nicht vorhanden zu sein.

Im Falle des Ekacäsiums konnte man dann allerdings noch mit der Möglichkeit rechnen, es sozusagen als Nebenprodukt aus den normalen radioaktiven Umwandlungsreihen, als instabile Atomart aufzufinden. Aus dem sog. radioaktiven Verschiebungssatz wissen wir, daß aus einer radioaktiven Substanz bei der Emission eines doppelt positiv geladenen α-Teilchens die positive Kernladung der entstehenden Substanz um zwei Einheiten verringert, bei Emission eines negativ geladenen Elektrons aus dem Kern um eine Einheit erhöht wird. Ekacäsium mit der Kernladung 87 könnte also entstehen durch α-Zerfall einer Atomart 89 oder durch β-Zerfall einer Atomart 86. Als Atomarten 89 kennen wir das Actinium und das Mesothor-2, beides β-Strahler; die Atomarten 86 sind die Emanationen, alles α-Strahler. Der normale Zerfall führt also in keinem Falle zu einer Atomart 87. Da die Produkte der Actiniumreihe zurzeit noch nicht in genügend hoher Konzentration verfügbar sind, habe ich in Gemeinschaft mit O. Erbacher geprüft, ob vielleicht das Mesothor 2 oder die Radium- bzw. Thoriumemanation sich spurenweise — quasi in einer Nebenreaktion — in ein Ekacäsium umwandeln[21]). Wir haben absolut nichts gefunden und konnten dabei feststellen, daß die Existenz eines aus Mesothor 2 entstehenden Ekacäsiums sicherlich unterhalb 1 : 10 Millionen ausgeschlossen ist. Zu dem gleichen negativen Ergebnis bezüglich des Mesothor 2 kam kurz nach uns und völlig unabhängig G. v. Hevesy[22]). Bei den

[19]) E. Rutherford, Nature 123, 313 [1929].

[20]) L. M. Dennis, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 112, 262 [1920].

[21]) O. Hahn, Naturwiss. 14, 159 [1926]. Hahn u. Erbacher, Physikal. Ztschr. 27, 531 [1926].

[22]) G. v. Hevesy, Mitt. d. dän. Akad. d. Wiss. VII. 11 [1926].

Emanationen konnten die Grenzen der Nichtexistenz nicht ganz so eng gezogen werden, die Versuche ergaben aber auch hier keinerlei Andeutung für einen anormalen Zerfall.

Fassen wir unsere Betrachtung über die Elemente der letzten Reihe des Periodischen Systems zusammen, so müssen wir sagen, daß *wenig Hoffnung* besteht, *andere primäre Elemente außer den altbekannten Grundstoffen Uran und Thorium aufzufinden.* Von den Umwandlungsprodukten des Urans sind das Radium und das Protactinium gewichtsmäßig herstellbar und mit den üblichen chemischen Hilfsmitteln zu untersuchen. Beim Actinium bedarf es zur Untersuchung schon radioaktiver Methoden, ebenfalls bei der Emanation, falls wir dieses Edelgas zu der letzten Reihe hinzurechnen. Ekacäsium — und ebenfalls Ekajod der vorletzten Reihe des Systems — sind unbekannt.

Die Hauptbedeutung der radioaktiven Stoffe liegt heute nicht mehr so sehr in der Herstellung der wenigen langlebigen Substanzen, die als Vertreter chemischer Grundstoffe gewichtsmäßig herstellbar sind, sondern darin, daß aus dem Uran und dem Thorium eine große Anzahl kurzlebiger und daher stark radioaktiver Atomarten entsteht.

Wie ein Blick auf die Isotopentabelle der Radioelemente lehrt, reichen die radioaktiven Substanzen vom Uran mit der Ordnungszahl 92 herunter bis zum Thallium mit der Ordnungszahl 81. Abgesehen von den beiden fehlenden Elementen 85 und 87 und abgesehen vom Uran selbst, finden wir bei allen anderen kurzlebige, leicht abtrennbare radioaktive Atomarten, die man in praktisch gewichtslosen Mengen auf einfachste Weise radiochemisch nachweisen kann. Fast 10% aller bekannten Grundstoffe kann man auf diese Weise in Verdünnungen untersuchen, die weit jenseits der Grenze gewöhnlicher chemischer Nachweisbarkeit liegen. Eine ganze Reihe von auch den Chemiker interessierenden Problemen kann man mittels dieser, von Hevesy und Paneth[23]) mit den Isotopen des Bleis und Wismuths zuerst verwendeten radioaktiven Indikatorenmethode anpacken.

Neben der Verwendung fester Radioelemente hat der Verfasser seit einigen Jahren eine ebenfalls radioaktive Methode benutzt, die sog. Emaniermethode, bei der die gasförmigen Emanationen als Mittel zur Untersuchung herangezogen werden.

Die Indikatormethode gibt uns Aufschluß über das Verhalten fester chemischer Grundstoffe bei großen Verdünnungen. Die Emaniermethode untersucht das Verhalten beliebiger Stoffe, in denen eine Emanation entwickelt wird, in der Weise, daß aus dem Betrage der freiwillig nach außen abgegebenen Emanation Rückschlüsse auf das Verhalten der zu untersuchenden Substanz gezogen werden. Oberflächenreiche Gele und Sole, oberflächenarme wasserhaltige und wasserfreie Salze, amorphe und kristallisierte Silikate, vermutlich auch Metalle, lassen sich auf die eine oder andere Weise mit einem eine Emanation liefernden Radioelement imprägnieren. Mittels der Emanierfähigkeit dieser künstlich aktivierten Stoffe lassen sich dann Oberflächenausbildung und -änderung, Alterungs- und Quellenerscheinungen, Auflockerungs- und Diffusionsprozesse in diesen Präparaten studieren.

Neue Elemente der letzten Reihe des Periodischen Systems sind kaum mehr zu erhoffen, die wichtigsten radioaktiven Substanzen sind alle entdeckt, aber das Arbeiten mit ihnen, die angewandte Radiochemie hat erst begonnen und wird, davon bin ich überzeugt, auch für die allgemeine Chemie Früchte tragen. [A. 144.]

[23]) Vgl. Paneth, diese Ztschr. **42**, 189 [1929].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Jahrhundertfeier von August Kekulés Geburtstag.

Bonn, 6. u. 7. September 1929.

Deutsche Chemische Gesellschaft.

Aus Anlaß der 100. Wiederkehr des Geburtstages von August Kekulé veranstaltete die Deutsche Chemische Gesellschaft eine Feier in Bonn. Der Festsitzung am 6. September ging am 5. September ein Begrüßungsabend in den Räumen der Lese- und Erholungsgesellschaft voran, der einen zwanglosen geselligen Charakter hatte.

Freitag, den 6. September, vormittags, eröffnete im neuen großen Hörsaal der Universität, in dem sich unter den zahlreich erschienen Teilnehmern an der Feier viele alte Kekuléschüler befanden, der Vorsitzende der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Prof. Dr. Heinrich Wieland, München, den Festakt mit folgender Ansprache:

„Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat die hundertjährige Wiederkehr von August Kekulés Geburtstag, der den größten Teil seines Lebens hier in Bonn verbracht hat, zum Anlaß genommen, hier die Feier zu veranstalten. Herr Kollege Pfeiffer hat die mühevolle Arbeit übernommen, die einer solchen Feier vorausgeht, und wir sind ihm hierfür zu Dank verpflichtet.

Es obliegt mir nun zuerst die Pflicht, die verschiedenen Behörden, die an der Feier teilnehmen, im Namen der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu begrüßen. Der Herr Preußische Unterrichtsminister, der eingeladen wurde, hat sich wegen seiner Abwesenheit im Ausland entschuldigt, sonst hätte er gerne hier an der Feier teilgenommen. Ich begrüße als Vertreter der Regierung in Köln Herrn Regierungsdirektor Heinsberg, als Vertreter der Stadt Bonn Herrn Beigeordneten Dr. Meyer (der Herr Oberbürgermeister Falk ist leider verhindert, persönlich zu erscheinen). Ich begrüße ferner Se. Magnifizenz den Rektor der Universität, Herrn Prof. Rademacher, gleichzeitig als Hausherrn unserer Feier, und danke ihm verbindlichst für die Gastfreundschaft, die er uns gewährt. Ferner ist vertreten die Landwirtschaftliche Hochschule Poppelsdorf durch ihren Rektor und die Philosophische Fakultät der hiesigen Universität durch den Herrn Dekan. Ferner habe ich die Freude, die uns verwandten Vereine hier in ihren Vertretungen zu begrüßen. Der Verein deutscher Chemiker ist durch Herrn Prof. Dr. Klages vertreten, den ich in seiner Eigenschaft als Vertreter unseres Bundesvereins herzlichst begrüßen möchte. Die Deutsche Bunsengesellschaft ist durch Herrn Prof. Dr. Mittasch vertreten.

Ferner ist es mir eine besondere Freude und Ehre, daß auch die Familie des zu Feiernden, die Familie Kekule von Stradonitz, durch mehrere Mitglieder vertreten ist, die ich mit besonderer Wärme in meiner Eigenschaft als Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft begrüßen möchte.

Nicht zum mindesten sind wir erfreut darüber, daß noch zahlreiche Schüler des großen Gelehrten unter uns weilen, sie sind teilweise aus dem Ausland zur heutigen Feier hierher gekommen. Dann wohnen hier in der näheren Umgebung der Stadt Bonn noch verschiedene andere Herren, die noch im Laboratorium von Kekulé ihre chemische Ausbildung erfahren haben. Daß sie hier sind, gereicht uns zur besonderen Freude und Genugtuung. Dann komme ich zum Schluß zu meinem verehrten Kollegen Prof. Dr. Pfeiffer, dem zu danken wir besonderen Anlaß haben. Ihm, dem Ortsausschuß und allen Herren, die sich um das Zustandekommen der Feier verdient gemacht haben, spreche ich den herzlichsten Dank der Deutschen Chemischen Gesellschaft aus."

Dr. Meyer, Vertreter der Stadt Bonn: „Ich darf zunächst nochmals das Bedauern des Herrn Oberbürgermeisters Falk aussprechen, daß er Sie nicht persönlich begrüßen kann; er hat mich beauftragt, Ihnen den herzlichsten Willhommensgruß der Stadt Bonn zu entbieten. Es ist uns eine ganz besondere Ehre, daß Sie hier bei uns tagen, denn die chemische Wissenschaft und Industrie ist ja von größter Bedeutung für die Weltgeltung des deutschen Vaterlandes, sie schlägt aber auch die Brücke zum Ausland, und so darf ich besonders den Herren und Damen, die aus dem Ausland hierhergekommen sind, noch einen herzlichen Gruß sagen. Meine Herren, für viele von Ihnen wird der Aufenthalt hier eine Erinnerung an heitere Jugendtage sein, aber auch eine Erinnerung an Jahre der ernsten Arbeit, die grundlegend gewesen sind für Ihr ganzes späteres Leben. Die Stadt Bonn hat einen besonderen Anlaß, bei der Feier dessen zu gedenken, zu dessen Ehren Sie zusammengekommen sind, und dessen 100. Geburtstag Sie feiern wollen. Es ist schon von Ihrem Herrn Präsidenten darauf hingewiesen worden, daß Kekulé den größten Teil seines Lebens in Bonn zugebracht hat, fast die Hälfte seines Lebens ist er hier gewesen und ist hier trotz vieler verlockender Berufungen auch geblieben. Die Stadt Bonn ist die Pflanzschule geworden für viele Wissenschaftler und Praktiker der Chemie. Der Begründer dieser Pflanzschule war Kekulé, dessen Erinnerung Sie hier feiern wollen, und dessen sich zu erinnern die Stadt Bonn einen besonderen Grund hat. Kekulé hat trotz der starken Inanspruchnahme durch seinen Beruf noch Gelegenheit genommen, sich auch im Dienste der Gemeinde zu betätigen, er war Beigeordneter von Poppelsdorf, das damals ein selbständiger Vorort von Bonn war. Diese Erinnerung an Kekulé wird noch besonders wachgerufen durch das wunderbare Denkmal, das sich vor seiner langjährigen Wirkungsstätte befindet. Die Einweihung des Denkmals im Jahre 1903 geschah durch einen glanzvollen Festakt, viele hervorragende Persönlichkeiten aus dem In- und Ausland waren hier versammelt, die Weihrede hielt der Amtsnachfolger auf dem Lehrstuhl der Chemie, Herr Prof. Anschütz, der leider nicht mehr bei uns in Bonn weilt, sondern in seine Vaterstadt Darmstadt zurückgekehrt ist. Das Denkmal sollte ein Zeichen der Verehrung für den Verstorbenen sein, aber auch ein Ansporn für die Jugend, ihm nachzueifern in der Pflichterfüllung. Der damalige Rektor unserer Universität, der Jurist Zitelmann, hob bei der Einweihung hervor, daß die Arbeiten von Kekulé in der geistigen Atmosphäre der Bonner Universität besonders gedeihen konnten. Dieser Geist der Atmosphäre der Universität Bonn hängt eng zusammen mit dem Geist der Stadt. Bonn gehört zu den kleineren Universitätsstädten, die sehr häufig von ihren größeren Schwestern etwas über die Achsel angesehen werden; man sagt, sie träumen und sie schreiten nicht mit der Zeit fort. Aber gerade für Forscher und Gelehrte ist ein Ort der Ruhe besonders nötig, und Sie wissen ja, meine Herren, daß Träume auch von Bedeutung sein können. Ich erinnere Sie nur an den Traum Kekulés von der Schlange, die sich in ihren eigenen Schwanz gebissen hat, und der Anlaß gab zur Formulierung des Benzolrings."

Se. Magnifizenz Prof. Dr. Rademacher, Rektor der Universität Bonn: „Ich möchte zunächst der Deutschen Chemischen Gesellschaft und ihrem verehrten Herrn Präsidenten den Dank der Hochschule dafür aussprechen, daß sie unsere Universität als Schauplatz ihres Jahrhundertjubiläums für August Kekulé gewählt haben. Gern haben sich die Pforten unserer Hochschule allen erlauchten Gästen aus dem deutschen Vaterlande und auch darüber hinaus heute und in diesen Tagen geöffnet. Ich darf aber auch sagen, daß es nicht ganz mühelos möglich geworden ist, diesen Saal für die Feier herzurichten. Viel lieber wäre es mir gewesen, wenn ich Sie im Herzen der Hochschule hätte willkommen heißen dürfen, in unserer neuen Aula. Das ist unter dem Druck der Verhältnisse leider nicht möglich gewesen, und ich möchte Sie bitten, mit diesem Saale als Tagungsstelle vorlieb nehmen zu wollen.

Meine sehr geehrten Damen und Herren! Ich möchte Sie herzlichst begrüßen im Namen des hohen Senats und der ganzen Kollegenschaft der Universität und auch im Namen der Landwirtschaftlichen Hochschule Poppelsdorf und im Namen des Dekans der Philosophischen Fakultät. Wir glauben, ein gewisses Anrecht dafür zu haben, daß Sie gerade hierher zur Jahrhundertfeier August Kekulés gekommen sind, weil dieser große Mann drei Jahrzehnte lang hier als gefeierter Lehrer und erfolgreicher Forscher gewirkt hat. Als ein Mann — das darf ich als Nichtfachmann sagen — von unermüdlicher Schaffenskraft, als ein Mann mit einer ans Dämonische grenzenden Forscherleidenschaft und als ein Mann von genialer Konzeption. Wir danken Ihnen, daß Sie den Ort, wo seine Stimme so oft vernommen wurde, wo sein Genius gewirkt hat und wo seine Manen uns umschweben, als Tagungsort gewählt haben. Wir haben unsere Verehrung für den großen Gelehrten, der einst unser war, auch dadurch zum Ausdruck gebracht, daß wir einen Kranz an dem Denkmal niedergelegt haben, das die großen Züge dieses herrlichen Mannes uns lebendig hält. Mit diesem Danke möchte ich den Wunsch verbinden, daß diese glänzend vorbereitete Tagung, das Verdienst meines verehrten Kollegen Pfeiffer, die Hoffnungen erfüllen möge, die Sie darauf gesetzt haben, daß sie dem Gelehrten, dessen Andenken Sie feiern, zur Ehre gereichen möge, den Angehörigen und Verwandten des Verstorbenen zur Freude, der chemischen Wissenschaft zur Förderung, dem Gelehrten und Fachgenossen zur Gelegenheit des regen Gedankenaustausches und Ihnen allen zur persönlichen Freude. Möge das Vorbild dieses gewaltigen Geistes besonders den jüngeren Forschern Anlaß geben, in seinem Geiste zu wirken. In diesen Tagen habe ich ein paradoxes Wort von Kekulé gelesen, das von Liebig übernommen wurde und das etwa so lautet: „Wenn Sie Chemiker werden wollen, dann müssen Sie Ihre Gesundheit ruinieren. Wenn Sie nicht den Mut haben, Ihre Gesundheit zu ruinieren, dann werden Sie in dieser Wissenschaft nichts leisten können." Nun, wie es auch mit der geschichtlichen Wahrheit dieses Ausspruches bewandt sein möge, so möchte ich doch wünschen, daß der Geist, der hinter diesem Worte steht, der absolute Imperativ der Forscherpflicht, den jüngeren Kollegen ein Ansporn sein möge. Ich will mich nicht mit dem Wunsch identifizieren, daß die jüngeren Kollegen ihre Gesundheit ruinieren möchten — ich wende mich nur an die jüngeren Kollegen, an die älteren wende ich mich nicht, denn diese haben es wahrscheinlich bereits getan —, aber daß jener Geist, der hinter diesen Worten steht, ihnen zu eigen werden möchte. Ich möchte Sie nochmals alle auf das beste willkommen heißen und Ihrer Tagung Segen wünschen."

Prof. Dr. A. Klages, Berlin, Geschäftsführendes Vorstandsmitglied des Vereins deutscher Chemiker: „Der Verein deutscher Chemiker ist der Einladung der Deutschen Chemischen Gesellschaft gefolgt, um gleich ihr an dieser Stelle der 100jährigen Wiederkehr des Geburtstages von August Kekulé zu gedenken. Unmöglich wäre der gewaltige wissenschaftliche und industrielle Ausbau der organischen Chemie, insbesondere der cyclischen Verbindungen, gewesen ohne die Tat dieses Mannes, der an Stelle der alten Typentheorie neue räumliche Vorstellungen über die Art des Kohlenstoffatoms setzte und der den Chemikern mit dem Bilde des Benzolkerns ein ideales Mittel gab, zu ordnen, zu forschen und nach neuen Gesetzen neue Substanzen aller Art aufzubauen. August Kekulé hat durch diese eine Tat der chemischen Wissenschaft und damit auch der angewandten Chemie, die wir in unserem Verein besonders pflegen, neue Wege gewiesen. Der Benzolkern ist ein Verständigungsmittel internationaler Art geworden, ein Symbol der Chemiker aller Welt. Der Verein deutscher Chemiker steht bewundernd vor dem gigantischen Bau, den August Kekulé schuf."

Prof. Dr. A. Mittasch, Vertreter der Deutschen Bunsengesellschaft: „Durch den Vorstand der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie habe ich den angenehmen und ehrenvollen Auftrag erhalten, der Deutschen Chemischen Gesellschaft und der ganzen Festversammlung herzlichste Glückwünsche und Grüße zu überbringen. Ursprünglich sollte und wollte dies ein anderer tun, der hierzu besonders berufen schien, Herr Hofrat Prof. Dr. Bernthsen, Heidelberg, der aber leider durch Krankheit am Erscheinen verhindert ist. Bernthsen ist ein alter Kekuléschüler, er ist aber auch durch Jahre Präsident der Deutschen Bunsengesellschaft gewesen, und so hätte Herr Bernthsen am besten hier bekunden können, daß die Namen Kekulé und Bunsen eng zusammengehören und daß auch wir physikalischen Chemiker dem Genius Kekulés gern und in ehr-

furchtsvoller Bewunderung huldigen. Zum Zeichen der ehrfurchtsvollen Anteilnahme an der Jahrhundertfeier des Geburtstages Kekulés hat die Deutsche Bunsengesellschaft einen Kranz am Kekulé-Denkmal niederlegen lassen."

Prof. Dr. Paul Pfeiffer, Bonn, Vorsitzender des Ortsausschusses: „Wir feiern heute den hundertsten Geburtstag August Kekulés, eines der genialsten Chemiker aller Zeiten. Wir Bonner können mit Recht stolz darauf sein, daß Kekulé jahrzehntelang als einer der hervorragendsten Lehrer und Forscher an unserer Hochschule gewirkt hat, ebensosehr dürfen wir uns darüber freuen, daß die offizielle Festfeier, die von der Deutschen Chemischen Gesellschaft veranstaltet wird, bei uns in Bonn stattfindet. Als ich mich Ende vorigen Jahres, im Namen der Bonner Chemiker, an den Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft wandte mit der Bitte, man möge die Erinnerungsfeier an Kekulé in Bonn an der Friedrich-Wilhelms-Universität abhalten, wurde auf meinen Vorschlag bereitwilligst eingegangen. Besonderen Dank dafür gebührt unserem Präsidenten, Herrn Geheimrat Wieland, wie auch dem Generalsekretär unserer Gesellschaft, Herrn Geheimrat Marckwald, deren Initiative es zu verdanken ist, daß sich an die offizielle Festfeier noch eine besondere Tagung der Deutschen Chemischen Gesellschaft mit größeren zusammenfassenden Vorträgen anschließt.

Für uns Bonner Chemiker ist es eine besondere Freude und Ehre, so zahlreiche hervorragende Chemiker aus nah und fern hier versammelt zu sehen; wir hoffen und wünschen, daß Ihnen allen der heutige Tag zu einer Feierstunde wird und daß Sie stets gern an die Bonner Tage zurückdenken.

Zu unserm lebhaften Bedauern kann die heutige Feier nicht im großen Hörsaal des Chemischen Instituts stattfinden, an derjenigen Stätte, die von Kekulé selbst erbaut worden ist, an der er Jahr für Jahr seine begeisterten Hörer in formvollendeter Weise in die chemische Wissenschaft eingeführt hat. Unser Chemischer Hörsaal, ursprünglich einer der besten und größten Deutschlands, konnte die stark, leider allzu stark angewachsene Zuhörerschaft nicht mehr fassen. Er wird augenblicklich von Grund auf umgebaut. Hoffen wir, daß er in dem vergrößerten Umfang wieder für mehrere Jahrzehnte ausreicht.

So möge denn die Gedenkfeier an August Kekulé, den großen Schüler Justus Liebigs, der als begeisternder Lehrer und Forscher das Erbe Liebigs glänzend verwaltet und gewaltig erweitert hat, einen guten Verlauf nehmen."

Prof. Pfeiffer machte dann noch Mitteilungen von einer Reihe eingegangener Telegramme und Briefe. So hat die russisch-chemische Gesellschaft der Kekulé-Feier der Deutschen Chemischen Gesellschaft gedacht, was um so mehr begrüßt wird, als die ausländischen Gesellschaften nicht besonders eingeladen wurden.

Mit besonderer Freude bringt Prof. Pfeiffer einen Gruß der Chemischen Gesellschaft in Heidelberg zur Kenntnis. Die Chemische Gesellschaft Heidelberg beabsichtigt auf Vorschlag von Geheimrat Glaser, an der Heidelberger Stätte des Wirkens von Kekulé eine Gedenktafel anzubringen, deren Aufschrift lauten soll: „In diesem Hause wohnte, lehrte und forschte August Kekulé 1856—58, als er die Valenztheorie schuf."

Grüße haben ferner entsandt die rheinische Gesellschaft für Geschichte der Naturwissenschaft, Medizin und Technik, sowie eine Gruppe von Chemikern, die augenblicklich in Südafrika bei einem Kongreß versammelt sind, dieses Telegramm ist von einer Reihe englischer Chemiker und auch von Prof. Freudenberg, Heidelberg, unterzeichnet. Geheimrat Wallach, Göttingen, der aus Gesundheitsrücksichten der Feier nicht beiwohnen konnte, hat als ältester noch lebender Assistent Kekulés einen Kranz gesandt, den Prof. Pfeiffer heute morgen am Denkmal Kekulés niedergelegt hat. Hofrat Prof. Bernthsen, auch einer der ältesten Assistenten und Schüler Kekulés, hat in einem Telegramm sein Bedauern zum Ausdruck gebracht, als Altschüler Kekulés der pietätvollen Feier nicht beiwohnen zu können[1]).

[1]) Nachträglich sind noch Telegramme von Glaser-Heidelberg, Bedson und Anne Kekule von Stradonitz eingelaufen.

Im Namen der Deutschen Chemischen Gesellschaft spricht Prof. Pfeiffer all den Herren und Gesellschaften, die Grüße gesandt haben, den besten Dank der Gesellschaft aus.

Geheimrat Prof. Dr. H. Wieland: „Ich habe noch von einem besonderen Ereignis Mitteilung zu machen. Was Sie hier sehen, sind die beiden Bände des Kekulé-Werkes, das der Nachfolger Kekulés auf dem Lehrstuhl der organischen Chemie in Bonn, Prof. Dr. Richard Anschütz, verfaßt hat[1]). Es ist außerordentlich zu begrüßen, daß wir gerade heute, am hundertsten Geburtstag von Aug. Kekulé, dieses wertvolle und wichtige Material erhalten, das uns lange Zeit gefehlt hat. Jeder wird es dem Autor danken, daß er uns dieses Werk geschenkt hat. Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat aber noch besonders zu danken, denn der zweite Band des Werkes, der den wissenschaftlichen Teil darstellt und die Abhandlungen, Berichte, Kritiken, Artikel und Reden Kekulés enthält, ist der Chemischen Gesellschaft gewidmet. Gestatten Sie, Kollege Anschütz, daß ich Ihnen den verbindlichsten Dank dafür ausspreche. Es obliegt mir noch, im voraus den Dank auszusprechen den Herren, die sich bereit gefunden haben, im Anschluß an die Kekulé-Feier heute nachmittag und morgen die wissenschaftlichen Vorträge zu halten. Ich bitte nun meinen Kollegen, den Vizepräsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Prof. Walden, den Vorsitz zu übernehmen."

Prof. Paul Walden übernimmt den Vorsitz und erteilt dem Präsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Geheimrat Prof. Dr. Heinrich Wieland, München, das Wort zur

Gedächtnisrede auf August Kekulé.
(Im Wortlaut Seite 901 dieses Heftes.)

Prof. Dr. Paul Walden, Rostock: „Sehr geehrter Herr Kollege Wieland! Die ansehnliche Versammlung hat Ihnen schon durch den lebhaften Beifall für Ihren meisterhaften Vortrag gedankt. Es ist aber Pflicht und Recht der Chemischen Gesellschaft, durch den verantwortlich verpflichteten Präsidenten oder Vizepräsidenten dem Vortragenden zu danken. Nun gestatten Sie, daß ich meinerseits zu dem Dank noch einiges hinzufüge. Es ist immer ein reizvolles Spiel, zu schauen, wie ein geistvoller Mann eines toten Mannes Bild malt, noch köstlicher ist es, zu sehen, wie ein Meister der Rede, ein am Ruder der Wissenschaft Mittätiger, einen großen Mann schildert. Es ist wunderbar, daß zur Schilderung des Wirkens eines großen Mannes ein großer Mann zwei Bände braucht und ein anderer großer Mann in knapp einer Stunde in großen Zügen meisterhaft das Wirken schildert. Das Bild, das uns hier von Kekulé entworfen wurde, ist nicht das Bild eines Chemikers, sondern eines Geisteswissenschaftlers typischer Art. Es ist das Hohelied der chemischen Intuition, denn durch Kekulé ist die Chemie zum erstenmal in das Gebiet der Geisteswissenschaften gekommen. Der Chemiker ist Denker und Seher in weitestem Maße. Es ist aber nicht genug, daß wir uns sagen, es hat einen Großen gegeben. Wir sind erfreut darüber, daß nicht nur die Vergangenheit große Meister hatte, sondern daß wir auch in der Gegenwart große Meister unter uns sehen. Wir freuen uns, daß unser Meister Wieland uns von einem anderen heimgegangenen Meister erzählt hat, dessen Geist unter uns ist."

Am Nachmittag wurden die ersten beiden zusammenfassenden Vorträge gehalten, die auf Seite 905 und 911 dieses Heftes abgedruckt sind.

Der Freitagabend vereinigte die Festteilnehmer bei einem *Festessen* in den Sälen der Lese- und Erholungsgesellschaft.

Die erste Tischrede hielt Prof. Dr. Paul Walden, Rostock. Im Auftrage der Veranstalterin des Festes, der Deutschen Chemischen Gesellschaft, erstattete er der Stadt Bonn Gruß und Dank für die Beherbergung. Er schilderte im weiteren die Beziehung zwischen der Stadt Bonn und der chemischen Wissenschaft und schloß mit einem Hoch auf die Stadt und die Universität.

[1]) Verlag Chemie, Berlin.

Prof. Dr. Götz, Dekan der philosophischen Fakultät Bonn: „Heute morgen hat der Rektor unserer Universität mit für den Dekan der philosophischen Fakultät gesprochen, heute abend habe ich die Ehre, auch für den Rektor unserer Universität zu reden. In meiner Eigenschaft als Dekan der philosophischen Fakultät, der Kekulé angehört hat, und zugleich im Namen des Rektors habe ich Gruß und Dank auszudrücken und die große Befriedigung auszusprechen, daß gerade zum hundertsten Geburtstag Kekulés ein neues wichtiges Denkmal von einem Mann errichtet wurde, der an dieser Universität wirkte, von Richard Anschütz. Mit Stolz darf ich darauf hinweisen, daß es einem Mitglied unserer Fakultät vergönnt war, Kekulé diesen Tribut zu erweisen, und ich verbinde damit den Dank an Prof. Anschütz, der so auch das Ansehen von Bonn hebt. Wir feiern ihn als den Vollender dieses bedeutungsvollen Werkes. Mit der gebührenden Ehrfurcht, die den Deutschen vor der hohen Obrigkeit auszeichnet, muß ich aber feststellen, daß wir hier einen Fall haben, wo die amtliche Jahresgrenze-Guillotine viel zu früh herabgefallen ist und nicht die Arbeitskraft, aber die amtlich berechtigte Existenz kurzerhand abgeschnitten hat. Mogen ihm noch lange Jahre in seiner hessischen Heimat vergönnt sein."

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Richard Anschütz, Darmstadt, dankte für die Ansprache und fährt fort: „Wenn das Preußische Ministerium für Volksbildung, Wissenschaft und Kunst mich nicht emeritiert hätte, so kann ich Sie nur versichern, heute hätte ich das Buch von Kekulé nicht auf den Tisch des Hauses legen können, und es wäre mir nicht möglich gewesen, neben meinen Amtspflichten auch noch dieses zu leisten.

Es ist mir nahegelegt worden, ich möchte doch aus dem Schatz meiner Erinnerungen an Kekulé etwas mitteilen, ich habe dies abgelehnt, weil ich vieles darüber schriftlich mitgeteilt habe. Was soll ich Ihnen denn noch mündlich erzählen, nachdem ich es schriftlich sorgfältig darlegen konnte? Kekulés Anlagen, die ihn zu seinen späteren Leistungen befähigten, finden wir schon in seiner Jugendzeit vorgebildet; da war einmal die Gabe für mathematische Probleme, die große Anlage zum Zeichnen, die seinen Vater dazu bestimmte, dem Sohn den Beruf eines Architekten vorzuschlagen, dann war es weiter ein außergewöhnliches Gedächtnis, das mich immer besonders in Erstaunen gesetzt hat. Kekulé hatte in seinem Kopf die Hauptsachen, über die er schreiben wollte, fix und fertig, Briefe und alles, was er schreiben wollte, waren, ehe er die Feder ansetzte, fertig. Er antwortete mir einmal, als ich darüber staunte, daß nicht die kleinsten Verbesserungen notwendig waren: ‚Ich habe ja nur abgeschrieben. Der Brief war vorher fertig.' Dieses Gedächtnis kam ihm sehr zustatten beim Aufstellen entfernt liegender Analogien. Kekulé war auch sehr für Sprachen begabt. Im Gymnasium, das er besuchte, war ein Direktor von einer sehr vernünftigen Denkweise. Kekulé war schwächlich und infolgedessen vom Griechischen befreit. Stellen Sie sich das heute vor. Damals hat es nichts ausgemacht. Dafür hat der junge Kekulé aber Englisch, Französisch und Italienisch gelernt. Sein Stiefbruder ermöglichte es ihm dann, an vielen Orten zu studieren. Kekulé war in Paris, kam dann nach Reichenau und dann nach England. Nachdem er seine Lehrjahre abgeschlossen hatte, hat er erkannt, daß er für den akademischen Beruf tauglich war. Die Arbeit, die er seinerzeit als Privatassistent von Stenhouse unternommen hatte, bei der er die Thioacetessigsäure fand, enthielt den Anfang seiner Valenztheorie. Er ging dann nach Heidelberg, dort mußte er sich sein Laboratorium selbst einrichten. Interessant ist der Brief, den Bunsen ihm damals schrieb, worin er ihm abschlug, ihn in sein Laboratorium zu nehmen, und ihm mitteilte, wie vorteilhaft es sei, wenn er, auf sich selbst gestellt, sich alles in seinem eigenen Laboratorium bereiten müsse. Noch etwas anderes ist Kekulé in die Wiege gelegt worden, er war äußerlich ein sehr schöner Mensch. Er hatte lockiges Haar, ein helles scharfes Auge, das munter und übermütig zu blitzen verstand. Kekulé hielt auch sehr viel auf sein Äußeres. Er hat mir da selbst eine kleine Geschichte erzählt. In Heidelberg mußte er darauf sehen, durch seine Vorlesungen Geld zu verdienen. ‚Damals war ich ziemlich eitel, und mein Wunsch ging nach einem neuen Panamahut. Wenn ein Student mehr bei mir belegte, dann könnte ich mir den Panamahut kaufen', erzählte er, und richtig, der eine Student kam und Kekulé überraschte ihn mit den Worten: ‚Sie sind mein Panama.' Ich will rasch über die Heidelberger Zeit hinweggleiten. Es kam dann die Berufung nach Gent, und Kekulé mußte in französischer Sprache vortragen. Da kamen ihm seine Sprachkenntnisse sehr zugute und seine Fähigkeit, sich plötzlich in verschiedenen Sprachen leicht zu unterhalten. Die Genter Zeit ging langsam herum. Er hatte damals das schwere Schicksal, seine erste Gattin zu verlieren, und es dauerte 1½ Jahre, bis er wieder die Fassung gewann, sich wissenschaftlichen Arbeiten zuzuwenden. Zwei Lehrstühle waren damals frei geworden, der von Mitscherlich in Berlin und der von Bischof in Bonn. Es ist nun merkwürdig bei dem geistig gebildeten Mann, daß er abergläubisch war; das hat er mir später einmal erzählt. Er hatte große Angst, daß der Ruf nach Bonn nicht kam, denn es hatte vier Jahre gedauert, da sagte er: ‚Ich habe mir mein Zimmer neu tapezieren lassen, als ob ich immer in Gent bleiben müßte.' Dann kam der ersehnte Ruf nach Bonn. Hier hat er sich einen Namen erworben, der den von A. W. Hofmann überstrahlte. Ein Beispiel von der Bescheidenheit Hofmanns erzählt Volhard. Hofmann sagte: ‚Für den einen Gedanken der Benzoltheorie gebe ich alle meine experimentellen Arbeiten her.'

Das sind so einige kleine Erinnerungen an die Persönlichkeit von Kekulé. Wie ich selbst, 1875, als blutjunger Vorlesungsassistent ihm entgegenschritt, da hat mir das Herz geklopft, als ich die Stufen zum Direktorzimmer hinaufstieg, aber als Kekulé mich sah und mich als Landsmann begrüßte und seinen damals 12 Jahre alten Sohn, meinen lieben Freund Stephan, hineinrief und sagte: ‚Hier ist ein Landsmann, ein Darmstädter,' da war alle Furcht überwunden. Ich hatte dann in guten und schweren Tagen die Ehre und Freude, ihm beiseite stehen zu dürfen. Kekulé selbst war allmählich so mit Bonn verwachsen, daß, als an ihn der Ruf kam, als Nachfolger von Liebig in München die damals größte Professur zu übernehmen, er diese ausschlug und in Bonn blieb. Wenn er heute unter uns weilen könnte und sähe diese Versammlung und wüßte, wie die Hochschule gewachsen ist, dann würde er mit uns sagen, die Universität Bonn, sie lebe hoch, hoch, hoch!" —

Am Sonnabendvormittag fanden die Vorträge von Prof. Karrer, Zürich, und von Prof. Dr. Otto Hahn, Berlin, statt. Vgl. die Seiten 918 und 924 dieses Heftes.

Am Denkmal Kekulés vor dem Chemischen Institut der Universität wurden Kränze niedergelegt von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, dem Verein deutscher Chemiker, von der Stadt Bonn, der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, der Bunsen-Gesellschaft, dem Bonner Chemischen Institut, der Chemikerschaft des Bonner Instituts; außerdem noch ein Kranz, der von Geheimrat Wallach in Göttingen geschickt worden war.

Am Sonnabendnachmittag folgte man einer Einladung der I. G. Farbenindustrie zu einer Dampferfahrt auf dem Rhein.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Geh. Kommerzienrat Dr.-Ing. e. h. E. von Borsig, Mitglied des Reichswirtschaftsrats, Klink b. Waren, feierte am 13. September seinen 60. Geburtstag.

Dr. O. Wendel, Seniorchef des öffentlichen chemischen Laboratoriums Dr. Hugo Schulz, Magdeburg, feiert am 14. September sein 50jähriges Berufsjubiläum.

Kommerzienrat C. Hisgen, Gründer der Rußfabrik G. Hisgen & Co., feierte kürzlich seinen 75. Geburtstag.

Dr. A. Landé, Prof. für theoretische Physik an der Universität Tübingen, wird im Wintersemester auf Einladung der Universität Columbus, Ohio, Gastvorlesungen über Atomtheorie halten.

Gestorben ist: Fabrikbesitzer A. Kleim, Mitinhaber der Chemischen Fabrik Dr. John & Breitschopp, Nürnberg, vor kurzem im Alter von 36 Jahren.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS:
PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.

Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 38 — **21. SEPTEMBER 1929 • SEITE 933—948** — **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Neue bestens bewährte Hilfsmittel für das Laboratorium

Analysenwaage
mit Drehgewicht und neuartiger Luftdämpfung
Liste Nr. 115

Wasserbäder
Tiegeldreiecke, Tiegelzangen aus nichtrostendem Stahl
Liste Nr. 117

Schlämmapparat
nach Schulze-Harkort zur Bestimmung des Feinheitsgrades keramischer und anderer Stoffe
Liste Nr. 107

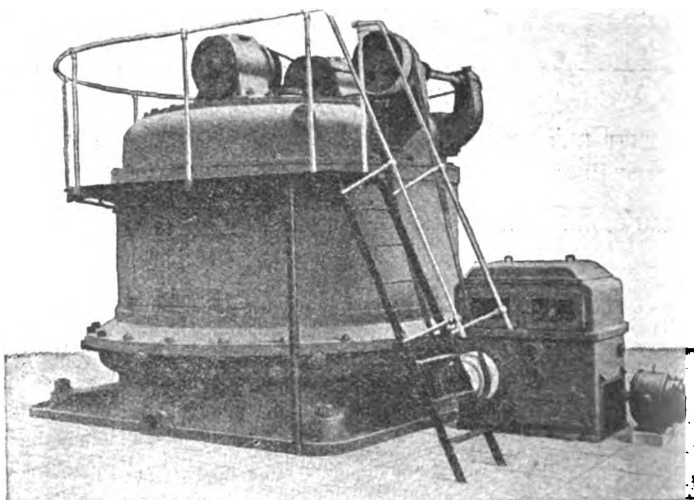
Saugflasche
zur quantitativen Analyse nach Kühl
Liste Nr. 116

Ampullenfüller „Steril"
zur keimfreien, schnellen Füllung von Ampullen
Liste Nr. 108

Chlortestkoffer
mit allen Geräten zur Kontrolle des gechlorten Trinkwassers
Liste Nr. 114

Zusendung der angeführten Sonderlisten erfolgt bereitwilligst.

Bartsch, Quilitz & Co.
Berlin NW 40

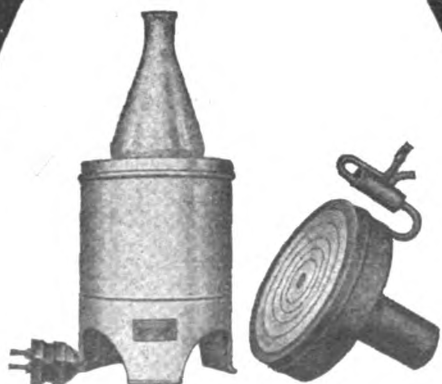


VOLL-AUTOMATISCHE SCHLEUDERMASCHINE
BAUART TER MEER / D.R.P. / A.P.

Insbesondere zum Trockenschleudern von Salzschlämmen, Kohlenschlamm u. ähnlichen kristallinischen u. staubförmigen Körpern.
Der voll-automatische Betrieb bedeutet eine große Ersparnis an Arbeitslöhnen.
Unser größtes Modell mit 1800 mm Trommel-Durchmesser leistet bis zu **15000 kg** Trockenmaterial **in der Stunde.**

J. A. MAFFEI A. G., MÜNCHEN

W.C. HERAEUS G.M.B.H.



Kocher
zugleich als Wasserbad zu verwenden

Elektrische Heizgeräte:
Röhrenöfen, Tiegel-, Schalen-, Muffel- und Verbrennungsöfen, Schieß
Gasreinigungsöfen, Marsöfen zur Kohlenstoffbestimmung, Öfen zur Be-
stimmung des Schmelzpunktes von Kohlenasche, Trockenschränke, Brut-
schränke, Vakuum-Trockenschränke, Heizplatten, Kocher, Luft-, Wasser-, Öl-
und Sandbäder, Apparate für die Mikrosublimation, Exsikkatoren. Sämtliche
Geräte sind selbsttätig regulierbar.

Selbsttätige Temperaturregler
für elektrische Öfen jeder Art und Größe in Verbindung mit dem Pyrom

Pyrometer und Fernthermometer
zum Fernmessen, Registrieren und Signalisieren der Temperaturen
— 200 bis + 1600°.

Platin in jeder Form.

Quarzglas-Geräte
und Quarzglas-Quecksilberlampen für wissenschaftliche und techn. Zw
(Angebote hierfür erteilt die Heraeus-Quarzglas-Ges. m. b. H. in Hanau)

HANAU A/M

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen dur
Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Corneliusstrasse

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 933—948 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13 | 21. September 1929, Nr. 38

Brand- und Explosionsgefahren beim Acetylen.

Von Oberreg.-Rat Dr. W. RIMARSKI, Chemisch-Technische Reichsanstalt Berlin.

(Eingeg. 29. August 1929.)

Das Brandunglück in dem der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen gehörigen Acetylenwerke Borsigwalde bei Berlin am 24. Juli d. J., bei dem zahlreiche Acetylenflaschen entweder auf dem Brandherd explosionsartig zerlegt, oder Hunderte von Metern fortgeschleudert worden sind, hat nicht nur in der Öffentlichkeit, sondern auch in den Kreisen, die gelöstes Acetylen herstellen oder verbrauchen, große Beunruhigung hervorgerufen, die durch Sensationsnachrichten in einem Teil der Tagespresse noch erheblich gesteigert worden ist. Und wenn auch nach den sofort einsetzenden Ermittlungen des wirklichen Tatbestandes die stark übertriebenen Gerüchte bald verstummten und einer ruhigeren Überlegung und Beurteilung Platz machten, so war der der betroffenen Acetylenindustrie zugefügte Schaden nun einmal da, und könnte in seinen Folgen sich vielleicht noch schlimmer auswirken als das Brandunglück selbst. Um dies zu verhüten, mußte eine schnelle und einwandfreie Klärung der Vorgänge beim Brande in Borsigwalde erfolgen, die auch möglich war, weil die Mitteilungen der beim Ausbruch des Brandes im Werk anwesenden Personen in allen für die Beurteilung wichtigen Punkten keinerlei Widersprüche ergaben, und die Vorgänge bei der Entstehung und während des Brandes nach Beendigung der Aufräumungsarbeiten bald rekonstruiert werden konnten.

Mit Rücksicht auf die weitgehende Anwendung des gelösten Acetylens zum Schweißen und Schneiden bis in die kleinsten Werkstätten hinein (in Deutschland sind 40 Acetylenwerke mit einem Flaschenpark von über 100 000 Flaschen und mit einer Jahresleistung von rund 4 Millionen m³ Acetylen im Betrieb), dürfte es von allgemeinem Interesse sein, auf die Frage der Brand- und Explosionsgefahren bei Verwendung von Acetylen in Verbindung mit dem Unglück in Borsigwalde etwas näher einzugehen.

Es ist bekannt, daß Acetylen bei Atmosphärendruck keine Neigung zum explosionsartigen Zerfall zeigt, auch wenn starke Initialzündungen angewandt werden.

So ist es Maquenne und Dixon[1]) trotz Benutzung stärkster Zündmittel, wie Knallquecksilber, nicht gelungen, einen restlosen Zerfall des Acetylens zu bewirken. Es wurden immer nur Teilzersetzungen in der Nähe der Zündstelle ausgelöst, deren Wirkung nicht über eine gewisse kleine Strecke hinausging, selbst wenn 1,0 bis 1,5 g Knallquecksilber zur Initiierung angewandt wurden.

Haber[2]) benutzte für die Zersetzungsversuche einen elektrischen Ofen. Beim Durchleiten des Gases durch ein auf 638° bis 645° erhitztes Rohr erhielt er nur schwache Zersetzungserscheinungen unter Bildung von Kondensationsprodukten, Kohle und Wasserstoff. Wurde die Temperatur auf 770° gesteigert, so wurden rund 75 v. H. Acetylen langsam zersetzt unter Bildung von Wasserstoff und Kohlenstoff neben kleinen Mengen von Teer, Naphthalin, Methan und Olefinen.

Anders verhält sich das unter Überdruck stehende Acetylen.

Systematische Untersuchungen über den Zerfall des unter verschiedenen Drucken stehenden Acetylens wurden von Berthelot und Vieille[3]) durchgeführt. Sie verwendeten für eine Versuchsserie Stahlzylinder mit einem Fassungsraum von 4 l, und für die zweite eine Glasflasche mit 25 l Inhalt. Die Zündung erfolgte sowohl durch glühenden Platin- oder Eisendraht, als auch durch Knallquecksilber. Der Unterschied in der Wirkung der Initialzündungen macht sich hier deutlich bemerkbar. Eine Zerlegung des Gases mit Knallquecksilberzündung trat bei niedrigeren Drucken ein als bei Glühdrahtzündung. Es wurde außerdem festgestellt, daß Acetylen in der Stahlflasche bei etwa 1 at Überdruck zerfällt, und zwar bei Anwendung eines Glühdrahtes, wobei leider nicht gesagt ist, ob derselbe zum Durchschmelzen gebracht worden ist, was nach den späteren Ausführungen aber sehr wesentlich ist.

Der Acetylenzerfall in der großen 25-Liter-Flasche ist schon bei niedrigeren Drucken eingetreten, allerdings bei Knallquecksilberzündung, die auch im ersteren Falle eine frühere Zündung des Acetylens mit entsprechender Fortpflanzung der Explosionswelle bewirkt hatte.

Diese Ergebnisse fanden eine Bestätigung durch die umfangreichen praktischen Versuche von Gerdes[4]), welche bei der Firma Julius Pintsch durchgeführt worden sind. Verwendet wurden hierzu hartgelötete Behälter von 0,5 m Länge und 16 cm Durchmesser. Die Anfangsdrucke wurden von 1,2 kg/cm² allmählich auf 5,3 kg/cm² gesteigert. Die Entzündung erfolgte durch eine Wasserstoffstichflamme.

Auch die Versuchsergebnisse von Caro[5]) welche etwa zehn Jahre später veröffentlicht worden sind, geben wertvolle Aufschlüsse über den Acetylenzerfall, wobei die Feststellung als besonders wichtig anzusehen ist, daß die Verunreinigungen des Acetylens (Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff), welche bei der jetzigen Reinheit des Carbids allerdings nur in ganz geringen Mengen (0,03%) vorkommen, eine explosionsfördernde Eigenschaft nicht besitzen.

Von der großen Zahl der auf diesem Gebiete vorhandenen Literaturangaben, welche J. H. Vogel[6]) zusammengestellt hat, sind nur einige wichtige herausgegriffen worden.

Wenn auch vollkommen eindeutige und auch gut übereinstimmende Resultate über den Acetylenzerfall vorlagen, so ist durch irgendein Mißverständnis in die

[1]) Maquenne und Dixon, Compt. rend. Acad. Sciences 121, 424 [1895].

[2]) Haber, Experimentaluntersuchungen über Zersetzungen und Verbrennungen von Kohlenwasserstoffen, München 1896.

[3]) Berthelot und Vieille, Compt. rend. Acad. Sciences 124, 1002 [1897].

[4]) Gerdes, Glasers Annalen 40, 14.

[5]) Caro, Verhandlungen des Vereins zur Förderung des Gewerbefleißes, 1906.

[6]) J. H. Vogel, Das Acetylen, seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung, Leipzig 1923.

gesamte einschlägige Fachliteratur des In- und Auslandes als Mindestdruck für den Acetylenzerfall ein Wert von 2 at Überdruck hineingekommen; wahrscheinlich sind absolute Drucke und Überdrucke verwechselt worden[7]).

Die Versuche in der Chemisch-Technischen Reichsanstalt, welche auf Anregung des Deutschen Acetylenvereins durchgeführt worden sind, haben die Versuchsergebnisse der obengenannten Forscher, insbesondere die Zersetzungsversuche des unter Druck stehenden Acetylens von Berthelot und Vieille, bestätigt.

Mit Rücksicht auf die Frage der Zulassung höherer Drucke für die vor wenigen Jahren erstmalig in den Verkehr gelangten Acetylen-Hochdruckapparate (in Deutschland höchstzulässiger Überdruck = 1,5 at) wurden die Versuche der Reichsanstalt auf eine breite Grundlage gestellt. Es wurden nicht nur die Drucke gemessen, die erforderlich sind, um eine Zersetzung des Gases durch eine Initialzündung einzuleiten, sondern es wurden, um die Verhältnisse in der Praxis zu erfassen, die mannigfaltigsten Versuchsbedingungen geschaffen[8]). So ist der Einfluß der verschiedenen Initialzündungen und Gastemperaturen sowie verschieden großer Explosionsgefäße auf den Zerfall des Acetylens ermittelt worden. Es wurden weiter die Temperaturen des sogenannten glühenden Carbids unter den verschiedenen Bedingungen experimentell festgestellt, deren Werte mit den von anderer Seite (Dr. Mies, Hamburg) errechneten gut übereinstimmen (1050° gegenüber 1085°). Es ist nach zahlreichen negativ ausgefallenen Versuchen auch gelungen, den explosiven Zerfall von Acetylen durch glühendes Carbid bei 1,6 at Überdruck praktisch nachzuweisen.

Der ganze hier angedeutete Fragenkomplex mußte systematisch durchgearbeitet werden, um zunächst die Grundlagen für die amtliche Zulassung bestimmter Drucke für Acetylen-Hochdruckapparate zu schaffen. Die Versuchsergebnisse geben aber auch gute Anhaltspunkte für die sicherheitstechnischen Maßnahmen beim gelösten Acetylen und für ihre Überprüfung.

Faßt man zunächst die Versuchsergebnisse, welche über die Druckgrenzen beim Acetylenzerfall Aufschluß geben, kurz zusammen, so wurden die nachstehenden zusammengehörigen Wertepaare erhalten.

Der Acetylenzerfall bei Anwendung eines weißglühenden Platindrahtes trat ein:

bei	10°	und einem	Überdruck	von	0,60	at
„	50°	„	„	„	0,48	„
„	100°	„	„	„	0,33	„
„	140°	„	„	„	0,10	„

Bei Anwendung eines zum Durchschmelzen gebrachten Platindrahtes (Lichtbogenzündung) wurden einige Druckgrenzen niedriger gefunden. Die Werte beziehen sich auf getrocknetes und gereinigtes Gas.

Wenn das Gas mit Wasserdampf gesättigt wird, wie dies z. B. im Acetylenentwickler gewöhnlich der Fall ist, so wird die Zerfallsgrenze ganz wesentlich nach oben verschoben, wobei besonders auch die Temperatur des Gases eine beachtsame Rolle spielt. Ein explosionsartiger Zerfall ist erst bei 1,4 at Überdruck beobachtet worden, wenn das Gas auf 80° vorgewärmt worden war. Glühendes Carbid (Temperatur 1055°) bewirkte den Zerfall erst bei einer Druckgrenze von 1,6 at Überdruck bei einer Gastemperatur von 80°. Für die letztgenannten, in der Reichsanstalt durchgeführten Versuche wurde ein doppelwandiger Versuchsbehälter mit einem Fassungsraum von 20 l benutzt.

Während mit diesen Arbeiten mehr der Zweck verfolgt wurde, die Druckgrenzen in Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln, sollten die nachstehend beschriebenen Versuche dazu dienen, die für die Einleitung des Acetylenzerfalls erforderlichen Temperaturen unter Berücksichtigung der Strömungsgeschwindigkeit des Gases festzustellen, und zwar mittels elektrisch geheizter Rohre, wobei die ganze Oberfläche auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung und der verwendeten Apparatur soll hier nicht näher eingegangen werden, sie sind in den Jahresberichten der Reichsanstalt und in der einschlägigen Fachliteratur[9]) zu finden.

Kurz zusammengefaßt hat sich aus den Versuchen bei der Anwendung erhitzter Oberflächen folgendes ergeben:

1. Unterhalb von 500° und bei Überdrucken bis zu 3 kg/cm² tritt kein explosiver Zerfall des Acetylens ein;
2. der erste explosive Zerfall wurde bei 510°, 2,05 kg/cm² Überdruck und einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,4 l/min. beobachtet. Von diesem Punkt an verschieben sich mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit Temperatur- und Druckgrenze nach oben. Bei hohen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten fällt die Druckgrenze ab;
3. durch Extrapolieren auf die Geschwindigkeit 0 (bei ruhendem Gas) ergibt sich bei Temperaturen zwischen 540° und 900° die Druckgrenze zu 1,37 kg/cm² Überdruck;
4. der errechnete Druck, welcher erforderlich ist, um Acetylen durch adiabatische Kompression zum Zerfall zu bringen, beträgt rund 170 kg/cm².

Schließlich seien noch Versuche zwecks Messung der Explosionsdrucke von reinem sowie von mit Wasser- und Acetondampf gesättigtem Acetylen erwähnt, welche in der Reichsanstalt in einer 40 l fassenden Stahlflasche vorgenommen wurden. Die Zündung erfolgte durch Platindraht, der zum Durchschmelzen gebracht wurde.

Das Ergebnis war folgendes:

1. Die Explosionsdrucke von reinem Acetylen bis zu 9 kg/cm² Anfangsdruck betragen etwa das Elffache des Anfangsdruckes;
2. die in größeren Gefäßen (40 l) gemessenen Explosionsdrucke sind nicht höher als die in älteren Literaturquellen bei Anwendung kleinerer Gefäße gefundenen;
3. Wasserdampf und Acetondampf setzen den Explosionsdruck, wenn auch nicht sehr erheblich, herab.

Weitere Versuche in 10 m langen starkwandigen Spaltrohren aus Stahl mit großem Durchmesser haben dann ergeben, daß bei Ausbildung einer Detonationswelle die Drucksteigerung außerordentlich hoch ist; sie betrug in manchen Fällen nahezu das 80fache des Anfangsdruckes.

In den Acetylenwerken, welche gelöstes Acetylen herstellen, wird das Rohacetylen in amtlich zugelassenen Gasentwicklern verschiedener Bauart entwickelt. Nach dem Reinigen wird das Gas durch Kompressoren auf einen Druck von 15 bis 20 at verdichtet und gelangt von dort über Ölabscheider und mit Chlorcalcium gefüllte

[7]) Rimarski, Acetylen in sicherheitstechnischer Hinsicht, Halle 1925, S. 73.

[8]) Jahresbericht V der Chemisch-Technischen Reichsanstalt 1926, Verlag Chemie.

[9]) Rimarski und Konschak, Autogene Metallbearbeitung, Halle a. d. S. 1929, Heft 10.

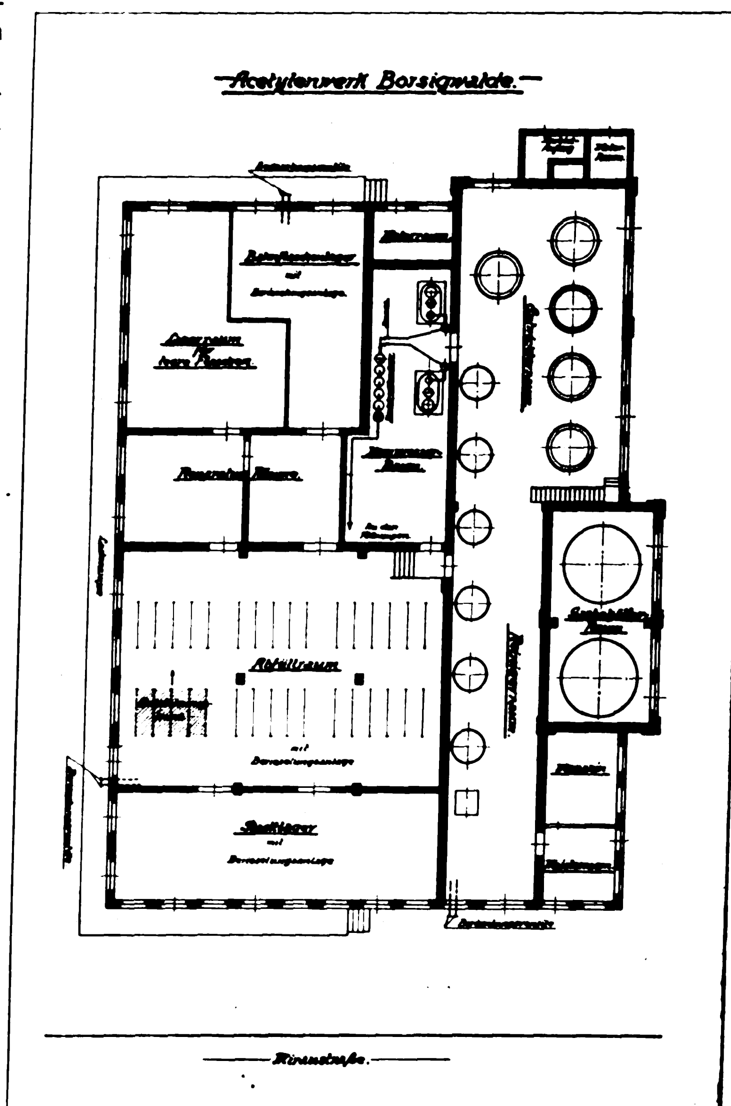
Hochdrucktrockner in eine auf 300 at geprüfte Ringleitung, von der aus die Verteilung des Gases auf die einzelnen Füllrampen und Flaschen erfolgt. Die auf den Füllrampen befestigten, mit poröser Masse und Aceton gefüllten Flaschen stehen also durch starkwandige, aber dünne Rohrleitungen mit der Ringleitung und durch diese auch untereinander in Verbindung. Alle Rohrleitungen können einzeln abgesperrt, auch können die Zuleitungen zu den Flaschen einzeln abgeschlossen werden. Dies ist nicht nur aus Sicherheitsgründen notwendig, sondern auch um den in mehreren Stadien vor sich gehenden Füllprozeß wirtschaftlich zu gestalten.

Während nach den oben angeführten Versuchsergebnissen über den Zerfall von Acetylen die explosionsartige Zersetzung des Gases in der eigentlichen Gaserzeugungsanlage (Entwickler, Reiniger, Gasbehälter) weniger zu befürchten ist und auch nur dann vorzukommen pflegt, wenn Luft in der Apparatur ist und durch Unachtsamkeit Zündungsmöglichkeiten gegeben werden, kann ein Zerfall unter ganz besonders ungünstigen Umständen in der unter 15 bis 20 at stehenden geschlossenen Druckleitung hinter dem Kompressor eintreten. Er kann durch adiabatische Kompression bei etwaiger Verstopfung des Rohres, vielleicht auch durch katalytisch wirkende Substanzen eingeleitet werden. Dieser Zerfall braucht aber keineswegs zu Zerstörungen von Gasleitungen und Flaschen oder zu Bränden zu führen, vielmehr ist ein solcher Zerfall in der Druckleitung immer ohne Schaden verlaufen, und auch nur außerordentlich selten an der stärkeren Erwärmung der Leitungen und einzelner Flaschen bemerkt worden. Eine Fortpflanzung der Explosion durch den Inhalt der Flasche bis zur Zerlegung derselben ist nie beobachtet worden. Auch am Kompressor selbst sind, soweit bekannt, keine explosionsartigen Zersetzungen vorgekommen.

Ungünstiger liegen die Verhältnisse an den Flaschenanschlüssen bzw. an den Verbindungsstellen zwischen Flasche und Zuleitungsrohr. Beim Undichtwerden der Dichtungsscheiben oder beim unvorsichtigen Aufsetzen oder Abnehmen der Anschlüsse kann das Gas unter Druck frei ausströmen und durch Reibungsfunken oder auch durch Entladungsfunken nach vorheriger elektrischer Aufladung des stark ausströmenden Gases gezündet werden. Wenn Zündungen des Gases in Füllwerken vorgekommen sind (sie sind im Laufe von Jahren immer nur vereinzelt aufgetreten), so sind sie eigentlich immer an den eben genannten Stellen beobachtet worden.

Auch das Brandunglück in Borsigwalde ist auf eine solche Initialzündung zurückzuführen. Der Brand ist nach den übereinstimmenden Aussagen der im Füllraum Beschäftigten an einer Füllrampe ausgekommen, die sich gerade im letzten Füllstadium befand (vgl. die Grundrißzeichnung). Hier wurde von den anwesenden Arbeitern zuerst ein kurzer Schlag mit darauf folgendem Zischen gehört, worauf sofort Stichflammen diesen Teil des Füllwerkes unzugänglich machten, so daß die Absperrung der anderen Füllrampen nicht möglich war. Das Feuer griff schnell auf die mitangeschlossenen Füllrampen über und zerstörte die Zuleitungen zu den Flaschen, so daß das Gas überall frei ausströmen konnte. Bald darauf trat die erste Raumexplosion ein, zerstörte Teile des Raumes und die hölzerne Dachkonstruktion und setzte die von den Angestellten vorher sachgemäß eingerückte Wasser-Berieselungsanlage im Füllraum außer Betrieb. Etwa 6 Minuten nach Beobachtung der ersten Feuererscheinungen wurde die erste schwere Explosion gehört, sie war darauf zurückzuführen, daß infolge Zurückschlagens der Explosionswelle durch die zu den Kompressoren führende Druckleitung der starkwandige Deckel des ersten Hochdrucktrockners (in der Grundrißzeichnung besonders gekennzeichnet) abgerissen wurde. Die Explosion kam dann in der Gasverteilungsleitung vor dem Kompressor zum Stehen. Im Ölabscheider und an den Kompressoren wurde keine Kohleabscheidung mehr beobachtet.

Da nach Zerstörung der Berieselungsanlage eine andere Ablöschung des Brandes nicht möglich war, mußte das Eingreifen der Feuerwehr abgewartet werden. Die Löschmannschaften, welche 20 bis 25 Minuten nach Entstehung des Feuers an der Brand-



stelle erschienen, fanden ein Feuer von großer Ausdehnung vor, dessen Brandherd so stark überhitzt war, daß die explosionsartigen Zerlegungen von Acetylenflaschen auf dem Brandherd und das Herausschleudern von Flaschen weit über diesen hinaus bereits eingesetzt hatten. Ein Vorgehen gegen den Brandherd war wegen der herausfliegenden aufgerollten Stahlflaschen und der damit verbundenen ernsten Lebensgefahr nicht angängig. So mußte das Feuer etwa 1¼ Stunden sich selbst überlassen bleiben, bis die Ablöschung gelang.

Jeder Acetylenfachmann und jeder der in seinen Betrieben und Werkstätten mit Acetylen oder anderen komprimierten brennbaren Gasen zu tun hat, wird genau wissen, was es bedeutet, wenn ein derartiger Brand so lange sich selbst überlassen bleiben muß. Schnellste Ausbreitung des Feuers (genährt durch immer neue Mengen

ausströmenden Gases und heruntergefallene Dachbalken), Raumexplosionen, Fortschleudern hocherhitzter Flaschen weit über den Brandherd hinaus mußten die unausbleiblichen Folgen sein.

Dank des rechtzeitigen Eingreifens des Betriebsführers und des Personals, welche die Motoren zu den Kompressoren und die Gasableitung der Gasbehälter sofort abstellten, ist die eigentliche Fabrikationsanlage bis auf Gebäudeschäden erhalten geblieben. Dagegen sind die Räume des Füllwerkes und die Lagerräume mit ihrem großen Flaschenpark durch das Feuer vernichtet worden.

Es werden umfassende Vorkehrungen getroffen, einem ähnlichen Unglücksfall in Zukunft vorzubeugen, der hier nur einen solchen Umfang annehmen konnte, weil die Berieselungsanlage vernichtet wurde und eine andere Löschmöglichkeit nicht sofort vorhanden war.

Das Vertrauen auf die Sicherheit der im Verkehr befindlichen Stahlflaschen mit gelöstem Acetylen wird durch das Brandunglück natürlich in keiner Weise berührt oder gar erschüttert. Beides hat miteinander nichts zu tun. Die Sicherheit dieser Flaschen ist nach wie vor gewährleistet, weil nur solche Flaschen in den Verkehr gebracht werden dürfen, deren „poröse Massen“ (die den stärksten Sicherheitsfaktor darstellen) nach erfolgter Prüfung in der Chemisch-Technischen Reichsanstalt vom Ministerium für Handel und Gewerbe im Einvernehmen mit dem Reichsverkehrsministerium zugelassen worden sind. Die Prüfungsbedingungen in Deutschland sind, wie das in Fachkreisen allgemein bekannt ist, schärfer als in allen anderen Ländern. Einzelheiten der Prüfung finden sich in dem beim Verlag Chemie erschienenen Jahresbericht VI der Chemisch-Technischen Reichsanstalt.

Neben der Prüfung ist eine dauernde amtliche Kontrolle der im Verkehr befindlichen Flaschen vorgesehen. Nach dem Borsigwalder Brande sind Acetylenflaschen mit den verschiedensten porösen Massen, welche schon vorher von amtlichen Stellen wahllos aus den Betrieben entnommen worden waren, in der Reichsanstalt eingehend untersucht und auch dem sogenannten Innenzündungsversuch (Zerlegung des Acetylens mittels Lichtbogenzündung in dem künstlich geschaffenen Hohlraum am Kopf einer normal gefüllten Acetylenflasche) unterworfen worden. Sie haben sich ohne Ausnahme einwandfrei verhalten.

Aus den obigen Darlegungen dürfte hervorgehen, daß die willkürlich und ohne Kenntnis der Zusammenhänge ausgesprengten Gerüchte über das Borsigwalder Brandunglück jeder sicheren Grundlage entbehren. Sie dürfen deshalb keinesfalls als Beweis dafür herangezogen werden, daß die Herstellung des gelösten Acetylens mit besonders großen Gefahren verbunden ist, und daß die Acetylenwerke die Umgebung in weitem Umkreise gefährden. Für diese pessimistische Auffassung liegt nach der ganzen Entwicklung dieser Industrie, welche seit mehr als 25 Jahren in stetem gesunden Vorwärtsschreiten begriffen ist, und nach allen bisherigen Erfahrungen, die im In- und Auslande von ernster fachmännischer Seite gemacht worden sind, nicht der geringste Grund vor, auch bietet das Borsigwalder Brandunglück bei richtiger, sachlicher und vorurteilsfreier Betrachtung dafür keine Veranlassung.

[A. 140.]

Konservierungsvermögen, chemischer Nachweis und Pharmakologie der p-Oxybenzoesäureester.

Von Privat-Dozent Dr. TH. SABALITSCHKA, Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie auf der 42. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Breslau am 24. Mai 1929.

(Eingeg. 29. Mai 1929.)

Bekanntlich kommt dem Natriumbenzoat im Gegensatz zur Benzoesäure keine konservierende Wirkung zu, und daher wird die konservierende Wirkung der Benzoesäure durch die in den zu konservierenden Materialien enthaltenen, Säure bindenden Substanzen mehr oder weniger herabgesetzt oder aufgehoben. Eine solche Bindung der Benzoesäure und damit einhergehende Abschwächung ihrer Wirkung bewirken nicht nur freie Basen, Carbonate u. dgl., sondern auch die Eiweißstoffe. Daher war nach Konservierungsmitteln zu suchen, deren Wirkung nicht in solchem Maße von der Reaktion und der Zusammensetzung des zu konservierenden Materials abhängig ist wie die der Benzoesäure; diesen Stoffen mußte mindestens dieselbe Wirkung wie der Benzoesäure zukommen, sie mußten auch mindestens ebenso wenig giftig für den Menschen sein wie die Benzoesäure, falls sie für Lebensmittel Anwendung finden sollten. Als solche Konservierungsmittel erwiesen sich verschiedene Ester, so z. B. die Ester der p-Oxybenzoesäure, die neuerdings unter den Namen Nipagin, Nipasol, Nipacombin[1]) und Solbrol[2]) in steigendem Maße zur Haltbarmachung der verschiedensten Materialien Verwendung finden. Es sei die Eignung dieser Ester als Konservierungsmittel an einigen Ergebnissen praktischer Konservierungsversuche gezeigt; die mikrobiologischen, chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen, welche die Wirkung dieser neuen Konservierungsmittel dartaten und sie erklären sollten, sind bereits an anderen Stellen mitgeteilt[3]); bei der letzten Hauptversammlung unseres Vereins wurde in der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie über die Beziehung zwischen der chemischen Konstitution solcher Ester und ihrer Wirkung auf Mikroorganismen berichtet[4]).

In der Tabelle sind die zur Konservierung der verschiedensten Materialien benötigten Prozentkonzentrationen der Ester angegeben, zum Vergleich die jeweils benötigten Konzentrationen der Benzoesäure, soweit diese gleichzeitig festgestellt sind. Die Angaben entstammen zum größten Teil bereits von anderer Seite oder von uns veröffentlichten Versuchen, zum kleineren Teil noch nicht veröffentlichten eigenen Versuchen.

Wir sehen, daß Gelatine-Gallerten durch einen Zusatz von 0,1% Benzoesäure noch nicht genügend konserviert werden, wohl aber je nach der Gelatinesorte bereits durch einen Zusatz von 0,03 bis 0,085% Methylester der p-Oxybenzoesäure; dementsprechend genügte zur Konservierung photographischer Gelatine ein Zu-

[1]) Hersteller: Nährmittelfabrik J. Penner, Berlin-Schöneberg.

[2]) Hersteller: I. G. Farbenindustrie A.-G.

[3]) Apoth.-Ztg. 43, 670 [1928]; Arch. Pharmaz. 267 u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 39, 272 [1929].

[4]) Ztschr. angew. Chem. 41, 621 [1928]; Pharmac. Acta Helv. 3, 103 [1928].



Die Tochter des Somali-Königs heiratet. Die Braut und die Mitgift werden auf einer Kettenbahn Heckel verladen.!.

Bitte wenden!

Nr.	Zu konservierendes Material	Zur Konservierung benötigter Prozentgehalt an			
		Benzoesäure	p-Oxybenzoesäureester Methyl	Äthyl	Propyl
1	Einf. Gelatine-Gall.	>0,1	0,03—0,085		
2	Photogr. Gelatine-Gall.		0,06		
3	Leim (Phenol 1,5)		0,2		
	Leim (Phenol >2,4)		0,3		
4	Carragen-Gall. Tragant-Schleim	>0,15	0,1—0,125		
5	Stärke-Tragant-Gall. in Glycerin, Ungt. Glyc. D. A.-B.		0,15		0,05
6	Weizenstärke-Kleister				0,08
7	Malzextrakt (25% Wassergehalt)	>0,15	0,075		
8	10%ige Malzextraktlösung				0,04
9	Bierwürze		0,06		
			0,03	+	0,03
10	Saure Kirschen, ungezuckert	0,11	0,037	+	0,037
11	Erdbeer-Pulp Stachelbeer-Pulp Himbeer-Pulp Süßkirschen-Mark Johannisbeer-Mark		0,048	+	0,033
12	Apfelmus, ungezuckert		0,08		
13	Pflaumenmus „ Aprikosenmus „	0,1	0,03	+	0,04
14	Pflaumenmus, gezuck. Aprikosenmus „	0,1	0,06		
15	Kirschsaft (sauer), roh	0,1—0,15			0,045
	Himbeersaft „ Johannisbeersaft „		0,048	+	0,033
16	Traubenmost	0,125	0,04	+	0,05
17	Frankf. Apfelwein Stachelbeerwein			0,03 +	0,04
18	Neutrale u. saure Sirupe	0,1—0,15	0,025—0,05	0,03	
19	Alkalische Sirupe	>0,15	0,075		
20	Margarine a) mit 1% Salz, ohne Milch	0,2	0,125		
	b) mit 1,8% Salz, mit Milch	>0,2	0,125		
21	Schweineschmalz		0,15		
22	Süßholzsaftlösung	>0,2	0,125		0,08
23	Suppositorien (Ol. Cacao + Extraktlösg.)		0,12—1,0		
24	Lebertranemulsion D. A.-B.		0,125		
25	Fettfreie Cremes, Salben u. dergl.		0,05—0,1		
26	Harn	0,3	0,15		
27	Pilz-Demonstrations-Material		0,2		
28	Eingelegte Eier		0,3		
29	Borsäure Talcum		1,0		
30	3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung		0,1		

Literatur: 1. Th. Sabalitschka u. E. Böhm, Chem.-Ztg. 51, 301 [1927]. — 2. W. Leszynski, Photogr. Industrie 27, 426 [1929]. — 3. Gerngross, Zwangl. Mitt. d. Dtsch. Verb. f. d. Materialprüf. d. Technik 1927, Nr. 7, S. 69. — 4. Th. Sabalitschka u. E. Böhm, Apoth.-Ztg. 41, 635 [1926]. — 5. E. Böhm u. H. Jeglinski, Pharmaz. Ztg. 73, 480 [1928]. — 7. Siehe 5. — 11. H. Serger, Konserven-Ind. 16, 94 [1929]. — 15. Siehe 11. — 18. Th. Sabalitschka u. E. Böhm, Pharmaz. Ztg. 71, 496 [1926], und E. Böhm u. H. Jeglinski, ebenda 73, 480 [1928]. — 19. Siehe 18, Th. Sab. — 22. Siehe 18, E. Böhm. — 23. H. Eschenbrenner, Pharmaz. Ztg. 72, 469 [1927]. — 25. J. Augustin, Dtsch. Parfümerieztg. 15, 147 [1929]. — 26. G. Tellera, Boll. chim. farmac. 67, 577 [1928], und G. Tellera, Pharmaz. Ztg. 74, 366 [1929]. — 27. Bodinus, Ztschr. Pilzkunde 6, 94 [1927]. — 28. Th. Sabalitschka, Apoth.-Ztg. 43, 670 [1928].

satz von 0,06% Ester. Beim Leim sind zum Vergleich Phenol-Konzentrationen herangezogen; hier übertrifft ein Zusatz von 0,3% Methylester in der Wirkung einen Zusatz von 2,4% Phenol. Bei den pflanzlichen Gallerten und Schleimen ist das Verhältnis der Wirkungen von Benzoesäure und Methylester ähnlich wie bei der Gelatine-Gallerte, nur werden hier etwas größere Mengen beider Konservierungsmittel benötigt. Bei dem sehr leicht von Mikroorganismen zersetzt werdenden Unguentum Glycerini des D. A.-B. 6, einer Stärke-Tragant-Gallerte in Glycerin, sehen wir die Wirkungssteigerung mit dem Ansteigen der in den Ester eingeführten Alkylgruppe; vom Propylester genügt schon ein Drittel der Konzentration des Methylesters. Schwer haltbar zu machen sind die gewöhnlichen Stärkekleister. Hier treten als Zersetzer nicht nur Schimmelpilze und Bakterien, sondern auch Hefen auf, und daher ist die Anwendung des Propylesters vorzuziehen, der gerade auf Hefen eine starke Wirkung ausübt, während der Methylester ein Spezifikum gegen die Schimmelpilze ist. Bei Kleister setzen wir in der Praxis nicht die Ester als solche zu, sondern ihre leichtlöslichen Natriumverbindungen, die entstehen durch Ersatz des Wasserstoffs der Hydroxylgruppe durch Natrium. Bei konzentriertem Malzextrakt wirkt der Methylester mehr als zweimal so stark wie die Benzoesäure; bei der Malzextraktlösung, die besonders leicht von Hefen befallen wird, wird durch 0,04% Propylester Haltbarkeit erzielt. Ähnliche Konzentrationen schützten Bierwürze vor Zersetzung, bei welcher sowohl der Methylester allein wie auch eine Mischung desselben mit Propylester sich bewährte. Ungezuckerte saure Kirschen werden gegen Schimmelbefall und gegen Gärung geschützt durch einen Zusatz von 0,11% Benzoesäure oder durch einen Zusatz von 0,074% einer Mischung des Methyl- und Propylesters. Auch bei den Früchten und den daraus hergestellten Pulpen, Rohsäften u. dgl. werden in der Praxis der leichten Löslichkeit wegen die Natriumverbindungen der Ester benutzt, wie ja auch das Natriumbenzoat. Die natürlichen Säuren dieser Materialien setzen die Ester und die Benzoesäuren in Freiheit. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen beziehen sich immer auf die freien Ester und die freie Benzoesäure, die zugehörigen Zahlenwerte für die Natriumverbindungen sind entsprechend höher. Pulp und Mark verschiedener Früchte, ebenso Apfelmus, schützt ein Zusatz von 0,08% einer Mischung von Methyl- und Propylester oder auch vom Methylester allein vor Zersetzung. Bei ungezuckertem und gezuckertem Pflaumen- und Aprikosenmus sehen wir wieder die Überlegenheit der Ester gegenüber Benzoesäure, ebenso bei den rohen Fruchtsäften. Bei letzteren übt ein Zusatz von 0,045% Propylester oder 0,08% eines Gemisches von Methyl- und Propylester dieselbe Wirkung aus wie ein Zusatz von 0,1 bis 0,15% Benzoesäure. Traubenmost wird genügend konserviert durch Zusatz von 0,09% Methyl-Propylester-Mischung, Frankfurter Apfelwein und Stachelbeerwein durch einen Zusatz von 0,07% Äthyl-Propylester-Mischung. Um die Wirkung der Ester auf Sirupe zu studieren, benutzten wir die in den Apotheken gebräuchlichen Sirupe, da diese besonders leicht von Schimmelpilzen befallen werden; wegen des hohen Zuckergehaltes findet eine Gärung hier nicht statt. Hier erwiesen sich die Ester der Benzoesäure drei- bis fünfmal überlegen. Zur Haltbarmachung von Margarine wird ebenfalls weniger Methylester benötigt als Benzoesäure. Die hier angegebenen Konzentrationen von Benzoesäure und Ester verhinderten eine Veränderung des Aussehens, Geruches und Geschmackes der Margarine

während acht Wochen beim Aufbewahren in Zimmertemperatur. Die Haltbarmachung von Schweineschmalz hat erhebliche Bedeutung bei dessen Verwendung in der Pharmazie bei der Herstellung von Salben. Wenn man auch gerade das Schweineschmalz als ideale Fettgrundlage für Salben ansieht, ist man doch von dessen Anwendung mit Rücksicht auf seine geringe Haltbarkeit mehr und mehr abgekommen. Nur noch die Jodkalisalbe und wenige andere Salben werden aus Schweineschmalz bereitet. Man hat versucht, durch Schmelzen von Schweineschmalz mit 2% Benzoe die Haltbarkeit zu bessern, leider mit recht wenig Erfolg. Ein Zusatz von 0,15% Methylester schützte das Schweineschmalz während vier Monaten bei Zimmertemperatur vor dem Ranzigwerden. Bei den ebenfalls in den Apotheken vorhandenen Süßholzsaftlösungen bewährten sich die Ester auch besser als die Benzoesäure. Die stärkste Wirkung zeigte hier wieder der Propylester. Man versuchte auch, die Ester zur Konservierung anderer pharmazeutischer Präparate nutzbar zu machen, so von Suppositorien und von Lebertranemulsion. Suppositorien, die Pflanzenextrakte enthalten, werden sehr leicht von Mikroorganismen befallen und zersetzt. Bei den fetthaltigen Materialien, so der Margarine, dem Schweineschmalz, den Suppositorien und der Ölemulsion sind höhere Durchschnittskonzentrationen notwendig, als bei fettfreien Materialien. Die Ester, ebenso auch die Benzoesäure, reichern sich nach dem Nernstschen Verteilungssatz in der Ölphase an, wodurch ihre Konzentration in der wässerigen Phase herabgesetzt wird. Diese Erscheinung macht sich besonders bei den Suppositorien bemerkbar, für welche je nach ihrer Zusammensetzung die zur Konservierung notwendige Konzentration, berechnet auf die Gesamtmaße, 0,12 bis 1,0% beträgt. Das Schimmeln fettfreier Cremes und ähnlicher Kosmetika, deren Grundlage z. B. Tegin oder Polydin ist, verhindert ein Zusatz von 0,05 bis 0,1% Methylester. Auch zur Haltbarmachung des zu analysierenden Harns, ferner zur Konservierung von Pilzdemonstrationsmaterial in Schulen u. dgl. verwendete man Methylester mit Erfolg. Dem Harn setzt man 0,15% Methylester zu, die frischen Pilze gibt man in eine 0,2% Ester enthaltende wässerige Lösung. Eier halten sich vier bis fünf Monate frisch, wenn man sie in eine wässerige Lösung von 0,3% Methylester einlegt; zur Herstellung dieser Lösung dient eine aus einem Teil Ester und neun Teilen Zucker bereitete Schmelze, da in dieser Form der Ester sich in heißem und auch in kaltem Wasser leichter löst. Geschmacklich stört nach den im Milchwirtschaftlichen Institut der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg und für Berlin ausgeführten Versuchen dieses Einlegeverfahrens in keiner Weise, auch verliert die Eischale im Gegensatz zu den anderen Einlegeverfahren nicht ihre Porosität, die Eier platzen also nicht beim Kochen. Bemerkenswert ist noch der Einfluß der Ester auf die unter 29 und 30 genannten Materialien. Die häufig als Desinfiziens, so z. B. für die Hände des Operateurs oder zur Bestreuung von Wunden benutzte Borsäure hat nur eine sehr geringe Wirkung auf Mikroorganismen; die in Borsäurepulver gelangenden Keime gehen nicht zugrunde. Trägt man etwas gewöhnliches Borsäurepulver in Nährmedien ein, so kann man dort die Entwicklung von den mit der Borsäure eingetragenen Mikroorganismen feststellen. Wir fanden z. B. Penicillium, Aspergillus, Mucor und Torulahefe. Verteilt man aber in der Borsäure 1% Methylester in geeigneter Weise fein, so gehen die in der Borsäure vorhandenen oder dorthin gelangenden Keime zugrunde, und man kann dann eine Entwicklung von Mikroorganismen beim Eintragen der Borsäure in Nährmedien nicht mehr beobachten. Wie Borsäure, so kann man auch Talcum steril halten. Der Gehalt der 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung nimmt bekanntlich sehr rasch ab. Zur Verhinderung dieser Abnahme sind verschiedene Zusätze empfohlen oder durch Patent geschützt; am brauchbarsten erwies sich von diesen Zusätzen bei unseren Versuchen ein solcher von 0,1% Acetanilid. In gleicher Weise konnte durch einen Zusatz von 0,1% Methylester der Gehalt von 3% Wasserstoffsuperoxyd zwei Jahre hindurch bei Zimmertemperatur unverändert gehalten werden, während der Gehalt dieser Lösung ohne Zusatz eines Konservierungsmittels auf Null sank. Damit soll nicht gesagt sein, daß hier der Ester eine entwicklungsverhindernde Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd zersetzende Mikroorganismen ausübt, er kann sich auch als sogenannter negativer Katalysator betätigen.

Diese Ester sind der Benzoesäure oder der Salicylsäure nicht nur bezüglich der Wirkung überlegen, sondern auch in anderer Beziehung. Im Gegensatz zu den Säuren verursachen sie keine Trübungen und Ausflockungen in Eiweiß enthaltenden Materialien. Wie wenig die Ester die Konsistenz von Gelatinegallerten beeinflussen, zeigen unter anderem die Versuche von W. Leszynski[5]) mit photographischer Gelatine. Es war kein Unterschied in den photographischen Eigenschaften der sogar mit 0,2%, also mit einer die konservierende Konzentration weit überschreitenden Menge versetzten Emulsion und der Emulsion ohne Zusatz festzustellen, auch bei der Badsensibilisierung sowohl mit basischen, wie mit sauren Farbstoffen war der Zusatz von 0,2% Ester ohne störenden Einfluß. Nicht nur Gallerten werden durch Säuren getrübt, sondern auch z. B. Apfelwein. Die Säuren verändern ferner die Farbe von Fruchtsäften, auch das Pflaumenmus wurde bei Zusatz von Benzoesäure durch Verfärbung unansehnlich. Benzoesäure schmeckt auch bei Zusatz von 0,1%, also in der mindestnotwendigen Konzentration meist bereits störend und unangenehm kratzend durch. Je länger z. B. das Pflaumenmus oder die sauren Kirschen standen, desto mehr trat dieser unangenehme Geschmack hervor. Selbst bei der Konservierung von Kleister ist nicht nur auf die konservierende Wirkung des anzuwendenden Stoffes Rücksicht zu nehmen, sondern auch auf seine übrigen Eigenschaften. So mußte ein großer Posten Papierbeutel, die für Lebensmittel bestimmt waren, beanstandet werden; sie waren mit einem Kleister geklebt, der ein geruchlich störendes Konservierungsmittel, wahrscheinlich Cresol, enthielt. Die Beutel rochen zwar für den Chemiker kaum, wohl aber störte das Publikum der Geruch derartig, daß es die Abnahme der darin verpackten Lebensmittel ablehnte. Solche geschmacklichen oder geruchlichen Störungen sind bei der Verwendung der Ester der p-Oxybenzoesäure kaum zu befürchten. Bei manchen Materialien, so besonders den pharmazeutischen und kosmetischen, stört auch die Reaktion der Säuren, man benötigt als Konservierungsmittel möglichst neutrale Stoffe, als welche die Ester gelten können.

Zum Nachweis der Ester der p-Oxybenzoesäure kann die Färbung mit Eisenchlorid, mit Millons Reagens und mit Nickels Reagens dienen. Zur Ausführung der Eisenchloridreaktion benutzt man eine möglichst konzentrierte wässerige Lösung der Ester, vom Methylester genügt eine solche von ungefähr 0,1%. Gibt man zu 10 ccm dieser Lösung einen Tropfen offizineller Eisen-

[5]) Photogr. Industrie 27, 426 [1929].

266. 50 000.



chloridlösung, so erhält man eine nicht intensive, rötlichviolette Färbung; auf Zusatz von weiteren zwei Tropfen offizineller Eisenchloridlösung verschwindet diese Färbung wieder, es tritt jetzt die Ferriion-Braunfärbung ein. Dadurch unterscheidet sich der Ester von der Salicylsäure, bei der die intensive blauviolette Färbung unter diesen Bedingungen bestehen bleibt. F. Weiß[6]) benutzte zum Nachweis der Ester Millons Reagens. Man versetzt die als p-Oxybenzoesäureester zu charakterisierende Substanz mit einigen Tropfen Millons Reagens, bei Gegenwart der Ester soll innerhalb 15 Minuten eine Rotfärbung auftreten. Wir erwärmen bei Benutzung des Millons Reagens auf oder im Wasserbade, um den Eintritt der Rotfärbung auch bei Anwesenheit sehr geringer Estermengen eher zu erreichen, und bekommen so noch Rotfärbung mit 1 ccm Millons Reagens und 2 ccm wässeriger Lösung von 0,00015% Estergehalt. Für Nickels Reagens, das speziell zum Nachweis von Vanillin dient, geben H. Kreis und J. Studinger[7]) folgende Zusammensetzung an: 7 g Sublimat und 4,4 g Kaliumnitrit werden in 100 ccm Wasser gelöst, von dem in geringer Menge sich bildenden braunen Niederschlag wird abfiltriert. Dieses Reagens mischt man mit gleichen Teilen wässeriger Esterlösung oder man gibt 1 ccm zu dem trockenen Ester und erhitzt im Wasserbad 15 Minuten. Der Ester gibt sich durch allmählichen Eintritt einer Rotfärbung zu erkennen. Die Färbung tritt noch ein bei Anwendung einer 0,0015% Ester enthaltenden wässerigen Lösung. Dieselbe oder ähnliche Färbungen geben aber auch andere phenolische Hydroxylgruppen enthaltende Stoffe, so auch Vanillin. Die Esterfärbung und die Vanillinfärbung mit Nickels Reagens kann man unterscheiden durch ihr verschiedenes Verhalten gegenüber Äther. Schüttelt man bei der Esterfärbung die wässerige Lösung mit Äther aus, so färbt sich dieser rotviolett, die wässerige Lösung wird braungelb, bei öfterem Ausäthern fast farblos. Beim Ausäthern der Vanillinfärbung färbt sich der Äther blauviolett und bleibt die wässerige Lösung kirschrot. Beim Nachweis der Ester in Lebensmitteln und dgl. ist zu berücksichtigen, daß Eiweißstoffe mit Millons Reagens ähnliche Färbungen geben, daß die als Ester zu identifizierende Substanz gut zu reinigen ist. Ich möchte nur auf die dafür von F. Weiß angegebenen Methoden verweisen, ebenso auf die dort beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Ester.

Bei Verwendung eines Stoffes zur Konservierung von Lebensmitteln und pharmazeutischen Präparaten ist auch seine Wirkung auf den Menschen zu berücksichtigen. Schon seit längerer Zeit ist von G. Joachimoglu durch Versuche an Tier und Menschen festgestellt, daß die tägliche Einnahme von 1 bis 2 g Ester, monatelang durchgeführt, beim Menschen nicht die geringste Schädigung bewirkt; Versuche in der Hamburger Augenpoliklinik[8]) ergaben, daß Einträufelungen von 0,1%iger Methylesterlösung ins Auge dort keinerlei Reizerscheinungen bewirken. Neuerdings studierte Schübel eingehend die Pharmakologie der Ester. Da er selbst darüber ausführlich berichtet, sei hier nur das Ergebnis seiner Versuche mitgeteilt. Es wirken beim Hund vom Methylester 2 bis 3 g pro Kilogramm Körpergewicht toxisch, 3 g pro Kilogramm Körpergewicht tödlich, vom Äthylester 4 g pro Kilogramm toxisch und 5 g tödlich, vom Propylester 3 bis 4 g toxisch und 6 tödlich. Wenn man bedenkt, daß von der allgemein als praktisch ungiftig angesehenen Benzoesäure unter denselben Bedingungen 1 g toxisch und 2 g tödlich wirken, erkennt man die Unschädlichkeit der Ester bei ihrer Verwendung als Konservierungsmittel für Lebensmittel und dgl. Die Ester sind noch weniger giftig als die Benzoesäure, dieser somit auch hier überlegen. In Nr. 18 der Tabelle sind für dasselbe Material die zur sicheren Haltbarmachung benötigten Konzentrationen für die Benzoesäure, den Methylester und den Äthylester der p-Oxybenzoesäure angegeben. Unter Berücksichtigung der konservierenden Konzentration und der toxischen Dosis ergibt sich hier gegenüber der Benzoesäure eine achtfache Überlegenheit des Methylesters, eine 17fache Überlegenheit des Äthylesters:

Benzoesäure	1 : 0,125	= 8	1
p-Oxybenzoesäuremethylester .	2,5 : 0,0375	= 67	8
p-Oxybenzoesäureäthylester . .	4 : 0,03	= 133	17

Mit dem Ansteigen der Alkylgruppe nimmt diese Überlegenheit noch weiter zu. So ergab sich z. B. unter Berücksichtigung der entwicklungsverhindernden Mindestkonzentration bei Staphylococcus und der pharmakologischen Wirkung eine 14fache Überlegenheit des Äthylesters und eine 35fache des Propylesters über die Benzoesäure[9]).

So dürften die Ester der p-Oxybenzoesäure in der Haltbarmachung der verschiedensten Materialien gegenüber den bisher benutzten Konservierungsmitteln mehrere Vorteile bieten. Für die Konservierung von Lebensmitteln ist von besonderer Bedeutung, daß die Ester gegen die Zersetzer der Lebensmittel zwar stärker wirken als die Benzoesäure, für den Menschen aber noch weniger schädlich als die Benzoesäure sind.

[A. 92.]

[6]) Ztschr. Unters. Lebensmittel 55, 24 [1928].

[7]) Mitt. aus d. Gebiete d. Lebensmitteluntera. u. Hyg. 18, 333.

[8]) Vgl. H. Eschenbrenner, Pharmaz. Ztg. 72, 470 [1927].

[9]) Arch. Pharmaz. 267 u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 39, 290 [1929].

Beiträge zur Kenntnis der Bleicherdentone.

Von Dr. O. Eckart, Heufeld.

(Eingeg. 12. Mai 1929.)

Die immer größere Entwicklung der Bleicherdeindustrie und der dadurch gesteigerte Abbau des Rohproduktes macht es wünschenswert, nähere Aufklärung über die Rohtone zu erhalten. Vor allem geht heute das Bestreben dahin, analytische Untersuchungsmethoden ausfindig zu machen, welche Schlüsse auf die Brauchbarkeit eines Tones für die Bleicherdeherstellung zulassen.

Bis jetzt ist man zur Ermittlung der Verwendbarkeit eines Tones für obengenannte Industrie auf eine reine empirische Probiererei angewiesen. Zu diesem Zwecke werden die Rohtone getrocknet, zerkleinert und Entfärbungsversuche angestellt. Die erzielte Entfärbung wird mit der Bleichwirkung einer als gut bekannten Fullererde verglichen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Suche nach geeignetem Rohmaterial für chemisch aktivierte Bleicherden. Hier wird der Rohton einer Kochung mit Salzsäure unterworfen, welche genau so, wie sie in der Praxis dieser Industrie üblich ist, durchgeführt wird. Das aufgeschlossene Produkt wird dann auf seine entfärbende Wirkung Fetten und Ölen gegenüber geprüft, und die erhaltene Wirkung mit der Entfärbungskraft

einer guten Handelsmarke verglichen. Der jeweilige Ausfall dieser Proben entscheidet dann über die Beurteilung des Rohtones.

Diese Proben lassen nun, wenn sie von Personen ausgeführt werden, welche große Praxis in der Bleicherdeherstellung besitzen, wohl ein ziemlich genaues Urteil zu, immerhin aber sind auch hier durch Zufälligkeiten Fehlschlüsse nicht ausgeschlossen. Werden diese Proben aber von Stellen durchgeführt, welche mit der Materie der Bleicherdegewinnung nicht absolut vertraut sind, so ergibt sich durch Nichtbeobachtung von Kleinigkeiten eine Reihe von Trugschlüssen. Die Folgen davon sind, daß große Hoffnungen auf das Rohprodukt gesetzt werden, welche dann im Verlaufe der praktischen Auswertung der Versuchsergebnisse nicht eintreffen. Arge Enttäuschung und Geldverluste mit Vorwürfen den untersuchenden Stellen gegenüber sind meist das Ende.

Diese Erwägungen und die Wünsche von einigen Seiten, das Rohmaterial für die Bleicherdeindustrie näher zu kennzeichnen, sowie eine Untersuchungsmethode anzugeben, welche auch dem Nichtfachmann auf dem Gebiete der Entfärbungserden ermöglicht, ohne Aufbereitungs- und Bleichversuche ein Urteil über die Brauchbarkeit eines Tones für obengenannte Zwecke abzugeben, waren die Anregung zu folgender Arbeit.

In der Literatur ist mehrfach schon erwähnt, daß analytische Zusammensetzung keinen Rückschluß auf die Güte der Bleicherde gestattet[1]).

Neumann und Kober[2]) fanden, daß die Entwässerungskurve von Fullererde Floridin XXF erheblich von der der Tone abweicht. Auf Grund ihrer Versuche kommen beide Autoren zu dem Schluß, daß bei obengenannter Fullererde die Wasserabgabe auf einen gelartigen Charakter der Substanz hinweist. Da nun meines Erachtens die Tone der bayerischen Erdvorkommen ebenfalls gelartigen Charakter haben, müssen sie sich ähnlich wie die Fullererde Floridin verhalten. Die Entwässerungskurve muß dann ein besonderes Erkennungsmerkmal gegenüber den gewöhnlichen Tonen und den Kaolinen ergeben.

In den folgenden Versuchen wurde daher eine Reihe von Tonen der Entwässerung bei verschiedenen Temperaturen unterworfen. Ehe die Tone der Erhitzung ausgesetzt wurden, wurden sie bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann so fein gemahlen, daß auf 2500 Maschen pro Quadratzentimeter kein Rückstand mehr blieb. Die Wasserabgabe wurde durch Erhitzen von 5 g Substanz in einem Tiegel bei der gewünschten Temperatur bestimmt. Die Dauer der Erhitzung war 15 Minuten. Durch Zurückwiegen der Tiegel wurde der Gewichtsverlust und damit die Wasserabgabe bestimmt. Da ich gefunden habe, daß die Wasserabgabe bei Temperaturen bis zu 500° besonders charakteristisch ist, genügte diese Versuchsanordnung. Den Tonen teilweise bis zu 4 und 5% beigemengter kohlensaurer Kalk störte weiter nicht, da dieser sich erst über 600° bei Atmosphärendruck zu zersetzen beginnt. Der Verlauf der Entwässerungskurve bei Hitzegraden über 700° ist für diese Untersuchungen belanglos.

Untersucht wurden Rohtone der drei bayerischen Bleicherdevorkommen, ferner Zettlitzer Kaolin, als Vertreter der reinen Kaoline; ein gewöhnlicher Ton oberbayerischer Herkunft, der in der Analyse dem Bleicherdeton nahekommt. Dieser letztere ist nach Angabe des Tonfeldbesitzers nicht für keramische Zwecke geeignet; da diese Eigenschaft den Bleicherdetonen ebenfalls eigen ist, wurde er als Vergleichsobjekt gewählt. Die Zusammensetzung ist folgende:

SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	MgO %	CaO %	Glühverlust %
53,0	29,15	10,01	2,49	0,7	5,8

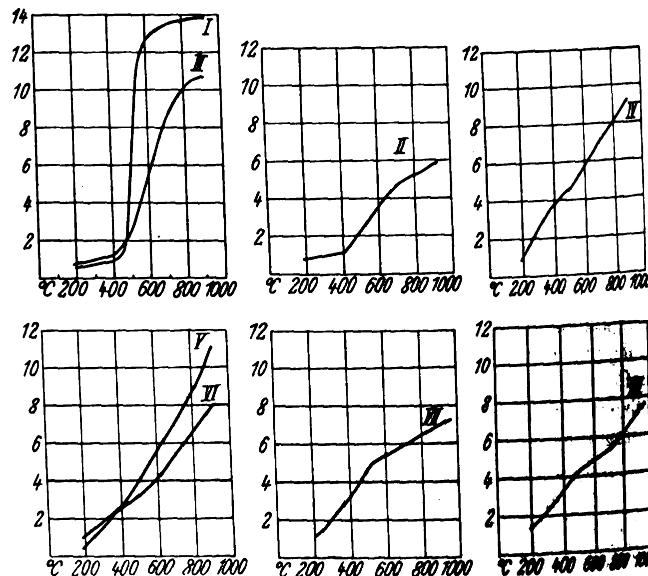
Weiter wurde noch in den Kreis der Betrachtungen ein gewöhnlicher Töpferton gezogen mit folgender Zusammensetzung:

SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	MgO %	CaO %	Glühverlust %
62,2	15,5	6,01	2,7	4,1	10,6

Um zu sehen, ob die Wasserabgabe durch die chemische Aktivierung eine Veränderung erleidet, wurden auch zwei aufgeschlossene Erden (Edelerden) untersucht.

Die Wasserabgabe in Prozent bei den verschiedenen Temperaturen war:

Temperatur	200° C	300° C	400° C	500° C	700° C	900° C	Kurvenbild
Zettlitzer Kaolin	0,6	0,7	0,8	5,62	13,4	13,8	I
Oberbayerischer Ton . .	0,8	1	1,14	2,25	4,7	5,8	II
Töpferton	0,75	1,1	1,4	2,4	8,4	10,6	III
Roherde Landshut . . .	0,9	2,76	3,84	4,5	7,18	9,10	IV
Roherde Landau	0,5	1,55	2,73	4,10	7,2	10,7	V
Roherde Mainburg . . .	1,1	1,8	2,6	3,2	5,5	7,9	VI
Edelerde Mainburg . . .	1,14	2,1	3,2	4,78	5,8	6,9	VII
Edelerde Landshut . . .	1,4	2,24	3,3	4,3	5,3	7,06	VIII



Aus den Versuchen ist zu ersehen, daß die Wasserabgabe bei den Kaolinen und den gewöhnlichen Tonen wesentliche Unterschiede zeigt gegenüber den Bleicherdetonen. Bis 400° ist bei Kaolin sowohl wie bei den gewöhnlichen Tonen bei Atmosphärendruck keine nennenswerte Wasserabgabe festzustellen. Diese Befunde stehen im Einklang mit denjenigen von Neumann und Kober[2]) und Spangenberg und Rhode[3]). Die zur Herstellung von Bleicherde geeigneten Tone verhalten sich ganz anders. Bei diesen wurde das Wasser ziemlich gleichmäßig abgegeben. Die Entwässerungskurve zeigt einen steilen Verlauf. Durch chemische Behandlung wird die Wasserabgabe nicht beeinflußt. Edelerden verhalten sich beim Erhitzen ähnlich wie die Roherden, der Verlauf der Entwässerungskurve ist ebenfalls praktisch geradlinig. In dieser Tatsache erblicke ich eine Stütze meiner früher geäußerten

[1]) Eckart, Seifensieder-Ztg. 52, 753; Schulz, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Beilagenband LIV, Abt. B, 289—349; Weldes, Ztschr. angew. Chem. 40, 79.

[2]) Ztschr. angew. Chem. 40, 327.

[3]) Sonderdruck aus der Keram. Rdsch. Nr. 21 [1927].

Ansicht[4]), daß durch die Aktivierung das eigentliche Tongerippe nicht angegriffen wird, sondern daß durch die Säurebehandlung nur die wirksame Oberfläche freigelegt wird. Der Verlauf der Entwässerungskurve sagt weiter, daß wir es bei den Bleicherdetonen mit Körpern gelartiger Natur zu tun haben.

Ein weiteres Charakteristikum für Bleicherdetone ist der Angriff derselben durch Salzsäure. Im folgenden soll dieser näher beleuchtet werden.

Die Versuchsbedingungen waren folgendermaßen: Die Tone wurden bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Mahlfeinheit war 2500 Maschen pro cm². 10 g des Materials wurden mit 200 cm³ einer ½-normalen Salzsäure drei Stunden gekocht. Das während der Kochdauer verdampfende Wasser wurde stets durch Zugabe von destilliertem Wasser ersetzt. Nach drei Stunden wurden 300 cm³ destilliertes Wasser zugegeben und filtriert. Im Filtrat wurde dann die in Lösung gegangene Menge Aluminium- und Eisenoxyd, sowie die Kieselsäure bestimmt. Da Vorversuche und die Praxis erwiesen haben, daß Calcium- und Magnesiumoxyd praktisch vollständig bei dieser Behandlung in Lösung gehen, so wurden diese beiden Oxyde nicht weiter berücksichtigt. Gelöst wurden von 10 g Substanz:

Tonart	Al_2O_3 %	Fe_2O_4 %	SiO_2 %	Gesamtmenge Al_2O_3 + Fe_2O_3 im Ton g	Verlust v. Gesamtmenge Al_2O_3 + Fe_2O_3 %	Gesamtmenge SiO_2 g	Verlust von der Gesamtmenge SiO_2 %
Zettlitzer Kaolin .	0,67	0,13	0,1	3,85	2,07	4,68	0,21
Oberbayerisch.Ton	5,08	5,76	1,8	3,91	27,62	5,3	3,39
Töpferton	2,89	2,78	1,53	2,15	26,37	6,2	2,45
Bleicherdeton Mainburg	3,86	1,02	0,7	2,95	16,54	5,8	1,2
Bleicherdeton Landshut	2,96	1,6	0,95	2,66	17,1	6,12	1,55
Bleicherdeton Landau	3,32	1,08	0,8	2,72	16,17	6,02	1,3

Die zu den vorstehenden Versuchen dienenden Bleicherdetone waren Durchschnittsproben aus Waggonladungen der betreffenden Grubenbezirke. Demnach kann aus den Ergebnissen der Schluß gezogen werden, daß der Angriff der Salzsäure nach vorstehend beschriebener Versuchsanordnung nur ein beschränkter ist, welcher sich in ganz bestimmten Grenzen hält und charakteristisch ist für Tone, welche zur Herstellung von aktivierter Bleicherde geeignet sind. Bei dreistündigem Kochen mit ½-normaler Salzsäure, in dem Verhältnis, daß auf 1 g des bei 110° getrockneten Tons 20 cm³ ½n.-NCl kommen, müssen 16—18% der im Ton enthaltenen Mengen Eisen- und Aluminiumoxyd in Lösung gehen. Wird mehr oder weniger Aluminium- und Eisenoxyd bei vorstehender Behandlung gelöst, so sind die Tone nicht als Rohmaterial für die Herstellung von hochaktiven Bleicherden (Edelerden) geeignet.

[4]) Ztschr. angew. Chem. 40, 79. Die Bleicherde, Braunschweig 1925.

Zusammenfassung.

In den vorstehenden Ausführungen wurde auf Grund von Versuchen gezeigt, daß die Entwässerungskurve der Bleicherdetone einen beinahe geradlinigen Verlauf aufweist. Charakteristisch vor allem ist der Wasserverlust bei den Temperaturen bis zu 400°. Bei diesen Hitzegraden wird von den Bleicherdetonen schon erheblich Wasser abgegeben, während Kaolin und die gewöhnlichen Tone kaum Wasser verlieren. Weiter wurde gezeigt, daß Bleicherdetone eine bestimmte Menge Al_2O_3 und Fe_2O_3 bei dreistündigem Kochen mit ½-normaler Salzsäure abgeben, welche bei der beschriebenen Versuchsanordnung 16—18% von der im Rohton enthaltenen Gesamtmenge an Eisen- und Aluminiumoxyd ausmacht. Diese Löslichkeit und die Wasserabgabe bei verschiedenen Temperaturen sind das Erkennungszeichen für einen Bleicherdeton. [A. 80.]

Zur Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.

Die Bemerkung von Herrn Prof. Bodnàr in der Ztschr. angew. Chem. 42, 826 gibt uns Veranlassung zu folgender Stellungnahme:

1. Die Veröffentlichung von Bodnàr und Szép ist vor der unseren erschienen, ihre Priorität also unbestritten.
2. Die Arbeit selbst blieb uns leider unbekannt, bis wir im Mai dieses Jahres von befreundeter Seite auf sie hingewiesen wurden. Da unsere Arbeitsweise in Einzelheiten von der hier beschriebenen abweicht, werden wir in Kürze auch unsere Ergebnisse, die völlig unabhängig und ohne Kenntnis von der gleichgerichteten Arbeit der Genannten gewonnen wurden, an dieser Stelle veröffentlichen.

Dr. R. Thilenius. Dr. R. Winzer.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

26. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Koblenz, 6. und 7. Mai 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. A. Bömer, Münster.

Prof. Dr. Tillmans, Frankfurt a. M.: „*Die Vertretung der Lebensmittelchemie an den deutschen Hochschulen.*"

Vortr. ist der Meinung, daß der Verein Deutscher Nahrungsmittelchemiker mit der Vertretung des Fachs der Lebensmittelchemie an den deutschen Hochschulen nicht zufrieden sein kann. Es müßten zum wenigsten an einer Reihe von Universitäten und Hochschulen, insbesondere den großen, reine Ordinariate für Lebensmittelchemie vorhanden sein, mit den dazugehörigen Instituten, welche sich nur der Lehre und Forschung zu widmen haben. —

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Juckenack, Berlin: „*Die bisherige Entwicklung der reichsrechtlichen Regelung des Verkehrs mit Milch.*"

In der Zeit vor dem Kriege ist zwar wiederholt angeregt worden, in einem Reichsgesetz über den Verkehr mit Milch wenigstens die Fragen zu regeln, deren einheitliche Regelung für das ganze Reichsgebiet möglich ist. Alle darauf abzielenden Bemühungen scheiterten stets von vornherein an dem Widerstand der Landwirtschaft. Das erste deutsche Gesetz zur Regelung des Verkehrs mit Milch vom 23. Dezember 1926 ist im wesentlichen heute noch in Kraft, es gestattet den Gemeinden, den Milchhandel unter gewissen Voraussetzungen und in bestimmtem Umfang konzessionspflichtig zu machen. Weiter gibt es den obersten Landesbehörden das Recht, Anordnungen über den Fettgehalt und die äußere Kennzeichnung einzelner Käsesorten zu treffen, sowie Ausführungsbestimmungen zum Gesetz zu erlassen und dieses Recht ganz oder teilweise auf andere Behörden zu übertragen. Das neue, in Vorbereitung befindliche Gesetz will alle wichtigen Fragen im Gesetz selbst regeln und den Ausführungsbestimmungen nur das überlassen, was mit Rücksicht auf das nicht einheitliche Verwaltungsgesetz der Länder, auf die verschiedenartigen wirtschaftlichen Verhältnisse im Reichsgebiet oder aus wissenschaftlich-technischen Gründen nur in Ausführungsbestimmungen geregelt werden kann. Das Gesetz wird wahrscheinlich in Etappen in Kraft treten. Es handelt sich um sehr einschneidende Maßnahmen. Das wird sofort klar, wenn man bedenkt, daß der Wert der Milchprodukte den der Kohlen- und Roheisenerzeugnisse in Deutschland weit überwiegt.

Im Anschluß an die Ausführungen von Präsidenten Juckenack wünscht Prof. Dr. Behre, Altona, daß bezüglich der Überwachungsstellen der § 26 des Entwurfs des Milchgesetzes dahin geändert würde, daß bei der Erlassung regionaler Bestimmungen die Stadtverwaltungen mit herangezogen werden müssen. In dem Entwurf ist keine Muß-Vorschrift, sondern nur eine Kann-Vorschrift, nach der es heißt, daß die obersten Landesbehörden bestimmen können, daß die Überwachung auch anderen Stellen als den gesetzlichen Berufsvertretern der Landwirtschaft übertragen wird. Weiterhin wird der Wunsch ge-

äußert, daß die Kontrolle beim Verkehr mit Milch den Nahrungsmittelchemikern weiterhin überlassen wird und nicht in allen Teilen auf die Tierärzte übergehe. —

Reg.-Rat Dr. Reif, Berlin: „*Versuche über die Luminescenz des Kreatinins.*“

Kreatinin leuchtet im ultravioletten Licht bläulich. Wird es bei Wasserbadtemperatur in einer Fettsäure gelöst, so leuchtet diese Lösung ebenfalls schwach blau. Erhitzt man dagegen die fettsaure Lösung bis etwa 170°, so erhält man eine im ultravioletten Licht gelb leuchtende Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Kristalle ausscheiden, die unter der Quarzlampe gelbgrün leuchten, und zwar in einer Stärke, wie man sie bei organischen Stoffen selten beobachtet. Die Analyse ergibt, daß Kreatinin während des Erhitzens mit der Fettsäure hinsichtlich der Anzahl seiner Atome unverändert geblieben ist. Es werden die Möglichkeiten besprochen, worauf die gelbgrüne Luminescenz des Kreatinins beruhen kann. In Lösung leuchtet das gelbgrün luminescierende Kreatinin schwächer als in Kristallform. In saurer Lösung geht es in das bläulich leuchtende über, während die gelbe Luminescenz in alkalischer Lösung bestehen bleibt. Das gelbgrün luminescierende Kreatinin läßt sich am besten mittels Buttersäure herstellen, aber auch das Erhitzen mit allen anderen Fettsäuren führt zu diesem luminescierenden Stoff. Dagegen kann er durch Erhitzen mit Salzsäure, Phosphorsäure, Weinsäure und Milchsäure nicht erhalten werden.

Dr. Litterscheid, Hamm, verweist auf seine Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Luminescenz; danach verschwindet die Luminescenz des Phenols durch Einführung einer Aminogruppe, tritt aber wieder stark auf durch Einführung der Carboxylgruppe. Die Anthranilsäure, in der die Amino- und Carboxylgruppe sich in Ortho-Stellung zueinander befinden, fluoresciert sehr stark, und bei Abspaltung von Wasser tritt auch Phosphorescenz auf. Dr. Reif bemerkt, daß nach seinen Versuchen die Luminescenz besonders bei Verbindungen, die leicht zur Ringbildung neigen, auftritt. Jedenfalls zeigen auch seine Versuche, daß die Luminescenz von der Konstitution abhängig ist. Körper, die im Ring einen Stickstoff enthalten, wie z. B. Pyrrol, leuchten sehr stark; wenn man Piperidin herstellt, verschwindet die Luminescenz. Die Verbindung, die die Neigung hat, in eine stabilere Verbindung überzugehen, luminesciert; sobald die stabile Form erreicht ist, hört die Luminescenz auf. —

Prof. Dr. Tillmans, Frankfurt: „*Über die kalkaggressive und rostschutzverhindernde Kohlensäure der natürlichen Wässer.*“

Vortr. hat eine sehr einfache Formel gefunden, mit deren Hilfe für jedes Wasser leicht der Gehalt an zugehöriger Kohlensäure ausgerechnet werden kann. Er bespricht dann die für die Kesselsteinbildung in Warmwasserversorgungsanlagen wichtige Frage der zugehörigen und aggressiven Kohlensäure bei erhöhter Temperatur. Es wurde gefunden, daß die Berechnung der zugehörigen Kohlensäure auch für höhere Temperaturen in derselben Weise möglich ist wie für kaltes Wasser, nur ändert sich die Konstante; und zwar ist die Veränderung der Konstanten mit der Temperatur eine Exponentialfunktion der Temperatur, was näher erläutert wird. Bei den sauerstofffreien Wässern kommt es für die Frage, ob ein Wasser bei Berührung mit Eisen eisenhaltig wird, auf die Geschwindigkeit der Eisenlösung an. Diese ist in jedem Augenblick der Wasserstoffionenkonzentration geradlinig proportional. Während nun bei sauerstofffreiem Wasser die Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration bewiesen war, ergaben die Untersuchungen über das Verhalten sauerstoffhaltigen Wassers gegen Eisen, daß die Rostungsgeschwindigkeit unabhängig von den Wasserstoffstufen ist, welche in natürlichen Wässern vorkommen können. Ein Wasser ohne aggressive Kohlensäure bildet, wenn es mit Eisen in Berührung ist, schnell eine Schutzschicht aus Rost und kohlensaurem Kalk. In Wasser, welches mehr als die zugehörige Kohlensäure enthält, tritt diese Schutzschicht nicht auf. Die Schutzschicht bildet sich nur in Gegenwart von Sauerstoff. Eisenoxydhydrat vermag große Mengen von freier Kohlensäure zu adsorbieren. Hierdurch ist die Schutzschichtbildung leicht erklärlich. Wenn Wasser mit nur zugehöriger Kohlensäure längere Zeit mit Eisenoxydhydrat in Berührung ist, werden große Mengen von Kohlensäure adsorbiert, womit es zu einer Übersättigung des Wassers an kohlensaurem Kalk und damit zur Ausscheidung des kohlensauren Kalkes kommt.

Olszewski, Dresden, tritt dafür ein, daß der Chemiker auch die Beurteilung des Wassers in chemisch-hygienischer Hinsicht vornehmen kann, während nach einem vor kurzem erschienenen Aufsatz von Prof. Dr. Bürger, dem Direktor der hygienischen Abteilung der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, der Chemiker wohl die Beurteilung eines Wassers hinsichtlich seiner Eignung als Bauwasser oder für bestimmte Industrien vornehmen kann, aber bei Trinkwasser nur die Analyse machen solle und die hygienische Begutachtung ärztlichen Hygienikern überlassen werden solle. —

Dr. K. Weber, Saarbrücken: „*Die Abteiquelle Mettlach.*“

Vortr. wendet sich gegen das mit großer Reklame unter irreführender Bezeichnung versuchte Inverkehrbringen der Abteiquelle. Die Vereinigung Mitteldeutscher Mineralbrunnen hat sich bereits veranlaßt gesehen, wegen Irreführung und unlauteren Wettbewerbs gegen die Gesellschaft, die den Vertrieb dieses Soletafelwassers aufgenommen hat, gerichtlich vorzugehen. —

Prof. Dr. Fiehe, Landsberg a. d. W.: „*Neue Wege der Honiguntersuchung.*“

Vortr. berichtet über eine Ergänzung zu der bekannten, nach ihm benannten Fieheschen Reaktion.

Prof. Dr. Bames, Berlin, machte auf das Verfahren aufmerksam, das in einfacherer Weise gestattet, Oxymethylfurfurol nachzuweisen. Der Kunsthonig wird mehrere Male mit Essigäther durchgeknetet, in den Rückständen wird dann das Oxymethylfurfurol ausgefällt.

Prof. Büttner, Berlin, weist darauf hin, daß alte, echte Honige auch die Fiehesche Reaktion zeigen; durch Licht und Wärmewirkung wird der Honig so verändert, daß er nach jahrelangem Stehen auf Grund der positiven Fieheschen Reaktion als Kunsthonig beanstandet werden müßte. Zur Bemerkung von Dr. Fincke, Köln, wonach wohl sehr bald der amerikanische Invertzucker verwendet werden dürfte, meint Dr. Spengler, Berlin, daß kaum die Kunsthonigindustrie dieses Verfahren der Zuckerinvertierung verwenden wird, da es nicht wirtschaftlich sei. —

Dr. Beckel, Düsseldorf: „*Alkoholbestimmung bei Branntwein aus Lichtbrechung und Dichte.*“

Die Nachprüfung der Beziehungen zwischen Brechung und Dichte bei Alkoholwassermischungen ergaben bei „Primasprit“ und „feinfiltriertem Sprit“ (früher „Weinsprit“ genannt) der Reichsmonopolverwaltung bei der Brechung Mehrbeträge gegen die Alkoholtabelle von Wagner bis zu 0,7 Zeissgraden. Bei Berücksichtigung der ermittelten Mehrbrechung ergab sich für die Berechnung von Raumhundertteilen Alkohol die Formel: $A = 1{,}3 \frac{S}{100} (30{,}07 - \frac{S}{100}) - 6{,}16$. Der S-Wert bedeutet: 1000 + Brechung — Litergewicht. Diese Formel liefert zwischen 20 und 70 R%-Alkoholgehalt Werte, die von den durch Dichte ermittelten nur um höchstens ± 0,05 abweichen. Ein Extraktgehalt alkoholischer Flüssigkeiten (Branntwein, Weinbrand, Weindestillat) hat keinen nachweisbaren Einfluß auf den S-Wert. Die Extraktbestimmung ist möglich mit Hilfe der Summe von Brechung und Litergewicht, von der der zugehörige „Grundwert“ $(B + L)_A$ des Alkoholgehaltes abzuziehen ist. Der Rest, geteilt durch 7,62, ergibt den Extraktgehalt.

Die von Saar gegebene Alkoholformel: $A = 0{,}3595 \cdot S - 4{,}21$ wurde besprochen (brauchbar zwischen 25 und 50 R%; Abweichung +0,05 bis 0,2), ferner die den Frank-Kamenetzky-Tabellen zugrunde liegende, neu berechnete Formel: $A = 0{,}35 \cdot S - 3{,}1$ (brauchbar zwischen 34 und 72 R%; Abweichung + 0,2 bis — 0,2 R%). Weitere Untersuchungen erstreckten sich auf die Ermittelung des Alkoholgehalts aus den Werten von Brechung und Dichte. Auch aus dem scheinbaren Alkoholgehalt (aus Spindelungen) und der Brechung ließ sich mittels eines Fluchtliniennetzes unmittelbar Alkohol- und Extraktgehalt ablesen. Schließlich folgt auch der Unterschied zwischen dem mittleren scheinbaren Alkoholgehalt einer vom Extraktgehalt nicht beeinflußten Gesetzmäßigkeit. Hinsichtlich des Extraktgehaltes ergab sich im übrigen, daß in wäßriger Lösung auch für die Brechung die Rohrzuckertabelle gilt; Frank-Kamenetzky nahm einen um 10 % höheren Wert an. In alkoholischen Flüssigkeiten treten sowohl bei der Dichte als auch bei der Brechung Ver-

änderungen der Einheitswerte ein, die praktisch beide zu 3,81 für je 1 g E in 100 cm³ wurden. Infolgedessen fällt der Extrakteinfluß bei der Bildung des S-Wertes (1000 + B — L) weg. —

Prof. Dr. S. Rothenfußer, München: *„Erkennung und Bestimmung der schwefligen Säure."*

Vortr. berichtet über ein neues Verfahren, das aufgebaut ist auf der Feststellung, daß H_2O_2 auch in organisch saurer Lösung, hier insbesondere Essigsäure in steilstem Reaktionsgefälle, also augenblicklich SO_2 zu SO_3 zu oxydieren in der Lage ist, und daß diese so gebildete Schwefelsäure praktisch in ebenso rascher Zeit in essigsaurer Lösung mit Diamidophenyl unlösliche Kristallblättchen entstehen läßt, die in verdünnter Essigsäure auch kleinste Mengen von SO_2 erkennen läßt. Es wird eine besonders einfache Apparatur gezeigt, die in einem Arbeitsgang nicht nur den qualitativen Nachweis kleinster Mengen erkennen läßt, sondern auch gleichzeitig die quantitative Bestimmung der SO_2 in einfachster Weise ermöglicht. Mengen von 2 mg schwefliger Säure in 100 cm³ Destillat lassen noch ein deutliches Flimmern der Kriställchen entstehen. —

Dr. W. Petri, Koblenz: *„Über das E.-K.-Filter und seine Verwendung für die Weinuntersuchung."*

Vortr. berichtet über ein Verfahren zur Verbesserung der Konsumweine durch Filtration. Je stärker die Konkurrenz des Auslandes mit den süßen Weinen durch die Handelsverträge und Erschließung des Verkehrs in Erscheinung getreten ist, desto mehr ist auch bei uns das Bedürfnis nach nicht so saurem Konsumwein geltend geworden. Dieser wechselnden Geschmacksrichtung des Publikums folgend, schritt man vor etwa achtzig Jahren zur Verbesserung des Weines mittels Zucker nach den Vorschlägen von Gall, die im Laufe der Zeiten durch die Gesetzgebung in den meisten Ländern in bestimmte Bahnen gelenkt wurden und bei uns durch § 3 des Weingesetzes von 1909 geregelt ist. Die so verbesserten Produkte dürfen aber nicht die Bezeichnung Naturwein tragen. Da die Entsäuerung mittels kohlensauren Kalks auch nur ein Notbehelf war, suchte man nach einem neuen Hilfsmittel, welches gestattete, im Wege der Kellerbehandlung die Weine mundgerechter herzustellen, ohne ihren Charakter als Naturwein zu verändern. Dieses Hilfsmittel glaubte der wissenschaftliche Mitarbeiter der Seitz-Werke in Kreuznach, Dr. Schmitthenner, in dem E.-K.-Filter gefunden zu haben. Das E.-K.-Filter verdankt seinen Ursprung der Trinkwasserversorgung der Truppen im Kriege. Dieses E.-K.-Filter besteht im wesentlichen aus einzelnen, für sich selbständigen Filterkammern, von denen die einen, die Trübkammern, den trüben Wein durch die eingelegten E.-K.-Schichten in die anderen Kammern, die Glanzkammern, in abwechselnder Reihenfolge leiten. Letztere führen somit den klaren, entkeimten Wein. Zwischen diese Kammern werden besondere Filterschichten, E.-K.-Schichten, aus Asbest- und Cellulosegemisch, eingesetzt. Es gelang, durch einfache Filtration krankheitserregende Bakterien zu entfernen. Das war gegenüber dem früher üblichen Pasteurisieren des Weines ein großer Fortschritt. Für die Weinverbesserung haben sich nun zwei Wege herausgebildet; der eine beruht darauf, daß man in einem gewissen Stadium die Gärung durch Filtration unterbindet, so daß in dem filtrierten Wein noch ein Rest unvergorenen Zuckers erhalten bleibt, der andere, daß man einem fertigen Wein durch Filtration steril gemachten Most zusetzt und hierdurch den Wein süßer gestaltet. Der Haupteinwand, der gegen dieses Verfahren erhoben werden kann, liegt in der Befürchtung, daß durch den Verschnitt mit entkeimtem Most eine Reife und Fülle vorgetäuscht werden könne, wie sie sonst die Natur nur in guten Jahren bei sorgfältiger Pflege des Weinstocks bei Hochgewächsen hervorbringt. Dr. Petri kann diese Befürchtung nicht teilen. Der Reichsausschuß für Weinforschung hat sich gegen die allgemeine Inangriffnahme derartiger Versuche durch jedermann ausgesprochen, bis von den Fachanstalten mit Hilfe der Praxis eine größere Sicherheit erlangt worden ist. Aus diesem Grunde ist von seiten des Präsidenten des Reichsgesundheitsamtes die Anstellung größerer Versuche angeregt worden. Man hat jetzt über eine ganze Anzahl von Punkten Klarheit erlangt. Wir wissen heute, daß 1. nicht jeder Wein mit Most verbessert werden kann, diese Verbesserung von einer gewissen Säure an keinen Zweck mehr hat, wir also auf eine Zuckerung geringer Weine nicht verzichten können; 2. daß nur ein hochwertiger Most verwendet werden darf; 3. daß für den Verschnitt mit Most nur fertige Weine, deren Säureabbau erfolgt ist, in Frage kommen; 4. daß eine starke Schwefelung beim Abfüllen des Weines nicht mehr erforderlich ist; 5. daß, je mehr Most zugesetzt wird, desto mehr der Charakter des Weines verändert wird, so daß der Verschnitt nicht mehr geschmacklich als Wein anzusprechen ist; 6. daß wenigstens bei Moselweinen ein Hochgewächs durch entkeimten Most nicht vorgetäuscht werden kann; 7. daß Verfälschungen nicht mit Most verdeckt werden können, abgesehen vielleicht von Überzuckerungen; 8. daß die vermeintliche Gefahr, man könne mit Unterbindung der Gärung bei gezuckertem Wein deutsche Süßweine herstellen, stark überschätzt wird.

Wenn auch das E.-K.-Filter sich zur Zeit noch nicht für eine allgemeine Einführung zur Weinverbesserung eignet, so steht doch schon fest, daß ihm eine große Bedeutung zukommt. —

Dr. Werder, Bern: *„Über den Nachweis von Obstweinen in Wein."*

Das vom Vortr. im Vorjahr ausgearbeitete Verfahren zum Nachweis von Obstweinen in Wein durch die Sorbitreaktion ist inzwischen auf Anregung des Reichsgesundheitsamtes auch in Deutschland vom Reichsausschuß für Weinforschung geprüft worden, und es hat sich hierbei gezeigt, daß das Verfahren sehr gut zum Nachweis von Obstweinen in Wein anwendbar ist. Die Entfärbung von Weiß- und Rotweinen kann sehr leicht mit Tierkohle durchgeführt werden. Die Behandlung mit Bleiessig ist nicht notwendig; die Eindampfung wird zweckmäßig unter vermindertem Druck vorgenommen. Der wundeste Punkt der Behandlung ist das Mischen des Rückstandes mit relativ geringen Mengen Schwefelsäure und Benzaldehyd. Durch Benzaldehyd bei Anwesenheit von Obstweinen wird Sorbit ausgeschieden, doch ist diese Abscheidung nicht quantitativ, und die Methode gibt keinen Aufschluß über den prozentualen Zusatz von Obstwein. Mannit stört die Reaktion. Eine Trennung von Sorbit und Mannit gelingt durch Formaldehyd. Echte Naturtraubenweine enthalten keinen Sorbit. Durch diese Sorbitreaktion ist man jetzt in der Lage, den Zusatz von Obstweinen zu Wein festzustellen. Praktisch hat sich schon die Auswirkung des Verfahrens gezeigt, indem die Traubenweine im Preis stabil geworden und die Obstweine im Preis gesunken sind. —

Dr. Weinstein, Bochum: *„Welcher molekulare Gefrierpunktswert für Wasser ist der Gefrierpunktsbestimmung der Milch zugrunde zu legen?"*

Bisher besteht keine Einheitlichkeit darüber, welcher molekulare Gefrierpunktswert für Wasser als Lösungsmittel der Einstellung der Thermometer bei der Gefrierpunktsbestimmung der Milch zugrunde gelegt werden soll. Die von den Physikochemikern angegebenen Gefrierpunktswerte für Wasser schwanken zwischen 1,86 und 1,90; bei Zugrundelegung von 1,90 erhält man höhere Werte für den Gefrierpunkt der Milch. Nach den holländischen Angaben soll der Gefrierpunkt für Milch dem Nullpunkt nicht näher liegen als 0,52; bei Zugrundelegung des Gefrierpunktswertes von 1,9 für Wasser werden die Gefrierpunktswerte für Milch zu hoch. Vortr. hat versucht, welchen Gefrierpunkt man erhält, wenn man die holländische Experimentiermethode mit Salz zur Eichung des Thermometers anwendet, und wenn man andererseits das Thermometer mit einer Harnstofflösung eicht unter Zugrundelegung der Werte von 1,86 und 1,90. Er schlägt vor, den Wert 1,90 zugrunde zu legen. In der Aussprache befürwortet auch Prof. Gronover die Zugrundelegung des Wertes 1,9, während Dr. König den Wert 1,86 empfiehlt, da dieser dem holländischen Verfahren entspricht. Eine Entscheidung wird nicht getroffen, die Sache soll nochmals zur Beratung kommen. —

Dr. G. Kappeller, Magdeburg: *„Beiträge zur Zusammensetzung und Beurteilung von Pflaumenmus."*

Vortr. schlägt vor, Pflaumenmus in drei Sorten einzuteilen, 1. Mus, hergestellt aus frischen Pflaumen oder frischem Fruchtmark, die Sorte, die als Normalware zu gelten hat, 2. Mus, hergestellt aus getrockneten Pflaumen, und 3. als Zwischenstufe ein Gemisch von Mus aus frischen und getrockneten Pflaumen. Zweckmäßig und notwendig dürfte es nach Ansicht des Vortr. sein, auch für Apfelmus Festsetzungen über die Zusammensetzung und Beurteilung zu schaffen.

Die Angelegenheit wird der Fruchtsaftkommission zur weiteren Beratung übergeben. —

Prof. Dr. F. Härtel, Leipzig: *„Begriffsbestimmungen für Milchdauerwaren."* (2. Lesung.)

Die Versammlung stimmt folgenden Vorschlägen des Vortr. einmütig zu: I. Sterilisierte Milch ist durch Erhitzen haltbar gemachte Vollmilch, die eine dreitägige Bebrütung bei 37° aushält. a) Sterilisierte Vollmilch hat einen Fettgehalt von mindestens 3%. b) Sterilisierter Kaffeerahm (Kaffeesahne) hat einen Fettgehalt von mindestens 10%. c) Sterilisierter Schlagrahm hat einen Fettgehalt von mindestens 28%. — II. Kondensmilch (eingedickte Milch): a) Ungezuckerte Kondensmilch enthält mindestens 7,5% Fett und 17,5% fettfreie Trockenmasse. b) Gezuckerte Kondensmilch (als Zucker ist nur weißer Gebrauchszucker zulässig). 1. Vollmilch hat bei einem Höchstwassergehalt von 27% mindestens 8,3% Fett. Die fettfreie Milchtrockenmasse muß mindestens 22% betragen. 2. Magermilch enthält höchstens 30% Wasser und hat eine fettfreie Milchtrockenmasse von 26%. c) Blockmilch ist eine schnittfeste Milchpaste mit Zucker und hat mindestens 12% Fett und bis zu 16% Wasser bei mindestens 28% fettfreier Milchtrockenmasse. Blockmilch kann mit einem Überzug von Kakaobutter versehen sein, doch darf dieser nicht mehr als 1% der Gesamtmasse betragen. Blocksahne ist eine schnittfeste Paste aus Milchbestandteilen mit Zucker und hat einen Mindestmilchfettgehalt von 18% und einen Mindestgehalt an fettfreier Milchtrockenmasse von 20%. Der Wassergehalt darf 10% nicht überschreiten. — III. Trockenmilch: a) Trockenvollmilch ist eine Trockenmilch, die einen Mindestfettgehalt von 25% in der Trockenmasse und einen Höchstgehalt von 6% Feuchtigkeit bei Walzenmilch und 4% bei Zerstäubungsmilch in der lufttrockenen Masse aufweist. b) Trockenmagermilch. Trockenmagermilch hat einen Höchstgehalt von 6% Feuchtigkeit in der lufttrockenen Ware. c) Trockenrahm hat einen Mindestfettgehalt von 42% in der Trockenmasse und einen Höchstgehalt von 6% Feuchtigkeit in der lufttrockenen Ware. —

Prof. Dr. Buttenberg: *„Leitsätze für die Beurteilung von Speiseeis, Rahmeis und deren Halbfabrikate."*

Auf Grund des Vortrages und der Diskussion werden folgende Definitionen angenommen:

A. Speiseeis oder Gefrorenes. Speiseeise (auch Gefrorenes genannt) sind Mischungen aus Zucker, Wasser, Vollmilch, Rahm, Eiern, Geschmacksstoffen u. dgl., die durch Gefrierenlassen in eine plastische Masse überführt und in diesem Zustand bis zum Verzehren erhalten werden. Unter Geschmacksstoffen sind hier natürliche Geschmacksstoffe zu verstehen, z. B. Vanille, Kaffee, Kakao, Schokolade, Nüsse, Mandeln, Pistazien, ferner Früchte (Obst) und Frucht-(Obst)-Zubereitungen, die in deutlich wahrnehmbarer Menge zugefügt sein müssen. 1. Cremeeis besteht aus Vollmilch, Zucker, Eiern und natürlichen Geschmacksstoffen, wie z. B. Vanille, Kaffee, Kakao, Schokolade, Nüssen, Mandeln, Pistazien. Auf 1 l Milch sind mindestens 6 Eier oder Eidotter (= mindestens 96 g Eigelb) zu verwenden. 2. Fruchteis muß Früchte als solche oder in Form von Fruchtmark oder Fruchtsaft in hinreichender Menge enthalten. Von dem der Bezeichnung der Sorte entsprechenden Fruchtmark müssen auf 1 kg Fruchteis mindestens 200 g, auf 1 kg Citroneneis mindestens 100 g verwendet werden. Als Fruchtmark sind natürliche, durch Passieren von den groben Bestandteilen getrennte Früchte anzusehen. An Stelle von Fruchtmark kann die entsprechende Menge Fruchtsaft Verwendung finden. 3. Rahmeis oder Sahneeis besteht aus zuckerhaltiger geschlagener Sahne und natürlichen, wie bei Creme- und Fruchteis üblichen Geschmackszusätzen, zuweilen auch Eibestandteilen. Die verwendete Sahne muß mindestens 28% Fett enthalten. 4. Eiscreme (nach amerikanischer Art) muß hergestellt sein aus Milch (bzw. Kondensmilch oder Milchpulver), Rahm oder Butter mit natürlichen Geschmacksstoffen. Das Endprodukt muß mindestens 10% Milchfett aufweisen. Das Fabrikat ist als Eiscreme zu bezeichnen. 5. Milcheis besteht aus Vollmilch, Zucker und natürlichen Geschmacksstoffen, wie oben unter 1 genannt. Das Fabrikat ist als „Milcheis" zu bezeichnen. Bei den vorstehenden Eissorten dürfen künstliche Färbungen nur insoweit zur Anwendung gelangen, als sie zur Auffärbung von Pistazien und Fruchtmark dienen. Künstliche Färbungen, die den Zusatz von Eigelb vorzutäuschen geeignet sind, sind auch unter Deklaration nicht zulässig. Der Zusatz von Gelatine, Tragant als Bindemittel ist in einer Menge bis zu 0,6%, der Zusatz von Pektin bis zu 0,3% erlaubt.

B. Kunstspeiseeis. Alle aus Zucker, Wasser, Milch, Rahm und auch Eiern hergestellten Zubereitungen, deren sonstige Zutaten nicht den unter A aufgestellten Bestimmungen über Speiseeis (Gefrorenes) entsprechen, müssen als Kunstspeiseeis kenntlich gemacht werden. Auch beim Kunstspeiseeis müssen Zucker, Milch und Rahm als solche zur Anwendung gelangen. Nur bei Kunst-Fruchteis darf Wasser zugesetzt werden. Künstliche Färbung, die geeignet ist, den Zusatz von Eiern vorzutäuschen, ist auch bei Kunstspeiseeis unzulässig.

Bemerkungen zu A und B: Beim Speiseeis (Gefrorenes) sowie beim Kunstspeiseeis sind Zusätze von milchfremden Fetten und Ölen als solche und in Form von Zubereitungen nicht zulässig. Keinesfalls darf, weder beim Speiseeis noch beim Kunstspeiseeis, ein Bindemittel in solchen Mengen verwendet werden, daß das geschmolzene Eis plastisch bleibt.

C. Halbfabrikate für Speiseeis (Gefrorenes) und für Kunstspeiseeis (Eiskonserven, sog. Eispulver u. dgl.) müssen in geschlossenen Packungen vertrieben werden und mit dem Namen oder der Firma und dem Ort des Herstellers oder dessen, der die Ware in den Verkehr bringt, versehen sein. Außerdem müssen diese Packungen eine Gebrauchsanweisung tragen, aus der unter Angabe des Gewichtes oder Maßes die erforderlichen Zutaten und in augenfälliger Weise die handelsübliche Bezeichnung der erzielten Fertigware zu erkennen sind. Wenn bei Eiskonserven an Stelle von Frischeiern, Kühlhauseiern oder Gefriereigelb anderes Eigelb verwendet wird, so ist dies zu kennzeichnen. —

Prof. Dr. Beythien, Dresden: *„Grundsätze für die Beurteilung von Konfitüren (Jams), Marmeladen und Gelees."* (3. Lesung.)

Auf Grund der Beratungen des Verbandes Deutscher Geleefabrikanten mit dem Verein Deutscher Nahrungsmittelchemiker wird vom Vortr. vorgeschlagen, die Bezeichnung „Pomona-Apfel-Nachpreßgelee" als ausreichende Kenntlichmachung anzusehen. Diesem Vorschlag wurde ohne Widerspruch zugestimmt.

Von seiten der Wirtschaftlichen Vereinigung der Konservenindustrie war beantragt, entgegen dem im Vorjahr angenommenen Beschluß, wonach ein Zusatz von Stärkesirup zu Konfitüren und Marmeladen in Mengen bis zu 25% zulässig sein soll und durch die Kennzeichnung „Mit Stärkesirup" gedeckt ist, bei größeren Mengen von Stärkesirup die zugesetzte Menge zahlenmäßig gekennzeichnet werden muß, dahin zu ändern, daß ein Zusatz von Stärkesirup bis zu 5% des Fertigfabrikats ohne Kennzeichnung zulässig sein soll, dafür aber auch unter Kennzeichnung nicht mehr als 12% Stärkesirup zugelassen werden sollen. Dieser Antrag wird abgelehnt.

Es bleiben also die im Vorjahr gefaßten Beschlüsse aufrecht, wonach Stärkesirup ohne Deklaration nicht zugesetzt werden darf; die Deklaration „Mit Stärkesirup" deckt eine Menge bis zu 25%, darüber hinaus gehende Mengen müssen zahlenmäßig angegeben werden. Besonders in die Waagschale geworfen wurde bei dieser Aussprache, daß Marmeladen, die ohne Deklaration bis zu 5% Stärkesirup zugesetzt erhalten hätten, nicht mehr die Bezeichnung „rein Frucht und Zucker" tragen dürften. —

Prof. Dr. Beythien, Dresden: *„Grundsätze für die Beurteilung von Obstsäften (Fruchtsäften), Obstsirupen (Fruchtsirupen) und Orangeaden."*

Die angenommenen Leitsätze lauten:

I. Obstsäfte (Fruchtsäfte). A. Normale Beschaffenheit. 1. Obstsaft (Fruchtsaft, Fruchtrohsaft) ist die durch Pressen aus frischem oder frisch vergorenem Obst (Früchten) enthaltene Flüssigkeit. Ein aus gedörrtem Obst (Früchten) durch Auslaugung gewonnener Auszug (Extrakt) ist nicht als Obstsaft (Fruchtsaft) anzusehen. 2. Muttersaft. Nur Obstsaft im Sinne von Ziffer 1 darf den Namen Muttersaft oder eine ähnliche Bezeichnung, die auf Reinheit hinweist, führen. 3. Obstsaft (Fruchtsaft, Muttersaft) mit dem Namen einer bestimmten Obstart (Fruchtart) darf nur aus dieser hergestellt sein. Sauerkirschsaft bzw. Sauerkirschmuttersaft wird aus Sauerkirschen hergestellt. Heller Sauerkirschsaft, der z. B. aus Glaskirschen

oder Ammern hergestellt wird, muß als heller Sauerkirschsaft bezeichnet werden. Süßkirschsaft bzw. Süßkirschmuttersaft ist ein aus Süßkirschen aller Art hergestellter Kirschsaft. Gemischter Kirschsaft bzw. gemischter Kirschmuttersaft ist als solcher zu bezeichnen unter Angabe des Mengenverhältnisses von Sauerkirschsaft und Süßkirschsaft. 4. Für die aus den Früchten von Citrus-Arten gepreßten Säfte ist ein geringer Zusatz des Schalenaromas (Citronenöl) ohne Kennzeichnung zulässig. — B. Auch unter Kennzeichnung unzulässige Zusätze. 1. Wasser, abgesehen von der unter C 1 erwähnten Nachpresse. 2. Säuren. 3. Aromastoffe, abgesehen von der Ausnahme unter A 4. 4. Mineralstoffe aller Art, auch in Form von Konservierungsmitteln. 5. Farbstoffe jeder Art, auch in Form anderer Obstsäfte (Fruchtsäfte). 6. Alle anderen unter A und C nicht ausdrücklich genannten Stoffe. C. Unter Kennzeichnung erlaubte Stoffe. 1. Nachpresse, d. i. die durch Aufguß von Wasser auf die Preßrückstände durch wiederholte Pressung erhaltene Flüssigkeit. Der Zusatz von Nachpresse und Muttersaft darf 10 Raum-% nicht übersteigen. 2. Alkohol zu Kirschsaft. „Kirschsaft, 15% gespritet", ist eine Mischung von 85 Raumteilen Sauerkirschmuttersaft mit 15 Raumteilen filtriertem Sprit von 95 bis 96 Raum-% Alkohol. Wenn nicht 15 Raumteile filtrierter Sprit zugesetzt sind, sondern der Alkoholgehalt auf 15 Raum-% gebracht ist, muß die Bezeichnung „Kirschsaft, vergoren und mittels filtrierten Sprits auf 15% Alkohol gebracht", angewandt werden. II. Obstsirupe (Fruchtsirupe). A. Normale Beschaffenheit. 1. Obstsirupe (Fruchtsirupe) sind Erzeugnisse, die aus Obstsaft und Zucker oder durch Ausziehen frischen Obstes mit trockenem Zucker hergestellt worden sind. Als Zucker gilt nur gereinigter Rüben- oder Rohrzucker (Weißzucker). Der Zuckergehalt darf höchstens 66% des Fertigerzeugnisses betragen. 2. Obstsirupe (Fruchtsirupe) mit dem Namen einer bestimmten Obstart dürfen nur aus Obstsaft oder Obst der genannten Art hergestellt sein. In der Bezeichnung gemischter Sirupe darf auf die Verwendung bestimmter Obstarten nicht hingewiesen werden, abgesehen von der Ausnahme unter C. 3. Bei reinen Obstsirupen im Sinne von Ziffer 1, außer solchen der Citrusarten, ist ein Zusatz von Weinsäure und Milchsäure in Menge bis zu 0,1%, berechnet auf das Fertigerzeugnis, ohne Kennzeichnung zulässig. 4. Die beim Einkochen von Obstsirupen entweichenden und mit Hilfe besonderer Kondensationsvorrichtungen wiedergewonnenen Aromastoffe dürfen demselben Erzeugnis ohne Kennzeichnung wieder zugesetzt werden. Die Menge des verdampften Wassers darf ersetzt werden. 5. Bei Obstsirupen aus den Früchten von Citrusarten ist ein geringer Zusatz des Schalenaromas (Citronenöl) ohne Kennzeichnung zulässig. 6. Konservierungsmittel dürfen nur in dem Umfange vorhanden sein, wie sich dies aus dem Gehalt an Rohsaft ergibt. Der Ausdruck „rein" darf für Konservierungsmittel enthaltende Obstsirupe nicht angewandt werden. 7. Bis auf weiteres ist, den Gepflogenheiten der Verbraucher entsprechend, für Obstsirupe, außer denjenigen der Citrusarten, auch die Bezeichnung „Obstsaft" (Fruchtsaft) zulässig. Mit Zucker versetzte Fruchtsäfte der Citrusarten müssen deutlich, z. B. als „Citronensirup" oder „Citronensaft mit Zucker" oder „Citronenmost mit Zucker", gekennzeichnet werden. — B. Auch unter Kennzeichnung unzulässige Zusätze. 1. Wasser, auch in Form von Nachpresse, aber abgesehen von der Ausnahme unter A 4. 2. Säuren, abgesehen von der Ausnahme unter A 3. 3. Aromastoffe, abgesehen von der Ausnahme A 4 und A 5. 4. Mineralstoffe aller Art, auch in Form von Konservierungsmitteln. 5. Farbstoffe, abgesehen von der Ausnahme unter C. 6. Stärkesirup. 7. Alle unter A und C nicht ausdrücklich zugelassenen Stoffe. — C. Unter Kennzeichnung zugelassene Stoffe. 1. Zum Auffärben der mit dem Namen einer bestimmten Fruchtart bezeichneten Obstsäfte bzw. Obstsirupe darf nur Kirschmuttersaft in Menge von höchstens 12% des namengebenden Obstsaftes, auf Rohsaft berechnet, verwendet werden. 2. Zusatz von Weinsäure bis zu 1%. —

Dr. C. Baumann, Recklinghausen: *„Über die an Milch- und Buttergebäck und die an Nährzwiebäcke zu stellenden Anforderungen."*

Zu den im Vorjahr aufgestellten Forderungen schlägt Vortr. einige Abänderungen vor. So sollten die Mengen Butter bei Buttergebäck bezogen werden auf die Menge des Gemisches Mehl und Zucker. Nachdem jedoch von Vertretern der Industrie dargelegt wird, daß es üblich ist, die Menge Butter auf die Menge Mehl zu beziehen, bleibt es bei der im Vorjahr beschlossenen Fassung, daß unter der Bezeichnung Buttergebäck ausschließlich Ware in den Verkehr gebracht werden dürfe, welcher außer mindestens 10 kg Butter auf 100 kg Mehl kein anderes Fett zugesetzt worden ist. Zur Herstellung von Milchgebäck soll Vollmilch verwendet werden. Für Nährzwieback war im Vorjahr festgesetzt worden, daß mindestens 5 kg Butter und 5 kg Eier auf 100 kg Mehl verwendet werden sollen und zum Einteigen nur Vollmilch genommen werden darf. Vortr. wünschte eine Erhöhung dieser Mengen auf 10 Teile Butter und 10 Teile Eier, doch wird keine Änderung gegenüber den vorjährigen Beschlüssen vorgenommen. —

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Reichsausschuß für Metallschutz e. V. Berlin und Österreichischer Ausschuß für Metallschutz, Wien

Hauptversammlung Wien vom 6. bis 10. Oktober 1929 (Korrosionstagung).

Aus dem Programm:

Montag, den 7. Oktober: 9 Uhr: Eröffnungssitzung und 10 Uhr: Vorträge im Hause des Ingenieur- u. Architekten-Vereins, Wien I, Eschenbachgasse 9. Oberreg.-Rat Prof. Dr. E. Maaß, Berlin: *„Einführung in die Korrosionsforschung und ihre wirtschaftliche Bedeutung."* Prof. Dr. W. J. Müller, Wien: *„Passivität und Korrosion."* Prof. Dr. E. Schiebold, Leipzig: *„Kristallbau und chemischer Angriff."* Prof. Dr.-Ing. M. Schlötter, Berlin: *„Amerikanische Erfahrungen über metallische Überzüge."* Dr. Birett, Berlin: *„Neuere galvanische Verfahren zum Korrosionsschutz von Metallen."* — Dienstag, den 8. Oktober: 8¼ Uhr: Geschäftliche Sitzung (nur für Mitglieder). 9 Uhr: Vortragsreihe I (kurze Vorträge). (Vortragsreihe I und Vortragsreihe II finden gleichzeitig in benachbarten Räumen statt.) Privatdozent Reg.-Rat Dr. E. Liebreich, Berlin: *„Korrosionstheorien."* Dr. Schikorr, Berlin: *„Über Rost und seine Bedeutung für das Weiterrosten."* Dr. Carius, Dortmund: *„Das Verhalten von gekupferten Stählen gegen korrodierende Agenzien."* Prof. Dr. Kröhnke, Berlin: *„Neuere Rohrschutzverfahren."* Dr. Rackwitz, Berlin: *„Rostschutz durch Phosphatbehandlung."* Dr. V. Duffek, Berlin: *„Über Beziehungen zwischen Prüfmethoden bei der praktischen Bestimmung der Rostbeständigkeit von Sonderstählen.* Dr. Konopiczky, Wien: *„Über neue Kurzprüfungsmethoden."* Dr. H. Röhrig, Lautawerk: *„Über Aluminiumkorrosion."* Privatdozent Dr.-Ing. M. Haas, Aachen: *„Anodische Behandlung von Leichtmetalllegierungen."* Dr. mont. h. c. Vogel, Düsseldorf: *„Das Beizen der Metalle."* — 9 Uhr: Vortragsreihe II (kurze Vorträge). Ministerialrat Dr.-Ing. Gebauer, Wien: *„Über die Farbennormung der Bundesbahnen."* Dr. A. V. Blom, Zürich: *„Die Materialprüfung im Dienste der Anstrichtechnik."* Dozent Dr. H. Salvaterra, Wien: *„Über Pigmente."* Dr. Buschlinger, Berlin: *„Schutzanstriche mit Aluminiumfarben."* Dir. Dr.-Ing., Dr. rer. pol. Würth, Schlebusch: *„Der Anstrich von Stahlhäusern."* Dir. Dr. Stern, Berlin: *„Neue Beiträge zur Mikrographie der Farbfilme."* Ing. A. Brzesky, Wien: *„Über Betonschutz."* Dr. C. Helmholz, Essen: *„Betonkorrosion und Betonschutz."* Baurat Dr.-Ing. R. Schuhmann, Wien: *„Abdichtungen gegen Betonzerstörung."* Dr. Prokopp, Wehrenau: *„Die Holztränkung zum Schutz gegen Fäulnis."* — Mittwoch, den 9. Oktober: Besichtigungen. Besichtigung des technischen Museums oder des Gaswerkes Leopoldau oder von Wohnhausbauten. — Bestellungen der Teilnehmerkarten für Teilnehmer aus Deutschland und dem Auslande an Herrn Oberreg.-Rat Prof. Dr. E. Maaß, Berlin-Halensee, Westfälische Str. 63, und für österreichische Teilnehmer an den geschäftsführenden Vorstand des Österreichischen Ausschusses für Metallschutz, Herrn Dr. A. Nemere, Wien XVIII, Weimarer Str. 41.

RUNDSCHAU

Gemüse- und Obstkonservenindustrie. Vom 23. bis 28. September 1929 wird von der Versuchsstation für die Konservenindustrie in Braunschweig Dr. H. Serger einen Sommerlehrgang für die Gemüse- und Obstkonservenindustrie abhalten. Es sind etwa 20 Vorträge von Fachleuten über die Fortschritte der Wissenchaft und Technik in der Konservenindustrie und die Besichtigung von Konserven- und Maschinenfabriken vorgesehen. (64)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Ernannt wurde: Dr. W. Geilmann, Oberassistent im Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover und Lehrbeauftragter für Bodenkunde und Mineralanalyse, zum a. o. Prof.

Dr. Lüppo-Cramer, Leiter des wissenschaftlichen, photochemischen Laboratoriums der deutschen Gelatinefabriken in Schweinfurt, hat den an ihn ergangenen Ruf als o. Prof. für Photochemie und wissenschaftliche Photographie an die Technische Hochschule Wien abgelehnt[1]).

Studienrat Dr. E. Reichenbacher habilitierte sich in Königsberg für das Fach der theoretischen Physik.

Gestorben ist: Geh. Medizinalrat und Obermedizinalrat Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. H. Beckurts, emerit. o. Prof. der pharmazeutischen Chemie und Nahrungsmittelchemie und Ehrensenator der Technischen Hochschule Braunschweig, am 15. September, im Alter von 75 Jahren, in Hamburg.

Ausland. Ernannt: Von der Polyteknisk Läreanstalt, Kopenhagen, anläßlich ihres 100jährigen Bestehens zu Ehrendoktoren: Prof. N. Bohr; Dir. M. Holst (für die Ausarbeitung der Technik zum Raffinieren von Speiseöl), Ing. P. Larsen (für die Arbeit zur Entwicklung der Zementindustrie), Prof. S. P. L. Sörensen (für die Untersuchung der Eiweißstoffe und der Wasserstoffionenkonzentration) und Ing. H. J. Krebs, Wilmington (Del., V. St. A.) (für die Entwicklung der Lithoponeindustrie).

Gestorben: Prof. Dr. W. H. Perkin, Oxford, am 17. September, in London.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Abderhalden, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. IV. Angewandte chemische und physikalische Methoden, Teil 7 C, Heft 2. Untersuchungs- und Forschungsmethoden der Pharmazie. Lfg. 297. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1929. Geh. RM. 35,—.

Alliman, A., Nachprüfung der Steuerbescheide und der festgesetzten Steuer. Verlag Eichler & Co., Leipzig. RM. 2,80.

Bechhold, Prof. Dr. H., Die Kolloide in Biologie und Medizin. Verlag Th. Steinkopff, Dresden 1929. RM. 32,—, RM. 35,—.

Bugge, Dr. G., Das Buch der großen Chemiker. Verlag Chemie 1929. RM. 21,—, geb. RM. 24,—.

Dammer, O., Chemische Technologie der Neuzeit. 2. erw. Auflage. Herausgegeben v. F. Peters. II. Band. 10. Lfg. Verlag F. Enke, Stuttgart 1929. Geh. RM. 15,60.

Debye, P., Polar molecules. The Chemical Catalog Comp., New York 1929. $ 3,50.

Diels, O., Einführung in die organische Chemie. Verlagsbuchhandlung J. J. Weber, Leipzig 1929. Geb. RM. 13,40.

Drucker, C., Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wäßrigen Elektrolyten. 2. Ergänzungsheft zu Nr. 5. Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft Nr. 10. Verlag Chemie, Berlin 1929. RM. 24,—.

Eger, G., Das Scheiden der Edelmetalle d. Elektrolyse. Verlag W. Knapp, Halle 1929. RM. 11,50, geb. RM. 13,—.

Erman, W., Wissenschaftliches Eigentum. Herausgegeben von Prof. Dr. E. Heymann, Berlin. Elwertscher Verlag G. Braun, Marburg 1929. Brosch. RM. 6,—.

[1]) Ztschr. angew. Chem. 42, 691 [1929].

Fajans-Wüst, Physikalisch-chemisches Praktikum. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1929. RM. 12,—, geb. 13,50.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. Deutsche Chemische Gesellschaft. Nr. 59. System. Eisen, Teil A, Lfg. 1. Verlag Chemie, Berlin 1929. RM. 33,—.

Grasser, Prof. Dr.-Ing. G., Handbuch für gerbereichemische Laboratorien. Dritte, neu bearbeitete Auflage. Verlag J. Springer, Wien 1929. Geb. RM. 29,—.

Grün, Dr. R., Der Hochofenzement und seine Verwendung. Zement u. Beton G. m. b. H., Berlin. RM. 3,—, RM. 4,20.

Haeuber, E., u. **Gassert,** G., Mitgl. des Vorstandes des Vereins deutscher Luftschutz E. V., unter Mitarbeit von W. Peres. Der Kampf um den Luftschutz. Verlag deutscher Luftschutz E. V., Berlin 1929. RM. 3,—.

Hentze, Dr. E., Sintern, Schmelzen und Verblasen sulfidischer Erze und Hüttenprodukte. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geh. RM. 45,—, geb. RM. 46,50.

Hundeshagen, F., **Graf,** Prof. O., **Kleinlogel,** Prof. Dr.-Ing. A., Einflüsse auf Beton. Ein Auskunftsbuch für die Praxis. Dritte neubearbeitete und bedeutend erweiterte Auflage. Lfg. 1. Verlag W. Ernst & Sohn, Berlin 1929. Geh. RM. 6,—.

Instituto forestal de investigaciones y experiencias. Trabajos de las Secciones. Hidraulica torrencial combustibles vegetales. Flora y mapa forestal resinas. La Moncloa, Madrid (8), 1929. Num. 3.

Jahrbuch der Brennkrafttechnischen Gesellschaft E. V., 9. Band 1928. Verlag W. Knapp, Halle a. d. S. 1929. Geh. RM. 7,50.

Jellinek, Dr. K., Lehrbuch der physikalischen Chemie. 3. Band. 1. u. 2. Auflage, 7. Lieferung. Verlag F. Enke, Stuttgart 1929. Geh. RM. 29,—.

Koetschau, Dr. R., Einführung in die theoretische Wirtschaftschemie. Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1929. RM. 12,—, geb. RM. 13,50.

Ley, Dr. H., u. **Raemisch,** Dr. E., Technologie und Wirtschaft der Seide. Band VI, 2. Teil. Technologie der Textilfasern. Herausgegeben von Dr. R. O. Herzog. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geb. RM. 66,—.

Lipp, A., Lehrbuch der Chemie. I. Teil. Kart. RM. 2,—. Lehrbuch der Chemie und Mineralogie. II. Teil. Kart. RM. 2,80. III. Teil. Kart. RM. 2,60. Verlag B. G. Teubner, Leipzig-Berlin 1928/1929.

Löwenhardt, Prof. Dr. E., Leitfaden für die chemischen Schülerübungen. 5. Auflage. Verlag B. G. Teubner, Leipzig-Berlin 1929. Kart. RM. 2,40.

Lippmann, E. v., Geschichte des Zuckers. Verlag J. Springer, Berlin 1929. RM. 66,—, geb. RM. 68,60.

Meinck, Dr. F., Veröffentlichungen aus dem Gebiete der Medizinalverwaltung. XXIX. Band. 1. Heft. Über das Vorkommen von Jod in der Natur. Verlag R. Schoetz, Berlin 1929. Geh. RM. 6,50.

Merck's, E., Jahresbericht. XLII. Jahrgang 1928. Darmstadt, Mai 1929.

Moulin-Eckardt, Graf du, Die Geschichte der deutschen Universitäten. Verlag F. Enke, Stuttgart 1929. Geb. RM. 30,—.

Nord, F. F., Mechanism of enzyme action and associated cell phenomena. The Williams & Wilkins Comp., Baltimore, U.S.A. $ 2,—.

Orthner, Dr. L., u. **Reichel,** Dr. L., Organisch-chemisches Praktikum. Verlag Chemie, Berlin 1929. RM. 9,—, RM. 10,—.

Russell, B., Philosophie der Materie. Deutsch K. Greilling. Wissenschaft und Hypothese XXXII. B. G. Teubner, Leipzig-Berlin 1929. Geb. 18,—.

Staudinger, Prof. Dr. H., Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. Zweite neubearbeitete Auflage unter Mitarbeit von Dr. W. Frost. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geh. RM. 6,60.

Thiele, Prof. Dr. A., **Krüger,** Dr. E., **Sellheim,** Prof. Dr. H., **Juchacz,** M., **Leifer,** Direktor G., **Küstner,** Dr. H., Frauenarbeit. Beihefte zum Zentralblatt für Gewerbehygiene und Unfallverhütung. Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Gewerbehygiene, Frankfurt a. M. Beiheft 13. Verlag J. Springer, Berlin 1929. RM. 8,40.

Thoms, H., Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie. Lfg. 27. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1929. RM. 10,—.

Wachsen, O., Alphabetisches Verzeichnis der intern. registrierten Marken und der deutschen Warenzeichen für die Arzneimittelbranche. Verlag O. Mennicke, Berlin 1929. RM. 50,—.

Waeser-Dierbach, Der Betriebs-Chemiker. Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. Vierte ergänzte Auflage. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geb. RM. 19,50.

Warburg, Prof. Dr. E., Lehrbuch der Experimental-Physik für Studierende. Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1929. RM. 14,—, RM. 15,80.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. VIII, 1. Heft. Beryllium-Arbeiten. RM. 32,—.

Zenneck, J., Heinrich Hertz, Deutsches Museum. 1. Jahrgang, Heft 2. Verlag VDI, Berlin 1929. RM. 1,—.

50 Jahre Kältetechnik 1879/1929. Geschichte der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Wiesbaden. Herausgegeben zum Jubiläum der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Wiesbaden 1929. Geb. RM. 10,—.

Physikalisch-chemische Übungen. Von W. Kuhn, Privatdozent für physikalische Chemie an der Universität Zürich. 102 Seiten. Gebrüder Leemann & Co., Zürich und Leipzig. Geheftet RM. 4,—.

Auswahl und Art der Übungen sind dem Programm angepaßt, das in den letzten Jahren dem physikalisch-chemischen Praktikum an der Universität Zürich zugrunde gelegt worden ist. Bei der Auswahl der Aufgaben fällt es auf, daß thermodynamische und optische Versuche vollständig fehlen. Dadurch ist die Benutzbarkeit des Buches für Praktikanten an den reichsdeutschen Universitäten eingeschränkt, weil jedenfalls Aufgaben aus dem Gebiete der Thermodynamik wegen deren grundlegender Bedeutung hier im allgemeinen breit behandelt werden. Die Aufgaben sind so ausführlich erläutert, daß den Anweisungen des Praktikumsassistenten nicht mehr viel vorbehalten bleibt, und das dürfte insofern ein Vorteil sein, als diesem dadurch reichlich Gelegenheit zu tiefer gehenden Erklärungen geboten wird. Für Studierende, die mit sehr geringen Vorkenntnissen in ein Praktikum eintreten, kann das kleine Buch für den Kreis der dort behandelten Aufgaben ein recht nützliches Hilfsmittel sein. *Günther.* [BB. 130.]

Molecular Rearrangements by C. W. Porter. American Chemical Society. Monograph Series. The chemical Catalog Company, Inc. New York 1928, 167 S. $ 4,—

Das Gebiet der molekularen Umlagerungen birgt für den organischen Chemiker so viel reizvolle Probleme, daß man ein Buch, das eine zusammenfassende Darstellung von ihnen geben will, von vornherein mit einer gewissen Erwartung zur Hand nimmt. Die Vorrede definiert sie als meist irreversible Vorgänge, bei denen eine monomolekular verlaufende Änderung in der Struktur des Moleküls das Bestimmende im chemischen Geschehen ist, und trennt sie von den eigentlichen tautomeren Umlagerungen und den intramolekularen Neutralisationserscheinungen, die außerhalb des Rahmens des Buches bleiben; die mangelnde Schärfe dieser Grenzziehung wird allerdings offen zugegeben, und es wird auch oft bewußt im Laufe der Darstellung gegen sie verstoßen. Verwundert ist man ein wenig darüber, wie scharf der Verfasser sich zu der Möglichkeit solcher molekularen Umlagerungen innerhalb eines Moleküls bekennen zu müssen glaubt; man kann aber aus seinen Äußerungen schließen, daß diese Verteidigungsstellung notwendig ist, daß eine Richtung unter den amerikanischen Chemikern sie als „Flip-flop theory" verspottet und dafür eine „orthodoxe" Auffassung in der Annahme aufeinanderfolgender Abspaltungs- und Austauschreaktionen als Erklärung bevorzugt.

Die behandelten Einzelvorgänge sind nach den Atomen geordnet, zwischen denen ein Platzwechsel von Substituenten stattfindet, so daß „Wanderungen vom Kohlenstoff zum Stickstoff", vom „Stickstoff zum Kohlenstoff", „von Kohlenstoff zu Kohlenstoff" usw. als Überschriften die einzelnen Kapitel bezeichnen. Das ist ein recht äußerliches und darum gefährliches Einteilungsprinzip, weil es dazu verführt, daß Zusammengehöriges auseinandergerissen, Wesensfremdes an gleicher Stelle abgehandelt wird. Hierin sehe ich den wesentlichsten Einwand, den man gegen das Buch erheben muß. Nur wenn auf solche Zusammenhänge immer wieder hingewiesen wird, ist das auszugleichen; das ist aber viel zu wenig geschehen. Unter den besprochenen Reaktionen fehlt eine so charakteristische wie die intramolekulare Alkylierung ganz, und die wichtigen Umlagerungen, welche den Austausch bei Allylderivaten begleiten, werden kaum gestreift.

Die Wahl der einzelnen Beispiele ist oft nicht sehr glücklich; so sieht man nicht ein, warum für die Umlagerung einer β-γ-Säure ausgerechnet die praktisch stabile Phenyl-i-crotonsäure erwähnt wird, und warum die Wanderung der Sulfogruppe an einer Naphthalin-disulfosäure, statt am einfachsten Falle von α und β-Monosulfosäure entwickelt werden muß. Der Wandel der Anschauungen über die Erklärung einzelner Reaktionen ist z. T. recht ausführlich dargestellt, und diese Abschnitte gehören zu den gelungensten des Buches. Die Ungleichmäßigkeit in der Behandlung ist aber teilweise recht groß.

So bleibt der Eindruck, daß die Wahl des Ausschnitts für das Buch eine überaus glückliche ist, daß es aber bei einer Neuauflage durch eine nicht zu eng angelegte Umarbeitung in der angedeuteten Richtung sehr gewinnen könnte; in seiner gegenwärtigen Form legt man es nicht restlos befriedigt aus der Hand. *F. Straus.* [BB. 356.]

Enzyklopädie der techn. Chemie. Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgeg. v. Prof. Dr. Fritz Ullmann, Genf. Zweite, völlig neubearbeitete Auflage; dritter Band, Calciumcyanamid bis Druckerei, mit 242 Textbildern, Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1929, geh. Mk. 40.—, geb. Mk. 48.—.

Der vorliegende dritte Band zeigt alle Vorzüge der schon von mir besprochenen beiden ersten Bände. Von größeren Artikeln haben bearbeitet: C. Krauss, R. Poland und F. Ullmann: Calciumcyanamid; H. Brückner: Calciumverbindungen; F. Ullmann u. G. Cohn: Campher; H. Danneel: Carbide; A. Bartels: Casein; Richard Müller: Celluloid; C. G. Schwalbe: Cellulose; H. Beck: Ceritmetalle u. pyrophore Legierungen; H. Emde: Chinaalkaloide; A. Krebser und G. Cohn: Chinolinfarbstoffe; H. Ditz: Chlor, Chlorkalk; Billiter und Ristenpart: Chloralkalielektrolyse, Chlorbleichlaugen; G. Angel: Chlorate, Perchlorate, Chlorkalk; G. Cohn: Chlorkohlenoxyd und Chlorkohlensäureester; G. Cohn und A. Hempel: Chloroform und Chlorsäuren; G. Cohn: Chrom; Kalkow: Chromfarben; Klaus: Chromverbindungen; Geuther: Citronensäure; A. Emde: Cocaalkaloide; G. Cohn: Cumaronharz; W. Bertelsmann und F. Schuster: Cyanverbindungen; Fr. Barth: Dampferzeuger; Rabe: Dampfmesser, Dichtungen; H. Schlossberger: Desinfektion; O. Pampe: Destillation; Wolff: Dextrin; G. Cohn: Diazotieren und Diazoverbindungen; Dohrn: Digitalispräparate und Drogen; Grandmougin: Druckerei.

Bei der Besprechung des zweiten Bandes ist mir insofern ein Versehen unterlaufen, als ich bei dem Artikel „Balsame und Harze" die Zitierung des „neuen Buches von Scheiber über Harze" vermißte. Ich meinte damit aber nicht etwa das im Jahre 1929 herausgekommene Werk über „Kunstharze" von Scheiber und Sändig, das natürlich bei jenem am 20. Juni 1928 erschienenen Artikel nicht angeführt sein konnte, sondern das 1926 veröffentlichte „Die Lacke und ihre Rohstoffe"; in diesem Werk sind die Harze sehr übersichtlich und mit vorzüglicher Kritik der Vorveröffentlichungen behandelt; das hatte ich im Gedächtnis, als ich die oben erwähnte Bemerkung niederschrieb. Wegen des Titels des Buches habe ich mich geirrt und gebe auch zu, daß diesem Titel entsprechend die Erwähnung des Scheiberschen Buches erst bei dem Artikel Lacke zu geschehen hat. *Rassow.* [BB. 216]

Der Stickstoff. Von Dr. Eugen Mannheimer, Oberstudienrat in Mainz, in Verbindung mit Theo Kühlein, Chemiker in Mainz. Verlag Otto Salle, Berlin 1929. RM. 3,—.

Ein sehr gutes Buch; wohl geeignet, dem Laien, der einige chemische Kenntnisse von der Schule mitbringt, einen klaren Einblick in die Technik und die wirtschaftliche Bedeutung des Stickstoffs und seiner Verbindungen zu geben. Aber auch der Chemiker wird vielerlei Belehrung daraus schöpfen und sich an der klaren und anschaulichen Darstellung freuen. Fast durchweg wird der neueste Stand der wissenschaftlichen und

technischen Erkenntnis wiedergegeben. Vermißt habe ich nur ganz weniges, so z. B. die Erwähnung des Winkler-Generators für die Herstellung des Generatorgases aus Braunkohle und einige Einzelheiten der Carbiddarstellung, wie die Stampfelektrode und das Aufschmelzen der Abstichlöcher der Carbidöfen mit der Hilfselektrode.

Das Buch ist mit guten Abbildungen, übersichtlichen Tabellen und Diagrammen ausgestattet. Ich wünsche ihm weite Verbreitung. *Rassow.* [BB. 158.]

Les Combustibles Liquides Artificielles. Par A. Mailhe, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris. Paris 1929, Gauthier — Villers & Cie. — Masson & Cie.

Das vorliegende Buch befaßt sich mit den Motortreibmitteln, die nicht durch reine Destillation natürlicher Erdöle hergestellt sind, sondern anderen Operationen und zum Teil auch anderen Rohstoffen ihren Ursprung verdanken. Es umfaßt demzufolge die Beschreibung der verschiedenen Crackverfahren, mittels welcher zunächst immer noch die Hauptmenge der „künstlichen" flüssigen Brennstoffe erzeugt wird, sodann die der synthetischen Verfahren, unter welche auch die mit Hilfe katalytischer Reaktionen vorgenommenen Spaltverfahren gerechnet werden sollen. Verf. geht aus systematischen Gründen von den Synthesen niedrig-molekularer Kohlenwasserstoffe aus, was das Verständnis der später behandelten komplizierteren synthetischen Verfahren wesentlich erleichtert. Bei dem großen Umfang des behandelten Sondergebietes ist es nur natürlich, daß nicht alle Kapitel gleich ausführlich dargestellt sind, sondern daß sich Verf., um die Vollständigkeit nicht zu gefährden, bei einzelnen Verfahren auf kurze Mitteilungen beschränkt. Auch war es nicht zu vermeiden, daß Verfahren, die bereits in großem Maßstabe ausgeführt werden, in einer Reihe mit solchen stehen, die erst im Versuchsstadium sich befinden, aber für den Fachmann von nicht geringerem Interesse sind. — In dem Kapitel, in welchem die trockene Destillation der Braunkohle behandelt wird, hätte die Erwähnung der Leichtölgewinnung aus dem Schwelgas nicht fehlen dürfen, da diese Öle ebenso wie Benzol schon lange Verwendung als Motorbetriebsstoffe finden. — Über die Nomenklatur der aromatischen Kohlenwasserstoffe — Verf. nennt das Gemisch derselben, wie es aus dem Gas gewonnen wird, „benzol du gaz", während das chemische Individuum Benzol „benzène" genannt wird — wird wohl noch an anderer Stelle zu reden sein. — Das Buch bietet eine gute Übersicht über das Sondergebiet der künstlichen Motorbrennstoffe, für die dem Verf., der sich ja auf dem Gebiet experimentell hervorragend betätigt hat, die Fachgenossen dankbar sein werden. *Fürth.* [BB. 77.]

Festschrift der Technischen Hochschule Stuttgart zur Vollendung ihres ersten Jahrhunderts. 475 Seiten. Verlag Julius Springer, Berlin 1928. Geb. RM. 24,—.

Das von R. Grammel im Auftrage des Senates herausgegebene Buch zeigt das weite Arbeitsgebiet der Hochschule. Welche Pflege die Chemie an ihr gefunden hat, wird in einem ausführlichen Aufsatz von W. Küster gewürdigt. P. P. Ewald berichtet über Atommodelle, Ergebnisse und Methoden der Atomforschung, und ein spezielles Thema der physikalischen Chemie (elektrische Leitfähigkeit und die Korrosion der Zink-Cadmium-Legierungen) behandeln G. Grube und Arthur Burckhardt. Dem chemischen Interesse nahe steht ein Aufsatz von R. Glocker über das sehr aktuelle Problem der Wirkung von Röntgenstrahlen auf die Zelle, vom Standpunkt des Physikers aus behandelt; und manchen der vielen Aufsätze aus anderen Gebieten liest auch der Nichtfachmann gern, so daß die schön ausgestattete Festgabe viele zu erfreuen vermag. *Günther.* [BB. 222.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Thüringen. Sitzung vom 7. Juni 1929, gemeinsam mit der Medizinisch-Naturwissenschaftlichen Gesellschaft.

Dr. P. Prausnitz, Jena: *„Filtration im Laboratorium."* Vortr. gibt eine umfassende, durch Versuche und Lichtbilder unterstützte Darstellung der im Laufe der Zeiten vorgeschlagenen, insbesondere der modernsten Filtergeräte. —

Sitzung vom 19. Juli 1929, gemeinsam mit der Medizinisch-Naturwissenschaftlichen Gesellschaft.

Prof. Dr. K. Bennewitz, Jena: *„Naturwissenschaftliche Denkgesetze."*

Unter den Eigenschaften der uns sinnlich entgegentretenden Dinge befinden sich solche, wie Ordinalzahlen und geometrische Beziehungen usw., deren Abstraktion zu Kardinalzahlen und Strecken usw. mathematische Systeme aufzubauen gestattet, die eine transzendente Gesetzmäßigkeit erkennen lassen und in sich widerspruchsfrei sind. Dadurch erst ist die Möglichkeit des logischen Denkens gegeben.

Andere Eigenschaften der Dinge lassen sich zwar häufig zahlenmäßig erfassen (Masse, Energie usw.), zeigen aber von vornherein nicht die gleiche logische Geschlossenheit wie erstere, insofern sie bei fortschreitender Meßgenauigkeit innere Widersprüche aufzuweisen scheinen.

Die nachweisliche Existenz der mathematischen Logik läßt den Schluß zu, daß auch diese anderen Eigenschaften einer inneren Logik gehorchen, die wir Kausalität nennen. Insbesondere werden gewisse Kardinaleigenschaften, die herauszuschälen sind, diese kausalen Beziehungen in besonders durchsichtiger Form aufweisen. Ihre Abbildung auf das mathematisch-logische System wird durch hervorragend einfache Transformationen (adäquate Gruppen) vollzogen werden können. Die letzte Forschung beschäftigt sich mit der Auffindung dieser Transformationen.

Das so gewonnene Schema stellt den Gipfel aller Erkenntnis dar, ursprünglich freilich nur nach Maßgabe des jeweiligen Standpunktes der Meßgenauigkeit; es ist aber durchaus möglich, daß es über diese, d. h. über alle Empirie hinausragt und die letzte Erkenntnis schlechthin ausspricht.

Die Zahl der unauflösbaren Transzendenten neben der Kausalität (dreidimensionaler Raum, Lichtgeschwindigkeit, Wirkungsquantum, Gravitationskonstante usw.) wird sich bei diesem Prozeß bis auf ein Minimum verringern, aber nicht verschwinden. Die Welt ist nicht die denkbar einfachste, aber einfach (3- nicht 1-Raumdimension!).

Die so gewonnene Erkenntnis ist im allgemeinen unanschaulich; die Interpretation der Transformationsgleichungen führt jedoch durch Übung und Gewohnheit zu einer Vorstellung, die als erweiterte Anschauung gelten darf. Anschauungsmäßiges Denken ist zwar heuristisch wertvoll und anzustreben, nicht aber dem „Erkennen" gleichzusetzen.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren Joos, Linke, Franz und Vortr.

An den Folgen eines Schlaganfalles verschied am Samstag-Abend unerwartet unser Chemiker Herr

Dr. Wilhelm Steller

im 59. Lebensjahre.

Wir verlieren in dem Heimgegangenen, der 30 Jahre in unserem Werke tätig war, einen mit reichem Wissen und Können ausgestatteten Chemiker von lauterem, vornehmen Charakter, der die Achtung aller Vorgesetzten und Mitarbeiter im höchsten Maße besaß.

Ein ehrendes Andenken ist ihm gesichert.

Direktion der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Leverkusen b. Köln, den 9. September 1929

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS:
PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

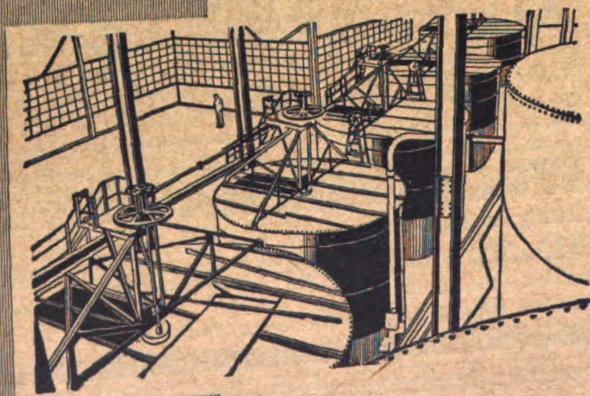
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 39 28. SEPTEMBER 1929 * SEITE 949—964 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:





Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 949—961 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 9 | 28. September 1929, Nr. 39

Die Druckelektrolyse des Wassers.

Von Dr. Robert Schnurmann,
Institut für physikalische Chemie, Göttingen.

(Eingeg. 26. August 1929.)

Nach Helmholtz [1]) ergeben sich aus den Gesetzen der Thermodynamik die Änderungen, die Gaselektroden durch die Einwirkung des Druckes erfahren. Beim Druck p liefert eine Gaselektrode die elektromotorische Kraft

$$E = \frac{A_0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{p_0}$$

wobei $\frac{A_0}{nF} = E_0$ die elektromotorische Kraft bei Atmosphärendruck ist, $\frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{p_0}$ die Spannungsänderung beim Druck p. Dieselben Gesetze wurden zur Berechnung des Druckeinflusses auf die Zersetzungsspannung bei der elektrolytischen Abscheidung von Gasen angewendet. Sie forderten also für wachsenden Druck Zunahme der Zersetzungsspannung.

Die elektrolytische Gasentwicklung findet jedoch im allgemeinen nicht bei derjenigen elektromotorischen Kraft statt, welche eine mit dem betreffenden Gas beladene unlösliche Elektrode liefert. Vielmehr bedarf es eines für jedes Elektrodenmaterial charakteristischen Mehrbetrags, der „Überspannung". Coehn [2]) erkannte, daß die Druckabhängigkeit der Zersetzungsspannung nicht der Helmholtzschen Formel entsprechen muß. Die Überspannung stellt einen irreversiblen Anteil der zur Gasentwicklung nötigen Energie dar, über den die Thermodynamik nichts aussagt. Die Theorie kann demnach über den Druckeinfluß nichts voraussagen. Die Erfahrung allein ist maßgebend.

Nachdem auf Veranlassung von Nernst Caspari [3]) zur Ermittlung des Überspannungswertes für die Entwicklung von Wasserstoff die für das Auftreten des ersten sichtbaren Wasserstoffbläschens erforderliche elektromotorische Kraft festgestellt hatte, zeigten Coehn und Dannenberg [4]), daß es sich dabei nicht um eine Verzögerung der Blasenbildung, um eine Art Siedeverzug, handelt. Die Ionenentladung selbst wird ohne Rücksicht auf wahrnehmbare Blasenbildung verzögert, wie die galvanometrische Bestimmung des Punktes ergab, bei dem erhöhter Stromdurchgang eintritt.

Die Einwirkung des Druckes auf die Zersetzungsspannung hat Wulf [5]) erstmalig untersucht, mit dem Ergebnis, daß der galvanometrisch gemessene Zersetzungspunkt zwischen 1 at und 700 at vom Druck unabhängig ist. Nach seiner Meinung sollte jedoch die Bläschenbildung der Helmholtzschen Formel entsprechend vom Druck abhängen. Die bei Atmosphärendruck sehr nahe zusammenfallenden Punkte, der galvanometrisch und der durch Bläschenbildung sich anzeigende Zersetzungspunkt, würden bei Druckerhöhung auseinanderrücken. In seinem undurchsichtigen Apparat konnte Wulf die erste Bläschenbildung nicht beobachten. Darum untersuchte er die Druckabhängigkeit der elektromotorischen Kraft einer Wasserstoffelektrode. Er fand sie im Einklang mit der Helmholtzschen Formel. Coehn [6]) unternahm ebenfalls mit einem undurchsichtigen Druckapparat Versuche. Der Druck wurde von außen auf die Elektrolysierzelle aufgesetzt und bewegte sich zwischen 1 at und 3000 at. Bei einem bestimmten Druck wurde der Stromkreis jeweils kurze Zeit geschlossen. Kalilauge wurde zwischen Nickelelektroden elektrolysiert. Dabei ergab sich, daß, entgegen der Forderung der Helmholtzschen Formel, unter höheren Drucken bei gleicher elektromotorischer Kraft die Stromstärke größer ist. Die Abb. 1 enthält Kurven,

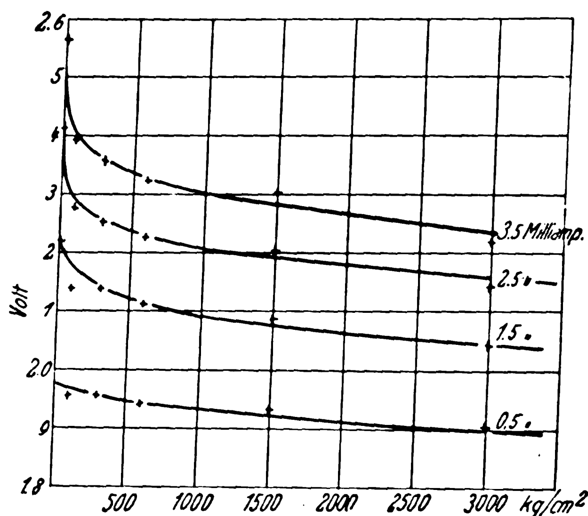


Abb. 1.

die für verschiedene Stromdichten die Spannungen erkennen lassen, bei denen unter verschiedenen Drucken die gleichen Stromstärken erhalten werden.

Dieses Ergebnis steht auch im Widerspruch mit einem Versuch von Siemens [7]), den Helmholtz erwähnt. Auf Veranlassung von Coehn wurden Versuche unternommen, die an Siemens anknüpften und weiterhin die Druckabhängigkeit der Zersetzungsspannung unter der Bedingung zeigen sollten, daß der Elektrolyt jeweils mit dem zu entwickelnden Gas gesättigt war. Da uns für diese Zwecke kein Druckapparat zur Verfügung stand, suchten wir uns zunächst mit einem Gefäß zu behelfen, das demjenigen von Siemens ähnelte.

Siemens hatte in eine dickwandige Capillare von 1½ mm lichter Weite beiderseits je einen umsponnenen Platindraht eingeführt und eingekittet, nachdem die Capillare fast vollständig mit angesäuertem Wasser gefüllt war. Der bei Anlegen von 3 bis 4 V einsetzende Stromdurchgang hörte bald auf, während er bei Anlegen von 10 V längere Zeit erhalten blieb. Die Capillaren befanden sich während der Versuche in geneigter Stellung in einem geschlossenen Holzkasten. Diese Beobachtung erlaubt drei Deutungs-

[1]) H. v. Helmholtz, Ges. Abh., Bd. 2.
[2]) A. Coehn, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1078 [1927].
[3]) W. A. Caspari, Ztschr. physikal. Chem. 30, 89 [1899].
[4]) A. Coehn und K. Dannenberg, ebenda 38, 609 [1901].
[5]) Th. Wulf, ebenda 48, 87 [1904].
[6]) A. Coehn, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1078 [1927].
[7]) W. Siemens, Ges. Abh. u. Vortr., Berlin 1881, S. 445.

versuche, die zu prüfen sind. Zunächst den von Helmholtz, welchen Siemens annimmt. Ferner wäre nachzuprüfen, ob, falls die höhergelegene Elektrode Kathode ist, die Verdünnung der sie umgebenden Lösung bis zum annähernd reinen Wasser geht, das dann den Stromkreis unterbrechen würde. Schließlich ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich in der engen Capillare den Strom unterbrechende Gasblasen klemmen. Bei 10 V ist die Gasentwicklung stürmischer als bei 4 V, die Gasblasen setzen sich weniger leicht fest. Die letzte Deutung des Siemensschen Versuches erwies sich als richtig. Aus den zu diesem Zweck unternommenen Versuchen sei einer ausgewählt und das Protokoll hier angeführt:

Ein teilweise mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Glasröhrchen, in das zwei Platindrähte eingeschmolzen sind, wird sorgfältig zugeschmolzen. Die Schmelzstellen werden lange gekühlt. Die elektromotorische Kraft wird konstant gehalten auf 2,5 V.

Tabelle 1.

Dauer der Elektrolyse bzw. der Unterbrechung	Stromstärke
Anfänglich	12,4 mA
Nach 1,5 Stunden	1,2 „
12 Stunden	Unterbrechung
Dann	13 mA
Nach 7 Stunden	3,6 „
1 Stunde	Unterbrechung
Dann	14 mA
Nach etwa 10 Stunden	5,2 „
12 Stunden	Unterbrechung
Dann	20 mA
Nach 3,5 Stunden	6 „
„ 3 „	5,7 „
„ 1 „	5,6 „
„ 2 „	5,5 „
„ 0,25 „	5,4 „
„ 13 „	5,9 „
„ 0,25 „	6 „
„ 2,75 „	6,3 „
„ 2 „	6,5 „
„ 2,5 „	13,6 „

Aus der Tabelle ersieht man, daß die Stromstärke bei Stromdurchgang abnimmt. Die Gasblasen verkleinern die Strombahn. Nachdem längere Zeit elektrolysiert worden ist, ist infolge des erhöhten Druckes die Stromstärke beim Einschalten jeweils beträchtlich größer als die ursprüngliche. Selbst der durch die Gasentwicklung verkleinerte Stromdurchgang nimmt bei konstanter Spannung mit der Dauer der Elektrolyse, also mit wachsendem Druck, deutlich zu.

Zur Prüfung des Einflusses der Konzentrationsänderungen an den Elektroden wurde die Versuchsanordnung so abgeändert, daß je eine Platinelektrode in ein Ende des Glasrohrs eingeschmolzen wurde, das teilweise mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt war. Das Glasrohr wurde vertikal gestellt. Machen sich die Konzentrationsänderungen bemerkbar, so muß im Falle der Kathode als oberen Elektrode die Stromstärke bei konstanter elektromotorischer Kraft mit der Elektrolysendauer abnehmen, im Falle der Anode als oberen Elektrode muß die Stromstärke konstant bleiben, da die sich anreichernde konzentriertere Lösung nach unten sinken wird.

Tabelle 2 enthält die Meßergebnisse eines Versuchs mit einem Glasrohr von 4 mm lichter Weite. Die Enden der Elektroden waren 15 mm voneinander entfernt. Die elektromotorische Kraft betrug 3,9 V.

Tabelle 2.

Dauer der Elektrolyse bzw. der Unterbrechung	Stromstärke
Anfänglich	2,8 mA
Nach 3 Stunden	0,8 „
10 Minuten	Unterbrechung
Dann	1,4 mA
	Unterbrechung durch eine Gasblase, die im Laufe der Zeit verschwindet
Dann	0,6 mA
Nach 1 Stunde	0,6 „
10 Minuten	Unterbrechung
Dann	1,4 mA
Nach 1 Stunde	0,6 „
0,5 Stunde	Unterbrechung
Dann	2 mA
Nach 2 Stunden	2,6 „
„ 2 „	3 „
„ 0,5 „	3 „
„ 0,5 „	3,1 „
„ 0,5 „	3,1 „
„ 16 „	3,6 „
„ 7 „	3,6 „
„ 17,5 „	3,6 „

Das Gefäß wurde dann umgedreht, so daß die Anode jetzt die obere Elektrode war. Dabei ergab sich:

Tabelle 3.

Dauer der Elektrolyse bzw. der Unterbrechung	Stromstärke
Anfänglich	3 mA
Nach 23 Stunden	0,7 „
„ 6 „	0,7 „
2,5 Stunden	Unterbrechung
Dann	2,2 mA
Nach 15,5 Stunden	0,8 „

Die in den Tabellen 2 und 3 enthaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Vermutung eines merkbaren Konzentrationseinflusses nicht zutrifft. Im Versuch der Tabelle 2 nahm die Stromstärke nicht nur nicht auf Null ab, sondern stieg nach anfänglichen Schwankungen stetig an. Die Fortsetzung des Versuchs unter Bedingungen, die ein Konstantbleiben der Stromstärke hätten erwarten lassen (Tabelle 3), ergab ein langsames Sinken. Die Zusammenfassung beider Teile dieses Versuchs deutet darauf hin, daß die Stromstärke mit wachsender Elektrolysendauer (zunehmendem Gasdruck) ein Maximum durchläuft.

Wir hatten erwartet, daß die Stromstärke bei konstanter Spannung und Temperatur nicht unbegrenzt wachsen kann. In den Fällen mit zunehmendem Druck, in denen die Glasröhren, die sehr sorgfältig gekühlt werden mußten, die Drucke aushielten, durchlief die Stromstärke mit wachsendem Druck bei konstanter Spannung eine Kurve mit einem Maximum. Nun nimmt während der Elektrolyse die Konzentration der Lösung zu. Der Beweis mußte erbracht werden, daß unsere Kurve nicht mit der Leitfähigkeitskurve des Elektrolyten zusammenfällt. Darum gingen wir in einer Reihe von Versuchen von Schwefelsäurelösungen mit maximaler Leitfähigkeit aus. In einer anderen Reihe elektrolysierten wir dieselbe Lösung wie bei dem Druckversuch im offenen Rohr. So ließ sich der Einfluß der Leitfähigkeitsänderung eliminieren.

Um zu vermeiden, daß das entwickelte Knallgas mit Platin in Berührung kommt und durch die Wiedervereinigung der Druckanstieg vermindert wird, wurden bei den weiteren Versuchen beide Platindrähte an der-

selben Seite in das Glasrohr eingeschmolzen. Die Kurzschlußgefahr wurde dadurch vermieden, daß Glasperlen zwischen den Drähten befestigt waren (Abb. 2). In einem hier anzuführenden Versuch wurde verdünnte Schwefelsäure mit 4 V so lange elektrolysiert, bis kein Strom mehr durch die Zelle ging. Nach 15stündiger Stromunterbrechung betrug die Stromstärke 2 mA. Von diesem Wert sank sie schnell auf 0,4 mA und langsam weiter auf Null. Nun wurde die elektromotorische Kraft erhöht auf 5,45 V. Die Stromstärke betrug jetzt beim Einschalten 30 mA und fiel in 24 Stunden wieder auf Null. Nach achttägiger Versuchsunterbrechung wurde zur Verkleinerung des Druckes der Gasraum dieses Rohres mit Eis gekühlt. Die Stromstärke nahm nun einen beträchtlichen Wert an und wurde, um die Meßgenauigkeit nicht herabsetzen zu müssen, auf 41 mA einreguliert. In dreiviertel Stunden sank sie auf 37 mA. Das Eis begann jetzt zu schmelzen. In 1¼ Stunden stieg die Stromstärke infolge des wieder zunehmenden Druckes wieder auf 40 mA an, in weiteren 8 Stunden auf 52 mA, dann sprang sie auf 80 mA und fiel von da langsam ab. Nach 10 Stunden auf 26 mA, nach weiteren 36 Stunden auf Null.

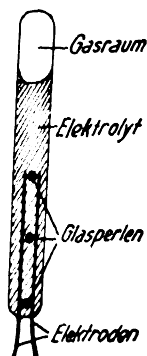


Abb. 2.

Auch dieser Versuch zeigt, daß die Stromstärke mit wachsender Elektrolysendauer (d. h. zunehmendem Gasdruck) ein Maximum durchläuft.

Der Verlauf der Kurve, Ansteigen der Stromstärke bei konstanter Spannung und Temperatur mit der Dauer der Elektrolyse (Zunahme des Gasdrucks) bis zu einem Maximum, von dem die Stromstärke bei weiterer Druckzunahme absinkt, stand nun qualitativ fest. Die anfängliche Zunahme des Stromdurchgangs mit wachsendem Druck ist durch die Feststellung von Fanjung[8]), daß die Leitfähigkeit der Elektrolyte mit dem Druck zunimmt, nicht zu deuten. Nach Fanjung wird durch Druckerhöhung die Leitfähigkeit mäßig dissoziierter Säuren in stärkerem Maße gesteigert als die stark dissoziierter. Bei starken Elektrolyten kommt nur ein Einfluß des Druckes auf die innere Reibung und nicht auf den Dissoziationsgrad in Betracht. Die innere Reibung des Wassers, die nach Röntgen[9]) bei 500 Atmosphären um 2% kleiner ist als bei Atmosphärendruck, kann die von der Helmholtzschen Formel geforderte Spannungszunahme mit steigendem Druck bei konstanter Stromstärke auf keinen Fall kompensieren. Geschweige denn, daß sie diesen Einfluß überkompensieren und eine Spannungsabnahme um 20% bei Drucksteigerung bis auf 500 Atmosphären vortäuschen könnte. So bleibt zunächst anzunehmen, daß der Druck die Überspannung beeinflußt im Sinne ihrer Verkleinerung.

Die Ausdehnung der Untersuchung auf Elektrodenmaterial verschiedener Überspannung und die manometrische Verfolgung der Druckzunahme erlaubte unsere Anordnung nicht. Für den Bau eines geeigneten Apparates fehlten bisher die Mittel.

Nebenbei wurde festgestellt, daß häufig längere Zeit nach Beendigung der Elektrolyse das Glasrohr platzte. Da die Außentemperatur in dieser Zeit nicht gestiegen war, war anzunehmen, daß die nachträgliche Drucksteigerung dem Zerfall von bei der Elektrolyse gebildetem Wasserstoffsuperoxyd zuzuschreiben ist.

[8]) J. Fanjung, Ztschr. physikal. Chem. 14, 673 [1894].
[9]) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 22, 510 [1884].

Für die bei der Elektrolyse erreichten Drucke wurde die obere Grenze abzuschätzen versucht aus der Kenntnis des Gasvolumens und aus der entwickelten Knallgasmenge (berechnet aus der Strommenge). Während es mit Schwefelsäure als Elektrolyt in einzelnen Fällen gelang, recht hohe Drucke zu erzielen, in einem Fall 870 at, bevor das Gefäß explodierte, hielten die mit Kalilauge beschickten Gefäße höchstens 100 at aus.

Mit der Klarstellung des Verlaufs der Kurve für die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung vom Druck war der uns interessierende Teil des Problems zum Abschluß gelangt.

Für die Anregung zu den Versuchen und für ständige wertvolle Ratschläge bin ich Herrn Prof. Coehn zu Dank verpflichtet, für die Ermöglichung der Durchführung der Untersuchung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Bei der großen technischen Bedeutung der Druckelektrolyse, die durch die Verwendung komprimierten Knallgases in der Motorenindustrie noch zu wachsen scheint, seien die Unternehmungen in dieser Richtung hier noch erwähnt.

Wir haben gesehen, daß man bei der elektrolytischen Gasentwicklung unter Überdruck (Überspannung) arbeitet. Die entstehenden Gase läßt man sich zu Atmosphärendruck entspannen und komprimiert sie dann wieder. Ist das zu umgehen? Der Mehrbetrag an Spannung verringert sich, wie wir gesehen haben, wenn die Elektrolyse bei erhöhtem Druck vor sich geht. Der zur Erzeugung des Druckes erforderliche Arbeitsaufwand wird nutzbar gemacht, indem man die unter Druck entstehenden Gase auch unter Druck sammelt, statt sie zu Atmosphärendruck sich entspannen zu lassen und erst dann mit besonderem Arbeitsaufwand zu komprimieren.

Auf Veranlassung von Coehn hat Jenckel[10]) auf Grund der bei der Elektrolyse von verdünnter Kalilauge zwischen Nickelelektroden mit den mit von außen aufgesetztem Druck gewonnenen Daten die Ersparnis berechnet an elektrischer Energie durch die verminderte Spannung bei der Elektrolyse und an nachträglich für Wasserstoff und Sauerstoff einzeln aufzuwendender Kompressionsarbeit. Aus der Tabelle geht hervor, daß die Ersparnis mit zunehmender Stromdichte steigt.

J. E. Noeggerath[11]) hat einen technischen Druckzersetzer angegeben, der die getrennte Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff bei 150 at gestattet.

Seit langem beschäftigt sich P. Hausmeister[12]) mit dem Problem des Knallgasmotors. Unter der Voraussetzung, daß Wasser bei höherem als Atmosphärendruck ohne Steigerung der Zersetzungsspannung über die bei Atmosphärendruck nötige elektrolysiert werden kann, gewinnt man bei der Verpuffung des Knallgases außer der Druck-Volumen-Arbeit noch die der eintretenden Unterkühlung entsprechende hinzu, da der Anfangsdruck vor der Explosion ein Vielfaches desjenigen betrug, auf den die Entspannung stattfindet. Quantitative Versuche, die die Energiebilanz dieses Vorganges liefern, liegen noch nicht vor. Man kann dennoch voraussagen, daß dieser Knallgasmotor mit einem kleineren Nutzeffekt arbeiten wird als der Elektromotor. Die Zersetzungsspannung des Wassers zwischen Platinelektroden beträgt 1,67 V. Den reversiblen Punkt gibt die von der

[10]) E. Jenckel, s. A. Coehn, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1081 [1927].
[11]) J. E. Noeggerath, Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72, 373 [1928].
[12]) P. Hausmeister, D.R.P. Nr. 431570, Kl. 46a¹, Gruppe 1.

Knallgaskette gelieferte elektromotorische Kraft zu 1.23 V. Das nach den oben erwähnten Versuchen bei der Druckelektrolyse erreichbare Optimum ist noch nicht quantitativ festgelegt. Nach den bisherigen Versuchen wird dabei eine Energieersparnis von etwa 20% möglich sein. Der zusätzliche Energiegewinn durch die Unterkühlung wird in der Größenordnung einiger Prozente bleiben. So läßt sich abschätzen, daß der Elektromotor mit größerem Nutzeffekt arbeitet, falls die Druckelektrolyse nicht direkt an Wasserfällen geschieht und die Transportkosten der Gasflaschen gegen die Herstellungskosten der Gase zu vernachlässigen sind. Trotzdem besteht die Möglichkeit, daß bei den Verkehrsmitteln (Automobil, Flugzeug), die den Elektromotor bei Vermeidung großer Lasten (Akkumulatorenbatterie) ausschließen, der Knallgasmotor günstigere Energieausnutzung als der gebräuchliche Verbrennungsmotor ermöglicht. Für die Verbrennungsmotoren im allgemeinen kommt der Gedanke von Hausmeister in Betracht, zu dem Brennstoff Knallgas in kleinen Mengen zuzusetzen. Das Knallgas soll in diesem Falle eine Initialzündung bewirken, die die Verwertung billigerer Schweröle ermöglicht. Die Unterlagen, die den praktischen Wert dieser Gedanken belegen, sind noch nicht geschaffen.

Knallgas ist ein außerordentlich explosibles Gasgemisch. Hausmeister[13]) hat eine Sicherung erfunden, die eine gefahrlose Anwendung sowohl zu Schweißzwecken als auch im Verbrennungsmotor gestattet. Die Rückschlaggefahr wird dadurch unterbunden, daß in den Gasweg ein poröser Körper eingeschaltet wird, den das Gas von unten nach oben durchstreichen muß und der auf seiner ganzen Fläche mit einer Wassersäule überschichtet ist. Versuche, bei denen die Flamme absichtlich zurückgedrückt wurde, haben gezeigt, daß diese Vorrichtung eine zuverlässige Sicherung darstellt.

Voraussetzung für die Verwertbarkeit der Gedanken von Hausmeister ist, daß die Zersetzungsspannung mit zunehmendem Druck den Wert bei Atmosphärendruck nicht übersteigt. Wichtig ist nach den beschriebenen Versuchen die Feststellung des Optimums, d. h. des Druckes und des Elektrodenmaterials, mit denen die dem reversibeln Punkt nächstgelegene Zersetzungsspannung erreicht wird. Zu prüfen wäre auch die Vorhersage von Hausmeister, daß oberhalb 1865 at keine elektrolytische Knallgasentwicklung mehr möglich ist.

[A. 138.]

[13]) P. Hausmeister, D.R.P. Nr. 409712.

Fragen des Lebensmittelrechts in ihrer Bedeutung für den Patentanspruch des Chemikers.

Von Dr. P. Reiwald, Berlin.

(Eingeg. 25. Mai 1929.)

Im allgemeinen pflegt der Patentsucher, soweit er sich mit den gesetzlichen Vorschriften beschäftigt, die er zu beachten hat, die Augen allein auf das Patentgesetz zu richten. In der Tat sind ja die Bestimmungen, die zu beachten sind, um den Patentanspruch durchzusetzen, und die Schwierigkeiten, die hierbei zu vermeiden sind, derart zahlreich, daß es sehr verständlich ist, wenn der Patentsucher sich zunächst allein an das Patentgesetz hält und glaubt, aus ihm alles ableiten zu können, was für die Anmeldung des Patentes in Frage kommt. Dies gilt um so mehr, als schätzungsweise nur etwa 50% der Anmeldungen durch die Hände von Patentanwälten oder Juristen gehen. Die Hälfte aller Anmeldungen wird von Erfindern auf eigene Hand versucht. Es ist sehr natürlich, daß gerade diejenigen, die glauben, allein in der Lage zu sein, das Patentverfahren durchzuführen, vor allem sich an das Patentgesetz als solches halten. Es scheint so einfach zu sein, wenn nur die Erfindung da ist, auch die patentrechtliche Formulierung für den Patentanspruch zu finden. Die Prüfer im Patentamt wissen aber am besten, daß dem tatsächlich nicht so ist, daß in vielen Fällen Beanstandungen und Zurückweisungen vorkommen, die ihren Grund nicht so sehr in Mängeln der Erfindung haben, als in der unzureichenden Formulierung des Patentanspruches. Vor allem wird geklagt, und zwar gerade bei Ansprüchen, die chemische Verfahren betreffen, über mangelnde Einheitlichkeit des Anspruchs und unzulässige Erweiterung des Anspruches im Laufe des Verfahrens. Es kommt nur zu oft vor, daß mehrere Ansprüche miteinander verbunden sind, die patentrechtlich gar nichts miteinander zu tun haben, und ebenso häufig, daß nach erfolgter Anmeldung Ansprüche hervortreten, die in der ursprünglichen Formulierung keine Grundlage haben.

Aber nicht nur die patentrechtlichen Schwierigkeiten als solche machen dem chemischen Erfinder häufig zu schaffen; es wird auch vielfach übersehen, daß das Patentgesetz selbst über sich hinausweist, und daß für die Durchsetzung des Patentanspruchs unter Umständen die Kenntnis und Beachtung anderer Gesetze für den Chemiker genau von der gleichen Bedeutung sind, wie die Kenntnis des Patentgesetzes selbst. Die dominierende Stellung des Patentgesetzes drängt die anderen Gesetze als Nebengesetze zurück. Auch in der Ausbildung des Patentanwalts kann man beobachten, daß das Studium der sogenannten Nebengesetze oft erheblich zu kurz kommt. Warum soll sich der zukünftige Patentanwalt, wenn er schon das Lebensmittelgesetz selbst, das Weingesetz usw. kennen muß, sich noch gar etwa mit Steuergesetzen wie dem Branntweinmonopolgesetz, Zuckergesetz usw. beschäftigen? So verständlich diese Einstellung an sich erscheint, so birgt sie doch gerade für den Chemiker bei der Behandlung verschiedener Patentansprüche große Gefahren.

Das Patentgesetz selbst weist im § 1 mit aller Entschiedenheit darauf hin, daß es zu seiner Ergänzung zahlreicher anderer Gesetze bedarf, ohne die die Frage, ob ein Patent erteilt werden kann oder nicht, in vielen Fällen gar nicht entschieden werden kann.

§ 1, Ziffer 1, sagt:

„Ausgenommen (von der Patenterteilung neuer Erfindungen) sind Erfindungen, deren Verwertung den Gesetzen oder guten Sitten zuwiderlaufen würde."

Nun glaubt jedermann, und insbesondere der chemische Erfinder, zu wissen, was verboten und was nicht verboten ist, was den guten Sitten zuwiderläuft und was ihnen gemäß ist. So einfach aber die Frage zunächst zu sein scheint, so außerordentlich schwierig ist sie in einzelnen konkreten Fällen zu beantworten. Immer wieder kommt es vor, daß chemische Verfahren, an deren Durchführung der Erfinder oft Jahre seines Lebens unter Aufwendung großen Kapitals gesetzt hat, nicht durchgeführt werden können, weil der Erfinder zu seinem großen Erstaunen erfährt, daß das Verfahren mit den gesetzlichen

Bestimmungen nicht in Einklang zu bringen ist oder gar direkt gegen die guten Sitten verstößt. Dies gilt ganz besonders auf dem Gebiet des Lebensmittelrechts. Insbesondere kommen §§ 3 und 4 des Lebensmittelgesetzes in Frage.

§ 3, Ziffer 1a, lautet:

„Es ist verboten, Lebensmittel für andere derart zu gewinnen, herzustellen, zuzubereiten usw., daß ihr Genuß die menschliche Gesundheit zu schädigen geeignet ist."

§ 4, Ziffer 1, lautet:

„Es ist verboten, zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr Lebensmittel nachzumachen oder zu verfälschen."

In einer 50jährigen Rechtsprechung, die in dem alten Nahrungsmittelgesetz entwickelt worden ist und die zum großen Teil auch für das neue Lebensmittelgesetz gilt, hat die Rechtsprechung bis in die kleinsten Einzelheiten entwickelt, wann sie eine Schädigung der Gesundheit und eine Täuschung im Verkehr für gegeben hält. Insbesondere wird eine Täuschung auch vielfach in Fällen angenommen, wo sie dem Unkundigen nicht ohne weiteres ersichtlich ist. So wurde vor kurzem angemeldet ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß pflanzliche Fette in tierische Körper injiziert werden und dadurch eine entsprechende Vermehrung des Fettgehaltes erfolgt. Man kann dem Erfinder des Verfahrens sehr wohl glauben, daß er gar keine Vorstellung davon gehabt hat, daß dieses Verfahren tatsächlich auf eine Verfälschung von Lebensmitteln hinauslaufen kann. Die Rechtsprechung nimmt aber schon dann eine Verfälschung an, wenn dem Nahrungsmittel überhaupt ein fremdartiger Zusatz beigemengt ist, dessen Natur und Bestimmung unbekannt sind. Sie glaubt, daß schon allein diese Tatsache ausreicht, um das Publikum zu veranlassen, Waren zurückzuweisen, wenn es ihre wirkliche Beschaffenheit kennen würde[1]). Es würde also ein Verstoß gegen das Lebensmittelgesetz selbst bei diesem Verfahren in Frage kommen, man könnte aber auch an das Verbot der Bekanntmachung vom 28. April 1921 über fetthaltige Zubereitungen denken. Hiernach dürfen fetthaltige Zubereitungen, welche Butter oder Schweineschmalz zu ersetzen bestimmt sind, überhaupt nicht in den Verkehr gebracht werden. Würde dagegen die Injektion z. B. bei Gänsen, nicht bei Schweinen vorgenommen werden, so würde diese Bestimmung in Fortfall kommen. Es würde sich nur die Frage erheben, ob eine genügende Ankündigung, die eine Täuschung des Publikums ausschließt, genügen würde. Es ist ja nicht ohne weiteres zulässig, den Patentanspruch deshalb auszuschließen, weil mit dem Verfahren überhaupt Mißbrauch getrieben werden kann (denn schließlich ist das in gewisser Hinsicht mit jedem Verfahren möglich), sondern ob das Verfahren ausschließlich oder jedenfalls überwiegend geeignet ist, das Lebensmittelgesetz oder dessen Nebengesetze zu verletzen. Meines Erachtens dürfte jedenfalls die Tatsache, daß mit einem derartigen Verfahren leicht Fälschungen hergestellt werden könnten, nicht ohne weiteres den Patentanspruch ausschließen. Es wäre Sache der Gerichte, einzugreifen, wenn die Produkte derartiger Verfahren ohne genügende Kennzeichnung ihrer Bestandteile in den Handel gebracht werden, so daß sich dann der Verkäufer nach den Bestimmungen des Lebensmittelgesetzes strafbar und schadenersatzpflichtig macht. Anders würde es z. B. bei einem Verfahren liegen, dadurch gekennzeichnet, daß Flüssigkeiten, in denen Wurstdärme aufbewahrt werden, schweflige Säure zugesetzt wird. Hier liegt ein eindeutiger Verstoß gegen die gesetzlichen Bestimmungen vor, nach denen schweflige Säure überhaupt nicht in Verbindung gebracht werden darf mit Gegenständen, die zum menschlichen Genuß bestimmt sind. Hier muß durch das Verfahren unter allen Umständen das Gesetz verletzt werden. Es kann also nicht der geringste Zweifel bestehen, daß das Verfahren als gesetzwidrig von vornherein zurückgewiesen werden muß. Ebenso würde es bei einem Verfahren liegen, dadurch gekennzeichnet, daß Nahrungsmittel mit Gasen, zum Beispiel Blausäure, zum Zwecke der Konservierung behandelt werden. Die Gefahr einer Gesundheitsschädigung und damit ein Verstoß gegen § 3 des Lebensmittelgesetzes liegt bei einem derartigen Verfahren so klar auf der Hand, daß auch hier eine Zurückweisung des Patentanspruchs selbstverständlich ist.

Die Gerichte gehen bei der Beurteilung derartiger Verfahren so weit, daß eine Verfälschung für sie auch dann in Frage kommt, wenn durch das Verfahren (es handelt sich bei der Entscheidung des Gerichts um einen Zusatz von schwefelsaurem Natron zu Hackfleisch[2]) die Lebensmittel im Nährwert gar nicht beeinträchtigt werden, sondern ihnen nur der Anschein größerer Frische verliehen wird. Dieser Rechtsprechung muß indessen das Patentamt Rechnung tragen.

Die genannten Fälle müssen aber noch als verhältnismäßig einfach bezeichnet werden, denn bei näherer Überlegung und bei Kenntnis der Rechtsprechung kann hier in der Mehrzahl nicht gut zweifelhaft erscheinen, daß derartige Verfahren das Gesetz verletzen und infolgedessen der Anspruch auf Patenterteilung ausgeschlossen ist. Es gibt aber auch Fälle, die nicht klar liegen, weil eine ständige Praxis sich in Widerspruch zu dem Gesetz gestellt hat und dadurch geradezu eine Art Gewohnheitsrecht geschaffen ist.

Bekanntlich werden in der Konservenindustrie die Gemüse mit Kupfervitriol gegrünt, und dies, trotzdem § 1 des Farbengesetzes vom 5. 7. 1887 die Verwendung von Kupfer ausdrücklich verbietet. Obwohl das Reichsgericht noch im Jahre 1914 Konservenfabrikanten wegen Verstoßes gegen das Gesetz bestraft hat, auch wenn die zugesetzte Menge Kupfervitriol jeden gesundheitlichen Schaden ausschloß, wurden die Gemüse immer weiter mit Kupfer gegrünt, jetzt sogar unter ausdrücklicher Billigung des Reichsgesundheitsamtes und des Innenministeriums. Würde nun ein Verfahren erfunden, das das Grünen der Gemüse mit Kupfervitriol wesentlich verbessert und erleichtert, so würde das Patentamt vor die Frage gestellt, ob es im Widerspruch zu dem klaren Wortlaut des Gesetzes unter Berufung auf den tatsächlichen Zustand ein Patent erteilen dürfte.

Meines Erachtens würde die Frage zu bejahen sein, weil sich hier ein Gewohnheitsrecht gebildet hat, das das geschriebene Gesetz überwunden hat. Trotzdem ist nicht abzusehen, wie die Entscheidung tatsächlich lauten würde. Fälle, wie die hier geschilderten, sind aber gar nicht selten. Man kann daraus entnehmen, daß es unter Umständen gar keiner besonderen Fahrlässigkeit oder Gesetzesunkenntnis bedarf, um mit dem Patentanspruch doch auf große Schwierigkeiten zu stoßen. Gerade auf dem ungeheuren Gebiet des Lebensmittelrechts ist es außerordentlich leicht, im besten Glauben an die Güte des Verfahrens den Patentanspruch nicht durchsetzen zu

[1]) Holthöfer-Juckenack, S. 85, § 4, XI; R. G. vom 27. 3. 1908; J. W. 1908, 600.

[2]) Deutsche Juristenzeitung 1902, 394; R. G. vom 27. 2. 1902.

können, weil trotz Erfüllung aller patentrechtlicher Voraussetzungen als solcher das Verfahren doch gegen die bestehenden Bestimmungen verstößt. Schon bei der Problemstellung mußte sich daher der Erfinder klar werden, ob das Ziel, das er sich gesteckt hat, und die Mittel, mit denen er es erreichen will, den Gesetzen nicht zuwiderlaufen. Denn hier handelt es sich um unheilbare Mängel. Während die eigentlichen patentrechtlichen Verstöße häufig beseitigt werden können, ist dies naturgemäß ausgeschlossen, wenn entweder das Problem oder die Lösung gesetzwidrig ist oder gegen die guten Sitten verstößt. Gerade hier empfiehlt es sich am wenigsten, sich auf das eigene Gefühl, das man von „Gut" oder „Böse" hat, zu verlassen. Denn erfahrungsgemäß ist gerade der Erfinder häufig nicht in der Lage, sozusagen außerhalb des Gesichtskreises der Erfindung zu treten und kritisch die Gesetzmäßigkeit seiner Erfindung abzuwägen. [A. 84.]

Fortschritte in der Mikroanalyse.

Von A. Benedetti-Pichler,

Privatdozent an der Technischen Hochschule in Graz.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Breslau (1929).

(Eingeg. 24. Mai 1929.)

Über die Fortschritte der Mikroanalyse wird derzeit in der Zeitschrift „Mikrochemie" und in der „Zeitschrift für analytische Chemie" fortlaufend berichtet. Ich kann mich also zweckmäßig auf die ausführlichere Besprechung einiger weniger, wesentlich mikromethodischer Arbeiten beschränken. Es sei dabei gestattet, die Arbeiten unseres Institutes etwas eingehender zu behandeln.

Hinsichtlich der qualitativen Mikroanalyse, deren Methodik im letzten Jahrzehnt nur mehr wenig Bereicherung erfahren hat, seien lediglich einige Gesichtspunkte hervorgehoben.

Bekanntlich nehmen wir an, daß das chemische Verhalten der Stoffe im allgemeinen von der Masse unabhängig ist. Die Reaktionen, die ein Liter einer Lösung gibt, spielen sich auch in jedem Kubikmillimeter derselben ab. Somit muß auch die Empfindlichkeit analytischer Reaktionen unabhängig sein von den absoluten Mengen, mit denen sie ausgeführt werden[1]). Dasselbe gilt für die Grenzverhältnisse[2]), welche angeben, neben wie vielen Teilen anderer Substanzen der nachzuweisende Stoff noch erkannt werden kann.

Die Mikroanalyse kann also nicht das Instrument zur Spurensuche sein. Wenn es keine Makromethode gibt, um einen Teil des gesuchten Stoffes in beispielsweise 100 000 Teilen eines Materiales nachzuweisen oder zu bestimmen, dann gibt es hierzu im allgemeinen auch keine Mikromethode. Wohl aber wird es sich bei der Aufsuchung oder Bestimmung von Spuren, wenn man die Wahl zwischen Makro- und Mikroverfahren hat, sehr oft vorteilhaft erweisen, mit der Mikromethode oder mit einer Kombination von Makro- und Mikroverfahren zu arbeiten, um dadurch die Menge des zur Untersuchung erforderlichen Ausgangsmateriales auf ein erträgliches Maß herabzusetzen.

Die Bestrebungen verschiedener Forscher[3]), den Schatz unserer spezifischen und Spezialreagenzien derart zu vergrößern, daß sowohl die Empfindlichkeit der Nachweise wie auch die Grenzverhältnisse günstiger gestaltet werden, wirken sich in gleicher Weise zum Vorteil von Makro- und Mikroanalyse aus.

Wenn man von der Eindeutigkeit, der leichten Ausführbarkeit usf. absieht, ist der mikroanalytische Wert einer Reaktion nicht durch die Empfindlichkeit, sondern durch die Erfassungsgrenze bestimmt. Diese wird nach F. Feigl[4]) als die absolute Menge eines Stoffes angegeben, welche mit Hilfe der Reaktion eben noch erkannt werden kann. Je niedriger die Erfassungsgrenze liegt, mit desto geringeren Mengen Ausgangsmaterial kann natürlich die Mikroanalyse begonnen werden.

Die Erfassungsgrenze wird durch die Empfindlichkeit der Reaktion, durch die Grenzverhältnisse, durch die Ausführungstechnik und die durch die letztere gebotenen Möglichkeiten, den Ausfall der Reaktion in überzeugender Weise kenntlich zu machen, bestimmt. Mit der Ausbildung der Versuchstechnik (Fadenreaktionen, Arbeiten in der Capillare und in Spitzröhrchen) hat F. Emich[5]) ganz allgemein die Wege zur mikrochemischen Auswertung analytischer Reaktionen gewiesen.

Nun liefert z. B. eine Kristallfällungsreaktion auch an der Erfassungsgrenze noch immer eine größere Anzahl von Kristallen, von denen jeder einzelne für den Nachweis genügen würde. Wir unterscheiden dementsprechend die theoretische Erfassungsgrenze — Masse des gesuchten Stoffes, die z. B. in einem eben noch einwandfrei zu identifizierenden Kristall enthalten wäre, — von der praktischen Erfassungsgrenze. Das Ideal wäre, die praktische Erfassungsgrenze, die im allgemeinen einige Zehnerpotenzen höher liegt, bis zur Reizschwelle, zur theoretischen Erfassungsgrenze herabzudrücken. Im Falle des spektroskopischen Nachweises von Helium und Neon ist dies neuestens F. Paneth und K. Peters[6]) gelungen. Sie bringen die durch Quecksilber abgesperrte Gasblase am Ende einer einseitig geschlossenen Capillare von etwa 0,1 mm lichter Weite unter Benutzung von Außenelektroden zum Leuchten. Die winzigen leuchtenden Pünktchen, die spektroskopisch untersucht werden, sind mit ausgeruhtem Auge eben noch sichtbar. Es wäre aber nicht mehr möglich, einen Teil des ausgesendeten Lichtes abzublenden. Man arbeitet also praktisch bereits an der Reizschwelle und erreicht

[1]) Zur Sichtbarmachung der Farbreaktionen ist selbstverständlich eine gewisse Schichtdicke erforderlich.

[2]) N. Schoorl, Ztschr. analyt. Chem. **46**, 661 [1907].

[3]) Nur wenige Arbeiten aus den letzten Jahren seien angeführt: R. Berg, Journ. prakt. Chem. (2) **115**, 178 [1927]; E. Eegrive, Ztschr. analyt. Chem. **70**, 400 [1927]; F. Feigl, Ztschr. angew. Chem. **39**, 393 [1926]; Mikrochemie **1**, 4 u. 74 [1923]; **2**, 186 [1924]; **7**, 10 [1929]; Hellmut Fischer, Wissenschaftl. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **4**, 158 [1925]; Ztschr. analyt. Chem. **73**, 54 [1928]; F. L. Hahn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1394 [1924]; A. Martini, Trabajos al segundo congreso de quimica, Buenos Aires 1924; Mikrochemie **6**, 1, 28 u. 63 [1928]; **7**, 30 [1929]; G. Spacu, Ztschr. analyt. Chem. **64**, 342 [1924].

[4]) Mikrochemie **1**, 6 [1923].

[5]) Wiener Monatsh. f. Chem. **22**, 670 [1901]; mit J. Donau ebenda **28**, 825 [1907]. F. Emich, Ztschr. analyt. Chem. **54**, 493 [1915]; **56**, 1 [1917].

[6]) Ztschr. physikal. Chem. **134**, 353 [1928]; Abt. B, **1**, 170 u. 253 [1928]. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **175**, 383 [1928]. Ztschr. Elektrochem. **34**, 645 [1928].

Erfassungsgrenzen von je 10^{-10} cm³ der beiden Gase, unter Normalbedingungen gemessen. Man könnte also z. B. noch in 10^{-11} g Thorianit das enthaltene Helium nachweisen. Das Verfahren ermöglichte, in Fragen der Elementumwandlung entscheidende Urteile zu fällen, vermehrte unsere Kenntnisse betreffend die große Verbreitung des Heliums in der Erdrinde und gestattete eine eingehende Untersuchung der Fähigkeit des Heliums, durch Glas zu diffundieren. Dabei zeigte sich, daß Helium und Neon mit Hilfe der Diffusion durch Glas bzw. durch Benutzung ihrer selektiven Adsorption an (Lösung in) Glas weitgehend getrennt werden können. Die mit dem besprochenen Nachweisverfahren ausgeführten Studien über das Dichthalten von Vakuumapparaturen ergaben für die Experimentaltechnik wertvolle Erkenntnisse.

Die älteste quantitative Mikromethode, das Verfahren von Viktor Goldschmidt[7]) zur Bestimmung des Goldes, hat sich in der Bearbeitung von F. Haber und seinen Mitarbeitern[8]) hervorragend bewährt und sehr bemerkenswerte Ergebnisse geliefert. Die bei dem Verfahren schließlich erhaltenen Goldperlen werden bekanntlich mikrometrisch ausgemessen. So konnten Goldmengen von nur 0,001 $\mu g = 10^{-9}$ g mit einem maximalen relativen Fehler von 50%, Goldmengen von 0,01 $\mu g = 10^{-8}$ g mit einem maximalen Fehler von 10% bestimmt werden. Anläßlich der Bestimmung von Gold und Silber in Rheinwasser- und Meerwasserproben und besonders bei der Untersuchung der verschiedenen Materialien im Zusammenhange mit der Fage nach der Umwandlung von Quecksilber in Gold lehrte das Verfahren die ungeheure Verbreitung von Goldspuren erkennen und zeigte damit die Notwendigkeit einer peinlichen Reinhaltung der Geräte und Arbeitsräume, die für derartige Untersuchungen benutzt werden sollen.

Von den Methoden der Niederschlagsbehandlung für die Gewichtsanalyse sei nur ein von F. Emich[9]) erdachtes Verfahren erwähnt, das zunächst für das Arbeiten mit der Kuhlmannschen Mikrowaage bestimmt war. Es wurde inzwischen aber auch schon mit vorzüglichem Erfolge von E. J. Hartung[10]) in Melbourne, der mit Steele-Grant-Waagen arbeitet, für die Ausführung von Mikroanalysen mit Einwaagen von nur einigen Zehntelmilligrammen Substanz verwendet.

Das Verfahren basiert auf der „Methode der drei Wägungen", d. h. die Wägungsform kommt mit denselben Geräten zur Wägung wie die Ausgangssubstanz. Somit entfällt das Überführen des Niederschlages aus dem Fällungsgefäß in das Wägungsgefäß. Zur Trennung von Niederschlag und Lösung benützt man Tauchfilter, die Filter- oder Saugstäbchen[11]) genannt werden.

Vorteilhaft verwendet man jeden Becher mit dem dazu gehörigen Filterstäbchen nur für eine Art von Bestimmungen. Die beiden werden vor Beginn der Analyse gereinigt und getrocknet, hierauf zusammen auf der Mikrowaage gegen ein mit Glasschrott gefülltes Tarafläschchen austariert. Einige Milligramme der zu untersuchenden Substanz kommen in den Becher. Nun wägt man zum zweiten Male. Dann wird die Analysenprobe im Becher gelöst, die Wägungsform ausgefällt, die überstehende Lösung und später die Waschflüssigkeiten werden durch das Tauchfilter abgezogen, das hierzu mit einer Absaugvorrichtung verbunden wird. Das Filtrat kann, wenn man in ihm einen weiteren Bestandteil zu bestimmen gedenkt, gleich wieder in einem mit dem zugehörigen Filterstäbchen austarierten Becher aufgefangen werden. Nach beendetem Waschen befindet sich der Niederschlag z. T. auf der Filterschicht im Saugstäbchen, z. T. im Becher. Niederschlag, Becher und Stäbchen werden zusammen getrocknet und gewogen. Man besitzt dann alle für die Berechnung des Gehaltes erforderlichen Daten. Das Trocknen erfolgt neuerdings in einem etwa 3 cm weiten Glasrohr, in das von der einen Seite her ein Glasrohr von 0,3 cm äußerem Durchmesser gasdicht eingeführt werden kann. Das Stäbchen wird durch einen Gummischlauch mit dem inneren Glasrohr, das mit der Vakuumleitung in Verbindung steht, verbunden. Dann führt man Stäbchen und Becher in das weite Glasrohr ein. Letzteres wird mit einem Gummistopfen verschlossen. Der Eintritt der Außenluft ist nur durch ein Luftfilter möglich. Läßt man das Lumen des Luftfilters an einer Stelle zu einer haarfeinen Capillare zusammenfallen, dann erhält man bereits im Innern des weiten Rohres ein Vakuum, wodurch das Trocknen des Bechers beschleunigt wird. Das Erhitzen erfolgt in einem gasgeheizten, dem F. Preglschen Regenerierungsblock nachgebildeten Aluminiumblock. Die Trocknung kann natürlich in jedem beliebigen Gasstrom vorgenommen werden.

Für die Vorteile der hier skizzierten Arbeitstechnik sei ein Beispiel gebracht. Die von R. Berg[12]) und von F. L. Hahn und K. Vieweg[13]) vorgeschlagene Bestimmung des Aluminiums als 8-Oxychinolinverbindung ist mit einigen Milligrammen Probe leichter durchzuführen als mit der üblichen Einwaage. Mit Hilfe eines Asbestfilterstäbchens läßt sich der Niederschlag sehr gut filtrieren und auswaschen. Das Trocknen erfordert nur fünf Minuten gegenüber einer Trocknungszeit von wenigstens drei Stunden bei der Makroarbeit. Die Ergebnisse lassen nichts zu wünschen übrig. Von Ungeübten wurden in ersten Versuchen mit Alaunmengen, die nur wenigen Zehntelmilligrammen Aluminiumoxyd entsprachen, ausnahmslos vorzügliche Resultate erhalten. Das zeigt wohl einwandfrei, daß die geschilderte Arbeitstechnik keinerlei Schwierigkeiten bereitet.

Man könnte nun leicht zu der Ansicht verleitet werden, daß den gravimetrischen Mikromethoden nur eine sehr beschränkte Bedeutung zukomme, da die besonders von amerikanischen Forschern bevorzugten colorimetrischen und nephelometrischen Verfahren einfacher und rascher zum Ziele führen. Dem ist aber entgegenzuhalten, daß bei der quantitativen Auswertung der meisten Farbreaktionen das Beersche Gesetz nicht benutzt werden kann[14]). Das macht die Bestimmungen nicht undurchführbar, bedingt jedoch eine umständlichere Arbeitsweise. Man benötigt Eichkurven oder muß die Vergleichslösungen den Konzentrationen der Proben nahe angleichen.

Handelt es sich um kolloide Färbungen, dann kommt hierzu noch das Problem, die Teilchengröße in Probe und Standard übereinstimmend zu erhalten. Die gleiche Voraussetzung muß auch bei den nephelometrischen Verfahren erfüllt werden. Wenn man nun die Probleme der Dispersoidanalyse, die Schwierigkeit, in kolloiden Lösungen die Teilchengröße konstant zu halten, gründlich überlegt, dann ergibt sich das Bedürfnis, die Ergebnisse derartiger Bestimmungen auf anderem Wege kontrollieren zu können.

Im übrigen haben sich die colorimetrischen und die nephelometrischen Methoden — ich verweise bei dieser Gelegenheit auf den Vortrag von Herrn Dr. E. Naumann in der Fachgruppe für Wasserchemie — besonders im Gebrauch bei täglich zu wiederholenden Analysenserien geeignet gezeigt.

[7]) Ztschr. analyt. Chem. 16, 434 u. 449 [1877].
[8]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 147, 156 [1925].
[9]) Mikrochemisches Praktikum, S. 63, München 1924.
[10]) Report of the Australasian Assoc. f. the Advancement of Science 17, 241 [1924]. Journ. chem. Soc. London 1926, 840.
[11]) Zur Unterscheidung von den „Filterröhrchen".
[12]) Ztschr. analyt. Chem. 71, 369 [1927].
[13]) Ebenda Seite 122.
[14]) Man sehe hierzu H. v. Halban u. E. Zimpelmann, Ztschr. Elektrochem. 34, 387 [1928], und K. Jablozyński u. W. Stankiewicz, Chem. Ztrbl. 99, II, 472 [1928].

Auch die Methoden der Mikro-Maßanalyse empfehlen sich in erster Linie für den Fall des häufigen Gebrauches. Dabei muß aber betont werden, daß hier der Erlangung exakter Ergebnisse keine prinzipiellen Hindernisse entgegenstehen, besonders wenn man gegebenen Falles die Methoden der elektrometrischen Äquivalenzpunktbestimmung heranzieht.

Als Mikrobürette beginnt sich die primitivste Form einzubürgern, die sogenannte Bürette mit oberem Hahn: eine Meßpipette mit irgendeiner Vorrichtung, die den Fingerverschluß ersetzt. Die Büretten von J. W. Trevan[15]), P. Brandt Rehberg[16]), L. Pincussen[17]), E. M. P. Widmark und S. L. Örskow[18]) und von J. Laskin[19]) benutzen sämtlich das von F. Emich[20]) im Jahre 1914 erstmalig herangezogene Prinzip, die Maßflüssigkeit mit Hilfe eines in Quecksilber laufenden Stempels (Schraube) aus der mehr oder minder spritzenartig ausgebildeten Bürette auszudrücken. Das Verfahren ermöglicht die Abmessung kleinster Volumina. S. Wermuth[21]) konnte mit der in unserem Institut erprobten Konstruktion noch 0,000 005 ccm Maßflüssigkeit abmessen.

Bei weniger extremen Ansprüchen kann man auf die Quecksilberschraube verzichten. Derartige Mikrobüretten mit oberem Hahn wurden in letzter Zeit von E. Schilow[22]) und von P. Fuchs[23]) angegeben. Das einfachste Modell scheint mir aber doch die schon von Friedrich Mohr[24]) 1874 allerdings für die Abmessung größerer Volumina beschriebene Bürette zu sein, wenn man der Bremscapillare am unteren Ende des Schlauches ein Lumen von höchstens einigen Hundertstelmillimetern gibt[25]). Bei einfachster Handhabung eignet sich diese Bürette hervorragend gut für Mikrotitrationen.

Weiter seien zwei noch im Ausbau befindliche Untersuchungsmethoden besprochen, die radiometrische Mikroanalyse von R. Ehrenberg[26]) und die „Schlierenmethode".

R. Ehrenberg geht von der von F. Paneth und G. v. Hevesy[27]) eingeführten Verwendung radioaktiver Stoffe als Indikatoren aus und entwickelt die Methodik einer quantitativen Mikroanalyse, bei der die Wägung der Niederschläge durch die elektrometrische Bestimmung der in der Lösung zurückbleibenden Aktivität ersetzt ist. —

Handelt es sich etwa um eine Phosphorsäurebestimmung, so bringt R. Ehrenberg je 2 cm³ der Probelösungen wie auch mehrerer Phosphatlösungen bekannten Gehaltes in Zentrifugiergläschen und fällt durch Zugabe von je 1 cm³ einer $n/_{1000}$-Bleinitratlösung, die zuvor durch Auflösen einer kleinen Menge Thorium B — eines radioaktiven Isotopen von Blei — aktiviert worden war. Nach einigem Stehen werden die Proben zentrifugiert, hierauf entnimmt Ehrenberg mit einer Pipette den über den Niederschlägen befindlichen klaren Lösungen je 2 cm³, die auf Uhrgläsern zur Trockne eingedampft werden. In den Rückständen wird nach sechs Stunden, in welcher Zeit das radioaktive Gleichgewicht erreicht ist, die Aktivität bestimmt. Die Differenz „Aktivität im Leerversuch minus Aktivität im Hauptversuch" entspricht der Menge des im Hauptversuche ausgefällten Bleis, mithin der Menge der Phosphorsäure. Die Parallelbestimmungen mit Phosphatlösungen bekannten Gehaltes dienen zur Aufstellung einer Eichkurve, mit Hilfe welcher die Ergebnisse der Bestimmungen ausgewertet werden.

Ähnlich können alle Ionen bestimmt werden, die mit Bleiion schwerlösliche Niederschläge geben (Hydroxyl-, Carbonat-, Sulfat-, Chromat-, Oxalation). Die Bestimmung anderer Ionen ist prinzipiell stets auf dem Umwege über mehrere Umsetzungen zu erreichen, die so geführt werden, daß man den Überschuß an jeweiligem Reagens mit dem folgenden Reagens zurückmißt. Die Reihenfolge der Reaktionen richtet man so ein, daß der letzte Reagensüberschuß durch Fällung mit der aktivierten Bleilösung bestimmt wird.

Die theoretischen Grundlagen der radiometrischen Mikroanalyse werden in R. Ehrenbergs Veröffentlichungen nur zum Teil behandelt. Man könnte im ersten Moment eine Schwierigkeit darin vermuten, daß das den Lösungen zugesetzte Thorium B dem radioaktiven Zerfall unterliegt. In 10,6 Stunden verringert sich die ursprüngliche Menge auf die Hälfte. Doch bedingt der Zerfall, wie an anderer Stelle[28]) auseinandergesetzt wurde, keinen Fehler, der mit der Genauigkeit der Aktivitätsbestimmung (1 Promille) nicht zu vereinbaren wäre.

Da die elektrometrische Aktivitätsbestimmung noch ungeheuer geringe Stoffmengen zu erfassen imstande ist (z. B. 10^{-15} g hochaktiver Elemente), berechtigt die radiometrische Methodik im Hinblick auf die quantitative Mikroanalyse mit extrem kleinen Stoffmengen zu großen Hoffnungen. Denn gleichzeitig ist ihre Arbeitstechnik besonders einfach. Die erhaltenen Niederschläge werden für die Messungen nicht benötigt, wodurch ihre Reinigung und Isolierung überflüssig wird und das Auswaschen entfällt. Daher bleiben die durch die Löslichkeit der Niederschläge entstehenden Fehler von vornherein klein. Sie können durch Herabsetzung der Flüssigkeitsvolumina noch verringert werden und eliminieren sich außerdem zur Hauptsache durch den Gebrauch der Eichkurven. Ja, es ist nicht einmal erforderlich, daß die Umsetzungen nach bekannten Gesetzen verlaufen, denn die Eichkurve gestattet eine rein empirische Auswertung der Versuchsergebnisse. —

Schlieren definiert A. Toepler[29]) als Stellen abweichender Refraktion[30]) in einem sonst optisch homogenen Medium. Zur Sichtbarmachung von Vorgängen wurde die Schlierenerscheinung seit Toepler bei ballistischen, physikalischen und physikochemischen Versuchen verwendet.

1928 hat G. Jaeger[31]) Versuche über die Ermittlung der Konzentration von Lösungen durch Schlierenbeobachtung veröffentlicht. Auf breiterer Basis angelegte Untersuchungen, betreffend die analytische Auswertung derselben optischen Erscheinung wurden in unserem Institut etwa gleichzeitig — die ersten orientierenden Versuche wurden mit E. Reichel im Jahre 1925 ausgeführt — mit mehreren Mitarbeitern, H. Alber, H. Häusler, R. Rašin-Streden, M. Renzenberg und E. Schally, unternommen. Mit Erlaubnis

15) Lancet 202, 786 [1922].
16) Biochemical Journ. 19, 270 [1925].
17) Biochem. Ztschr. 186, 32 [1927].
18) Ebenda 201, 15 [1928].
19) Chem. Ztrbl. 100, I, 110 [1929].
20) A. Stähler, E. Tiede u. F. Richter, Handbuch d. Arbeitsmethoden in d. anorgan. Chem. II, 671.
21) Dissertation, Universität Graz, 1914.
22) Ztschr. analyt. Chem. 70, 23 [1927]; 76, 212 [1929].
23) Ebenda 76, 166 [1929].
24) Titriermethode, Braunschweig 1874.
25) A. Benedetti-Pichler, Ztschr. analyt. Chem. 73, 200 [1928].
26) Biochem. Ztschr. 164, 183 [1925]; 172, 10 [1926]; 183, 63 u. 68 [1927] und 197, 467 [1928].
27) Man sehe auch etwa O. Hahn, Naturwiss. 17, 295 [1929]: Die Emaniermethode als Hilfsmittel bei chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen.
28) Ztschr. analyt. Chem. 77, 141 [1929].
29) Vgl. Ostwalds Klassiker, 157 u. 158. Band.
30) Sind zur Hauptsache nur Dispersionsunterschiede vorhanden, dann werden farbige Schlieren erhalten.
31) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1654 [1928].

von Prof. E m i c h darf ich auch über einige bisher noch nicht veröffentlichte Ergebnisse berichten[32]).

In möglichst gedrängter Form sei zunächst die Arbeitsweise beschrieben. Zum Vergleich zweier Flüssigkeiten kommt die eine, die „Standprobe", in eine geeignete kleine Küvette (Abb. 1), die für viele Zwecke aus

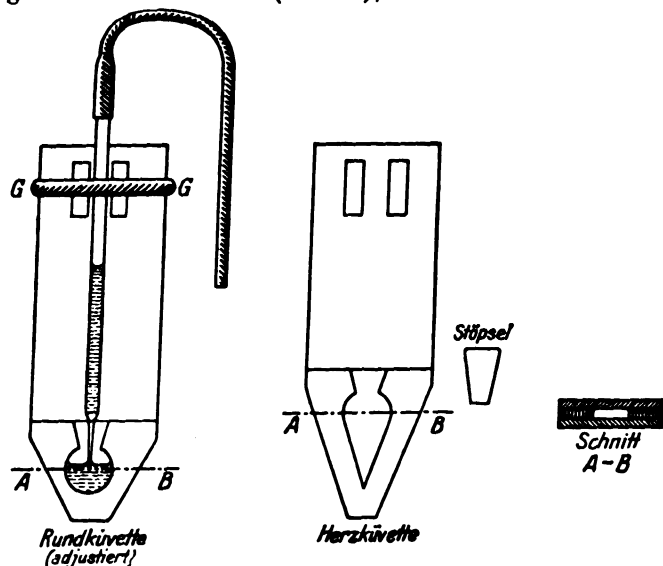


Abb. 1.

Objektträgern durch entsprechendes Zusammenkitten hergestellt werden kann. Die Firma C. Z e i s s, Jena, liefert auch ganz aus Glas verschmolzene Küvetten, ferner kittlose Küvetten, bei welchen die einzelnen Teile — Grundplatte, Mittelstück und Deckplatte — derart eben geschliffen sind, daß sie bei mäßigem Druck dicht aufeinander passen. Die andere Flüssigkeit, die „Fließprobe", läßt man aus einer unten auf etwa 0,1 mm Lumen ausgezogenen Capillare, die im übrigen etwa 1 bis 2 mm lichte Weite besitzt, in die Standprobe einströmen. Um den Beginn des Ausströmens bequem auslösen zu können, trennt man zunächst Fließ- und Standprobe, indem man vor dem Eintauchen in die Standprobe ein Luftbläschen in die Auslaufspitze der Capillare einsaugt. Ein Fingerdruck auf den Gummischlauch treibt dann die Luftblase aus und das Einströmen der Fließprobe beginnt.

Zur Beobachtung der Schlierenerscheinung wird meist ein modifiziertes Schlierenmikroskop nach A. T o e p l e r verwendet. Abb. 2 zeigt eine Ansicht desselben. Man sieht den Beleuchtungsspalt B, den um die Tubusachse drehbaren Tisch H, an dem die Küvette in aufrechter Lage eingespannt wird, und das um die Vertikalachse A drehbare Horizontalmikroskop, in dessen Tubus sich ein zweiter Spalt, der „Tubusspalt", befindet. Beleuchtet wird am besten mit einer mattierten Glühbirne, die nahe vor dem Beleuchungsspalt angebracht wird. Die Anordnung der beiden zueinander parallel gestellten Spalte bewirkt, daß zur Abbildung hauptsächlich die Randstrahlen herangezogen werden. Dadurch treten die optischen Inhomogenitäten des abgebildeten Objektes deutlich hervor.

Das Gesichtsfeld des Schlierenmikroskopes zeigt drei Zonen (Abb. 3 u. 4). Die Mitte ist hell erleuchtet, die beiden Seiten sind dunkel. Der eine (linke) seitliche Schatten mit verwaschenem Rand rührt von der Abblendung am Tubusspalt her. Der schärfer begrenzte dunkle Teil auf

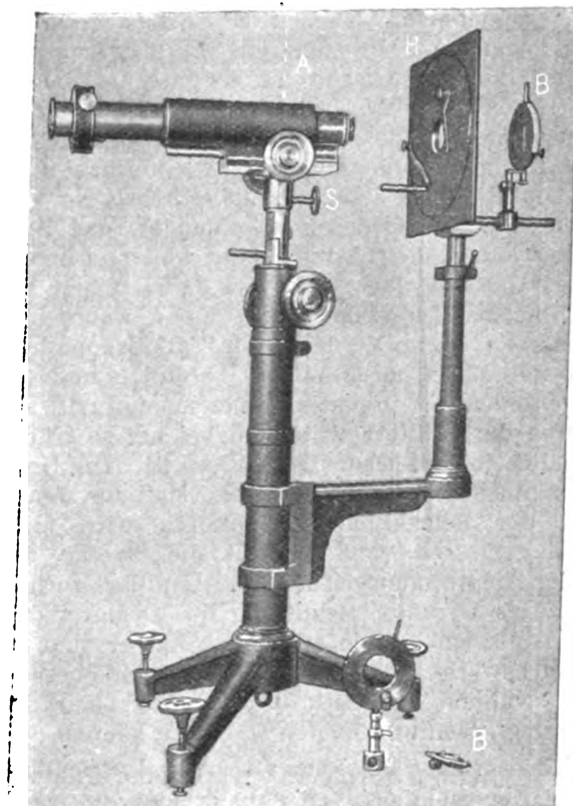


Abb. 2.

der gegenüberliegenden Seite stellt die etwas unscharfe Abbildung der einen Hälfte des Beleuchtungsspaltes dar. Die Schliere wird am deutlichsten sichtbar, wenn ihr Bild am Rande des verschwommenen Schattens erscheint.

Ist der Schatten der Schliere dem verschwommenen Schatten zugewendet, dann besitzt die Fließprobe bei der

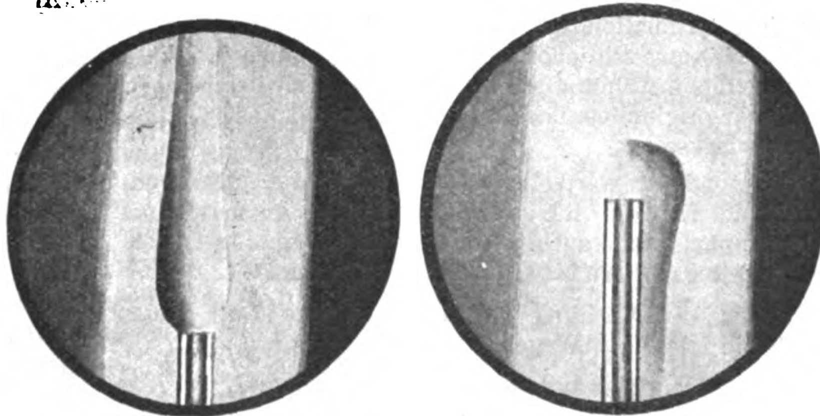


Abb. 3. Abb. 4.

hier gewählten Anordnung die höhere Refraktion. Die Schliere wird als positiv bezeichnet. Ist die Fließprobe schwächer brechend als die Standprobe, dann ist der Schlierenschatten vom verwaschenen Schatten abgewendet: Wir nennen die Schliere negativ.

Das Schlierenphänomen zeigt aber nicht nur den Unterschied der Refraktionen, sondern auch — und zwar in sehr empfindlicher Weise — die Verschiedenheit im spezifischen Gewichte der beiden Flüssigkeitsproben. Je nachdem die Fließprobe spezifisch schwerer oder leichter

[32]) Bisherige Veröffentlichungen: Anzeiger d. Akad. d. Wiss. i. Wien 1927, math. naturw. Kl. Nr. 6 vom 4. 2. 1927, und Wiener Monatsh. f. Chem. 50, 745 [1928]. Für die gütige Beratung bei der Abfassung des Vortrages sei es mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. F. E m i c h den ergebensten Dank auszusprechen. Auch Herrn Dr. Edgar S c h a l l y bin ich für seine Hilfe bei der Zusammenstellung der für den Vortrag bestimmten Schlierenversuche zu Dank verpflichtet.

als die Standprobe ist, wird die Schliere als „fallend" oder „steigend" bezeichnet.

Es ist weiter gelungen, in Fällen, in denen sich die Refraktionen von Fließ- und Standprobe nicht stark unterscheiden, auch eine Art Messung des Refraktionsunterschiedes, der „Schlierenstärke", in einfacher Weise vorzunehmen. Rašin-Streden ging dabei von der folgenden Überlegung aus: Bei der empfindlichsten Einstellung, also wenn die Schliere am Rande des verwaschenen Schattens abgebildet wird, sind noch Brechungsunterschiede von etwa einer Einheit in der vierten Dezimale erkennbar. Schwenkt man nun den Mikroskoptubus um seine vertikale Achse, so weichen die beiden Schattengrenzen auseinander, das Bild der Schliere wandert gleichzeitig immer weiter in den hellen Teil des Gesichtsfeldes und wird dabei immer undeutlicher, bis es schließlich nicht mehr wahrgenommen werden kann. Beim Verdrehen des Mikroskoptubus wird die Einstellung in bezug auf die Abbildung optischer Inhomogenitäten des Objektes immer unempfindlicher. Die Konturen der Schliere werden dabei um so früher verschwinden, je schwächer die Schliere ist. Die Größe des Schwenkungswinkels gibt also ein Maß für den Unterschied der Refraktionen. Praktisch wird nicht der Winkel gemessen, sondern z. B. die Strecke, die vom Bild der Ausströmungsöffnung der Capillare zurückgelegt wird. Das ist unter Benutzung des Ocularmikrometers einfach möglich. — Die erhaltenen Zahlen sind lediglich Vergleichswerte. Doch bedeutet es einen Fortschritt, an Stelle subjektiver Ausdrücke, wie „starke" oder „schwache" Schliere, Zahlen setzen zu können.

Hinsichtlich der analytischen Verwendung der Schlierenerscheinung liegt am nächsten, an die Bestimmung der Konzentration von Lösungen zu denken. Man läßt die zu prüfende Lösung in verschiedene Standproben von bekanntem Gehalt einfließen. Beim Übergang von der zunächstliegenden Vergleichslösung höherer Konzentration zur Vergleichslösung nächstniedrigeren Gehaltes wird das Schlierenbild eine zweifache Veränderung aufweisen. Die im ersten Versuch negative steigende Schliere geht über in eine positive fallende Schliere. Mit Hilfe der Schlieren**messung** kann man durch Interpolation auf die Konzentration der zu prüfenden Lösung schließen. Mit diesem Problem hat sich, wie bereits erwähnt, auch G. Jaeger (l. c.) beschäftigt; auf sein originelles Titrationsverfahren sei ausdrücklich hingewiesen.

Besonders wertvoll erweist sich die Schlierenmethode für die **Reinheitsprüfung**, besonders wenn man dabei auch an die Feststellung der Gleichteiligkeit **erstmalig** isolierter Stoffe denkt.

Zur Untersuchung von **Flüssigkeiten** bieten sich die folgenden Wege:

1. Der Vergleich mit einem Standardpräparat.
2. Man unterwirft die Probe der fraktionierten Destillation und vergleicht das Destillat mit dem Rückstand; auch kann man das Destillat oder den Rückstand zur Originalprobe fließen lassen. Treten dabei Schlieren auf, so zeigt dies, falls eine Zersetzung bei der Siedetemperatur ausgeschlossen erscheint, daß ein Gemisch vorliegt und durch die Destillation eine wenigstens teilweise Trennung der Bestandteile stattgefunden hat.
3. Man versucht eine Zerlegung des Gemisches durch fraktioniertes Schmelzen: Eine etwa 10 cm lange Capillare ist durch einen Asbestpfropfen im ersten Drittel und durch eine Verengung im zweiten Drittel der Länge nach in drei Räume, I, II und III, unterteilt. 75 bis 100 cm^3 der Flüssigkeit werden im Raume I der allseitig verschlossenen Capillare durch Eintauchen in ein Kältebad zum Erstarren gebracht. Dann wird die Capillare in einer Handzentrifuge kurze Zeit ausgeschleudert, wodurch die zu Beginn des Auftauens entstehende Mutterlauge durch den Watte- oder Asbestpfropf nach III gedrückt wird. Man schneidet die Capillare jetzt zwischen II und III unterhalb der Verengung durch. Die in III befindliche Flüssigkeit wird einstweilen in eine Capillarpipette eingesaugt. II schmilzt man an der Verengung zu. Dann bringt man den Rest der Substanz in I wieder zum Erstarren und wiederholt das Zentrifugieren derart, daß der größte Teil der Substanz in geschmolzenem Zustand nach II gebracht wird. Die Capillare wird abgeschnitten. Die in I hinterbliebenen Kristalle sind inzwischen geschmolzen, die gebildete Flüssigkeit wird mit einer Capillarpipette entnommen und zur ersten Mutterlauge fließen gelassen. Das Auftreten einer Schliere zeigt das Vorhandensein von Verunreinigungen an.

Handelt es sich um die Prüfung **fester Stoffe**, so stellt man durch fraktioniertes Lösen und Kristallisieren eine Reihe von Lösungen her, die bei der gleichen Temperatur gesättigt sind. Diese werden dann entweder nur untereinander oder auch mit der Lösung eines Standardpräparates verglichen. Bei reinen Stoffen findet man die Lösungen selbstverständlich identisch, während im Falle der Gegenwart löslicher Verunreinigungen die ersten Lösungsfraktionen bzw. Mutterlaugen, welche die Fremdstoffe angereichert enthalten, erhöhte Refraktion und erhöhtes spezifisches Gewicht zeigen.

Zur Ausführung der fraktionierten Destillation bedient man sich einfacher Destillierröhrchen, die nach Bedarf eine z. B. mit Glasperlen gefüllte Rektifizierstrecke erhalten. Die Destillate werden im knieförmig gebogenen Teil der Ansatzröhrchen gesammelt.

Systematische Versuche wurden mit einer ganzen Reihe von binären Flüssigkeitsgemischen ausgeführt, darunter waren auch solche, die azeotrope Mischungen gaben. Hier sei ein Versuch mit einem Benzol vorgeführt, das sich bei refraktometrischer Prüfung rein erweisen würde. Es besitzt die vorgeschriebene Refraktion $n_D . 20^\circ = 1,5014$. Man bringt einige Zehntelkubikzentimeter des Benzols mit einer Pipette in ein Destillierröhrchen einfachster Form, in dem sich bereits mehrere Siedecapillaren befinden. Erhitzen kann man direkt mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners. Die erste Fraktion wird als Fließprobe in eine Capillarpipette aufgenommen, die Pipette mit einem Gummischlauch versehen und eine Gasblase eingesaugt. Die Fortsetzung der Destillation liefert eine Mittelfraktion, die für den Versuch nicht benötigt wird. Den Rückstand überträgt man als Standprobe in eine Küvette. Nun führt man die Pipette mit der ersten Fraktion in die Küvette ein. Ein Fingerdruck treibt die Luftblase aus der Capillare aus. Es erscheint nun eine kräftige, negative, aufsteigende Schliere, die zeigt, daß das Benzol stark verunreinigt ist.

Ein Gehalt von 1% Toluol in Benzol kann durch die Elementaranalyse nicht mehr erkannt werden. Dieser Toluolgehalt erhöht ferner den Siedepunkt des Benzols nur um etwa 0,2°, erniedrigt den Schmelzpunkt um etwa 0,5° und vermindert die Refraktion um zwei Einheiten der vierten Dezimalstelle. Die Refraktionsänderung ist also mit dem Abbe-Refraktometer nicht mehr einwandfrei feststellbar. Prüft man ein derartiges Benzol

nach den drei erwähnten Methoden, so erhält man eine eben noch erkennbare Grenzschliere beim Zufließen zu reinem Benzol. Das Verfahren der fraktionierten Destillation liefert eine schwache Schliere; die Fraktionierung durch partielles Schmelzen des erstarrten Benzols gibt starke Schlieren. Alle drei Methoden lassen also die Verunreinigung deutlich erkennen. Am geeignetsten erweist sich in diesem speziellen Fall die fraktionierte Schmelzung. Beispielsweise mußte ein Benzol „zur Analyse und zur Molekulargewichtsbestimmung" fünfmal umkristallisiert werden, um es für diese Prüfmethode „schlierenrein" zu erhalten.

Weiter eignet sich die Schlierenmethode u. a. für den Nachweis von Fermenten. Zum Beispiel wird in einer sonst mit Wasser gefüllten Küvette ein Stückchen einer Oblate mit Kanadabalsam befestigt. Auch bei langem Stehen zeigen sich an der Oblate keine wesentlichen Veränderungen. Setzt man nun dem Wasser mit Hilfe einer Platinöse eine Spur Speichel zu, so beginnt nach einiger Zeit das Ptyalin die Stärke abzubauen. Es treten fallende positive Schlieren auf, die von der Oblate heruntersinken.

Oder man bringt eine Fibrinflocke in eine Küvette mit $^{n}/_{10}$-Salzsäure. Ist die Fibrinflocke bereits in Säure derselben Konzentration vorgequollen, so zeigt sie keinerlei Veränderungen mehr. 10 Minuten nach Zusatz der Lösung eines Pepsinpräparates[33]) macht sich der Eiweißabbau bereits bemerkbar; von der Fibrinflocke ausgehend, sinken kräftige positive Schlieren zur Tiefe.

Die beiden Beispiele zeigen, wie man in einfacher und doch eindringlicher Weise Fermentprozesse demonstrieren kann. Der Weg zu einem systematischen Fermentnachweis bietet sich insofern, als man die zu prüfenden Lösungen der Reihe nach auf Stärke, Eiweiß usw. einwirken lassen kann.

Es soll natürlich nicht behauptet werden, daß die Schlierenmethode den refraktometrischen Verfahren unter allen Umständen überlegen ist. Jedenfalls aber ist sie geeignet, bei Reinheitsprüfungen die Ergebnisse der refraktometrischen Untersuchung zu kontrollieren und zu ergänzen. Wertvoll ist sicher, daß die Schlierenbeobachtung den Unterschied der Refraktionen und gleichzeitig die Verschiedenheit des spezifischen Gewichtes zweier Flüssigkeitsproben unmittelbar in sinnfälliger Weise anzeigt.

Auch darf nicht vergessen werden, daß man die Schlierenbeobachtung ohne jeden optischen Apparat ausführen kann. Man beobachtet mit unbewaffnetem Auge, indem man die Küvette vor einen helldunklen Hintergrund, z. B. vor ein Fenster mit Ausblick auf eine hell erleuchtete Gebäudewand, bringt. Die Einstellung von Auge und Küvette ist derart zu wählen, daß man neben der Schliere die Trennungslinie zwischen heller und dunkler Hälfte des Hintergrundes erblickt. So kann man mit primitiven Mitteln positive und negative Schlieren unterscheiden. Bei einiger Übung läßt sich sogar die Schlierenstärke schätzen. Dazu ist die Empfindlichkeit bei visueller Beobachtung nur wenig geringer als bei Beobachtung im Schlierenmikroskop.

[33]) Das Pepsinpräparat wird auch in $^{n}/_{10}$-Salzsäure gelöst.

Zum Schlusse sei auf die Gründe hingewiesen, die zu immer weiterer Verfeinerung der Methoden aneifern. Abgesehen von dem theoretischen Interesse, das die Erkenntnis der Grenzen unserer Versuchstechnik und des durch die Instrumente gesteigerten Wahrnehmungsvermögens unserer Sinne beansprucht, gibt es viele wichtige Probleme, für deren Bearbeitung die Methoden nicht empfindlich genug sein können. So sei erinnert, daß jeder Nachweis des Nichtauftretens einer Elementumwandlung nur innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der angewendeten Analysenmethoden geführt werden kann.

Jede Steigerung der Empfindlichkeit der Untersuchungsmethoden wird eine Erweiterung unserer Kenntnisse nach sich ziehen. So wurde durch die Anwendung der Methoden der Mikroelementaranalyse die Erforschung von Körperklassen möglich, deren Vertreter nur in beschränkten Mengen zugänglich sind. Dann sei auf die mit Mikromethoden ausgeführten Untersuchungen von Th. v. Fellenberg[34]), G. Lunde[35]), K. Scharrer[36]) und anderen über die Biochemie des Jods, über den Jodgehalt von Umwelt und Nahrung und seine physiologischen Auswirkungen hingewiesen. Auch können die Arbeiten erwähnt werden, die sich mit der Untersuchung der Verteilung der Edelmetalle, besonders der Platinmetalle, in den Gesteinen beschäftigen. G. Lunde[37]) hat hierzu unter Benutzung des Verfahrens von F. Haber mikrodokimastische Methoden ausgearbeitet. In der Biologie sind die mikrochemischen Untersuchungsmethoden unentbehrlich geworden. Und gerade im Hinblick auf die Anwendung auf diesem Gebiete wird die Forderung nach einer weiteren Verfeinerung des Verfahrens laut. So sagt G. Brunswik[38]):

Die mikrochemischen Methoden von heute können hinsichtlich des Studiums der Vorgänge in der Zelle „wegen zu geringer Empfindlichkeit und zu wenig subtiler Lokalisation bei der Lösung der Stoffwechselprobleme und weiterhin der Formwechselfragen nicht entscheidend mitwirken. Versuche in dieser Richtung müssen aus theoretisch errechenbaren Gründen zu völligem Mißerfolge führen." Eine Submikrochemie steht jedoch noch aus. An die schrittweise Verwirklichung dieser hypothetischen Methodik „könnte dann wiederum ein prinzipieller großer Fortschritt der Biologie geknüpft sein". [A. 85.]

[34]) Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods. München 1926.

[35]) mit Th. v. Fellenberg, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **165**, 225 [1927]. G. Lunde, Wien. klin. Wchschr. **1927**, Nr. 49, und 1928, Nr. 1; Verhandl. d. Schweiz. Naturforsch. Ges. Basel **1927**, II, 129; Gerlands Beitr. z. Geophysik **16**, 413 [1927] und Veröffentlichungen in norwegischen Zeitschriften.

[36]) Chemie und Biochemie des Jods. Stuttgart 1928.

[37]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **161**, 1 [1927]; Mikrochemie **5**, 16 u. 102 [1927].

[38]) Naturwiss. **11**, 881 [1923].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Ordentliche Hauptversammlung des Deutschen Kältevereins.

Dresden, 6. bis 8. Juni 1929.

Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. Dr.-Ing. H. Lorenz, Danzig.

Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. R. Mollier, Dresden: *„Rückblicke auf die Entwicklung der Kältetechnik."* — Oberveterinärrat Direktor Dr. H. A. Heiß, Straubing: *„Bau, Einrichtung und Betrieb öffentlicher Schlachthöfe, ein Arbeitsfeld für einen Forschungsausschuß für Schlachthofwissenschaft."* — Berichte der Obmänner der Arbeitsabteilungen.

Den *Bericht über die Arbeiten der Arbeitsabteilung I für wissenschaftliche Arbeiten* erstattete Oberreg.-Rat Prof. Dr. F. Henning, Berlin. Im Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ist es gelungen, die Zahl der supraleitenden Metalle und Legierungen von sechs auf acht zu erhöhen. Durch Messungen an Gasen bei tiefen Temperaturen konnte die Genauigkeit, mit der der Nullpunkt ermittelt werden kann, erhöht werden. Der richtige Wert dürfte demnach bei —273,15° liegen. Weiter wurden die Dichten organischer Stoffe bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs untersucht; in

der aliphatischen Reihe waren die gefundenen Werte immer kleiner als die berechneten, die Verbindungen mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen waren immer engräumiger als die Verbindungen mit einer ungeraden Zahl von Kohlenstoffatomen und zeigten einen relativ tieferen Schmelzpunkt. Von Dr. Moser sind Untersuchungen über die Schmelztemperatur des Eises als wärmetechnischer Fixpunkt durchgeführt worden. Der Tripelpunkt liegt um $^1/_{100}{}^0$ höher als der normale Eisschmelzpunkt, dessen Temperatur 50mal weniger zuverlässig bestimmt ist als die des Tripelpunktes. —

Der Obmann der *Arbeitsabteilung II für Bau und Lieferung von Maschinen und Apparaten*, Direktor Dipl.-Ing. O. Hippenmeyer, Wiesbaden, verweist insbesondere auf die Arbeiten von Gewerberat Zeuner über die Errichtung und Ausgestaltung der Unfallverhütungsvorrichtungen. —

Veterinärrat Direktor Dr. Bützler, Köln: „*Bericht über die Arbeiten der Arbeitsabteilung III für Anwendung von künstlicher Kälte und Natureis.*"

Im verflossenen Jahr hat sich diese Arbeitsabteilung besonders mit der Frage der Kühlung von Fleisch beschäftigt. Weiter wurde dem Bau von Kühlhallen für Fleisch in großen Städten das größte Interesse zugewandt. Auf diesem Gebiet ist ein Aufschwung unverkennbar, und die Höhe des Fleischverbrauchs der Vorkriegszeit von 52 kg je Kopf der Bevölkerung im Jahre ist heute durch die Kühlanlagen in vielen Städten wieder erreicht, ja sogar überschritten. Im Vorjahr hatte der Vorstand des Deutschen Kältevereins 500,— RM. zur Unterstützung der Arbeiten von Dr. Zacher über die Untersuchung von Speicherschädlingen und Pelzschädlingen bewilligt. Die Arbeiten erstrecken sich insbesondere auf die Pelzkonservierung durch Kälte. Es zeigte sich, daß die Eier und Larven der Pelzschädlinge oft trotz der Kälte nicht verschwinden, sondern nur sozusagen schlafen und im Winter wieder aufleben. —

Dr. Schindler: „*Über die Arbeiten des Normenausschusses.*" —

Sitzung der Arbeitsabteilung I für wissenschaftliche Arbeiten.

Vorsitzender: Oberreg.-Rat Prof. Dr. Fr. Henning, Berlin.

Prof. Dr. F. Simon, Berlin: *Messungen zur Schmelzkurve des Heliums.*"

Die Messungen erstrecken sich auf Wasserstoff, Neon und Helium. Vortr. arbeitete bei 6000 at und konnte bis zu 42° abs., das ist die achtfache kritische Temperatur, kommen. Ein kritischer Punkt wurde nicht gefunden, man kann nur sagen, daß, wenn es einen kritischen Punkt gibt, dieser bei sehr tiefen Temperaturen liegt. Wenn man die bisher gefundene Kurve weiter extrapoliert, so kann man annehmen, daß für die Verfestigung des Heliums man einen Druck von Tausenden von Atmosphären brauchen würde. Aus den Messungen kann man Schlüsse auf Körper ziehen, deren Schmelzkurve man nicht kennt und verfolgen kann. So kann man nach der Formel annehmen, daß das Eisen wahrscheinlich noch bei Temperaturen von 5000° fest ist. Aus den Untersuchungen kann man auch sichere Schlüsse ziehen in geophysikalischer Hinsicht und so annehmen, daß das Erdinnere fest ist. —

Reg.-Rat Dr. Janisch, Berlin: „*Einfluß niedriger Temperaturen auf die Lebensvorgänge bei Tieren und Pflanzen.*"

Man hat den physiologischen Nullpunkt dahin gedeutet, daß die Lebensvorgänge und die Entwicklung der Organismen aufhören und die Organismen beliebig lange bei diesem Punkt aufbewahrt werden können, und daß bei Überführung in höhere Temperaturen die Lebensvorgänge unbeschadet des Aufenthalts bei der tiefen Temperatur wieder weitergehen. Die Existenz des physiologischen Nullpunkts war aber bisher nicht bewiesen. Vortr. sucht festzustellen, welche Zeit notwendig ist, bis die Tiere bei den verschiedenen Temperaturen sterben. Die Untersuchungen wurden in Ägypten durchgeführt, weil dort die Insekten, besonders die Baumwollschädlinge, für diese Untersuchungen sehr günstig sind. Die Tiere wurden bei den verschiedenen Temperaturen ausgezählt, und in Prozent dann aufgetragen, wieviel nach einer bestimmten Zeit abgetötet waren. Die Untersuchungen zeigten, daß auch bei tiefen Temperaturen die Entwicklung vorwärtsgeht, die Entwicklung nicht sistiert wird und wir keine Möglichkeit haben, einen Entwicklungsnullpunkt festzustellen. Die verschiedenen Organismen, mit denen die Kälteindustrie zu tun hat, reagieren verschieden auf die Temperaturen. Bei den Untersuchungen, die bei höheren Temperaturen durchgeführt wurden, zeigte sich, daß bei 32° die Tiere als Greise starben, bei 39° als Eier, bei 34° sterben die Tiere als Raupen. Jedenfalls zeigen die Untersuchungen, daß es eine Temperatur gibt, bei der die Zeit bis zum Eintreten des Todes am längsten dauert. Bei tiefen Temperaturen ist die Lebensdauer höher, aber das Absterben erfolgt nicht im physiologischen Greisenalter, sondern schon in früheren Entwicklungsstadien.

Dipl.-Ing. H. Stakelbeck, Karlsruhe: „*Die Zähigkeit von Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen.*"

Die Untersuchungen zeigten, daß die Zähigkeit beim Chlornatrium am kleinsten, beim Chlormagnesium am größten ist. Bei einem Vergleich der verschiedenen Lösungen bei einer 5° oberhalb der Gefriertemperatur liegenden Betriebstemperatur zeigte sich, daß man bei Chlormagnesium mit geringerem Salzgehalt auskommt als bei Chlornatrium und Chlorcalcium. Der Einfluß der Zähigkeit spielt aber praktisch keine sehr große Rolle, im praktischen Bereich ist es gleichgültig, welche Lösung man wählt, hinsichtlich der Zähigkeit sind die untersuchten Salzlösungen gleichwertig. —

Dr.-Ing. Bosnjakovic, Dresden: „*Untersuchungen an Ammoniak- und Wassergemischen.*"

Vortr. berichtet über Untersuchungen, die im Wärmelaboratorium der Technischen Hochschule Dresden durchgeführt wurden, um die Abhängigkeit der Mischungswärme von Ammoniak und Wasser von der Temperatur zu kennen. Es werden drei Versuchsreihen angestellt: in der ersten wurden große Flüssigkeitsmengen, 1,5—2 kg, verwendet; die Apparatur wurde so gestaltet, daß keine Wärmeverluste nach außen auftreten konnten. Es zeigte sich, daß die Temperatur des Dampfes stark abhängig ist von der Temperatur der Flüssigkeit, wenn man nicht evakuierte. Die zweite Versuchsreihe erstreckt sich auf die Volumbestimmung des kondensierten Dampfes in einem kleinen Raum. Bei starker Abkühlung beginnt der Dampf sich zu kondensieren, der Druck wird mit der Temperatur stärker sinken als vorher, das Gewicht bleibt konstant. Man kann den Punkt bestimmen, wo sich überhitzter Dampf und Naßdampf schneiden. In diesem Punkt können dann die Werte kontrolliert werden mit denen aus den Versuchen mit großen Mengen. In der dritten Versuchsreihe wird der Wärmeinhalt in flüssigem Zustand bestimmt. Diese Versuche sind noch nicht zu Ende geführt. Bisher hat sich ergeben, daß für die Siedetemperatur die Abhängigkeit der Mischungswärme von der Zusammensetzung der Flüssigkeit ziemlich gut übereinstimmt. —

Arbeitsabteilung II für Bau und Lieferung von Maschinen und Apparaten.

Vorsitzender: Dipl.-Ing. O. Hippenmeyer, Wiesbaden.

Geheimrat Prof. Dr. Dr.-Ing. H. Lorenz, Danzig: „*Widerstände in Rohrerweiterungen und Krümmern.*" —

Dipl.-Ing. K. Linge, Karlsruhe: „*Über trockene Absorptionsmaschinen.*"

Je nach dem Aggregatzustand des Absorptionsmittels teilt man die Absorptionsmaschinen ein in trockene und nasse Maschinen. Als Beispiel der letzteren hat Vortr. die Wasserammoniakmaschine, als Beispiel der trockenen Maschine die Chlorcalciumammoniakmaschine durchgerechnet. Ein prinzipieller Unterschied zwischen diesen beiden Systemen besteht darin, daß beim System Wasser-Ammoniak der Dampfdruck bei konstanter Temperatur eine Funktion der Mengenverhältnisse des Ammoniaks ist, im Gegensatz dazu ist der Dampfdruck über reinem Chlorcalcium praktisch gleich Null. Die Berechnung der Reaktionswärme für den Übergang von $CaCl_2 . 2NH_3 + 2NH_3$ in $CaCl_2 . 4NH_3$ ergab 601 kCal/kg NH_3. Bei der Reaktion $CaCl_2 . 4NH_3 + 4NH_3 = CaCl_2 . 8NH_3$ ergab sich die Reaktionswärme 581 kCal/kg NH_3. Diese Reaktionswärmen sind größer als beim Gemisch Wasser-Ammoniak, wo die Werte zwischen 300 bis 500 kCal/kg NH_3 schwanken. Auf die Wirtschaftlichkeit der Maschine hat dies aber keinen Einfluß, denn die spezifischen Wärmen sind bei Chlorcalcium-Ammoniak- größer als bei Wasser-Ammoniak-Gemischen. An Hand der thermischen Unterlagen hat Vortr. beide Maschinen durchgerechnet. Bei den Trockenmaschinen ergab sich fast Unabhängigkeit, bei den nassen Maschinen dagegen nimmt die Kälteleistung mit steigender Kondensationstemperatur ab. Die Kälte-

leistung einer nassen Maschine ohne Wasserabscheider zeigt, daß, je höher die Heiztemperatur, desto wasserreicher der ausgetriebene Dampf; mit steigender Heiztemperatur wird die ungünstige Wirkung des Wassers immer größer. Die Kälteleistung von 1 kg Füllung in Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur bei 25° Kondensationstemperatur zeigt bei den nassen Maschinen eine starke Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur, die Trockenmaschinen geben konstante Leistungen. Vortr. erörtert die Verluste, die bei den angeführten Maschinen auftreten. —

Dipl.-Ing. J. van der Ploeg, Karlsruhe: *„Der Wärmeübergang an Berieselungskühlern."* —

Arbeitsabteilung III für Anwendung von künstlicher Kälte und Natureis.

Vorsitzender: Veterinär-Rat Direktor Dr. Bützler, Köln.

Dipl.-Ing. W. Tamm, Karlsruhe: *„Die Abkühlung von Fleisch."*

Es erscheint an der Zeit, für dieses große Anwendungsgebiet der Kältetechnik die allgemeinen Gesetze aufzustellen, um für jeden Luftzustand und jedes Stück Fleisch Abkühlungsdauer und Gewichtsverlust zu bestimmen, um so die günstigsten Verhältnisse für die Fleischkühlung zu ermitteln. Auf rein experimentellem Weg die Gesetzmäßigkeiten zu finden, erscheint hoffnungslos, denn man hat fünf veränderliche Größen zu berücksichtigen, den Luftzustand (die Temperatur, die Feuchtigkeit), dann die Größe und Dicke und stereometrische Form des Fleischstückes. Vortr. sucht daher theoretisch durch Berechnung dem Ziel näherzukommen. Außerdem mußten erst eingehende Versuche vorgenommen werden, die mit Keulen verschiedener Dicke durchgeführt wurden. Vortr. erörtert die gewonnenen Ergebnisse. Nachdem die maßgebenden Einflüsse bei der Abkühlung und Lagerung festgestellt waren, kann man die besten Bedingungen für die Fleischkühlung feststellen. Die heutigen Schlacht- und Kühlräume geben nur Gewähr vor Verderben des Fleisches, sie sind aber nicht mit Rücksicht auf Gewichtsersparnisse gebaut. —

Veterinärrat Dr. Bützler, Köln: *„Über Bau und Einrichtung von Kühlräumen für Großschlächter."* —

Verband deutscher Elektrotechniker E. V.

Die 34. Hauptversammlung des V. D. E. hat vom 7. bis 9. Juli in Aachen stattgefunden. Die Versammlung wurde zum erstenmal als Ferntagung durchgeführt. Es beteiligten sich daran: Koninklijk Instituut van Ingenieurs Afdeeling voor Electrotechniek, Haag, Elektrotechnischer Verein, Wien, Magyar elektrotechnikai egyesület, Budapest, und zwar in der Weise, daß die Teilnehmer sich in Aachen, im Haag, in Wien und Budapest versammelten und durch Fernleitungen miteinander verbunden waren. Die vereinigten elektrotechnischen Verbände haben damit den Nachweis erbracht, daß sich in diesen Veranstaltungen eine neue Form der Zusammenarbeit anbahnt, die für alle Gebiete geistiger Betätigung bedeutsam ist.

Aus den Vorträgen: Fachbericht über Elektrophysik (Einführender: Prof. Dr. Rogowski, Aachen).

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Verein Deutscher Ingenieure.

Fachausschuß für Anstrichtechnik.

Am Mittwoch, dem 2. Oktober, 8 Uhr abends, wird in Wiesbaden im Neuen Museum ein Sprechabend des Fachausschusses für Anstrichtechnik im Verein Deutscher Ingenieure gemeinsam mit der „Begest", Betriebswirtschafts- und Gewerbeförderungsstelle für den Regierungsbezirk Wiesbaden, und dem Rheingau-Bezirksverein Deutscher Ingenieure, Mainz, stattfinden.

Präsident Schmelzer, Saarbrücken: *„Die Entwicklung der Arbeitsverfahren in der Anstrichtechnik."* — Dr. Hans Wolff, Berlin: *„Prüfung und Beurteilung der Lebensdauer von Anstrichen."* — Film über neuzeitliches mechanisches Anstreichen in den Werkstätten der Deutschen Reichsbahn.

Vertretertag des Deutschen Akademischen Assistentenverbandes.

Der diesjährige Vertretertag des Deutschen Akademischen Assistentenverbandes findet vom 6. bis 8. Oktober in Erlangen statt.

Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft.

Die Herbsttagung wird in Dresden vom 6. bis 11. Oktober stattfinden. Reg.-Rat a. D. Prof. Dr. Eichinger, Pförten (N.-L.): *„Nutzbarmachung der Ergebnisse von Düngungsversuchen für die breite Praxis."* (Mit Lichtbildern.) — Reg.-Rat Weigert, München: *„Die Wirkung steigender Stickstoffgaben zu verschiedenen Sorten der vier Hauptgetreide."* (Mit Lichtbildern.) — Direktor Dr. Müller, Freiburg i. Br.: *„Kellerbehandlung der Weine."* — Prof. Dr. Frölich, Halle a. d. S.: *„Die Abfallstoffe des Zuckerrübenbaues als Viehfutter."*

RUNDSCHAU

Internationale Akademie für kriminalistische Wissenschaft. In einer Versammlung von Kriminal-Wissenschaftlern aus verschiedenen europäischen Ländern erfolgte dieser Tage im Universitätsinstitut für Polizeiwissenschaft in Lausanne die Gründung einer „Internationalen Akademie für kriminalistische Wissenschaft" (Académie internationale de criminalistique). Der Zweck dieser Akademie besteht in der Förderung der kriminalistischen Wissenschaft, dem gegenseitigen Austausch von Erfahrungen, der wissenschaftlichen Unterstützung des internationalen Polizeikongresses und der zur Bekämpfung des internationalen Verbrechertums bestehenden Kommission des Völkerbundes (Wertzeichen, Falschgeld, Kunstwerke), Sammlung der internationalen kriminalistischen Literatur usw. Als Mitglieder können nur akademisch gebildete Persönlichkeiten aufgenommen werden, von welchen auf dem Gebiete der Kriminalistik besondere wissenschaftliche Leistungen vorliegen. — Dem Kuratorium dieser Akademie, deren Sitz in Wien ist, deren Versammlungen aber periodisch in verschiedenen Ländern tagen sollen, gehören an: C. J. van Ledden-Hulsebosch, Amsterdam, als Präsident, M. A. Bischoff, Lausanne, Rob. Heindl, Berlin, Edmond Locard, Lyon, Gg. Popp, Frankfurt a. M., F. B. Schulz, Wien, und S. Türkel, Wien. Das Sekretariat befindet sich in Wien VII, Stiftgasse 1. Bei der Gründung wurden bereits etwa 50 Kriminalisten aus allen Ländern als Mitglieder ernannt. Die erste Tagung der Akademie ist für Oktober 1930 in Wien in Aussicht genommen. (65)

Vereinigung Liebighaus E. V.[1]**.** Beiträge sind auf das Konto der Vereinigung bei der Diskonto-Gesellschaft, Filiale Darmstadt, zu überweisen. — Bei Jahresbeiträgen über RM. 20,— wird ein Exemplar der von E. Berl herausgegebenen „Liebigbriefe" übermittelt. (70)

Die „American Chemical Society" hatte am 1. April 1929 eine Jahreszunahme von 1000 Mitgliedern zu verzeichnen und einen Stand von 17 273 Mitgliedern erreicht. (66)

Ausbau der Universität in Jerusalem. Das in Zürich seit dem 16. August tagende Kuratorium der Universität Jerusalem beschloß über Antrag seines Vorsitzenden, des Kanzlers der Universität Dr. Magnes, zunächst die mathematisch-naturwissenschaftliche Fakultät, die den Namen des Prof. Einstein trägt, zu einer vollgültigen auszubauen und ihr das Recht, Doktorgrade zu verleihen, zu vermitteln. Prof. Dr. Fodor (der früher an deutschen Universitäten wirkte und ein Schüler Abderhaldens ist) berichtete als Vorstand des Chemischen Instituts der Universität, daß Lord Melchett, Präsident der Imperial Chemical Industries, eine neue Lehrstelle, die nach seinem Vater, dem Chemiker Ludwig Mond, benannt wird, gestiftet habe. Zum Ausbau der Universitätsbibliothek wurden dem Kurator von einem Amerikaner 50 000 Dollar übermittelt. An der Tagung nahm auch Prof. Dr. Einstein teil. (69)

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Molekular-statistische Thermodynamik. Von Erik Svenson. 61 Seiten. G. Löffler, Riga 1928. Abhandl. d. Herder-Gesellschaft zu Riga, III. 1. Lats 4,65; geb. 5,80.

Verf. hat sich die Aufgabe gestellt, Resultate, die man sonst der Thermodynamik zu entnehmen pflegt, auf dem Wege der Statistik abzuleiten. Es mag dahingestellt sein, ob

[1]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 898 [1929].

ein Bedürfnis dafür vorliegt, zumal die Methodik sicher nicht einfacher ist als die ersterer. Indessen ist nicht zu verkennen, daß die Statistik ein größeres Gebiet umfaßt, so z. B. die Schwankungserscheinungen; es könnte sein, daß ihr noch eine größere Zukunft bevorsteht. So kann man das Buch denn als eine Studie betrachten, die neben dem Übungszweck auch manche neue Wege geht. Die Behandlungsweise ist knapp und setzt einiges voraus. Auf prinzipielle Fragen wird bewußt nicht eingegangen, ebensowenig auf die Quantenstatistik. Betrachtet werden: der homogene und inhomogene Körper, Gleichgewichte in Gasen und Lösungen sowie Schwankungserscheinungen. *Bennewitz.* [BB. 119.]

Handbuch der Experimentalphysik. Von W. Wien und F. Harms. Bd. 8, I. Teil: Energie- und Wärmeinhalt. Bearbeitet von A. Eucken, o. Prof. a. d. Techn. Hochsch. Breslau. Mit 225 Abb. XVI + 736 S. Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. Preis geb. RM. 65.—

Der Verfasser ist als Thermodynamiker und Thermochemiker (namentlich für das Gebiet der tiefen Temperaturen) so bekannt, als Autor von Lehr- und Praktikumsbüchern so erfahren, daß die Besprechung des Buches kurz ausfallen kann.

Die Gliederung des Stoffes ist so straff, wie man es von Eucken gewöhnt ist. Im allgemeinen Teil werden die Grundbegriffe, die Maßeinheiten und die Meßmethoden behandelt, im speziellen die Bestimmung der spezifischen Wärmen für die drei Aggregatzustände, ferner die Veränderlichkeit des Energie- und Wärmeinhaltes mit der Zusammensetzung des Systems. Die theoretischen Ausführungen und die Beschreibung der experimentellen Methoden nebst ihrer Kritik halten sich die Waage. Sehr wertvoll sind die Versuche, für einzelne wichtige Stoffe die sichersten Werte aus der Fülle von Einzelbestimmungen abzuleiten. Die modernen amerikanischen Präzisionsmethoden werden ausgiebig behandelt. Dem Referenten ist in der neueren Literatur keine einzige Lücke aufgefallen, wenn er auch als Spezialkollege in einzelnen Punkten anders urteilt als der Verfasser. Vielleicht wäre aus der älteren Literatur noch einiges mehr herauszuholen, so aus den schönen Arbeiten von Thomas Andrews, dessen vor nunmehr 80 Jahren gemessene Werte zum Teil heute noch gelten.

Das Buch ist für jeden, der auf dem Gebiete der spezifischen Wärmen tätig ist, unentbehrlich. *W. A. Roth.* [BB. 189.]

Industrial Chemistry. Von Emil Raymond Riegel. Chemical Catalog Company, New York, 1928. $ 9,—.

Das Buch will in einem einzigen Bande eine übersichtliche Darstellung der verschiedenen Zweige der chemischen Industrie geben, und insbesondere das Auf und Ab in der Auswahl der verschiedenen Fabrikationsprozesse, das die heutige Zeit auszeichnet, darstellen. In zweiter Linie soll es als Unterrichtsbuch für die Kurse in chemischer Technologie dienen, wie sie für Studierende der ersten Semester („undergraduates") in amerikanischen Colleges und Technical schools üblich sind. Daher sind die einzelnen Kapitel kurz und prägnant und unter Verzicht auf Einzelheiten möglichst zusammenfassend gehalten. Die apparative Darstellung vermeidet Photographien und gibt ausgezeichnete Apparatur-Skizzen. Die Darstellung kann auf diese Weise nicht einen gewissen „Bilderbuch"-Charakter vermeiden, ist aber lebendig und das Interesse fesselnd geschrieben. Der Verfasser hat für einzelne Kapitel genannte und ungenannte Mitarbeiter herangezogen, ebenso Informationen aus der Industrie selbst bzw. Informationen, die er durch Reisen, Besuche, Gutachten, Regierungsmitteilungen usw. erworben hat.

Aus der Inhaltsübersicht ist ersichtlich, daß der Verfasser tatsächlich annähernd das ganze Gebiet industrieller chemischer Erzeugung darstellt. Gegenüber einem so umfassenden Versuch, zu dem der Referent sich schon an andern Stellen kritisch geäußert hat, bleiben zwei Dinge zu bemerken. Es ist nicht zu vermeiden, daß das eine oder das andere Kapitel in Einzelheiten sachlich nicht ganz korrekt ist. Diese Unkorrektheiten verschwinden aber gegenüber dem großen Gesichtspunkt, aus dem heraus der technologische Zusammenhang gegeben ist. Es ist nicht zu vermeiden, daß der aufmerksame Leser deutlich diejenigen Kapitel unterscheiden kann, die offenbar dem eigenen Arbeits- und Erfahrungsgebiet des Verfassers näher liegen und daher mit einer aus der sachlichen Erfahrung stammenden größeren Lebendigkeit dargestellt sind. Alles in allem ein Buch, das etwa unserm Ost mit der Einschränkung an die Seite zu stellen ist, daß es eigentlich nur amerikanische Verhältnisse und etwas kritiklos einige neuere deutsche Patente berücksichtigt, sicher aber ein Buch, daß für die Studenten in den ersten Semestern sehr zu empfehlen ist. *Franck.* [BB. 320.]

Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. Herausgegeben von der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Forschungsarbeiten des Siemens-Konzerns. Band VII, Heft 2, 322 Seiten mit 232 Bildern im Text und 2 Tafeln. Band VIII, Heft 1, 256 Seiten mit 198 Bildern im Text und 19 Tafeln. Verlag Jul. Springer, Berlin 1929. VII/2 RM. 30,—; VIII/1 RM. 32,—.

Das erste der vorliegenden Hefte bringt zwei wichtige Beiträge zum Ferromagnetismus; R. Swinne: Zur Atomdynamik ferromagnetischer Stoffe, und O. v. Auwers: Einfluß der Korngröße auf die magnetischen Eigenschaften des Eisens. H. Th. Meyer berichtet über Strukturlinien an der K-Absorptionsbandkante des Broms und über die Intensität der K-Linien des Röntgenspektrums in Abhängigkeit von der Ordnungszahl.

Das zweite Heft ist ausschließlich den Untersuchungen gewidmet, die sich mit Herstellung, Eigenschaften und Verwendung des Berylliums und seiner Legierungen beschäftigen. Ihr wesentlicher Inhalt ist von A. Stock in seinem Vortrage auf der letzten Hauptversammlung[1]) mitgeteilt worden, so daß es genügt, die Namen der an diesen für Chemiker, Metallurgen und Metallographen höchst aufschlußreichen Arbeiten beteiligten Forscher zu nennen. Es sind dies: O. v. Auwers, O. Dahl, H. Fischer, C. Haase, E. Holm, M. Hosenfeld, K. Illig, W. Kroll, G. Masing. *I. Koppel, Berlin.* [BB. 212.]

Repetitorium für die pharmazeutische Vorprüfung. Leitfaden für den Praktikanten-Unterricht. Von Dr. Th. Fischer, Apothekendirektor des Städt. Krankenhauses Nürnberg, Dr.-Ing. H. Kaiser, Apothekendirektor des Städt. Katharinenhospitals Stuttgart, W. Zimmermann, Vorstand der Apotheke der Badischen Heil- und Pflegeanstalt Illenau. 8°. Band I: Chemie, Physik, 226 S. Band II: Botanik, Pharmakognosie, Pharmazeut. Tätigkeit. Anhang: Sammlung von Prüfungsaufgaben, 157 S. Stuttgart 1928. Verlag Süddeutsche Apotheker-Zeitung. RM. 20,—.

Das vorliegende Werk, das für die Ausbildung von Apothekerpraktikanten bestimmt ist, wurde aus der Praxis heraus für die Praxis von selber praktisch tätigen Fachleuten geschrieben. H. Kaiser hat den chemischen Teil bearbeitet, Th. Fischer den physikalischen und W. Zimmermann den botanisch-pharmakognostischen und den pharmazeutisch-praktischen Teil. „Ein Repetitorium kann und soll niemals ausführlich sein; auf keinen Fall darf es ein Lehrbuch ersetzen, sondern soll gerade dann den Weg zum Lehrbuch weisen, wenn im Gedächtnis eine Lücke klafft." Diese, der Vorrede für den chemischen Teil entnommenen Worte sind maßgebend für das ganze Werk. Dessen Umfang zeigt aber, daß gleichwohl der Stoff nicht allzu knapp behandelt wurde. Es handelt sich um ein nach Inhalt und Anordnung in jeder Weise zweckentsprechendes Buch, das zweifellos einem vorhandenen Bedürfnis entspricht und für Lehrende und Lernende in gleicher Weise von Nutzen sein wird. *Zernik.* [BB. 379.]

Vom Erz zum metallischen Werkstoff. Leitlinien und Rüstzeug der metallurgischen und metallkundlichen Wissensgebiete. Von Dr. W. Guertler, a. o. Prof. an der Technischen Hochschule Berlin, und W. Leitgebel, Assistent am Metallhüttenmännischen Institut Berlin. Mit 176 Abbildungen und 30 Tabellen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. Preis geb. RM. 32,—.

Mit der immer steigenden Bedeutung der Metalle und Metallegierungen als Werkstoffe steigt auch das Interesse für die Metallurgie und die Metallforschung in den Kreisen, die nicht aus zünftigen Hüttenmännern bestehen. Es ist schwer, ein so erwachtes Interesse aus der laufenden technischen und wissenschaftlichen Zeitschriftenliteratur zu nähren. Ebensowenig

[1]) Ztschr. angew. Chem. 42, 637 [1929].

kann sich der metallurgische Laie — er sei Chemiker oder Ingenieur — das notwendige Wissen aus den umfangreichen Handbüchern der Metallurgie und Metallkunde holen. Mit um so größerer Freude wird er ein Lehrbuch, wie das vorliegende, begrüßen, das es sich zur Aufgabe gemacht hat, die beiden Gebiete der Metallhüttenkunde und der Metallforschung, die einander so nahestehen, zusammenfassend zu behandeln. Die Verff. haben sich bemüht, das die beiden Gebiete behandelnde, in Hand- und Lehrbüchern und in den Zeitschriften verstreute Material systematisch zusammenzufassen, darüber hinaus aber auch die allgemeinen physikalisch-chemischen Grundlagen der Metallurgie in gedrängter Form dem speziell metallurgischen und metallkundlichen Teil des Buches anzugliedern. Auf diese Weise ist ein Werk entstanden, das neben seiner schon durch den Ruf der Verfasser gegebenen technisch-wissenschaftlichen Bedeutung auch in didaktischer Beziehung großen Wert besitzt. Die Verf. verstehen es in bewunderungswürdiger Weise, in jedem Abschnitt zuerst den behandelten Gegenstand in großen Zügen darzustellen und zu zergliedern und sodann erst auf die Einzelheiten einzugehen, immer unter Anführung konkreter Fälle. Daneben ist der Inhalt der einzelnen Abschnitte tabellarisch zusammengestellt, was die Übersicht über den Inhalt wesentlich erleichtert. Überaus wertvoll ist die Tabellen- und Diagrammsammlung, aus der z. B. die Übersicht über die Erze und wichtige in Erzen vorkommende Mineralien, die physikalischen Konstanten reiner Metalle, ferner der Sulfide, Oxyde, Chloride und Fluoride, Schmelzdiagramme von Schlackengemischen, Zustandsdiagramme verschiedener Gemische, schließlich Löslichkeitsverhältnisse binärer Legierungen hervorgehoben seien. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich.

Fürth. [BB. 187.]

Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von Hermann Thoms, Geh. Reg.-Rat, Prof. Dr. phil. Dr. med. h. c. in Berlin. Band V, erste Hälfte: Botanik und Drogenkunde. Herausgegeben von Prof. Dr. Hermann Thoms in Berlin und Prof. Dr. Wilhelm Brandt in Frankfurt a. M. Mit 614 Abbildungen im Text. 980 Seiten. Verlag von Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1929. Preis der vier den Band bildenden Lieferungen RM. 40,—.

Das weite Gebiet der Pharmakognosie, dem der fünfte Band des monumentalen Thomsschen Handbuches vorzugsweise gewidmet ist, hat in neuerer Zeit erhebliche Fortschritte zu verzeichnen, zumal diese Wissenschaft aus den Fesseln der rein morphologischen und histologischen Forschung mehr und mehr zu allgemeiner Betrachtungsweise emporzustreben begann. Brandt definiert die Pharmakognosie als die Wissenschaft, die alle pharmazeutisch verwertbaren Rohstoffe des Tier- und Pflanzenreichs aufzusuchen, nach allen Richtungen (mit alleiniger Ausnahme der physiologischen Wirkungsweise) kennen zu lehren und ihre Ergebnisse unter allgemeinen Gesichtspunkten miteinander zu verknüpfen hat. Recht lesenswert ist zunächst die Brandtsche, 30 Seiten umfassende Einleitung, in der die Beteiligung von Chemie und Botanik an der Pharmakognosie dargelegt wird. Hinsichtlich der Aufgaben der Pharmakognosie unterscheidet er zwischen denen der reinen und der angewandten Pharmakognosie. Die erstere bezieht sich auf Erforschung der Arzneipflanzen, die letztere auf Anwendung der Forschungsergebnisse auf praktische Einzelfälle. Für beide Methoden bringt er wertvolle Anregungen. Einsammeln, Trocknen, Aufbewahren, Untersuchung der Drogen, äußere Einflüsse auf den Gehalt an wirksamen Substanzen, philogenetische Überlegungen, Kultur, Pflanzengeographie, Systematik der Drogen und andere Dinge werden geschildert, so auch die mikrochemische Untersuchung und die Prüfung auf Verwechslungen und Verfälschungen, besonders aber auch die bei den Gehaltsbestimmungen zu beobachtenden Gesichtspunkte. — Auf die Arbeit über Begriff und Aufgaben der Pharmakognosie folgt ein Kapitel über Morphologie und Anatomie der Pflanzen von W. Brandt, dann eine Arbeit über botanische Systematik von E. Gilg, des weiteren eine Abhandlung von Wasicky über Einsammeln und Konservieren von Arzneipflanzen, ferner über Arzneipflanzenkultur von W. Himmelbaur, eine Anleitung zur Kultur und zum Sammeln der wichtigen Arzneipflanzen von Th. Sabalitschka, über Untersuchung von Sämereien von A. Voigt, über die Pflanzenkrankheiten und ihre Bekämpfung von O. Appel, über Rauchschäden und Schäden durch Fabriksexhalation von J. Stoklasa, über Auslanddrogen und ihren Ersatz von L. Kroeber und über Erkennung und Charakterisierung der im Arzneigebrauch befindlichen pflanzlichen Inland- und Auslanddrogen von Brandt und Wasicky. Es sind alle in die Arzneibücher der Kulturstaaten aufgenommenen und alle außerdem im mitteleuropäischen Drogenhandel erhältlichen Drogen und ihre Verwechselungen und Verfälschungen berücksichtigt worden, ebenso auch die meisten der ökonomisch wichtigen Pflanzen. Ein besonderes Lob verdienen die ausgezeichneten Abbildungen, meist Originalzeichnungen, von W. Brandt. Die Drogen sind im letzten Beitrage in einem auf dem Vergleich ihrer wirksamen Bestandteile beruhenden System geordnet.

Die zweite Hälfte des fünften Bandes wird den Schluß der Arbeiten über Erkennung und Charakterisierung der im Arzneigebrauch befindlichen pflanzlichen Inland- und Auslanddrogen enthalten. Nach Fertigstellung dieses Teils wird sich der Band 5 als ein abgerundetes Lehrbuch der Pharmakognosie auf breiter moderner Grundlage darstellen. Er wird dem großen Thomsschen Handbuch zur Zierde gereichen und ohne Zweifel wesentlich zu dessen Verbreitung in pharmazeutischen und botanischen Kreisen beitragen.

Siedler. [BB. 224, 287.]

Vorlesungen über Wirkung und Anwendung der deutschen Arzneipflanzen. Für Ärzte und Studierende von Dr. Hugo Schulz, ord. em. Professor und Geheim. Medizinalrat, Greifswald. 2. Auflage. 310 Seiten. Georg-Thieme-Verlag, Leipzig 1929. RM. 16,—.

Daß in unserer deutschen Pflanzenwelt ein großer, bisher nur ungenügend gehobener Schatz an Heilkräften verborgen liegt, war in ärztlichen Kreisen und in einer Zeit vergessen worden, in der synthetisch dargestellte chemische Stoffe und Sera fast die Alleinherrschaft bei der Krankenbehandlung beanspruchten. Auch war man zu der Ansicht gelangt, daß die aus Arzneipflanzen in chemischer Reinheit isolierbaren Inhaltsstoffe, wie Alkaloide, Glucoside u. a., die Verwendung der Pflanzen bzw. Drogen, in welchen sich die Inhaltsstoffe fanden, überflüssig machten. Man war außerdem bemüht, die für wirksam erkannten Stoffe der Pflanzen auf synthetischem Wege darzustellen, was auch vielfach gelang, und entfernte sich damit mehr und mehr von der Pflanzentherapie.

In der Neuzeit macht sich ein Wandel bemerkbar. Verschiedene Forscher zeigten, daß die therapeutische Wirkung bei Verwendung von Pflanzenmaterial, in welchem sich meist mehrere, verschiedenen chemischen Klassen angehörige Inhaltsstoffe finden, hierdurch einen völlig anderen und vielfach auch erwünschten Verlauf nehmen kann, als er durch den Gebrauch des in der betreffenden Pflanze vielleicht vorherrschenden Inhaltsstoffes erzielt wird. Man weiß durch die Arbeiten von Bürgi, daß bei Arzneipflanzen, deren Inhaltsstoffe verschiedene Zentren des Organismus angreifen, sogar eine potenzierte Wirkung jener die Folge sein kann. Alle diese und andere Feststellungen und Erwägungen haben das medizinische Interesse auch wieder den Arzneipflanzen zugewandt, und man beginnt mit verständlichem Eifer, besonders die als Volksheilmittel seit langer Zeit in Ansehen stehenden und mit Erfolg verwendeten Arzneipflanzen auf ihre Heilkräfte zu studieren.

Hierzu bietet das vorliegende, anregend und flüssig geschriebene Werk von Hugo Schulz ein ausgezeichnetes Auskunftsmittel, und es erweist sich als ein verläßliches Nachschlagewerk. Sein Wert ist aber noch dadurch erhöht, daß es zeigt, wie viele Probleme auf dem Gebiete der Pflanzentherapie noch zu lösen sind. Von besonderem Wert erscheinen dem Referenten auch die zahlreichen Erläuterungen über die zweckmäßige Verarbeitung und Verwendung der Drogen. Die Erläuterungen der Wirkung des Mutterkorns, von Colchicum, von Veratrum bei Cholera nostras, des Schachtelhalms, — der früher die jetzige Kieselsäuretherapie vertrat, — und vieles andere bieten Interesse und Belehrung, wenngleich man den Anschauungen des Verfassers über die pharmakodynamische Wirkung der Arzneistoffe nicht überall beizupflichten braucht. Verf. gilt bekanntlich in weiten Kreisen als eifriger Vertreter und Befürworter der homöotherapeutischen Richtung. Er verteidigt sich in dem vorliegenden Buche gegenüber einer even-

tuellen „Verdächtigung", als gelte er „als einer der hartgesottenen Homöopathen im schlimmsten Sinne des Wortes". Man wird dem Verfasser des lesenswerten Buches jedenfalls einräumen müssen, daß er ein ausgezeichneter Kenner der therapeutischen Bedeutung der Heilpflanzen ist, und man muß es ihm als Verdienst anrechnen, daß er in seinem Buche nicht nur belehrend, sondern auch überzeugungsvoll für die Notwendigkeit eintritt, dem Studium der Pflanzenheilmittel erneut eine größere Beachtung zu schenken. Hugo Schulz' Buch sollte daher weitest gehende Beachtung finden. *H. Thoms.* [BB. 151.]

Handbuch der Brennstofftechnik. Herausgegeben von der Heinrich Koppers A.-G., Essen. W. Girardet, Essen 1928. Geb. RM. 5,—.

Wenn der wissenschaftlich-technische Stab einer großen Industriefirma ein Tabellenwerk für ihr Spezialgebiet herausgibt, dann kann man erwarten, daß dadurch eine große Anzahl von allgemeinen Tabellenwerken gerade für den Gebrauch im Fabriksbetrieb überflüssig und den Fachgenossen des betreffenden Sondergebiets ein großer Gefallen getan wird. Ein solches Buch, äußerlich von sehr praktischem, handlichem Format, innerlich äußerst gehaltvoll, weil allen Bedürfnissen der Praxis entsprechend, hat die Firma Koppers herausgegeben. Es ist darin schlechthin alles enthalten, was der Brennstofftechniker, sowohl Chemiker wie Ingenieur, an Daten für seinen Betrieb benötigt. Der niedrige Preis erleichtert zugleich seine Anschaffung, so daß dem Buch eine weite Verbreitung vorausgesagt werden kann. *Fürth.* [BB. 113.]

Handbuch der Photographie. Begr. von Prof. Dr. H. W. Vogel, neu herausgegeben von Prof. Dr. Erich Lehmann. I. Band, 1. Teil. Photochemie und Photographische Chemie. Photochemie von Reg.-Rat Dr. W. Noddack, Photographische Chemie von Prof. Dr. Erich Lehmann. Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Berlin 1929. Geb. RM. 15,—.

Wie Prof. Dr. Lehmann im Vorwort dieses ersten Bandes betont, war vor der Neuausgabe des alten Vogelschen Handbuches (1890—1899) die Frage zu entscheiden, ob eine das riesige Material der inzwischen erschienenen photographischen Literatur umfassende oder eine gedrängte, nur das Wesentliche betreffende Darstellung des Stoffes vorzuziehen sei. Die Entscheidung fiel im letzteren Sinne, und es ist sicher ein Verdienst des Herausgebers, den Leser so vor einer erdrückenden Materialfülle zu bewahren.

Die von Noddack verfaßte „Photochemie" stellt in großen Zügen die Grundlagen dar, auf denen unsere heutigen Anschauungen über das Wesen photochemischer Prozesse basieren, und ermöglicht es so dem wissenschaftlich Interessierten, die photographischen Phänomene ihrem inneren Wesen nach näher zu verstehen. Der von Lehmann verfaßte Teil gibt, ähnlich wie dies im alten Vogelschen Handbuch der Fall war, eine neu überprüfte und vervollständigte „Chemie für Photographen" in Form einer knapp gehaltenen Übersicht über Eigenschaften und Verwendbarkeit der irgendwie zur Praxis des Photographen gehörenden Chemikalien. Ein in physikalischen und chemischen Grundbegriffen völlig Unerfahrener dürfte für die Noddacksche Abhandlung trotz ihrer Klarheit und straffen Gliederung wohl nur schwer volles Verständnis gewinnen, während er die in der „Photographischen Chemie" gegebenen Tatsachen immerhin „lernen" und nutzbringend verwenden kann, umgekehrt wird der Erfahrenere den ersten Abschnitt voll würdigen, den zweiten aber größtenteils überblättern. In Anbetracht des zweifellos recht uneinheitlichen Leserkreises besitzt aber offenbar gerade diese Zwiespältigkeit der Darstellung den Vorzug, jedem etwas zu bringen. Vielleicht hätte aber eine innigere gegenseitige Bezugnahme zwischen dem ersten und zweiten Teil, z. B. anläßlich der in beiden Hauptkapiteln behandelten Photochemie der Silberverbindungen, dem Buch ein einheitlicheres Gepräge verliehen und den Leser eindringlicher auf gedankliche Verknüpfungen hingewiesen.

Im Noddackschen Teil wäre ein Hinweis auf den interessanten Parallelismus angebracht, der nach neueren Arbeiten (Pohl, Fajans u. a.) zwischen photochemischen und lichtelektrischen Phänomenen an Salzen vorliegt; auch der erhebliche Einfluß der je nach Fällungsmethode der Silbersalzemulsionen resultierenden Feinstruktur ihrer Einzelteilchen (Lockerstellen, Ionenadsorption) auf Grad und spektrale Lage der Lichtempfindlichkeit wird kaum berührt, obgleich gerade diese Faktoren dem Praktiker vielfach begegnen. Sicherlich tut dies aber der Klarheit und dem geschlossenen Aufbau des Kapitels keinen Abbruch; jeder für dieses Gebiet der Photochemie Interessierte wird mit großem Genuß die auf 75 Seiten gegebene, vorzügliche Darstellung Noddacks lesen.

Die „Photographische Chemie" ist zur ersten Orientierung des Praktikers zweifellos gut geeignet und wird vielleicht manchen Photographen dazu veranlassen, sich mit chemischen Fragen eingehender zu befassen; in dieser Hinsicht wäre stellenweise die Angabe einschlägiger Literatur (Lehrbücher usw.) vorteilhaft.

Ein vorzüglicher, nun wieder speziell für den belesenen Fachmann bestimmter Artikel von H. Stammreich über die Desensibilisierung (35 Seiten) beschließt den Band: er enthält alles nach der praktischen und theoretischen Seite auf diesem Gebiet Wissenswerte.

Alles in allem: ein Buch, das den Gesichtskreis des Lesers zu erweitern vermag. *W. Frankenburger.* [BB. 89.]

Sprecher von Bernegg, Tropische und subtropische Weltwirtschaftspflanzen, ihre Geschichte, Kultur und volkswirtschaftliche Bedeutung. I. Teil: Stärke- und Zuckerpflanzen. Mit 3 Tafeln und 130 Abbildungen. Stuttgart, Ferdinand Enke, 1929. Preis geb. 35.— Rm.

Dieses Buch entspricht einem wirklichen Bedürfnis. Es werden in diesem ersten Band, dem bald weitere Bände folgen sollen, abgehandelt: Reis, Mais, Mohrhirse, Wurzelmaniok, Batate, Yamswurzel, Taro, Pfeilwurz, Blumenrohr, Gurgemei, Tahiti Arrowroot, Japanische Arrowroot, Cayote, Sagopalme, Zuckerrohr, Zuckerpalme. Wie zweckmäßig die Darstellung ist, sei z. B. am Reis gezeigt. Wir finden dieses wichtige Kapitel folgendermaßen gegliedert: Einleitung, Heimat und Geschichte des Reises; Beschreibung; Allgemeine Wachstumsbedingungen; Geographische Verbreitung; Kultur der Pflanze, Reisernte; Erträgnisse und Kostenberechnungen; Verarbeitung der Ernte; Gehalt, Gebrauch und Verbrauch; Weltproduktion und wirtschaftliche Bedeutung; Reishandel. Die gewünschten Daten sind also stets leicht zu finden. Besonders wichtig ist, daß der Verfasser von sich sagen kann: „Was ich erlernt, hab' ich erwandert", d. h., daß er durch vierjährigen Aufenthalt auf Java und zweijährige Reisen in Südamerika mit den meisten der geschilderten Kulturen vertraut ist. Aber auch die über sein Thema vorliegende umfangreiche Literatur ist vom Verfasser, wie Stichproben zeigten, zuverlässig zusammengetragen worden, so daß der Benutzer des Buches sich auf die Angaben verlassen kann. In erster Linie, sagt der Verfasser, ist das Werk für Studierende bestimmt, die als Landwirte, Industrielle oder Kaufleute hinaus wollen oder müssen, um ihnen wenigstens eine Orientierung über alles das, was für den Wert der Kolonien entscheidend ist — die Erzeugung pflanzlicher Rohstoffe — zu erleichtern. Sodann möchte das Werk das Interesse weiterer, seßhafter Volkskreise an überseeischen Unternehmungen wecken, indem es zu zeigen sucht, welch große Bedeutung die tropischen und subtropischen Nutzpflanzen allgemein erlangt haben. Diese Aufgaben hat der Verfasser vorzüglich gelöst, so daß seinem Werk größere Verbreitung zu wünschen ist. *Gilg.* [BB. 127.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Prof. Dr. Richard Zsigmondy.

Am 24. September starb der Ordinarius für anorganische Chemie an der Universität Göttingen, Prof. Dr. Richard Zsigmondy im Alter von 64 Jahren. Zsigmondy, Wiener von Geburt, hat sich nach Vollendung technischer und physikalischer Studien 1893 in Graz habilitiert. 1897 bis 1900 war er wissenschaftlicher Mitarbeiter der Fa. Schott & Gen. in Jena und schuf in den folgenden Jahren gemeinschaftlich mit Siedentopf von der Fa. Zeiss das Ultramikroskop, das die Möglichkeiten kolloidchemischer Forschung in ungeahntem Maße erweiterte. Sein erstes größeres Werk: „Zur Erkenntnis der Kolloide" entsprang diesen Studien. 1907 nach Göttingen berufen, setzte er seine kolloidchemischen Forschungen in größtem Umfange fort. Ihre Ergebnisse sind in seinem in 5. Auflage vorliegenden „Lehrbuch der Kolloidchemie" niedergelegt. 1926 erhielt er den Nobelpreis.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN • • • GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR. FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.
BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—,	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.
BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 40 **5. OKTOBER 1929 • SEITE 965—980** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 965 - 980 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13 | 5. Oktober 1929, Nr. 40

Über Bestimmung und Extraktion der Phenole in den Abwässern der Braunkohlenschwelereien*).

Von Professor Dr.-Ing. P. ROSIN, Dresden, und Dr.-Ing. H. JUST, Dresden.

(Eingeg. 24. Mai 1929.)

Inhalt: Entwicklung analytischer Verfahren zur Phenolbestimmung in Braunkohlen-Schwelwässern. — Prüfung der Wascheffekte verschiedener Extraktionsmittel hinsichtlich Entphenolung von Braunkohlen-Schwelwässern. Benzol erweist sich als ungeeignet, ein Zusatz von 20% Anilin erhöht jedoch den Wascheffekt erheblich. — Betrachtungen über die technische Anwendbarkeit einer Schwelwasserentphenolung mit Anilin-Benzol.

Die erfolgreichen Arbeiten der Emscher-Genossenschaft zur Gewinnung des Phenols aus den Ammoniakwässern der Ruhrzechen durch Extraktion mit Benzol bezüglich dessen Homologen[1]) legten den Gedanken nahe, dieses Verfahren auch auf die Entphenolierung der Abwässer der Braunkohlenschwelereien anzuwenden. Zwar steht dem heute noch der normalerweise sehr niedrige Ammoniakgehalt der Schwelwässer entgegen, denn nur eine Ammoniakabtreibung gewährleistet automatisch und ohne besondere Kosten die durch die Wirtschaftlichkeit des Betriebes gebotene weitgehende Rückgewinnung des Waschmittels. Es schien uns jedoch auf Grund unserer Versuche möglich, den Schwelbetrieb ohne qualitative und quantitative Verschlechterung der Schwelprodukte so zu leiten, daß die anfallenden Schwelwässer NH_3-Gehalte aufweisen, deren Gewinnung auch im Kokerei- oder Gaswerksbetrieb üblich ist[2]). Unter diesen Umständen konnte ernstlich an das Problem der Schwelwasserextraktion herangegangen werden.

Als Vorarbeit war ein analytisches Verfahren zur Phenolbestimmung im Schwelwasser zu schaffen, das auch bei kleinen und kleinsten zur Verfügung stehenden Schwelwassermengen rasch reproduzierbare Vergleichswerte lieferte. Für die Kokerei-Ammoniak-Wässer stellt ein solches Verfahren die ausgezeichnete Chinolin-Methode von Ullrich und Kather dar[3]). Dieses Verfahren gibt nicht nur Vergleichswerte, sondern nach den Verfassern die absolut richtigen Werte, was durch vergleichende Versuche nach dem gewichtsanalytischen Ätherverfahren belegt wird. Ob dies für alle Kokerei-Ammoniak-Abwässer genau zutrifft, kann dahingestellt bleiben. Nach Wiegmann[4]) empfiehlt sich in wichtigen Fällen die Bestimmung nach beiden Verfahren.

Für eine Bestimmung der Braunkohlen-Schwelwasserphenole liegen die Verhältnisse insofern ungünstig, als im Gegensatz zu den Kokereiwasserphenolen quantitative Untersuchungen des Phenolgemisches nicht vorliegen. Aber auch qualitative Angaben finden sich spärlich in der Literatur. Die ausführlichste Arbeit ist noch immer die von Rosenthal[5]). Fest steht lediglich, daß die Zusammensetzung der Schwelwasserphenole außerordentlich kompliziert ist, und daß neben Kresolen zweiwertige Phenole vom Charakter des Brenzkatechins in beträchtlicher Menge vorkommen, während die Carbolsäure, die einen Hauptbestandteil des Kokereiwassers ausmacht, nur in geringen Mengen vorkommt.

Die Grundlage des Verfahrens von Ullrich und Kather ist die, daß die durch ein Benzol-Chinolin-Gemisch (mit 20% Chinolin) extrahierten Phenole bei Bromierung durch ein Bromid-Bromat-Gemisch unter genau einzuhaltenden Bedingungen je Molekül drei Atome Br binden, wobei gleichzeitig drei Moleküle HBr gebildet werden, so daß pro Molekül Phenol sechs Atome Br verbraucht werden. Aus dem titrimetrisch ermittelten Bromverbrauch wird die Phenolmenge errechnet. Da die Zusammensetzung der Kokereiwasserphenole ziemlich gleichmäßig ist, können Ullrich und Kather ihrer Rechnung ein mittleres Molekulargewicht zugrunde legen.

Wenn wir es unternahmen, das Chinolinverfahren auf Braunkohlenschwelwässer anzuwenden, so konnten wir aus den erwähnten Gründen von vornherein nicht hoffen, eine ähnlich exakte Phenolbestimmungsmethode zu bekommen, wie das bei den Kokereiwasserphenolen möglich war. Wenn aber bei der Bromierung der extrahierten Phenole in nicht allzulanger Zeit ein konstanter Bromverbrauch eintrat, der sich leicht durch Titration ermitteln ließ, und wenn sich diese Werte genau reproduzieren ließen, so konnte die Methode ein gutes Maß für die vorhandenen Phenole abgeben. (Dagegen gibt das früher häufig geübte Verfahren, aus dem Permanganatverbrauch eines Schwelwassers auf dessen Phenolgehalt zu schließen, ein völlig falsches Bild, da ja die Phenole nicht die einzigen Permanganatverbraucher sind[6]). Voraussetzung war, daß sich das Chinolin-Benzol-Gemisch für die Schwelwasserphenole als ebenso gutes Waschmittel erwies wie für die Kokerei-Ammoniakwässer.

Experimenteller Teil.

1. Phenolbestimmungsmethode.

Alle Untersuchungen wurden an einem vom Geißen-Ofen der Kohlenveredlungs-Gesellschaft stammenden Schwelwasser der Grube „Leopold" in Edderitz durchgeführt, das uns freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Dieses Schwelwasser ist frisch hellgelb und klar, dunkelt beim Stehen in Berührung mit Luft rasch nach und hat unangenehmen Geruch. Es zeigt neutrale Reaktion. Beim ersten Versuch wird ganz entsprechend der Vorschrift von Ullrich und Kather gearbeitet.

*) Die Arbeiten wurden ausgeführt im Auftrag und mit Mitteln der Kohlenveredlung A.-G., Berlin, der Aktiengesellschaft Sächsische Werke, Dresden, und der Schwelwerke Minna-Anna A.-G., Berlin. Außer den Verfassern nahmen daran teil die Herren Dr.-Ing. H. Eisner und Dipl.-Ing. K. Meisel. Besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. von Walther, Chemische Abteilung des Braunkohlen-Forschungs-Institutes der Bergakademie Freiberg, in dessen Laboratorium wir die Untersuchungen ausführen konnten und der uns jederzeit mit Rat und Tat behilflich war.

[1]) Wiegmann, Glückauf 1928, 397, 435. Hoening, Ztschr. angew. Chem. 1929, 325. Koch, Teer und Bitumen 1928, 281.

[2]) Über die Schwelung völlig getrockneter Braunkohle unter Berücksichtigung der Teerausbeute und des Schwelwassers, Braunkohle 1929.

[3]) Ullrich u. Kather, Ztschr. angew. Chem. 1926, 229.

[4]) Wiegmann, l. c.

[5]) Rosenthal, Braunkohle 1904, 567 ff.

[6]) Wiegmann, Glückauf 1928, S. 440.

Hiernach werden 500 ccm Schwelwasser mit 3 × 100 ccm Benzol, dem 20 Volumenprozent Chinolin zugesetzt sind[7]), gewaschen, worauf die Phenole mit Natronlauge (10%ig, einmal 100 ccm, 2 × 50 ccm) aus dem Benzol-Chinolin-Gemisch extrahiert und die Natrium-Phenolatlösung auf 500 ccm verdünnt wird. 50 ccm dieser Lösung werden in einem Maßkolben auf 1000 ccm aufgefüllt, und hiervon werden 50 ccm, entsprechend 2,5 ccm Schwelwasser mit 50 ccm einer Kalium-Bromatlösung (1,67 g im Liter entspricht $n/_{100}$) und 50 ccm einer Kalium-Bromid-Lösung (6 g im Liter entspricht $n/_{20}$) versetzt. Nachdem das Brom durch Zugabe von 10 ccm 16%iger Schwefelsäure in Freiheit gesetzt ist, bleibt das Reaktionsgemisch in einer verschlossenen Flasche eine Stunde stehen, worauf 20 ccm einer 10%igen KJ-Lösung zugegeben werden und nach zehn Minuten das ausgeschiedene Jod entsprechend dem unverbrauchten Brom mit Natrium-Thiosulfat ($n/_{10}$) zurücktitriert wird.

Der Bromgehalt des angewandten Bromid-Bromat-Gemisches berechnet sich für die angewandte Menge bei reinen Salzen und genau hergestellten Lösungen zu 0,24 g Br, sicherheitshalber wird er im Blindversuch ermittelt. Für die Berechnung wird zunächst die Annahme gemacht, daß auch die Schwelwasserphenole je Molekül drei Atome Brom aufnehmen. Als Molekulargewicht wird ein zwischen dem der Kresole (108) und der Dioxy-Benzole (110) liegendes von 109 zugrunde gelegt, wobei wir das niedrigere Molekulargewicht der Carbolsäure und das höhere vielleicht vorhandener hochmolekularer Phenole absichtlich außer acht lassen. Die Phenolgehalte werden hiernach als g/l Schwelwasser berechnet. Es sei aber noch besonders darauf hingewiesen, daß dieser Zahl zunächst lediglich die Bedeutung einer Maßzahl für den Bromverbrauch der Phenole zukommt, die wir als Phenolzahl bezeichnen wollen. Im folgenden ist erst noch zu untersuchen, ob tatsächlich mit einiger Wahrscheinlichkeit die Phenolzahl die Phenolmenge in g/l ausdrückt.

Versuch 1. 500 ccm Schwelwasser, 60% Chinolin-Benzol (3mal 100 ccm), 1mal 100, 2mal 50 ccm Natronlauge, 50 ccm Phenolatlösung, entspr. 2,5 ccm Schwelwasser 1 Std. bromiert.

Angewandt: 0,2378 g Br_2. Rest: 0,1848 g Br_2. Verbraucht: 0,0520 g Br_2.

Hiernach errechnet sich:

$$\text{g/Phenol/l} = \frac{109 \cdot 0{,}052 \cdot 400}{79{,}92 \cdot 6} = 4{,}73\,\text{g (Phenolzahl).}$$

Da es für unsere Untersuchungen unpraktisch war, für die Extraktion stets 500 ccm Schwelwasser zu verwenden, und in vielen Fällen diese Mengen gar nicht zur Verfügung standen, wurde versucht, mit geringeren Mengen auszukommen.

Versuch 2. 25 ccm Schwelwasser, 3mal 10 ccm Chinolin-Benzol, 1mal 10 ccm, 2mal 5 ccm Natronlauge, 50 ccm Phenolatlösung, entspr. 2,5 ccm Schwelwasser 1 Std. bromiert.

Angewandt: 0,2378 g Br_2, Rest: 0,1881 g Br_2, verbraucht: 0,0497 g Br_2, ergibt: 4,52 g Phenol/l (Phenolzahl).

Versuch 3. 10 ccm Schwelwasser, 3mal 5 ccm Chinolin-Benzol, 3mal 5 ccm Natronlauge, 100 ccm Phenolatlösung, entspr. 2 ccm Schwelwasser 1 Std. bromiert.

Verbraucht: 0,0428 g Br_2, ergibt: 4,86 g Phenol/l (Phenolzahl).

Als Ergebnis von Versuch 1—3 folgt praktisch ausreichende Übereinstimmung bei Anwendung von 500, 25 und 10 ccm Schwelwasser. Eine bessere Übereinstimmung läßt sich bei den beim Arbeiten in Scheidetrichtern unvermeidlichen Arbeitsverlusten nicht erwarten. Die Extraktion erfolgt bei Versuch 1—3 durch dreimaliges Ausschütteln im Scheidetrichter mit frischem Chinolin-Benzol, wobei allerdings bei Versuch 2 und 3 prozentual größere Mengen zur Anwendung kamen, um die Arbeitsverluste möglichst klein zu halten.

[7]) Wenn nichts anderes gesagt, so ist unter Chinolin-Benzol stets ein Gemisch mit 20% Chinolin, unter NaOH stets 10%ige zu verstehen.

Die Versuche geben keinen Aufschluß darüber, ob die Bromierung vollständig ist, da stets nur eine Stunde gewartet wurde. Aufschluß geben:

Versuch 4 bis 6c. Es werden je 50 ccm Schwelwasser mit 4mal 20 ccm = 160 Volumenprozent Chinolin-Benzol extrahiert, wobei diese Menge als zur vollständigen Extraktion hinreichend angenommen wird. Die Phenolatlösung wird durch Ausziehen mit 3mal 20 ccm Natronlauge und Auffüllen auf 1000 ccm gewonnen. 50 ccm hiervon, entspr. 2,5 ccm Schwelwasser, werden verschieden lange Zeiten bromiert. Bei 6c wird das Schwelwasser vor der Extraktion mit 1 ccm 15%iger Schwefelsäure angesäuert, da es denkbar erschien, daß im neutralen Schwelwasser ein Teil der Phenole an Basen gebunden war und daher unvollkommen extrahiert wurde.

Tabelle I (Einfluß der Bromierungsdauer).

Versuchs-Nr.	Bromierungszeit in Std.	Bromverbrauch g	g/Phenol l (Phenolzahl)
4	1	0,0569	5,17
5	1,5	0,0609	5,54
6a	2	0,0609	5,54
b	2	0,0605	5,50
c	2	0,0603	5,48

Die Versuchsreihe zeigt, daß die Bromierung der Schwelwasserphenole nach 1 Stunde noch nicht völlig beendet ist. Nach Verlauf von 1½ Stunden ist ein weiterer Bromverbrauch nicht mehr festzustellen. Um sicher zu gehen, wird in Zukunft bei allen Versuchen eine Bromierungsdauer von 2 Stunden eingehalten. Die Extraktion aus dem angesäuerten Schwelwasser (6 c) ergibt gegenüber der neutralen Extraktion keinen Unterschied. Versuch 4 (1 Stunde bromiert) läßt erkennen, daß bei den Versuchen 1—3 bei nur dreimaligem Ausschütteln noch keine vollständige Extraktion erzielt wurde. Es waren Versuche anzustellen, mit welchen Mengen Chinolin-Benzol sicher eine vollständige Extraktion erreicht wird.

Tabelle II (Einfluß der Menge des Extraktionsmittels). 50 ccm Schwelwasser extrahiert.

Extraktionsmittel Chinolin-Benzol.

Versuchs-Nr.	Gesamtmenge bez. auf Schwelwasser %	Teilmengen ccm	Extr. Phenole (Phenolzahl) g/l	Wascheffekt %
7	40	1 × 10 2 × 5	5,14	92,5
8	100	1 × 20 3 × 10	5,36	97,5
9	160	4 × 20	5,50	100,0
10	200	5 × 20	5,50	100,0

Die Versuchsreihe zeigt bereits bei 40% Chinolin-Benzol einen Wascheffekt von 92,5%. Weiter ist deutlich, daß bei 160% Chinolin-Benzol die max. Phenolextraktion erreicht ist.

Nachdem Bromierungsdauer und notwendige Menge an Extraktionsmittel feststanden, war es von Interesse, die Haltbarkeit der alkalischen Phenolatlösungen zu prüfen. Wir entnahmen zu diesem Zweck der Phenolatlösung von Versuch 9 nach 24stündigem und 48stündigem Stehen je 2,5 ccm Schwelwasser entsprechende Proben und bromierten sie in üblicher Weise 2 Stunden.

Tabelle III (Haltbarkeit der Phenolatlösungen).

Versuchs-Nr.	Alter der Phenolat-Lösung Std.	Bromverbrauch g	Extrahierte Phenole (Phenolzahl) g/l	Fehler %
9	frische Lösung	0,0605	5,50	—
11	24	0,0613	5,57	+ 1,4
12	48	0,0573	5,20	— 6,0

Es folgt, daß die Untersuchung der Phenolatlösung innerhalb 24 Stunden zu erfolgen hat.

Aus den bisherigen Versuchen ergibt sich für die Anwendbarkeit der Chinolinmethode auf Phenolbestimmung in Schwelwässern:

1. Die Extraktion der Phenole ist vollständig bei Anwendung von 160% Chinolin-Benzol in vier gleichen Anteilen, und zwar gleichgültig, ob die Extraktion aus neutraler oder saurer Lösung erfolgt.
2. Die Bromierung der alkalischen Phenolatlösung hat innerhalb 24 Stunden zu erfolgen.
3. Die Bromierung der Phenole ist nach 2 Stunden beendet.
4. Die Bestimmung ist genau durchführbar mit 50 ccm Schwelwasser, läßt sich aber auch noch gut mit 10 ccm durchführen.

Damit war eine Methode gefunden, mit deren Hilfe wir unsere Extraktionsversuche beginnen konnten. War auch der Bromverbrauch vielleicht nicht der Menge der Phenole, so war er doch offenbar ihrer Schädlichkeit proportional insofern, als diese auf dem Bestreben der Phenole, sich zu oxydieren, beruht, wodurch dem Wasser der für Tier- und Pflanzenwelt nötige Sauerstoff entzogen wird.

Bevor wir unsere Extraktionsversuche mitteilen, wollen wir noch über eine größere Anzahl von Versuchen berichten, in denen wir zeigen wollen, inwieweit unsere Arbeitshypothese zutrifft, nach der die in oben beschriebener Weise errechnete Phenolzahl die extrahierte Phenolmenge in g/l angibt. Wir bringen diese Untersuchungen, obwohl sie manche Lücken aufweisen und unsere Folgerungen daraus vielleicht auch nicht allgemein geteilt werden, weil sie einige neue Beiträge zur Kenntnis der chemischen Eigenschaften der Schwelwasserphenole ergeben.

Eine Voraussetzung unserer Arbeitshypothese war, daß die Schwelwasserphenole unter den von der Methode vorgeschriebenen Bedingungen pro Molekül drei Atome Br aufnehmen. Für die Carbolsäure und für die drei isomeren Kresole wurde das von Ullrich und Kather nachgewiesen[3]). Wir haben diese Angaben in einigen Fällen geprüft und bestätigt gefunden. Es war nötig, festzustellen, wie sich die isomeren Dioxybenzole: Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon bei der Bromierung verhielten.

Je 5 g der drei Dioxybenzole wurden in je 1000 ccm Wasser gelöst. Je 50 ccm dieser Lösungen wurden auf 500 ccm aufgefüllt und davon je 25 ccm, entsprechend 2,5 ccm der ursprünglichen Lösung, wie üblich 2 Stunden bromiert.

Berechnung der Phenolzahl bzw. g/l erfolgt unter Annahme der Aufnahme von drei Br pro Molekül, die sich bei Brenzkatechin und Resorcin als nahezu richtig erweist. Von Resorcin wird allerdings scheinbar teilweise noch ein viertes Atom Brom locker gebunden. Das macht sich bei der Titration mit Thiosulfat unter Stärkezusatz dadurch bemerkbar, daß der Endpunkt schlecht erkennbar ist, da die Lösung zunächst immer wieder nachbläut. Erst nachdem (in Versuch 14 b) einige Minuten lang durch tropfenweise Zugabe von Thiosulfat die immer wieder blau werdende Lösung entfernt wurde, erzielt ein neuer Tropfen Entfärbung, die längere Zeit anhält, worauf die Titration beendet wird.

Tabelle IV
(Bestimmung der Dioxybenzole durch Bromierung).

Versuchs-Nr.	Bromiertes Dioxybenzol	Bromverbrauch g	Extrah. Phenolmenge (Phenolzahl) g/l	Fehler %
13a	Brenzkatechin	0,0537	4,93	— 1,4
b	"	0,0558	5,12	+ 2,4
14a	Resorcin	0,0593	5,40	+ 8,0
b	"	0,0537	4,93	— 1,4
15a	Hydrochinon	—	—	—100,0
b	"	—	—	—100,0

Hydrochinon erweist sich als völlig unbromierbar.

Aus Tabelle V ersieht man den Einfluß der Bromierungsdauer auf den Bromversuch. Bromiert werden je 50 ccm einer Brenzkatechinlösung, entsprechend je 2,5 ccm einer Lösung von 5 g Brenzkatechin/l.

Tabelle V (Einfluß der Bromierungszeit bei Brenzkatechin).

Versuchs-Nr	Bromierungszeit Std.	Bromverbrauch g	Phenolmenge (Phenolzahl) g/l	Fehler %
16	1	0,0451	4,14	—17,2
17	1,5	0,0489	4,49	—10,2
13a	2	0,0537	4,93	— 1,4
b	2	0,0558	5,12	+ 2,4

Im Gegensatz zu Tabelle I erscheint hier 1½stündige Bromierungsdauer nicht ausreichend, dagegen ist nach 2 Stunden die Bromierung auch hier beendet.

Um die Verhältnisse nachzuahmen, wie sie bei der Phenolbestimmung im Schwelwasser vorliegen, werden in einer neuen Versuchsreihe je 50 ccm der je 5 g/l enthaltenden Lösungen von Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon mit Chinolin-Benzol extrahiert (4 × 20 ccm = 160%), der Extrakt mit Natronlauge ausgezogen, die Lauge auf 1000 ccm aufgefüllt und hiervon 50 ccm, entsprechend 2,5 ccm ursprünglicher Lösung, in üblicher Weise 2 Stunden bromiert.

Tabelle VI.

Versuchs-Nr.	Bromiertes Dioxybenzol	Bromverbrauch g	Extrah. Phenolmenge (Phenolzahl) g/l	Fehler %
18	Brenzkatechin	0,0521	4,78	— 4,4
19	Resorcin	0,0553	5,07	+ 1,4
20	Hydrochinon	0,0265	2,43	—51,4

Bei Brenzkatechin und Resorcin stimmen die Ergebnisse der Bromierung gut mit denen auf direktem Wege (Tabelle IV) überein, ein Beweis, daß die Extraktion vollständig war. Auffallend ist der Bromverbrauch bei Hydrochinon, das direkt völlig unbromierbar war (Tabelle IV). Vermutlich erfährt das Hydrochinon in der alkalischen Lösung eine teilweise Umlagerung zu Brenzkatechin oder Resorcin.

Um die Beständigkeit der Phenolate zu untersuchen, werden die Versuche der Tabelle VI nach längerem Stehen der alkalischen Lösungen der Dioxybenzole wiederholt.

Brenzkatechin und Resorcin verhalten sich hierbei ähnlich wie das Gemisch der Schwelwasser-Phenole (Tabelle III), d. h. der Bromverbrauch sinkt langsam mit zunehmendem Alter der Lösungen. Dagegen nimmt der Bromverbrauch des Hydrochinons zunächst mit dem Alter der alkalischen Lösungen zu, um nach einem Maximum wieder abzusinken. Wir stellen uns diese Erscheinung so vor, daß das Hydrochinon sich allmählich in Brenzkatechin bzw. Resorcin umlagert und dieses dann sich in der alkalischen Lösung langsam oxydiert. Zunächst überwiegt der erste Vorgang, nach Verlauf von 48 Stunden der zweite.

Hiermit enden unsere Untersuchungen über die Dioxybenzole. Sie zeigen, daß Brenzkatechin und Resorcin aus wässeriger Lösung in einer dem Schwelwasser entsprechenden Verdünnung durch Chinolin-Benzol quantitativ extrahiert werden, und daß für sie die Annahme einer Bromaufnahme von drei Atomen Brom pro Molekül bei zweistündiger Bromierungszeit praktisch zutrifft. Hydrochinon wird bei normaler Versuchsausführung nur zu etwa 50% gefunden. Dieser Umstand scheint uns aber nicht allzu bedenklich, da das Hydrochinon, wenn es überhaupt in den Schwelwasser-Phenolen vorkommt, darin sicher nur in geringen Mengen enthalten ist. Wäre Hydrochinon in größerer Menge vorhanden, so würde die Bromierbarkeit der Schwelwasser-Phenole beim Altern der Phenolatlösung, entsprechend den Ergebnissen aus Tabelle VII, zunehmen, was aber nach Tabelle III nicht der Fall ist.

Tabelle VII.

Versuchs-Nr.	Bromiertes Dioxybenzol	Alter der Lösung Std.	Bromverbrauch g	Extrah. Phenolmenge (Phenolzahl) g/l	Fehler %
18	Brenzkatechin	frische L.	0,0521	4,78	— 4,4
21	„	48	0,0477	4,38	—12,4
22	„	72	0,0461	4,23	—15,4
19	Resorcin	frische L.	0,0553	5,07	+ 1,4
23	„	72	0,0553	4,89	— 2,2
20	Hydrochinon	frische L.	0,0265	2,43	—51,4
24	„	24	0,0349	3,20	—36,0
25	„	48	0,0405	3,72	—25,6
26	„	72	0,0373	3,42	—31,6

Größere Fehler konnten der Methode dadurch entstehen, daß bromierbare Körper, die nicht den Phenolen zuzuzählen sind, aus dem Schwelwasser in den Chinolinextrakt und daraus in die Phenolatlösung gelangen. Bei Körpern neutralen Charakters, wie Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Nitrilen, war dies nicht anzunehmen, da diese wohl in gewissem Umfange in den Chinolin-Benzol-Extrakt gelangen können, daraus aber nicht durch Natronlauge ausgezogen werden. Dagegen ist wohl anzunehmen, daß die Fettsäuren zum großen Teil den Weg der Phenole gehen werden. Es war daher von entscheidender Bedeutung, festzustellen, ob die Fettsäuren unter den gegebenen Verhältnissen bromierbar sind. Zu diesem Zwecke wurden wässerige Lösungen mit je 5 g/l von Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure hergestellt, die von Rosenthal im Schwelwasser nachgewiesen worden sind. Je 5 ccm dieser Lösungen wurden in üblicher Weise mit Bromid-Bromat-Lösung angesetzt, angesäuert und zwei Stunden stehengelassen. In keinem Falle trat Bromverbrauch ein. [A. 91.]

(Fortsetzung folgt.)

Leim und Gelatine*).

Von Prof. Dr. O. Gerngross.

Technisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

(Nach einem Vorbericht für den Kongreß des Neuen Internationalen Verbandes für Materialprüfungen im Jahre 1931.)

(Eingeg. 28. Juni 1929.)

Allgemeine Prüfmethoden.

Einleitung.

Kennzeichnung des Unterschiedes von Gelatine und Leim. Die wesentliche chemische Substanz von Gelatine und Leim ist das zur Klasse der Gerüsteiweißstoffe (Skleroproteine) gehörige Glutin. Man gewinnt Leim und Gelatine in grundsätzlich gleicher Weise nach vorbereitenden Maßnahmen aus dem Kollagen tierischer Häute und Knochen durch Erhitzen mit Wasser (Hautleim und Hautgelatine, Knochenleim und Knochengelatine). Der Unterschied in der Gewinnung der beiden Produkte besteht nur darin, daß man bei der Gelatinefabrikation durch besonders sorgfältige Auswahl und Verarbeitung des Rohstoffes bemüht ist, ein von Beimengungen möglichst reines und unverändertes Glutin aus dem Kollagen zu erschmelzen.

Demnach könnte man Gelatine als einen besonders reinen Leim bezeichnen, und es ergibt sich daraus, daß die Grenze zwischen den beiden Produkten eine fließende ist. Die charakteristische Anwendung der Gelatine ist die zu Speisezwecken und zur Herstellung von Folien, Filmen, plastischen Massen aller Art, z. B. in der Photoindustrie und Reproduktionstechnik. Das Hauptanwendungsgebiet des Leimes ist sein Gebrauch als Klebstoff in den Holz verarbeitenden Gewerben. Bei Gelatine ist es demnach vor allem Reinheit, Klarheit und Fähigkeit, feste Gallerten zu bilden, auf die es ankommt, beim Leim die Klebkraft.

Je nach diesen typisierten Anwendungen der Präparate und den in der Praxis weitgehend abgestuften und spezialisierten Forderungen, die man an sie stellt, werden die Prüfverfahren verschieden sein müssen. Doch die wesentlichste Beurteilung richtet sich auf die Bestimmung des Gehaltes an Glutinsubstanz, als der Substanz, die im Leim und in der Gelatine eigentlich die Trägerin der wertvollen Eigenschaften ist. Die hier zu besprechenden allgemeinen Prüfverfahren sind deshalb bis zu einem gewissen Grade einheitlich als Glutinbestimmungsmethoden zu werten.

Das Wesen der Qualitätsverschlechterung von Gelatine und Leim. Desaggregierung des Glutins. Die chemische Konstitution dieser Glutinsubstanz und ihre bei der Verschlechterung der Qualität von Leim und Gelatine vor allem in Betracht kommende Verwandlung sind noch hypothetisch. Diese schädliche Verwandlung tritt bei längerem Erhitzen der wässerigen Lösungen auf höhere Temperaturen ein, ist also schon bei der Fabrikation bis zu einem gewissen Grade zu erwarten. Sie

*) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 38, 85 [1925].

soll nicht verwechselt werden mit der noch schädlicheren aber durch passende Wahl der Wasserstoffionenkonzentration beim Verkochen vermeidbaren Hydrolyse der Proteine durch Säuren und Alkalien, bei welcher in wohlbekannter Weise unter Verringerung der Molekulargröße Hauptvalenzen des Proteins zwischen Carboxyl- und Aminogruppen gelöst werden. Die hier zu behandelnde Verwandlung findet auch bei einer für das Glutin „neutralen" Reaktion, seinem isoelektrischen Punkt, [p_H rund 5,0][1]) statt, und besteht in einer irreversiblen, dem Wesen nach unbekannten Teilchenzerkleinerung, ohne daß hauptvalenzchemische Bindungen gelöst werden. Wie der Referent neuerdings in Gemeinschaft mit Dipl.-Ing. O. Graf Triangi nachweisen konnte[2]), sinkt bei wochenlangem Kochen der Glutinlösungen das Molekularaggregatgewicht des Glutins, das in Wasser bei 20° zu rund 90 000 gefunden wurde, wesentlich ab, ohne daß durch Formoltitration (Sörensen), Alkoholtitration (Willstätter, Waldschmidt-Leitz) oder Einwirkung von salpetriger Säure (van Slyke) eine rein chemische Veränderung des Moleküls im Sinne der Aufspaltung von Bindungen nachweisbar wäre. Trotzdem sind die wertvollen Eigenschaften des Glutins, seine Fähigkeit, in wässeriger Lösung zu gelatinieren und in dünnen Schichten zu dehnbaren, elastischen Filmen zu erstarren, seine Klebkraft fast völlig verschwunden.

Röntgenspektrographie von Gelatine und Leim. Diese technisch wertvollen Eigenschaften hängen offenbar mit dem Vermögen des intakten Glutinmoleküls zusammen, sich zu langgestreckten, fadenförmigen Molekülaggregaten zu vereinen, wie sie besonders im Rohstoff, aus welchem das Glutin erschmolzen wird, im natürlichen, gewachsenen Faserkollagen, z. B. der tierischen Sehne, vorliegen. Dehnt man intakte aschefreie isoelektrische Gelatinegele auf 300% und darüber, so zeigen diese bis zur Erhärtung vom Lösungsmittel befreiten Gelstreifen ein Röntgendiagramm, das fast völlig dem Faserdiagramm tierischer Sehnen gleicht[3]). Zertrümmert man mit einem Hammerschlag solche Gelstreifen, so birst das Gebilde zu einer asbestartigen faserigen Masse[4]). Sowohl das Röntgenbild, das, wie erwähnt, die typische Form eines „Faserdiagrammes" besitzt, als auch die makroskopisch sichtbare Struktur der gedehnten Präparate weisen auf eine faserige Anordnung der Einzelteilchen infolge des Zuges hin. Diese Verkettung der Mizellen zu langgestreckten, durch Zug in der Faserachse parallel orientierten Gebilden deutet auf weitreichende übermolekulare Kräfte zwischen den Molekülen und Molekülverbänden hin. Sie verschwinden offenbar mit der Hitzedesaggregierung ebenso wie die Klebkraft.

Eine unmittelbare Differenzierung zwischen unberührten und in der Qualität geschwächten Glutinpräparaten liefert die Röntgenaufnahme ungedehnter Gelatineblättchen. Die intakte Gelatine zeigt unter anderem einen scharfen peripheren Interferenzring, der durchaus einer Kristallinterferenz entspricht, während die organische Substanz[5]) des Leimes mit abnehmender Qualität diese Differenzierung immer schwächer ergibt, wie aus dem Vergleich von Abb. 1 und 2 zu erkennen ist[6]).

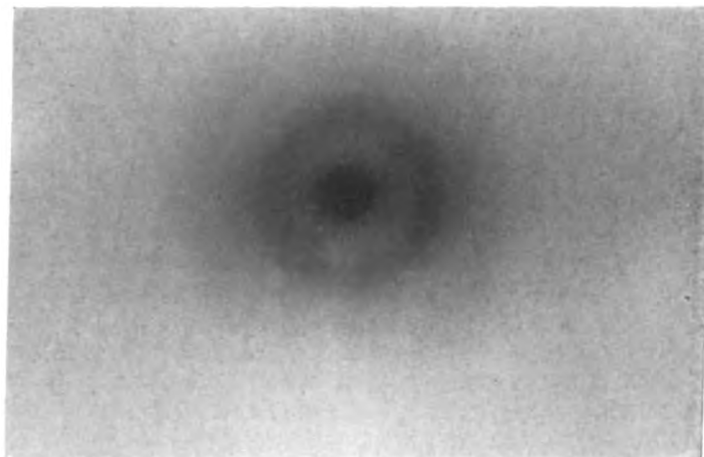


Abb. 1.
Isoelektrische Gelatine.
Belichtet 12 h mit Cu-Strahlung.

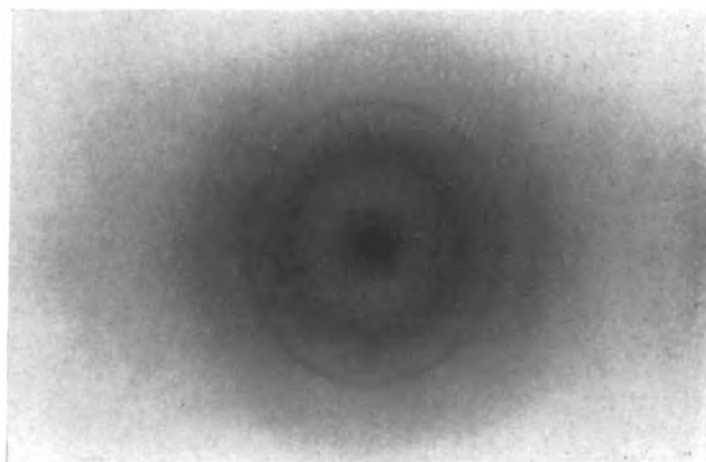


Abb. 2.
Abgebaute Gelatine (53 h auf 100°).
Belichtet 12 h mit Cu-Strahlung.

So vermittelt das Röntgenspektrogramm eine direkte Qualitätsprüfung, die vorläufig allerdings nur wissenschaftliches und nicht praktisches Interesse besitzt, da man, um differenzierte Bilder zu bekommen, die Präparate bis zu 24 Stunden dem Röntgenlicht aussetzen muß, und da es andere viel raschere und billigere Qualitätsprüfungsverfahren gibt.

I. Bestimmung des Wassergehaltes. Der Wassergehalt für Leime ist in Deutschland durch den Reichsausschuß für Lieferbedingungen (RAL) in Berlin mit 17% nach oben begrenzt, obwohl man darüber einig ist, daß noch 18% zulässig wären, ja, daß vielfach ein hoher Wassergehalt bei Tafelleim ein Charakteristikum für gute Qualität ist. So schwankt der Wassergehalt der qualitativ weniger wertvollen Knochen-Tafelleime zwischen 12 und 14%, der der qualitativ höherwertigen Haut-Tafelleime gewöhnlich zwischen 14 und 17%.

[1]) O. Gerngroß u. St. Bach, Biochem. Ztschr. 143, 542 [1923].

[2]) Vgl. auch H. Pringsheim u. O. Gerngroß, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 61, 2090 [1929].

[3]) J. R. Katz u. O. Gerngroß, Naturw. 13, 900 [1925]. O. Gerngroß u. J. R. Katz, Kolloid-Ztschr. 39, 182 [1926].

[4]) J. R. Katz u. O. Gerngroß, Kolloid-Ztschr. 39, 180 [1926].

[5]) Es ist zu beachten, daß größere Mengen Aschebestandteile Interferenzen geben können, welche aber von den Glutininterferenzen leicht zu unterscheiden sind.

[6]) Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von O. Gerngroß u. J. R. Katz; Filmaufnahmen von Dipl.-Ing. P. Köppe, Techn. Hochschule Charlottenburg.

Die fast allgemein übliche und meistens beschriebene Wassergehaltsbestimmung durch Trocknung der gepulverten Präparate hat den Nachteil, daß die Zerkleinerung zwecks Erlangung eines richtigen Durchschnittes mühselig ist, und daß vor allem beim Pulvern Wasserverlust eintritt und Ergebnis und Zeitdauer der Bestimmungen von der Feinheit der Mahlung abhängen. Viel besser ist ein anderes, ebenfalls längst geübtes, im Gegensatz zur „Pulvertrocknung“ als „Soltrocknung“ zu bezeichnendes Verfahren, wie neuerdings durch eingehende Versuche erhärtet wurde. Es besteht darin, daß ein größeres Quantum des zu untersuchenden Leimes in einer bestimmten Menge Wasser gelöst oder eine solche Lösung bekannter Konzentration bis zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt wird. Man entnimmt dann einen kleinen aliquoten Teil der Lösung, dampft ihn in einer flachen Aluminiumschale von etwa 7 cm Durchmesser zu einem sehr dünnen Film ein, der relativ rasch bei 100 bis 105° getrocknet werden kann[7]). Bemerkenswert ist dabei, daß das Sol-Trocknungsverfahren etwas höhere Werte offenbar dadurch liefert, daß beim Eintrocknen der Lösung wasserdampfflüchtige Stoffe in größerer Menge als beim Pulver-Trocknungsverfahren entführt werden.

Auch die Xylol-Destillationsmethode, z. B. im Apparat nach Aufhäuser (D. R. P. 377 057), zu beziehen durch E. Dittmar u. Vierth, Hamburg 15, scheint anwendbar zu sein.

II. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration der Lösungen. Die starke p_H-Abhängigkeit wichtiger Qualitätsmerkmale, vor allem der Viscosität und der Gelatinierungsgeschwindigkeit, ferner aber auch die Kontrolle, ob es sich um ein Präparat handelt, dessen p_H-Wert nicht zu weit von der Norm abweicht, machen die Bestimmungen der $[H^{\cdot}]$ unerläßlich. Der p_H-Wert von Knochenleimen liegt im allgemeinen zwischen 4,8 und 6, von Hautleimen zwischen p_H 7 und 8. Gelatine soll womöglich neutral sein. Die Prüfung erfolgt in etwa 1%iger Lösung. Die $[H^{\cdot}]$ ändert sich in dem stark gepufferten System nur wenig in den weiten Konzentrationsgrenzen von 0,6 bis 10% Leim- bzw. Gelatinegehalt.

Es zeigt sich die auffallende Erscheinung, daß wohl Gelatinen potentiometrisch gemessen werden können, wenngleich die konstante Einstellung des Potentials einige Zeit erfordert; Haut- und Knochenleime lassen sich jedoch, wie der Referent fand, überhaupt nicht elektrometrisch bestimmen. Offenbar enthielten alle untersuchten Präparate Stoffe, welche die Einstellung des Potentials verhinderten. Von den colorimetrischen Methoden hat sich die mit den einfarbigen Indikatoren nach L. Michaelis unter Verwendung neuartiger, farbstabiler Indikatorfarbscheiben (gefärbte Komparator-Gläser für Di-Nitrophenol, Para-Nitrophenol und Meta-Nitrophenol der Firma F. Hellige & Co., Freiburg i. B.) besonders bewährt.

III. Glutinfällungsmethoden. Wie in der Einleitung erörtert wurde, ist die hochkolloide Glutinsubstanz der eigentlich wertvolle Bestandteil in Gelatine und Leim. Es wäre ein ideales Prüfverfahren, wenn man quantitativ mit chemischen Methoden die Glutinsubstanz erfassen könnte. Dieses Ziel verfolgen Qualitätsbestimmungen durch Fällung mit Alkohol, mit Tannin, mit Pikrinsäure, mit verschiedenen anorganischen Salzen, verhältnismäßig umständliche aber dennoch keine zuverlässigen Ergebnisse liefernde Verfahren.

Gute Dienste leistet hingegen bei Gelatine die kürzlich vorgeschlagene, rasch und leicht ausführbare Methode, bei welcher 5 g des Präparates, in 50 cm³ Wasser gelöst, mit 20 cm³ einer 2-n-Sulfo-Salicylsäure-Lösung versetzt, auf 100 cm³ aufgefüllt werden. Man bestimmt nach zwei Stunden bei 25° die Fällungshöhe in Kubikzentimeter, die mit fallender Qualität der Gelatine abnimmt[8]). Haut- und Knochenleim lassen sich jedoch nach diesem Verfahren nicht vergleichen, da Hautleime ähnlich Gelatine flüssige, viscose Fällungen, Knochenleime hingegen flockige voluminöse Fällungen (vgl. Abb. 3) ergeben. Diese scharfe Unterschiedlichkeit er-

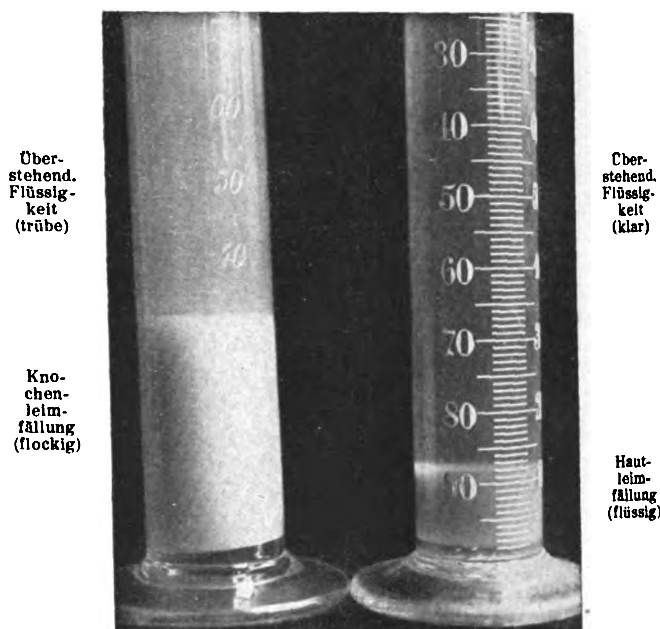


Abb. 3.

möglicht es sogar, die Sulfo-Salicylsäurefällung als ein wertvolles Mittel für rasche und zuverlässige Unterscheidung von Haut- und Knochenleimen zu gebrauchen[9]).

IV. Viscositätsbestimmung. In Deutschland betrachtet man die Viscositätsbestimmung als das am einfachsten und am zuverlässigsten zu ermittelnde Qualitätsmerkmal für Glutinpräparate. Während für Gelatine irgendwelche Abmachungen wegen Konzentration, Temperatur und anzuwendender Apparatur nicht bestehen, werden Leime in 17¾% „handelsübliche Substanz“ enthaltender Lösung im Englerapparat viscosimetriert, und zwar Hautleime bei 40°, Knochenleime bei 30°. Nimmt man als Durchschnitt in den Handelsprodukten 15% Wasser und 1,5% Asche an, so haben diese Lösungen einen Gehalt von durchschnittlich 14,8% eigentlicher Leimsubstanz.

Die Verschiedenheit der Meßtemperatur bei Haut- und Knochenleimen scheint den Vergleich dieser Präparate untereinander zu erschweren, und zwar in dem Sinne, daß die bei 30° geprüften Knochenleime im Ver-

[7]) Vgl. über spezielle Ausführungsformen „Zwanglose Mitteilungen“ des DVM. Nr. 13, S. 161 [1929]; O. Gerngroß, Collegium 1929, S. 193; Kunstdünger und Leim 26, S. 195 [1929]. E. Sauer, Kunstdünger und Leim 26, S. 113.

[8]) Wo. Ostwald u. R. Köhler, Kolloid-Ztschr. 43, 345 [1927].

[9]) O. Gerngroß u. H. Maier-Bode, Kolloid-Ztschr. 48, Heft 2, 184 [1929].

gleich zu den bei 40°, also höherer Temperatur, viscosimetrierten Hautleimen höhere Viscositäten vortäuschen. Nun zeigt es sich aber, daß Knochenleime von gleicher Bindekraft wie Hautleime, bei ein und derselben Temperatur gemessen, geringere Viscositäten als diese Präparate anzeigen. Die Viscositäten von Haut- und Knochenleimen sind also an und für sich nicht direkt miteinander vergleichbar, und es hat eine gewisse Berechtigung, die bei gleicher Bindekraft weniger zähflüssigen Knochenleime bei niederer Temperatur als die Hautleime zu prüfen, vor allem auch um eine bessere Differenzierung der Knochenleime untereinander zu erhalten. Es wurden daher in einer Sitzung des Leimprüfungsausschusses des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (DVM) in Berlin vorgeschlagen, Hautleime bei 40° und Knochenleime billigerweise bei 30 und 40° zu viscosimetrieren. In Deutschland fabrizierte Hautleime haben unter den angegebenen Bedingungen bei 40° Viscositäten von etwa 3 bis 10 Englergraden, Knochenleime bei 40° bloß 1,6 bis 2,6, bei 30° 2,1 bis 4,9 Englergrade. Neben der Engler-Apparatur wurden in Deutschland die Klever-Capillare und der Vogel-Ossag-Apparat mit Vorteil für die Viscositätsbestimmung der Glutinpräparate herangezogen.

V. Gallertfestigkeit. Der Bestimmung der Gallertfestigkeit wird in Deutschland nicht die große Aufmerksamkeit wie in U. S. A. gewidmet. Die außerordentliche Temperaturabhängigkeit der Gallertfestigkeit, die einen genauen, für viele Stunden konstant zu haltenden Thermostaten erfordert, erschwert die exakte Durchführung der Messung in einfacheren Laboratorien. Gut bewährt hat sich das nach einem Vorschlag des Referenten verbesserte Glutinometer von C. Greiner, Neuß a. Rh.[10]). (Abb. 4.)

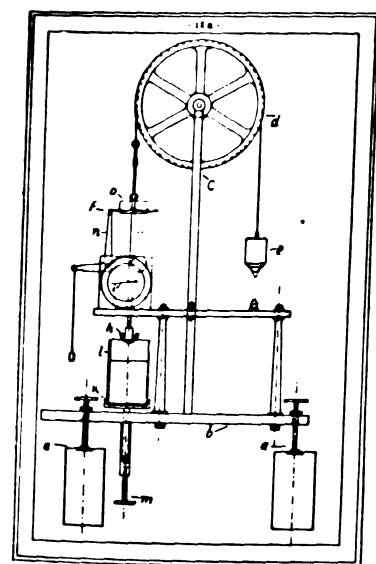


Abb. 4. „Glutinometer" für die Bestimmung der Gallertfestigkeit in „Greiner-Graden".

Es besteht im wesentlichen aus dem Stempel, der, im untersten Teil (h) halbkugelförmig ausgebildet, die zu prüfende Leimfläche unter einem bestimmten Gewicht belastet, im mittleren Teil (g) als Zahnstange fungiert und endlich im obersten Teil die Waagschale (f) trägt. Dieser Stempel ist durch ein Gegengewicht (e) ausbalanciert, das vermittels einer Schnur und der Rolle (d) mit dem Stempel in Verbindung steht. Die Zahnstange (g) geht durch ein in der Mitte des Gestelles befestigtes Räderwerk und nimmt bei einer Auf- und Abwärtsbewegung einen Zeiger (i) mit, der die Bewegung auf einer in 200 „Greinergrade" eingeteilten Kreisskala registriert. Einem Greinergrad entspricht ein Einsinken von $^1/_{20}$ mm. Unter der Stempelmitte befindet sich eine Platte (k) zur Aufnahme der mit Gallerte gefüllten Gläser (l), die mit einer Mikrometerschraube (m) gehoben und gesenkt werden kann, so daß die Gallertoberfläche beim Beginn des Versuches an den in Nullstellung befindlichen Stempel herangeführt werden kann. Man belastet die Waagschale mit 10, 50, 100, 200 g (o), löst die Arretiervorrichtung (n) aus, und liest die Greinergrade ab. Die Apparatur differenziert außerordentlich fein. Es ist sehr bemerkenswert, daß in den weiten Grenzen von p_H 4,4 bis 9,02 die Gallertfestigkeit 10%iger Gele in dieser Apparatur p_H-unabhängig ist, was durch viele in verschiedenen Laboratorien arbeitende Experimentatoren bestätigt wurde. Es ist möglich, daß die relativ großen Abmessungen des Stempels (r = 9,75 mm) und die Kleinheit des die Gallerte aufnehmenden Gefäßes (innerer Durchmesser = 47 mm) Ursache dieser nicht unerwünschten Erscheinung sind.

Mit dieser Apparatur wurde an 13 verschiedenen, aus Chromlederfalzspänen gewonnenen Lederleimen erwiesen, daß solche Leime im Vergleich zur Viscosität eine auffallend erhöhte Gallertfestigkeit besitzen, der keineswegs eine entsprechend erhöhte Klebkraft entspricht.

Endlich sei erwähnt, daß es gelingt, aus dem Eindringungsmodul, den man mit der Apparatur feststellen kann, den Elastizitätsmodul der Dehnung E_D abzuleiten, so daß man hier wohl das erste Mal die Gallertfestigkeit, die eine technische Apparatur angibt, auf absolutes Maß zu bringen imstande ist. Es soll aber nicht verschwiegen werden, daß offenbar das in Amerika für exakte Gallertfestigkeitsbestimmungen herangezogene, allerdings viel kompliziertere und kostspieligere Bloom-Gelometer für die Ermittlung des Elastizitätsmoduls der Dehnung geeigneter sein dürfte[11]).

VI. Schmelzpunktsbestimmung. Nach eingehenden Versuchen einer größeren Zahl von Bearbeitern hat sich das folgende Verfahren als besonders praktisch sowohl für Gelatine als auch für Leim erwiesen[12]). (Abb. 5.)

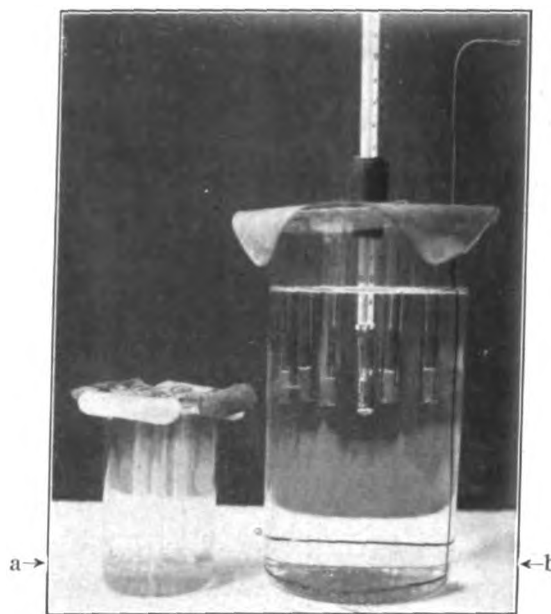


Abb. 5. Schmelzpunktsbestimmung von Gelatine und Leim.

Zur Ausführung der Bestimmung benutzt man Glasröhren von 8 cm Höhe und etwa 4 mm l. W. Die Röhren sind am oberen Ende umgebördelt, so daß sie beim Durchstecken durch einen gelochten Blechdeckel hängen bleiben. Ein Becherglas a von etwa der Höhe der Glasröhren, das einen solchen Deckel besitzt, wird möglichst genau 10 mm hoch mit der 15 Minuten auf etwa 40° gehaltenen Gelatine- bzw. Leimlösung bestimmter Konzentration (10—20%ige Sole) gefüllt. Man steckt nun in senkrechter Lage drei der Glasröhren ein und bewahrt das Becherglas möglichst horizontal

[10]) O. Gerngroß, Kolloid-Ztschr. 40, 285 [1926].

[11]) H. Mendel, Über die Gallertfestigkeit von Gelen, insbesondere von Haut-, Chromleder- und Knochenleim und ihre Beziehung zur Viscosität der Präparate. Diss. T. H. Berlin 1929; Chem.-Ztg. 53, 591 [1929].

[12]) Zwanglose Mitteilungen des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik 1929, S. 164.

6 h bei 6 bis 7° auf. Dabei bildet sich ein Gallertpfropfen von etwa 10 mm Höhe in den Röhrchen, welche mit dem Pfropfen vorsichtig aus dem erstarrten Gel herausgezogen werden.

Ein zweites größeres Becherglas b, das mit einem Deckel versehen ist, der in der Mitte ein Loch für das Thermometer, konzentrisch darum sechs Löcher für die mit Gelatine oder Leim präparierten Röhrchen und seitlich ein Loch für den Rührdraht besitzt, wird mit Wasser bis nahezu an den oberen Rand gefüllt.

Man hängt nun je drei der mit derselben Gelatine präparierten Glasröhrchen, wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, in die sechs Löcher des Deckels des Gefäßes b und erwärmt langsam unter Rühren derart, daß für eine Temperatursteigerung von 1° genau 1 Minute nötig ist. Wenn die Gallerte schmilzt, wird sie in den Röhrchen durch den Wasserdruck in die Höhe gehoben und die Temperatur in diesem Moment abgelesen. Versuche, das Wasser im Gefäß b durch eine organische Flüssigkeit (CCl_4) zu ersetzen, ergaben, daß Wasser gleichmäßigere und besser feststellbare Werte liefert.

Auch die einfache Tropfpunktsbestimmung im „Tropfpunktsbestimmer nach Ubbelohde“[13]) unter Anwendung 15%iger Gele, die vorher 2 Stunden bei 0° aufbewahrt wurden, hat sich als anwendbar erwiesen.

VII. Glutinbestimmung auf Grund der Gelatinierungsgeschwindigkeit. „Erstarrungszeitzahlen.“ Diese neuartige Methode[14]) ist Gegenstand eingehender Prüfung eines großen Kreises von Bearbeitern im Schoße des Leimprüfungsausschusses des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik, Berlin, gewesen[15]). Man mißt dabei die Gelatinierungsgeschwindigkeit der auf pH 7—7,5 gebrachten Gelatine- bzw. Leimlösung, die man so weit verdünnt, daß die Erstarrung zwischen 20 und 30 Minuten bei 15° eintritt. Als Gelatinierungspunkt wird der Moment betrachtet, bei welchem die in Reagensgläsern befindlichen Gallerten beim Umstülpen der Gläser keine Durchbiegung des Meniskus mehr zeigen. Man berechnet alsdann die „Erstarrungszeitzahl“ in Prozenten aus der Formel $g = -0{,}55\,x + 1{,}8$, wobei x den Logarithmus der Minutenzahl bedeutet. Aus der angewandten Verdünnung der Lösung des Präparates, bei welcher die Erstarrungszeit gemessen wurde, läßt sich alsdann die „Glutinkonzentration“ als Qualitätsmaß errechnen. Diese ohne besondere Apparatur durchführbare neue Methode besitzt ohne Zweifel einen gewissen Wert.

VIII. Fugenfestigkeitsprüfung. Es ist sattsam bekannt, daß die Prüfung der Festigkeit der Leimfuge, welche eigentlich das unmittelbare Maß für die Qualität des Leimes vorstellt, großen objektiven Schwierigkeiten begegnet. Die größte dürfte wohl diejenige sein, daß die Leimkraft auch weitgehend von dem zu verleimenden Material und nicht nur von der Qualität des Leimes abhängig ist. Als die zuverlässigste Methode kann derzeit die Rudeloffsche Methode[16]) bezeichnet werden, bei welcher nach einer genauen Vorschrift Rotbuchenklötze bestimmter Abmessungen verleimt und durch eine Kraft, die senkrecht zur Fuge angreift, zerrissen werden.

Tatsächlich ergab sich nun, daß in der Bewertung von 15 verschiedenen Leimen, die in der Arbeit des wiederholt erwähnten Leimprüfungsausschusses in verschiedenen Laboratorien auf Viscosität, Gallertfestigkeit, Schmelzpunkt und „Erstarrungszeitzahlen“ geprüft wurden, eine lückenlose Übereinstimmung herrschte; die Graduierung einiger dieser Leime nach der Fugenfestigkeit zeigte hingegen gewisse Abweichungen von dem allgemeinen Ergebnis. Es handelte sich dabei vor allem um einen Knochenleim, der in Anbetracht der Wichtigkeit dieses Befundes wiederholt vom Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem geprüft wurde. Wenn es sich bei diesem Fall auch um eine seltenere Anomalie zu handeln scheint, so zeigt er doch die Grenzen dessen an, was die „Kurzprüfverfahren“ für die Bewertung der Bindekraft der Leime leisten können. [A. 115.]

[13]) Erhältlich bei den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N 65, Scharnhorststraße 22.

[14]) Lenk, Collegium **1926**, 572. Der Vorschlag, die nach dieser Methode gewonnenen Werte „Erstarrungszeitzahlen“ zu nennen, stammt von Prof. J. Eggert.

[15]) Zwanglose Mitteilungen des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik 1929 l. c.

[16]) M. Rudeloff, Mitt. a. d. Staatl. Materialprüfungsamt 36, 2 [1918]; **37**, 33 [1919].

Über die Verwendung der Abbeschen Zahl zur refraktometrischen Konstitutionsermittlung flüssiger organischer Verbindungen.

Von Dr. W. Bielenberg.
Chemische Abteilung des Braunkohlenforschungsinstitutes der Bergakademie Freiberg i. Sa.

(Eingeg. 29. April 1929.)

Die Spektrochemie organischer Verbindungen bedient sich in der Hauptsache

1. der Molekularrefraktion $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Dichte}}$

2. der Molekulardispersion $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2} - \frac{n_1{}^2-1}{n_1{}^2+2}\right) \cdot \frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Dichte}}$

oder

3. des molekularen Brechungskoeffizienten Mol.-Gew. · n_D^{20}.

Diese Ausdrücke enthalten sämtlich das Molekulargewicht, dessen Größe also entweder bekannt sein oder ermittelt werden muß. Wenn auch diese Bestimmung keine sonderlichen Schwierigkeiten bereitet, so erfordert sie immerhin einen fühlbaren Zeitaufwand. Für die schnelle Orientierung, z. B. bei der Untersuchung flüssiger Brennstoffe, würde eine Formel, welche die Kenntnis des Molekulargewichts nicht voraussetzt, den Vorzug verdienen, wofern sie in ähnlichem Maße wie die genannten einen Einblick in die Konstitution gestattet.

Darmois[1]) hat nun

4. die spezifische Dispersion $\frac{n-n'}{\text{Dichte}}$

vorgeschlagen, die in erster Linie von ihm für die Untersuchung von Erdölfraktionen vom Kp. <150° vorgesehen ist. Sie hat nach seinen Angaben für die einzelnen homologen Reihen verschiedene, aber jeweils nahezu konstante Größe und beträgt für

gesättigte aliphatische K-W-Stoffe	$156 \cdot 10^{-4}$
gesättigte cyclische K-W-Stoffe	$154 \cdot 10^{-4}$
ungesättigte aliphatische K-W-Stoffe	
mit 1 Doppelbindung	$190 \cdot 10^{-4}$
mit 2 Doppelbindungen	$225 \cdot 10^{-4}$
aromatische K-W-Stoffe	$300 \cdot 10^{-4}$

[1]) Compt. rend. Acad. Sciences **171**, 952 [1920].

Die von ihm verwendeten Brechungsindices sind die für $H\gamma$ und $H\alpha$. Nähere Angaben über die Auswertung dieser Konstanten für die Untersuchung flüssiger Brennstoffe sind von Darmois meines Wissens jedoch nicht gemacht worden. Die von ihm untersuchten Kohlenwasserstoffe sind nicht genannt; Fälle mit konjugierter Doppelbindung sind von ihm offenbar nicht berücksichtigt; ebenso fehlen die ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe.

Ich habe nun versucht, auf ähnlichem Wege zu dem oben skizzierten Ziel zu kommen. Das Abbesche Refraktometer gestattet bekanntlich in einfacher und schneller Weise die Bestimmung von n_D und n_F-n_C. Die daraus abzuleitende

$$5. \text{ Abbesche Zahl } \nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

empfiehlt Löwe[2]) einer näheren Berücksichtigung; er spricht die Vermutung aus, daß sie für die Kennzeichnung von Erdölen wertvoll werden könnte. Dies schließt er offenbar aus den Angaben verschiedener Beobachter, wonach die bei Nichtbenutzung des Kompensators auftretenden Farbsäume bei den einzelnen Ölen verschiedene Breite aufweisen, d. h. also, daß die Öle verschieden große Dispersion besitzen.

Da eine solche von Löwe vermutete Verschiedenheit in der Dispersion naturgemäß auf der verschiedenen chemischen Zusammensetzung der einzelnen Erdölsorten beruhen müßte, so erschien es mir zweckmäßig, die in Frage kommenden homologen Reihen darauf zu prüfen, ob überhaupt ein verwertbarer Parallelismus zwischen chemischer Natur einer Substanz und der Größe der zugehörigen Abbeschen Zahl besteht. Das ist nun tatsächlich in weitem Umfange der Fall. Ich habe an Hand der in den Tabellen von Landolt-Börnstein niedergelegten refraktometrischen Angaben die Abbesche Zahl für eine größere Reihe organischer Flüssigkeiten berechnet. Dabei hat sich ergeben, daß diese Zahl für die einzelnen homologen Reihen eine verschiedene, aber jeweils in verhältnismäßig engen Grenzen konstante Größe hat. In der nachfolgenden Tabelle habe ich summarisch einige der erhaltenen Resultate aufgeführt.

Tabelle 1.

Substanz	Anzahl und C-Zahl der unters. Verbind.		ν	n_F-n_C*)	n_D
Mehrkernige aromat. K-W-Stoffe	5	C_{10}	20	2800—3200	1,58—1,62
Styrole u. dergl.	9	C_8-C_{12}	24—31	1600—2400	1,51—1,55
Benzolhomologe	15	C_6-C_{10}	30—35	1400—1700	1,49—1,50
Cycl. Diene (Konjug.)	4	C_6-C_{10}	30—32	1500—1600	1,47—1,48
Cycl. Diene (Konjug. gestört)	2	C_{10}	35—38	1300	1,47
Aliph. Diene (Konjug.)	5	C_4-C_7	28—32	1400—1700	1,42—1,45
Aliph. Diene	1	C_5	41	1000	1,4
Cycl. Diene	1	C_{10}	42	1100	1,47
Olefine	18	C_5-C_{16}	44—52	900	1,37—1,45
Cycloolefine	4	C_6-C_{10}	47—49	900—1000	1,45—1,47
Acetylene	2	C_5-C_7	40—50	900	1,40—1,42
Aliph. Amine	6	C_2-C_8	48—54	700 1000	1,38—1,40
Aliph. Ketone	7	C_4-C_8	51—57	700—800	1,37 1,42
Aliph. Aldehyde	6	C_2-C_8	54—55	600—750	1,33—1,42
Aliph. Carbonsäuren	8	C_2—C[illegible]	56—57	700—800	1,37—1,42
Aliph. Alkohole	18	C_2-C_8	56—58	600—750	1,36—1,43
Aliph. K-W-Stoffe	15	C_5-C_{12}	57—58	600—700	1,36—1,42
Aliph. Ester	15	C_3-C_{10}	57—59	600—700	1,36—1,41
Cycloparaffine	3	C_5-C_7	57	700—750	1,41—1,43

*) $(n_F-n_C) \cdot 10^{+5}$.

[2]) „Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners", S. 86, Verlag Steinkopff, Dresden 1925.

Man erkennt daraus, daß sich die einzelnen homologen Reihen zum Teil sehr erheblich voneinander unterscheiden. Da, wo dies nicht der Fall ist, bekommt man, eventuell durch die Mitbenutzung von n_D und n_F-n_C, hinsichtlich der Zugehörigkeit der betreffenden Flüssigkeit zu einer der Reihen ausreichende Klarheit. Inwieweit die Untersuchung von Mineralölen, also von Gemischen mit solchen Hilfsmitteln möglich sein wird, soll in weiteren Mitteilungen dargetan werden. Aus dem bisher bearbeiteten, relativ wenig umfangreichen Material sind natürlich Gesetzmäßigkeiten noch nicht herzuleiten. Ich möchte mich hier lediglich darauf beschränken, an einigen Beispielen zu zeigen, daß die Abbesche Zahl durchaus geeignet ist, feinere Konstitutionsunterschiede anzuzeigen, so daß sich die weitere Verfolgung etwa festzulegender Gesetzmäßigkeiten zweifellos verlohnen wird. Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkte zunächst das Benzol und seine Hydrierungsprodukte.

Tabelle 2.

	ν	n_F-n_C	n_D
1.	30,34	$1664 \cdot 10^{-5}$	1,50144/20°
2.	31,82	$1491 \cdot 10^{-5}$	1,47439/20°
3.	46,89	$949 \cdot 10^{-5}$	1,44507/22°
4.	56,62	$756 \cdot 10^{-5}$	1,42806/16,6°

Wie man sieht, prägt sich die Zahl der vorhandenen Doppelbindungen sehr deutlich aus. Ähnliches gilt für das Naphthalin und seine Hydrierungsprodukte; hier übt obendrein die Lage der Doppelbindung einen deutlich erkennbaren Einfluß aus.

Tabelle 3.

	ν	n_F-n_C	n_D
1.	20,31	$2869 \cdot 10^{-5}$	1,58269/96,6°
2.	23,79	$2451 \cdot 10^{-5}$	1,58317/18,3°
3.	31,52	$1760 \cdot 10^{-5}$	1,55489/32,7°
4.	31,76/33,06	$1710 \cdot 10^{-5}$	1,54529/17,6°
5.	56,58	$849 \cdot 10^{-5}$	1,48035/18°

Bei 2 ist der ν-Wert insofern interessant, als er in die Größenordnung des für Styrol (Tabelle 4) ermittelten Wertes fällt; die Lage der Doppelbindung in dem teilweise hydrierten Kern steht damit völlig in Einklang. Der ν-Wert bei 3 läßt zwar einen Einfluß der noch vorhandenen Doppelbindung im hydrierten Kern kaum erkennen — seine Größe entspricht derjenigen der ν-Werte für die Xylole —, ob aber nicht doch ein Einfluß dieser Doppelbindung vorhanden ist, wird sich erst an Hand einer genauen Nachprüfung des Brechungsindex entscheiden lassen. Eine solche Nachprüfung wird auch für die optischen Daten des Tetra-hydro-naphthalins wünschenswert sein, wenngleich die errechneten ν-Werte sich hier durchaus in der zu erwartenden Größenordnung bewegen; die Tatsache, daß drei immerhin verschiedene Werte aus den vorhandenen Unterlagen erhalten wurden, macht jedenfalls eine Nachprüfung dieser Daten erforderlich. Der Wert für Deka-hydro-naphthalin steht völlig mit der Cycloparaffinnatur des Körpers in Einklang; er bewegt sich in der gleichen Höhe wie die für die Paraffine und Cycloparaffine berechneten. Lediglich der Wert für n_D deutet darauf hin, daß es sich um eine andere als die beiden vorgenannten Reihen handeln muß.

Bei den Styrolen ist der optische Einfluß gestörter Konjugationen von v. Auwers und Eisenlohr[3]) an Hand der üblichen refraktometrischen Daten eingehend studiert worden, und die genannten Autoren haben dabei deutliche Gesetzmäßigkeiten auffinden können. Es interessierte mich nun, zu prüfen, ob die Abbesche Zahl hier mit analogem Erfolge zu verwenden ist. In die beistehende Tabelle 4 sind, wie oben, die von mir errechneten Werte aufgenommen; ferner wurden zum Vergleich die von v. Auwers und Eisenlohr beobachteten Exaltationen eingetragen.

Tabelle 4.

	ν	n_F-n_C	n_D	Σ_D	$\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
1. —CH=CH$_2$	22,84	$2402\cdot10^{-5}$	1,54849/19,8°	+0,97	+ 41%
2 —CH=CH(CH$_3$)	23,49	$2343\cdot10^{-5}$	1,54967/18,7°	+1,06	+ 45%
3. —C(CH$_3$)=CH$_2$	25,88	$2066\cdot10^{-5}$	1,53492/19,8°	+0,54	+ 29%
4. —C(CH$_3$)=CH(CH$_3$)	27,23	$1965\cdot10^{-5}$	1,53496/19,7°	+0,57	+ 30%
5. CH—C(CH$_3$)—CH$_3$	27,46	$1920\cdot10^{-5}$	1,52733/19,6°	+0,59	+ 30%
6. —C(CH$_3$)=C(CH$_3$) CH$_3$	30,38	$1708\cdot10^{-5}$	1,51897/19,4°	+0,34	+ 21%
7. —CH—C(C$_2$H$_5$)—C$_2$H$_5$	31,55	$1638\cdot10^{-5}$	1,51677/18,7°	+0,37	+ 19%
8. —C(C$_2$H$_5$)=C(CH$_3$)—CH$_3$	31,76	$1619\cdot10^{-5}$	1,51422/17,5°	+0,37	+ 18%

[3]) Journ. prakt. Chem. 82, 84 ff. [1910].

Vergegenwärtigt man sich, daß kleine ν-Werte einer starken Dispersion entsprechen und umgekehrt, so erkennt man unschwer einen Parallelismus zwischen den von v. Auwers und Eisenlohr gefundenen Exaltationen und den von mir errechneten ν-Werten für die aufgeführte Reihe. Es wird Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, die Beeinflussung der Abbeschen Zahl durch Störungen konjugierter Doppelbindungen an verschiedenen Körperklassen zu studieren und zu versuchen, diesen Einfluß zahlenmäßig festzulegen.

Zum Schluß möchte ich noch kurz auf die für die hydrierten Chinoline von mir errechneten ν-Werte eingehen. v. Auwers und Kraul[4]), deren Daten ich zur Ermittlung dieser Werte verwendet habe, haben diese Körperklasse eingehend untersucht. Es sind hierbei an Stelle der sonst verwendeten Brechungsindices für die D-Linie (589,3 $\mu\mu$) diejenigen für die gelbe Heliumlinie (587,6 $\mu\mu$) benutzt worden. In Anbetracht der Tatsache, daß die beiden Wellenlängen sehr nahe zusammenliegen, ist ein wesentlicher Unterschied im Brechungsindex nicht vorhanden, so daß auch eine merkliche Auswirkung auf die Größe von ν nicht in Frage kommt.

Tabelle 5.

	ν	n_F-n_C	n_{He}	$\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$
1. (N)	20,18	$3115\cdot10^{-5}$	1,62832/17,4°	+50%
2. (NH)	25,07	$2362\cdot10^{-5}$	1,59266/14,6°	+41%
3. (N)	31,39	$1756\cdot10^{-5}$	1,55136/10,8°	+18%
4. (CH$_3$, NH, —CH$_3$)	50,54	$965\cdot10^{-5}$	1,48775 17,0°	+ 5%
5. (CH$_3$, NH$_2$)	24,96	$2295\cdot10^{-5}$	1,57276/20°*)	
6. (CH$_3$, N)	31,43	$1600\cdot10^{-5}$	1,50293/16,7°*)	
7a. (C$_2$H$_5$, NH)	48,79	$911\cdot10^{-5}$	1,44452/18,9°*)	
7b. C$_2$H$_5$—NH—C$_2$H$_5$	50,15	754 10^{-5}	1,37830/17,6°*)	

*) Brechungsindices für die D-Linie!

[4]) Ztschr. physikal. Chem. 116, 456 [1925].

Die in vorstehender Tabelle verzeichneten Werte sind außerordentlich interessant. Körper von der unter 2 aufgeführten Form sind gewissermaßen Anilin-, die unter 3 Pyridin- und die unter 4 Piperidin-Homologe (bzw. entsprechen letztere den aliphatischen Aminen). Ich habe Vertreter dieser Körpergruppen vergleichsweise unter 5—7b angefügt. Wenn nach v. Auwers und Kraul die beobachteten Exaltationen mit diesen Verhältnissen durchaus übereinstimmen, so ist das, wie man ohne weiteres erkennt, in gleichem Maße für die ν-Werte der Fall. Es zeigt sich auch hier eine bemerkenswerte Brauchbarkeit der Abbeschen Zahl für die Kennzeichnung von chemischer Natur und Konstitution.

Wenn nun auch naturgemäß aus dem vorerst noch geringen, von mir bearbeiteten Material weittragende Schlüsse nicht gezogen werden dürfen, so will es doch nach den bisherigen Ergebnissen scheinen, als ob die Abbesche Zahl und ihre Beziehungen zur Konstitution ein eingehenderes Studium verdienen und lohnend machen. Berücksichtigt man, daß die für die sonst üblichen refraktometrischen Daten notwendigen Bestimmungen von Molekulargewicht und Dichte erspart werden können, und daß die optische Untersuchung gegebenenfalls mit dem handlichen Abbe-Refraktometer vorgenommen werden kann[5]), so erhellt, daß, falls sich die bisher festgestellten Beziehungen zwischen Konstitution und Abbescher Zahl noch weiterhin bestätigen und ausbauen lassen, die ν-Werte ein außerordentlich bequemes Mittel zur schnellen Orientierung bieten werden. Die Arbeiten werden deshalb von mir fortgesetzt unter besonderer Berücksichtigung der Untersuchung flüssiger Brennstoffe, und ich hoffe, in Kürze darüber weiter berichten zu können. [A. 97.]

[5]) Nach einer persönlichen Mitteilung von Herrn Dr. Löwe, Jena, dürfte die dabei erreichbare Genauigkeit für ν etwa 1—1½% betragen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Internationaler Kongreß der forstlichen Versuchsstationen am 23. Juli 1929 in Stockholm.

Prof. Dr. Julius Stoklasa, Prag: *„Neue Ansichten über die Humusbildung im Acker- und Waldboden.“*

Die biochemischen Prozesse im Acker- und Waldboden werden von der Qualität und Quantität des Humus, von der Anzahl und Aktivität der Mikroben und von der Radioaktivität des Bodens beeinflußt. Als erster hat der geniale schwedische Chemiker Berzelius im Jahre 1828 darauf aufmerksam gemacht, daß durch die Erkenntnis des Chemismus des Humus sich uns ungeahnte Wege zur Erhöhung der Produktion neuer lebender Pflanzenmasse erschließen werden. Erst heute nach 100 Jahren beginnen wir die Entstehung des Humus und die komplizierten biochemischen Prozesse, die sich im Acker- und Waldboden abspielen, eingehender zu studieren.

Die Destruktion der Hemicellulose, Cellulose, Lignocellulose, der Ligninstoffe, Pentosane und Pektinstoffe wird durch die Tätigkeit der Mikroorganismen hervorgerufen, und die Humifikation dieser Stoffe findet in schwacher Anaerobiose in den tieferen Schichten der Acker- und Waldböden statt.

In Anaerobiose und sogar auch in sauren Böden sind es namentlich die Ascomyceten, Basidiomyceten und Fungi imperfecti, welche durch die Enzyme Cellulose, Cytase und Lignolase die Cellulosen, Lignocellulosen und Ligninstoffe energisch abbauen. Eine sehr intensive Destruktionskraft zeigen die Enzyme, welche sich im Verdauungsapparate der Larven und Raupen der Parasiten der Waldbäume befinden. Es sind dies besonders die Raupen und Larven nachstehender Arten: Von den Lepidopteren sind zu erwähnen: Die Lasiocampidae, Sphingidae, Lymantriidae, Geometrinae, Tortricinae, Cossidae, und von den Coleoptera sind die wichtigsten die Curculionidae und die Scolytidae. Die Raupen und Larven dieser Parasiten verwenden die Hemicellulose, Cellulose, Lignocellulose, Ligninstoffe usw. als Material zum Aufbau neuer lebender Substanz. Aus den Exkrementen dieser Larven und Raupen läßt sich eine große Menge aktiver Bakterien isolieren, welche einen energischen Abbau der Hemicellulose, Cellulose, Lignocellulose, Ligninstoffe, Pentosane und Pektinstoffe hervorrufen. Sehr wichtig ist, daß diese Bakterien speziell die Ligninstoffe hydrolysieren und abbauen. Diese Erscheinung ist äußerst interessant, denn wir sehen, daß die angeführten Parasiten, die einerseits gefährliche Schädlinge der Waldbestände sind, auf der anderen Seite der Waldkultur sehr wertvolle Dienste leisten, da die Enzyme, die sich im Verdauungskanal ihrer Raupen und Larven befinden, sowie die in den Exkrementen ihrer Raupen und Larven enthaltenen Mikroben die Abbauprozesse der Nadel- und Laubdecke hervorrufen und die Hauptproduzenten des Humus sind. Auch die Larven der im Ackerboden lebenden Coleoptera, und zwar von Agriotes lineatus, Melolontha vulgaris, Haltica oleracea, Zabrus Clairv., enthalten im Verdauungskanal Enzyme und in den Exkrementen Bakterien, welche die Lignocellulose und die Ligninstoffe hydrolysieren und abbauen, was für die biochemischen Vorgänge im Ackerboden von hoher Bedeutung ist. Der Abbau der Hemicellulose, Cellulose, Lignocellulose, Ligninstoffe, Pentosane und Pektinstoffe geht nur dann in vollem Maße vor sich, wenn Stickstoff in Form von Ammoniak und Salpetersäure, weiter Phosphor, Schwefel, Jod, Kalium, Magnesium, Eisen, Aluminium in leicht assimilierbaren Verbindungen im Acker- und Waldboden vorhanden sind. Beim Abbau der Hemicellulose, Cellulose, Lignocellulose, Ligninstoffe usw. findet stets die Bildung neuer lebender Mikrobenmasse statt. Mit dem Aufbau neuer lebender Mikrobenmasse hängen die Hydrolyse und der Abbau der Cellulosen, Lignocellulosen und Ligninstoffe zusammen. Diese liefern den Mikroben das Material für die Stoffwechsel- und Atmungsprozesse, und zwar für die normale und intramolekulare Atmung, und weiter dienen sie den Mikroorganismen zum Aufbau neuer lebender Moleküle. Der Organismus der Mikroben enthält in der Trockensubstanz 49,2 bis 51,8% Kohlenstoff. Diesen Kohlenstoff nehmen die Mikroorganismen aus den Produkten der Hydrolyse und des Abbaues der Cellulosen, Lignocellulosen und Ligninstoffe auf und benützen ihn zur Synthese neuer lebender Substanz.

Durch die Enzyme der Mikroben werden Hydratationsprozesse hervorgerufen. Die Produkte der Hydrolyse werden weiter abgebaut, und zwar bildet sich zuerst Milchsäure, aus der Milchsäure entsteht Alkohol, aus diesem durch weitere Oxydation Acetaldehyd, dann Essigsäure, Methan, aus Methan Ameisensäure, die in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt. Bei allen diesen durch die Peroxydasen, Oxydasen und Katalasen der Mikroben hervorgerufenen Oxydationsprozessen bilden sich Kohlendioxyd und Wasserstoff. Das Kohlendioxyd wird ausgeatmet, und der Wasserstoff reduziert in schwacher Anaerobiose die Abbauprodukte, wobei Kohlenstoff in elementarer Form ausgeschieden wird. Durch Einwirkung des Wasserstoffes findet in schwacher Anaerobiose ein Humifikationsprozeß statt. Vortr. hat ausdrücklich hervorgehoben, daß die reine Cellulose in den obersten Schichten des Acker- und Waldbodens fast vollständig mineralisiert wird, und daß aus der reinen Cellulose in den obersten Schichten wenig Humus gebildet wird. Die Humusbildung findet größtenteils aus Lignocellulose und Ligninen statt, welche wir als das eigentliche Hauptmaterial für die Humusbildung ansehen müssen. Wie aus den ganzen biochemischen Prozessen, welche sich im Acker- und Waldboden abspielen, hervorgeht, ist der Humus eigentlich ein Nebenprodukt der Atmung der Mikroben.

Durch synthetische Prozesse bildet sich aus den abgebauten Pentosen, Hexosen und Polysacchariden und aus Stickstoff in Form von Ammoniak, Phosphor in Form von Phosphorsäure, Kalium in Form von Kalisalzen und Eisen in Form von Ferro- und Ferrisalzen neues lebendes Mycoplasma der ganzen Reihe von Mikroben. Diese Zellsubstanz der Mikroben verbindet sich mit den Abbauprodukten der Hemicellulose, Cellulose, Ligno-

cellulose, Ligninstoffe, Pektinstoffe, Pentosane und wird durch die in schwacher Anaerobiose stattfindenden Humifikationsprozesse in Humus umgewandelt, der sich durch fein ausgeschiedenen Kohlenstoff kennzeichnet. Der Humus, welcher durch die Lebensprozesse der Mikroorganismen entsteht, enthält stets Stickstoff, und zwar in der Trockensubstanz 3 bis 5% Stickstoff in organischer Form, weiter auch Phosphor, Schwefel, Jod, Kalium und Eisen in organischen Verbindungen.

Es ist gewiß von Interesse, daß Vortr. auf Grund seiner langjährigen Untersuchungen dokumentiert hat, daß der Humus als Nebenprodukt der Atmung der Mikroorganismen entsteht, und daß es eigentlich die Ligninstoffe sind, die das Material für die Humusbildung liefern. Der Humus ist ein Gemisch von abgebauten und nicht abgebauten Lignocellulosen und Ligninen mit der Zellsubstanz der Mikroben.

31. Ordentliche Hauptversammlung des Deutschen Acetylenvereins.

München, 13. bis 15. September 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. J. H. Vogel, Berlin.

Aus dem Geschäftsbericht sei erwähnt, daß auf die außerordentliche Zunahme des Acetylenschweißens und Acetylenschneidens hingewiesen wurde, was um so beachtenswerter sei, als im allgemeinen die wirtschaftliche Lage in Deutschland wenig befriedige. Zurückzuführen sei das darauf, daß sich für dieses Verfahren immer weitere Verwendungsgebiete eröffnen und daß insbesondere auch der technische und wirtschaftliche Wert des Acetylenschweißens gegenüber den alten Arbeitsverfahren des Nietens usw. in immer weiteren Kreisen erkannt werde. So sei es kennzeichnend, daß kürzlich die „Deutsche Schlosserzeitung" in einem Aufsatze über Ratschläge zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Schlosserbetriebe schreiben konnte, der Acetylenschweißapparat sei in einer Schlosserei genau so wichtig wie Hammer und Amboß. —

Geheimrat von Linde, München, wurde zum Ehrenmitgliede ernannt. —

Vorträge. Dr. Heylandt, Berlin: *„Flüssiger oder gasförmiger Sauerstoff?"*

Unter Verwendung der Heylandtschen Expansionsmaschine gelingt es, den Sauerstoff flüssig ebenso wirtschaftlich herzustellen wie gasförmigen, auf Stahlflaschen komprimierten Sauerstoff. Der Transport von flüssigem Sauerstoff ist auf weit größere Entfernungen wirtschaftlich. Beim Versand gasförmigen Sauerstoffs muß etwa das Zehnfache des Gasgewichtes als totes Stahlflaschengewicht mitversandt und an das Erzeugerwerk zurückgeschickt werden, während der Transport des verflüssigten Gases nur etwa ein Drittel des Gasgewichtes an Behältergewicht erfordert. Aufbewahrung und Transport von flüssigem Sauerstoff erfolgen bei tiefer Temperatur in drucklosem Zustand, so daß jede Explosionsgefahr fortfällt. Die durch die vorzügliche Konstruktion auf ein Mindestmaß beschränkte Verdampfung hat auf die Wirtschaftlichkeit keinen Einfluß, da die beim Transport von flüssigem Sauerstoff erzielten Vorteile sehr erheblich überwiegen und überdies ein Gasverlust durch besondere Maßnahmen ganz vermieden werden kann. An den Verbraucherstellen wird der flüssige Sauerstoff in spezielle, vorteilhaft konstruierte Vergasungsapparate eingeführt, wo er sich automatisch in Druckgas verwandelt. Man unterscheidet hierbei sog. Warm- und Kaltvergaser. Erstere dienen zur Versorgung von Kunden mit kleinerem Verbrauch. Sie können auch direkt auf dem Transportauto angeordnet werden. Die Kaltvergasungsapparate bringen besonders für größere Verbraucher erhebliche Vorteile mit sich, da es möglich ist, den Sauerstoff flüssig aufzubewahren und nur die benötigte Menge von Druckgas unter dem für den Betrieb notwendigen Druck durch Vergasung einer entsprechenden Menge von Flüssigkeit zu gewinnen. Den Hauptvorteil bringt den Verbrauchern der Wegfall des umständlichen und teueren Hantierens mit Stahlflaschen. Dabei ist das aus flüssigem Sauerstoff entwickelte Gas vollkommen wasserfrei und von größter Reinheit. Das Heylandtsche Verfahren ist in der ganzen Welt patentiert. Die Generallizenz für Deutschland haben die I. G. Farbenindustrie A.-G. und die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G. gemeinschaftlich erworben. Die Apparate werden von der Gesellschaft für Industrie-Gasverwertung, Berlin-Britz, gebaut.

Am folgenden Tage führte Dr. Heylandt auf dem Fabrikhofe der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G. in Höllriegelskreuth einen großen, auf einen Lastwagen montierten Tanktransportvergaser vor und zeigte das Abfüllen von flüssigem Sauerstoff in kleine, tragbare Flaschen, die Überführung des flüssigen Sauerstoffs in gasförmigen unter einem Druck von 15 at und Ansammlung in den üblichen Stahlflaschen. —

Dr.-Ing. Hugo Kemper, Chemisch-Technische Reichsanstalt, Berlin: *„Über den Einfluß der Druckverhältnisse im Acetylen-Sauerstoff-Schweißbrenner auf die Wirtschaftlichkeit und Güte der Schweißnaht."*

Vortr. gab einen Überblick über Ausführung und Ergebnisse der umfangreichen Untersuchungen zur Klärung der Frage, ob die Anwendung höheren Acetylendruckes im Schweißbrenner wirtschaftliche Vorteile bringen kann. Die Versuche erstreckten sich in der Hauptsache auf das Verhalten der einzelnen Brennersysteme mit ihren verschiedenen Druckverhältnissen hinsichtlich des Mischungsverhältnisses und der Schweißleistung. Es wurde festgestellt, daß bei Verwendung von Niederdruckacetylen stets mit einer starken Änderung des Mischungsverhältnisses von Acetylen und Sauerstoff gerechnet werden muß, während bei Hochdruckacetylen diese Änderung sehr gering ist. Soll die Änderung des Mischungsverhältnisses in annehmbaren Grenzen bleiben, so muß der Acetylendruck bei kleinen Brennern 1 bis 2 m und bei großen Brennern 2 bis 3 m Wassersäule betragen. In der Schweißleistung konnten keine großen Unterschiede bei den einzelnen Druckverhältnissen festgestellt werden. —

Dr. E. Streb, Chemisch-technische Reichsanstalt, Berlin: *„Über das Mischungsverhältnis im Acetylen-Sauerstoff-Schweißbrenner."*

Der Grad der Durchmischung im Schweißbrenner soll, wie heute noch vielfach angenommen wird, für die verschiedenen Brennersysteme, Injektorbrenner mit Nieder- bzw. Hochdruckacetylen und Mischdüsen- bzw. Gleichdruckbrenner verschieden sein. Zur Klärung dieser Frage wurden drei Untersuchungsmethoden herangezogen, nämlich die chemische Analyse, die Zündgeschwindigkeit der verschiedenen Acetylen-Sauerstoff-Gemische beim Schweißbrenner und schließlich die Schweißleistung. Die Proben zur chemischen Analyse wurden mit Hilfe einer Capillare im Austrittsquerschnitt des Mundstücks bei den vorgenannten Brennersystemen im kalten Zustand des Brenners und nach Erhitzung des Mundstücks sowie bei verschiedenem Mischungsverhältnis der beiden Gase entnommen. Die so erhaltenen Werte wurden mit dem Ergebnis verglichen, das durch genaue Eichung der Gasmengen ermittelt wurde. Die Zündgeschwindigkeit (Fortpflanzungsgeschwindigkeit), d. h. die Geschwindigkeit, mit der sich die Fläche des Innenkegels der Acetylen-Sauerstoff-Schweißflamme gegen das ausströmende, noch unverbrannte Gasgemisch fortpflanzt, wurde bei den verschiedenen Brennern nach der statischen Methode bestimmt. Ferner wurde ihre Änderung bis zum „Rückschlag", d. h. bis zu der Temperatur festgestellt, bei der die erhitzte Oberfläche des Mundstücks im Innern desselben eine Entzündung des Gasgemisches hervorbringt. Schließlich wurde die maschinelle Schweißleistung bei Niederdruck-Injektor- und Mischdüsenbrennern ermittelt, wenn diese mit genau der gleichen Gasmenge betrieben wurden und die gleiche Austrittsgeschwindigkeit aufwiesen.

Das Ergebnis der Untersuchungen läßt sich kurz dahin zusammenfassen, daß die bei den verschiedenen Brennern erhaltenen Werte auf einen Unterschied in dem Grade der Durchmischung der beiden Gase nicht schließen lassen. —

Dipl.-Ing. Kalisch, Leiter der Westdeutschen Schweißtechnischen Lehr- und Versuchsanstalt in Duisburg: *„Neuere Untersuchungen über das Brennschneiden von Gußeisen."*

Angeregt durch einen Bericht von Dipl.-Ing. Reinacher, Siegen, über: „Das Schneiden von Gußeisen mit der Acetylen-Sauerstoff-Flamme" in der „Autogenen Metallbearbeitung 1926" wurden ergänzende Untersuchungen hierüber angestellt. Nachdem man allgemein erkannt hatte, daß der Graphit das Schneiden mit gewöhnlichen Mitteln verhindert, wurde versucht, durch Zuführung größerer Wärmeeinheiten auf die Verbrennungswärme des Eisens günstig einzuwirken. Man hob die Kühlwirkung des Sauerstoffstrahles durch wirksames Vorwärmen auf und steigerte weiter die Wärmezufuhr durch reichlichen Acetylenüberschuß in der Vorwärmflamme bzw. durch

Vermehrung der Zahl der Vorwärmflammen. Hiermit wurde das Hindernis des Graphits überwunden, und das Schneiden des Gußeisens gelang. Ein anderer Weg, der schon im Jahre 1910 erkannt war (Deutsch-Luxemburgische Bergwerks-A.-G. bzw. Köln-Müsener Bergwerks-Aktien-Verein) ist der, daß man dem Gußeisen während des Schmelzens Flußeisen zusetzt und hierdurch ein Brennschneiden ermöglicht. Dieses Verfahren wurde vom Vortr. untersucht. Die bisherige Annahme, daß die durch die Verbrennung des kohlenstoffarmen Flußeisens freiwerdenden Wärmemengen lediglich zum intensiveren Durchschmelzen des Gußeisens dienten, wird dadurch widerlegt, daß die Analyse der Schlacke ausgesprochene Verbrennungsprodukte des Eisens zeigt. Der Vorgang läßt sich vielmehr folgendermaßen erklären. Das Flußeisen schmilzt zusammen mit dem flüssigen Gußeisen und bildet hochgekohlten Stahl. Der Sauerstoff verbrennt zunächst das Flußeisen, dann aber auch den neuen Stahl, so daß also hier wirklich eine Verbrennung und nicht mehr lediglich ein Schmelzen stattfindet. Zur Begründung dieser Erklärung wurden die verschiedensten Schnittstellen einer mikroskopischen Prüfung unterzogen. Der wirtschaftliche Erfolg dieses Schneidverfahrens wäre der, daß jeder Betrieb mit einfachsten Mitteln Gußschneidarbeiten durchführen kann. —

Prof. Dr. L. von Roeßler, Darmstadt: *„Über das Verhalten von autogen geschnittenem Material bei dauernder Beanspruchung durch Schlag."*

Das Bestreben, Konstruktionsteile mit der Sauerstoffflamme aus Walzmaterial auszuschneiden und ohne weitergehende Nachbearbeitung der Schnittstellen zu verwenden, habe zu Untersuchungen über den Einfluß des Schnittes auf das Material geführt. Von Wichtigkeit war dabei die Frage, ob der bei unseren heutigen Konstruktionen so bedeutungsvolle Widerstand gegen wechselnde, stoßartig auftretende Beanspruchungen geändert wird. Da als Versuchsstab nur der auf zwei Seiten geschnittene Rechteckstab in Frage kam, wurde eine neuartige Prüfmaschine verwendet. Die Ergebnisse zeigen, daß wohl bei dem meist verwendeten Stabquerschnitt von 10×10 mm ein geringer ungünstiger Einfluß feststellbar ist, der aber bei größeren Querschnitten verschwindend wird, so daß unbedenklich unbearbeitete Maschinenschnittflächen an Konstruktionsteilen zulässig erscheinen, zumal, wie Vortr. zeigte, andere Bearbeitungen der Flächen, wie z. B. Hobeln und Schleifen, zu viel stärkeren ungünstigen Beeinflussungen führen können.

Privatdozent Dr.-Ing. e. h. L. Kuchel, Berlin: *„Über eine Reihe neuer Anwendungsgebiete der Acetylenschweißung bei der Herstellung hochbeanspruchter Werkstücke."*

Vortr. erläuterte bei seinen Ausführungen die beim Schweißprozeß auftretenden Gefügeveränderungen in der Schweißnaht und ihrer Umgebung und führte an, wie durch richtige Auswahl der Zusatzwerkstoffe und einer entsprechenden Nachbehandlung das Gefüge der Schweißnaht dem ungeschweißten Werkstoff angenähert werden kann. Bei der Herstellung von Werkstücken mittels der Acetylenschweißung auf den verschiedensten Gebieten wird die Zusammenarbeit von Konstrukteur und Metallurgen erkennbar und auf die Notwendigkeit der Ausbildung von Konstruktionsingenieuren in der Schweißtechnik hingewiesen. Der Redner zeigte ferner, daß auf denjenigen Gebieten, die sich frei von irgendwelchen Beschränkungen entwickeln konnten, der größte Fortschritt erreicht wurde, und forderte die Beseitigung der von den staatlich anerkannten Klassifikations- und Überwachungsgesellschaften bei der Anwendung der Schmelzschweißung aufgestellten Einschränkungen.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Tagung des Vereins Deutscher Kalkwerke.

am 8. und 9. Oktober d. J.

Zur gleichen Zeit mit der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft wird der Verein Deutscher Kalkwerke E. V. in Dresden tagen. Am 8. Oktober, nachmittags 3 Uhr, werden im Hause der Kaufmannschaft, Ostraallee 9, vortragen: Prof. Dr. Heuser, Danzig: *„Über die Bedeutung des Kalkes für Bodenbildung und Bodenzustand";* Landwirtschaftsrat Direktor E. Hemeter, M. d. R., Rittergut Gentha: *„Kalkung, die Rettung meiner Wirtschaft."*

Jahresversammlung der Deutschen Sektion des Internationalen Vereines der Leder-Industrie-Chemiker

am 11. und 12. Oktober 1929 in Stuttgart.

Tagesordnung:

Donnerstag, den 10. Oktober, ab 7½ Uhr: Einladung des württembergischen Gerbervereins zu einem Begrüßungsabend im kleinen Festsaal des Hindenburgbaues.

Freitag, den 11. Oktober: Geschäftlicher Teil (Beginn 8¼ Uhr vorm.). — Technischer Teil (Beginn 9¼ Uhr vorm.). E. Stiasny, Darmstadt: *„Über das Basischmachen von Chromsulfatbrühen mit Soda."* — F. English, Darmstadt: *„Interferometrische Bewertung von Gerberei-Restbrühen."* — G. Hausmann, Jena: *„Die Anwendung des Mikroskopes im Gerbereibetrieb."* — F. Stather, Dresden: *„Zur Bakteriologie des Rotwerdens von Salzhäuten."* — 1 Uhr: Mittagessen. 2 Uhr: Besichtigung der Salamander-Schuhfabrik. 8 Uhr abends: Essen im Hotel Marquardt.

Samstag, den 12. Oktober, 9 Uhr vorm.: M. Bergmann, Dresden: *„Über eine neue Bestimmung enzymatischer Beizen."* — L. Jablonski, Berlin: *„Das Luckhaussche Schnellgerbeverfahren."* — H. Machon, Freiberg: *„Wasserstoffionenkonzentration und Gerbwirkung."* — A. Küntzel, Darmstadt: *„Über die Wirkungsweise verschieden zusammengesetzter Pickel."* — C. Riess, Darmstadt: *„Beitrag zur Kenntnis der sulfurierten Öle. Zur Bestimmung des Unlöslichen in Gerbextrakten."* — P. Sors, Simontornya: *„Der Sauerampfer, die neue Gerbpflanze."* — W. Vogel, Freiberg: *„Über den Wassergehalt der pflanzlichen Gerbextrakte. Über den Nachweis von Mangrove."*

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Ernannt wurden: Dr. M. Bodenstein, Prof. für physikalische Chemie an der Universität Berlin, zum Ehrendoktor der Universität Princeton. — Dr. W. Klemm, Assistent am Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover, zum nichtbeamteten a. o. Prof., und es ist ihm ein Lehrauftrag für spezielle anorganische Chemie und den chemischen Sonderunterricht der Studierenden des höheren Lehrfachs ebenda erteilt worden.

Dr. E. Rheinberger, Regierungschemiker der Staatlichen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel, Würzburg, wurden Titel und Rang eines Oberregierungschemikers verliehen.

Ministerialdirektor Dr.-Ing. e. h. Just, Leiter der II. Abteilung des Sächsischen Finanzministeriums, der sich in langjährigem Wirken besondere Verdienste im Ausbau der technischen Unternehmungen des Sächsischen Staates, insbesondere auch um die Entwicklung der Bergakademie Freiberg (Sa.). erworben hat, trat am 30. September in den Ruhestand. Sein Nachfolger wurde Ministerialrat Dr.-Ing. e. h. Sorger.

Gestorben ist: Reichstagsabgeordneter Dr. W. D. Kulenkampff, Inhaber der Firma Kulenkampff & Co., Magdeburg, und Aufsichtsratsmitglied der Reichskraftsprit G. m. b. H., Berlin, am 29. September.

Ausland. Ernannt: Dr. H. Leitmeier zum a. o. Prof. der Mineralogie an der Universität Wien.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Praktische Infinitesimalrechnung. Von Bisacre-König. Deutsche Ausgabe, herausgegeben von Dr. Ernst König. B. G. Teubner, Leipzig und Berlin, 1929. 364 Seiten. Geb. RM. 18.—

Ein merkwürdiges Buch. Gedacht für Studenten der Naturwissenschaften und des Ingenieurwesens, setzt es nur wenig Schulmathematik voraus. Es ist ganz und gar unsystematisch, verzichtet auf Strenge, ohne dabei unexakt zu sein, würzt die Lektüre durch langausgesponnene Anekdoten

teils humoristischer Art, springt aus der Mathematik mitten hinein in die Technik, — kurzum, ein merkwürdiges Buch, anders, als wir es gewöhnt sind. Und doch, irgend etwas zieht an; vielleicht seine Lebendigkeit der Darstellung, vielleicht die Auswahl des Stoffes.

Sehr sorgfältig werden die Begriffe des Differentialquotienten und des Differentials herausgeschält, ebenso wie der Grenzbegriff. Ganz richtig erscheint die Integralrechnung nicht als gesondertes Gebiet, sondern gleichzeitig mit der Differentialrechnung. Die eigentlichen Rechenmethoden sind hier und da eingestreut, was für das Lernen gut, für das Nachschlagen störend ist. Eigenartigerweise sind die unendlichen Reihen völlig unterdrückt, was für praktische Zwecke bedenklich erscheint. Die e-Funktion wird sozusagen experimentell eingeführt, ebenso wie der Logarithmus; die Tabelle ist das Gegebene, woraus nachher alles Weitere abgelesen wird. An dieser Stelle scheint mir die Methode Schiffbruch zu erleiden; ein naiver Leser könnte hier eine sehr eigenartige Auffassung der Mathematik gewinnen. Einmal erscheint in Kleindruck eine Bemerkung über Differentialgleichungen und als einziges Beispiel eine solche — zweiter Ordnung. Das möchte noch angehen; nun aber beginnen etwas später die Beispiele, und diese führen fast durchweg auf Differentialgleichungen! Natürlich muß mit dem Erraten der Lösung gearbeitet werden, was den Leser nicht sehr befriedigen dürfte. Die Beispiele selber sind den Gebieten der Elektrizität und des Magnetismus, der Reaktionskinetik und der Thermodynamik entnommen (letztere stellt ein kleines selbständiges Lehrbuch dar); sie sind trotz ihrer Buntheit ausführlich und liebevoll behandelt. Eine große Zahl von Aufgaben mit angedeuteter Lösung erhöht den Wert des Buches wesentlich.

So erscheint das Werk, das übrigens namhafte Fürsprecher gefunden hat, ein wenig problematisch. Vielleicht könnte man es nennen: Berlitzschule der Infinitesimalrechnung.

Bennewitz. [BB. 211.]

Anorganische und organische Entfärbungsmittel. Von Dr. Leopold Singer, Wien. (Bd. XX der Technischen Fortschrittsberichte. Herausgegeben von Prof. Dr. Rassow, Leipzig.) Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig 1929. Geb. RM. 21,50.

Bei der Abfassung der Rassowschen Fortschrittsberichte kann sich der Autor in zweierlei Weise einstellen: er sichtet entweder aus der Fülle des vorhandenen Stoffes das ihm bedeutungsvoll Erscheinende kritisch aus und gibt an der Hand dieser Auswahl ein Bild des Standes und der Entwicklung des betreffenden Industriezweiges, oder er hält es für seine Pflicht, nichts von dem gesammelten Material unter den Tisch fallen zu lassen, sondern, wenn man so sagen darf, den Gesamtinhalt seines Zettelkastens in dem Fortschrittsbericht zu verarbeiten. Welche dieser beiden Methoden die richtige ist, ist schwer zu entscheiden. Nach der ersten Methode entsteht zumeist ein Buch, das sich lesen läßt, nach der zweiten ein Literatur- und Patentarchiv, das dem Fachmann bedarfsweise unschätzbare Dienste leisten kann. Verf. hat sich seiner Aufgabe im zweiten Sinne entledigt und damit eine Sammlung geschaffen, die lückenlos das so schwierige Gebiet der Entfärbungsmittel deckt. Es kann aber nicht geleugnet werden, daß man an verschiedenen Stellen gern seine, des erfahrenen Fachmannes persönliche Meinung gehört hätte.

Fürth. [BB. 177.]

Die künstlichen Harze. Von Johannes Scheiber und Kurt Sändig. Chemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von J. Schmidt. XIV. Band. Wissenschaftl. Verlagsges., Stuttgart 1929. Geb. RM. 28,—.

Die Herstellungsmethoden und Anwendungsmöglichkeiten der künstlichen Harze erweitern sich mehr und mehr. Zur rechten Zeit erscheint eine zusammenfassende Darstellung des gesamten Gebietes, also der Ergebnisse einer mehr als zwanzigjährigen Entwicklung, nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten.

Die Verfasser versuchen im einleitenden allgemeinen Teil eine Definition des Begriffes „künstliche Harze" zu geben, ferner einen Überblick über die speziellen Ursachen für die „harzartige" Beschaffenheit von Stoffgemischen und über die Zusammenhänge zwischen ihr und der chemischen Konstitution. Aber, wie sie selbst betonen, nach dem heutigen Stande der physikalisch-chemischen oder der Kolloidforschung gelingt eine genaue Abgrenzung der künstlichen Harze und ihre erschöpfende Umfassung nicht. Mit Recht wird z. B. die Einbeziehung der Celluloseester und gar des Kautschuks unter die künstlichen Harze trotz einiger dafür sprechenden Gründe abgelehnt.

Der theoretische Teil behandelt die zur Bildung der Kunstharze führenden Kondensations- und Polymerisationsreaktionen sowie die dabei auftretenden katalytischen Einflüsse, wobei auch der Rolle der ungesättigten Verbindungen und der Substitutionen Rechnung getragen wird. Die Anschauung aber, daß künstliche Harze vor allem dann entstehen, wenn die Möglichkeit zur Bildung komplizierter Gemische von Isomeren und Homologen gegeben ist, dürfte wohl nur beschränkt richtig sein. Eher dürfte, wie überhaupt bei Kolloiden, in erster Linie die Bildung eines komplizierten Gemisches von Polymeren die Grundlage der Kunstharzentstehung sein, wie denn z. B. reines Phenol mit Formaldehyd charakteristische und gute Kunstharze liefert, welche denjenigen aus dem Gemisch der drei Kresole, dem noch Xylenole zugesellt sind, nicht nachstehen. Zur Beurteilung dieser Frage sind vor allem die schönen Forschungen von Staudinger zu berücksichtigen. Bei der Diskussion der von den verschiedensten Autoren vorgebrachten Konstitutionsformeln für Novolake, Resole und Resite, so geistreich und treffend auch manche Betrachtungen sind, zeigt sich, daß die Formeln noch stark hypothetischen Charakter haben und mehr Erklärungsversuche darstellen, und daß wir von einer Aufklärung der Zusammensetzung der Kunstharze noch weit entfernt sind.

In dem speziellen Teil, welcher die technisch wichtigen Kunstharze behandelt, werden in der Hauptsache die Kumaronharze, die Phenolaldehydharze und die Harnstoffharze besprochen. Die Erzeugung der elektrischen Isoliermaterialien ist immer noch das bedeutsamste Anwendungsgebiet der Phenol-Formaldehyd-Körper. Deshalb sind am Schluß die Prüfvorschriften des Verbandes der Deutschen Elektrotechniker für elektrische Isolierkörper wiedergegeben. Ein Teil der Vorschriften dürfte bei Kunstharzen auch für andere Zwecke dienlich sein.

Der theoretische wie der spezielle Teil des Buches zeichnen sich aus durch eine reichhaltige, fast möchte man sagen, erschöpfende Beibringung der wissenschaftlichen und technischen in- und ausländischen Literatur sowie der Patente. Jedem Fachgenossen, der sich mit künstlichen Harzen beschäftigt, werden diese Literaturnachweise unentbehrlich sein. Eine kritische Bearbeitung der Literatur und Patente würde nach Ansicht der Autoren den Rahmen der Monographie weit überschreiten.

J. Meyer. [BB. 182.]

Enzymatische Technologie der Gärungsindustrien. Von Dr. Albert Hesse. Verlag Georg Thieme, Leipzig 1929. Gebunden RM. 36,—.

Während Oppenheimers „Fermente und ihre Wirkungen", ferner Oppenheimer und Pinkussens „Methodik der Fermente" das große Gebiet der Enzyme von allgemein wissenschaftlichem und analytischem Standpunkt aus behandeln, sollen die vorliegende und die folgenden Neuerscheinungen der technologischen Bedeutung und Anwendung von Fermenten gerecht werden. Die „enzymatische Technologie der Gärungsindustrien" ist als ein in sich geschlossener, selbständiger Band, bearbeitet von einem in der Praxis stehenden, mit der Materie bestens vertrauten Fachmann erschienen. Es gibt wohl wenige chemisch-technologische Gebiete, deren Wesen so sehr auf der Wirkung von Enzymen beruht, wie es gerade bei den Gärungsindustrien der Fall ist, weshalb die Herausbringung dieses Werkes als selbständige Monographie durchaus gerechtfertigt und erwünscht erschien.

Aus dem überreichen Inhalt sei nur das Hauptsächlichste erwähnt. Der erste Abschnitt behandelt die Enzyme und ihre Substrate beim Mälzen und Maischen, mit den Unterabschnitten: Kohlehydrate und Carbohydrasen, Proteine und Proteasen, Esterasen, Desmolasen, Wasserstoffionenkonzentration und Pufferung. Der zweite Abschnitt behandelt die Gerste als Braumaterial, im dritten Abschnitt finden Theorie und Praxis des Mälzens eine ausführliche Diskussion, während der vierte Abschnitt sich mit der Herstellung und der Gewinnung der Würze beschäftigt. Den Schluß bildet ein Kapitel über Malz-

bereitung und Maischen im Brennereigewerbe und verwandten Gewerben.

Das Werk ist meisterhaft geschrieben und die sehr umfangreiche Literatur mit unermüdlichem Fleiß und bewundernswerter Sorgfalt verarbeitet. Eine große Reihe von noch der Lösung harrenden Problemen wird diskutiert, allenthalben finden sich wertvolle Anregungen zum Weiterarbeiten. Der Praktiker wie der Wissenschaftler muß dieses Werk zur Hand nehmen, wenn er sich über irgendein Gebiet der enzymatischen Technologie der Gärungsgewerbe rasch und erschöpfend, ohne die weit zerstreute Literatur erst durcharbeiten zu müssen, orientieren will. Die Anschaffung dieser wertvollen Neuerscheinung, welche der Verlag in gewohnt mustergültiger Weise ausstattete, kann allen Interessenten nur bestens empfohlen werden. *H. Lüers.* [BB. 170.]

Jahrbuch der Brennkrafttechnischen Gesellschaft E. V. Neunter Band, 1928. Verlag Wilhelm Knapp, Halle 1929. RM. 7,50.

Das diesjährige Jahrbuch bringt den Abdruck der auf der Hauptversammlung der Gesellschaft 1928 gehaltenen Vorträge. Von Geh. Reg.-Rat Zetzsche ist leider nur ein Auszug seines interessanten Vortrags „Die neueste Entwicklung der internationalen Mineralölwirtschaft und ihre Auswirkung für Deutschland" veröffentlicht, wohingegen die anderen Vorträge in extenso vorliegen: „Hochdruckdampf und Dieselmaschine" von F. Flatt, worin dem ersteren eine bedeutende Zukunft gegenüber der Dieselmaschine vorausgesagt wird, „Die chemische Ausnützung der Koksofengase" von J. Bronn, „Wesen und Formen der Verbrennung" von Prof. Aufhäuser, ein kurzer Überblick über die geistvolle Erklärung des Verbrennungsvorganges, die der Vortragende schon 1928 bei Springer in Buchform publiziert hat, und schließlich „Amerikanische Untersuchungen über die Auspuffgase von Kraftwagen" von W. Liesegang. Die Vorträge zeichnen sich insgesamt durch ihre große Bedeutung für die Gegenwart aus.

Fürth. [BB. 244.]

Handbuch für Pflanzenkrankheiten. Von Sorauer. Bd. II: Die pflanzlichen Parasiten, 1. Teil. 758 Seiten mit 159 Textabbildungen. 5. neubearbeitete Auflage, herausgegeben von O. Appel. Verlag Paul Parey, Berlin 1928. Preis geb. RM. 54,—.

Diese 5. Auflage des bekannten Werkes behandelt im ersten Abschnitt die Schizomyceten (Spaltpilze oder Bakterien), verfaßt von C. Stapp. Der zweite Abschnitt umfaßt die Pilze (Myxomyceten und Eumyceten). In die Bearbeitung teilten sich E. Riehm, G. Höstermann, M. Noak, E. Köhler, R. Laubert und H. W. Wollenweber. Ein ausführliches Inhaltsverzeichnis bringt Hochapfel. Mehr als in früheren Auflagen werden die morphologischen Merkmale, das Krankheitsbild, die Biologie, Epidemiologie und Bekämpfung entsprechend der Wichtigkeit der Parasiten geschildert. Die Literatur des In- und Auslandes ist in weitgehendem Maße herangezogen, so daß das Werk eine vollständige Übersicht des gegenwärtigen Standes der Kenntnisse bietet. Für die Botaniker ist es ebenso unentbehrlich wie für die Industrie, soweit sie Bekämpfungsmittel herstellt. Dem hervorragenden Werk ist allgemeinste Verbreitung zu wünschen.

Obwohl es sich im vorliegenden Bande im wesentlichen um die Forschungsergebnisse der wissenschaftlichen angewandten Botanik handelt, wird mit Bezug auf den Inhalt oftmals von Pflanzenschutz und Phytopathologie gesprochen. Unter Pflanzenschutz wird also wohl auch die angewandte Botanik verstanden. Dies steht im Gegensatz zu der Anschauung, die in den letzten Jahren nach vielfachen Diskussionen sich allgemein Bahn gebrochen hat. Darnach unterscheidet man in der angewandten Wissenschaft eine angewandte Botanik, eine angewandte Zoologie und eine angewandte Chemie. Als Pflanzenschutz aber wird besser die praktische Auswertung und Verbreitung dieser Kenntnisse durch die Beratungsstellen (Hauptstellen für Pflanzenschutz, Landwirtschaftsschulen usw.) bezeichnet. Es wäre zu wünschen, daß die mühsam errungene Klärung der Verhältnisse nicht verwischt wird, nachdem die Dreiteilung der einzelnen Disziplinen bisher in andern Ländern zu einer erfreulichen Vertiefung des Wissens geführt hat.

Stellwaag. [BB. 103.]

„Das Scheiden der Edelmetalle durch Elektrolyse". Von Dr.-Ing. Georg Eger. Verlag W. Knapp, Halle a. d. S. 1929. RM. 11,50, 13,—.

Innerhalb des Rahmens der von Prof. Dr. Viktor Engelhardt herausgegebenen Monographien über angewandte Elektrochemie erschien nunmehr Band L, eine außerordentlich hübsch zusammengestellte Zusammenfassung aller bekanntgewordenen Methoden „Das Scheiden der Edelmetalle durch Elektrolyse" betreffend. Der Autor hat, wie aus dem Werk hervorgeht, besondere Fühlung mit der einschlägigen Scheideindustrie des In- und Auslandes, und es ist zu begrüßen, daß die einzelnen Verfahren der Gold- und Silberscheidung aus Legierungen, die man bislang, wenn man sich dafür interessierte, nur mühsam aus verschiedenen elektrochemischen Fachwerken herauslesen konnte, in übersichtlicher und ausführlicher Art zusammengefaßt wurden. Das Werk bringt anfänglich theoretische Erwägungen über den Aufbau der Gold-, Silber-, Kupferlegierungen, hierauf einige Hinweise auf die Kupferraffination, weil vielfach die Anodenschlämme aus der Kupferraffination auf Edelmetalle im großen Maßstabe verarbeitet werden. Auf etwa 70 Seiten wird die Gewinnung des Silbers bzw. das Scheideverfahren mit kathodischer Silberabscheidung beschrieben, und es sind alle Verfahren, die nur einigermaßen Anspruch auf technischen Wert besitzen, aufgenommen worden. Die Gewinnung des Goldes umfaßt etwa 20 Druckseiten und ist ebenso ausführlich und lückenlos behandelt worden. Zahlreiche Abbildungen sind mit aufgenommen worden, was aus der verhältnismäßig großen Zahl von 86 Abbildungen auf den Raum von 113 Druckseiten hervorgeht. Jeder, der sich mit der Gewinnung des Silbers und Goldes und mit dem Scheiden von diesbezüglichen Legierungen befaßt, findet allen gewünschten Aufschluß, um solche Scheideanlagen tatsächlich an Hand dieses Buches selbst errichten zu können. Im übrigen hat der Verfasser auch auf die in Frage kommenden Firmen, die sich mit dem Bau solcher Anlagen befassen, hingewiesen. Das Werk, das broschiert RM. 11,50, gebunden RM. 13,— kostet, wird sicherlich jedem Elektrochemiker sehr erwünscht sein und reiht sich würdig an die bisher erschienenen Monographien des genannten Verlages an.

Pfanhauser. [BB. 240.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark. Sitzung am 13. Juni 1929, 19½ Uhr, im Hofmannshaus. Vorsitzender: Geh.-Rat Prof. Dr. R. Pschorr. Schriftführer: Dr. A. Buß. Teilnehmerzahl: 160.

Vor Eintritt in die Tagesordnung gibt der Vorsitzende bekannt, daß Prof. Dr. Richard Wolffenstein am 5. Juni im Alter von 65 Jahren und am 16. Juni Dipl.-Ing. Dr. phil. Rudolph Geipert, leitender Chemiker der Gasbetriebs-A.-G. in Berlin, im Alter von 54 Jahren verstorben sind, und widmet ihnen einen kurzen, herzlichen Nachruf. Geh.-Rat Pschorr bringt zur Kenntnis, daß unser früheres Mitglied Prof. Dr. I. A. Mandel, Yonkers b. New York, im Monat Mai verstorben ist. Unser Bezirksverein hat in Prof. Mandel einen aufrichtigen Freund verloren, der uns in der schlimmen Inflationszeit mehrfach größte Hilfe leistete.

Der Vertreter zum Vorstandsrat Dr. Hans Alexander berichtet über die Breslauer Hauptversammlung. An der Aussprache beteiligen sich die Herren Dr. Stadlinger und Prof. Klages.

Bei Punkt 2 der Tagesordnung, Dr. H. Berlitzer: *„Die Reklame der chemischen Industrie"*, behandelt Vortr. in der Hauptsache die Reklame in der chemischen Industrie, soweit sie nicht den Apparatebau und die Gegenstände des täglichen Gebrauchs für das große Publikum, wie Markenwaren der Kosmetik, der Nahrungs- und Genußmittelindustrie usw., betrifft. Reklame und Propaganda hätten noch von alten Zeiten her bei manchen Leuten einen schlechten Ruf, im allgemeinen ständen sie aber doch, soweit sie nach dem Grundsatz „Wahrheit in der Reklame" ausgeführt werden, auf einer hohen ethischen Stufe. Als Vorbild auf dem Gebiet der geschickten Reklame stellt Dr. Berlitzer Amerika hin, wo in den V. St. A. etwa

5,5 Milliarden Mark für Reklame ausgegeben und mehr als 600 000 Menschen beschäftigt werden. Vortr. bespricht dann die Fehler, die im Reklamewesen der chemischen Industrie gemacht werden unter Vorlage einer großen Anzahl von Musterdrucken für gute und schlechte Reklame. Für die chemische Industrie sind die Reklamemittel auf Anzeigen und Beilagen in den entsprechenden Fachblättern beschränkt, wobei Redner Einzelheiten ebenfalls unter Vorlage von Mustern bespricht.

Der sehr interessante Vortrag fand nur teilweise die Zustimmung der Hörer, was sich bei der Aussprache zeigte, an der sich die Herren Arndt, H. H. Franck, Klages, Lüdecke, Reiwald, Stadlinger und Vortr. beteiligten. Gerade durch diese Aussprache ergab sich aber, daß vieles, was Dr. Berlitzer in seinem Vortrag rügte oder als neu vorschlug, außerordentlich anregend auf die Versammlung wirkte, die ihm ihren Dank durch lebhaften Beifall bezeugte. —

Prof. Dr. F. Hayduck: *„Über den heutigen Stand der Spirituswirtschaft.“* (Über den Vortrag ist bereits eingehend in der „Angewandten“, Heft 30, S. 800, berichtet worden. Als Ergänzung seien hier von dem Vortrag einige Zahlen aus der landwirtschaftlichen Spirituserzeugung nachgetragen.)

Im Geschäftsjahr 1928/29 werden nach sorgfältiger Schätzung erzeugt:

von den landwirtschaftlichen Kartoffelbrennereien	2 200 000 hl	Branntwein
von den Hefebrennereien	260 000 „	„
von den Melassebrennereien	120 000 „	„
von den Monopolbrennereien (Laugenbrennereien)	250 000 „	„
	2 830 000 hl	Branntwein

Die Erzeugnisse der Korn- und Obstbrennereien sind als nicht ablieferungspflichtig fortgelassen. Die landwirtschaftlichen Kartoffelbrennereien sind also bei der Branntweinlieferung an die Monopolverwaltung mit fast 80% beteiligt.

Vortr. erläutert die Wirkung des Schutzes, den die landwirtschaftlichen Brennereien genießen, indem er verschiedene Kartoffelernten einander gegenüberstellt. Eine Durchschnittsernte bringt bei uns etwa 35 Mill. t Kartoffeln, eine gute Ernte etwa 40 Mill. t. Während die erstgenannte Ernte zu guten Preisen verwertbar ist, sind die Preise erfahrungsgemäß bei der zweiten Größenordnung so schlecht, daß sie dem Landwirt keine Rente mehr lassen. Ein Plus oder Minus von 5 Mill. t Kartoffeln im Jahr entscheidet somit über die gesamte Preisgestaltung auf dem Kartoffelmarkt.

Eine gute Ernte von 40 Mill. t verteilt sich folgendermaßen:

Pflanzgut	6 Mill. t
Lagerungsverlust (Fäulnis, Atmung, Keimung usw.)	4 „ „
Speisekartoffeln	12 „ „
Brennerei	2 „ „
Stärkefabrikation	0,5 „ „
Trocknung	0,5 „ „
Fütterung	15 „ „
	40 Mill. t

Die von der Monopolverwaltung aufgenommenen Branntweinmengen werden im laufenden Betriebsjahr in folgender Weise verwertet:

als Trinkbranntwein	700 000 hl
„ Essigbranntwein	150 000 „
„ vergällter Branntwein	1 400 000 „
„ Motorbranntwein	250 000 „
für sonstige Zwecke	50 000 „
	2 550 000 hl

Aus dieser Aufstellung ergeben sich die Schwierigkeiten der heutigen Branntweinwirtschaft. Vor dem Kriege hat die Spirituszentrale jährlich 1,8 Mill. hl Branntwein für Trinkzwecke abgesetzt und für alle übrigen Zwecke etwa die gleiche Menge. Heute beträgt der Trinkbranntweinabsatz nur noch 700 000 hl, während der gesamte übrige Absatz die frühere Höhe übersteigt. Infolgedessen sind die Branntweinmengen, aus denen der Monopolverwaltung beim Verkauf Überschüsse verbleiben, nur sehr gering gegenüber dem anderen verlustbringenden Absatz. Der Einstandspreis des Branntweins beläuft sich für die Monopolverwaltung etwa auf 80 RM. je hl. Beim Verkauf erlöst die Monopolverwaltung

aus dem Trinkbranntwein (nach Abzug der an das Reich abzuführenden Branntweinsteuer)	200 RM. je hl
für vergällten Branntwein	40 „ „ „
für Motorbranntwein	31 „ „ „

Für die Verbilligung des technischen Branntweins, der hauptsächlich die Bedürfnisse der chemischen Industrie befriedigt, sowie von Brennspiritus und Motorbranntwein benötigt die Monopolverwaltung heute jährlich 50 bis 60 Mill. RM., die aus den Überschüssen des Trinkbranntweins herauskommen müssen. Trotzdem ist es verkehrt, hier von einer Verlustwirtschaft zu sprechen, weil ja doch die Verkaufspreise der Monopolverwaltung nach den wirtschaftlichen Bedürfnissen der Branntweinabnehmer eingestellt werden. Ein etwaiger Verlust des Branntweinmonopols ist bei den Branntweinabnehmern als Gewinn zu buchen.

Bezüglich der Ausführung des Redners über den Melasse-, Sulfit-, Carbid- und Holzspiritus verweisen wir auf den Bericht in der „Angewandten“, insbesondere auf den Aufsatz von Dr. H. Bausch auf S. 790 der Nummer 30 der Vereinszeitschrift. Der außerordentlich klare und fesselnde Vortrag von Professor Hayduck fand vollen Beifall bei der Versammlung.

An der üblichen Nachsitzung im Bayernhof beteiligten sich etwa 60 Damen und Herren.

Bericht über die Sonderveranstaltung am 19. Juni 1929: Besichtigung der Ufa-Betriebe mit anschließender Dampferfahrt und zwanglosem Beisammensein im Restaurant „Rennbahnterrassen Nikolassee“.

Zu dieser Sonderveranstaltung hatten sich sehr viele unserer Mitglieder gemeldet, wegen der Beschränkung der Teilnehmerzahl durch die Direktion der Ufa mußte aber leider sehr vielen die Überlassung von Eintrittskarten verweigert werden. Der Liebenswürdigkeit des Herrn Direktors Grieving von der Ufa war es zu verdanken, daß immerhin 200 Mitglieder mit ihren Damen an der Besichtigung teilnehmen konnten. Man durchwanderte nach einem erläuternden Vortrag des Herrn Direktors Grieving die hochinteressanten Betriebe, bekam Einsicht in die verschiedenen Werkstätten, in die Kulturabteilung, durchmaß die riesigen Aufnahmehallen, in denen Paläste, Theater usw. aus Gips und Pappe naturgetreu aufgebaut waren, konnte Aufnahmen daselbst beiwohnen und vieles andere mehr. Besonders eigenartig berührte es, daß man im Freien bei Sommerglut eine Aufnahme sehen konnte, die mitten im Winter in tiefverschneiter Landschaft gedreht wurde. Gegen 7 Uhr abends landeten die Teilnehmer im Restaurant „Rennbahnterrassen Nikolassee“.

Hannoverscher Bezirksverein. Besichtigung des Betriebes des „Hannoverschen Anzeigers“ (gemeinsam mit der Pharmazeutischen Gesellschaft) am 14. Sept. Anwesend etwa 60 Personen. Es wurden die Einrichtungen des Zeitungsbetriebes, insbesondere Setzerei, Druckerei und Expedition, eingehend besichtigt. Nach der etwa einstündigen Besichtigung traf man sich im Kaffee-Restaurant des Hochhauses. Ein Teil der Anwesenden nahm auch noch an der — verbilligten — Vorführung des Planetariums teil.

Am 28. September entschlief nach schwerem und sorgenvollen Krankenlager mein Freund, der Begründer unserer Arbeitsgemeinschaft

Dr. Eduard Marckwald

im fast vollendeten 60. Lebensjahr.

In 29 jährigem Gemeinschaftsdienst an unseren Fachaufgaben gestaltete sich die anfangs kleine Arbeitsstätte in ruhiger, selbstverständlicher Freundschaft. Der Verstorbene wirkte all die Jahre in hartem, zähen Eifer. Als Freund und Mitarbeiter bleibt er uns unvergessen.

Berlin, den 30. September 1929 — Fritz Frank.

Für die Arbeitsgemeinschaft
Chem. Laboratorium für Handel und Industrie
Frank. Meyerheim.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 41 — **12. OKTOBER 1929 * SEITE 981—996** — **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

5,5 Milliarden Mark für Reklame ausgegeben und mehr als 600 000 Menschen beschäftigt werden. Vortr. bespricht dann die Fehler, die im Reklamewesen der chemischen Industrie gemacht werden unter Vorlage einer großen Anzahl von Musterdrucken für gute und schlechte Reklame. Für die chemische Industrie sind die Reklamemittel auf Anzeigen und Beilagen in den entsprechenden Fachblättern beschränkt, wobei Redner Einzelheiten ebenfalls unter Vorlage von Mustern bespricht.

Der sehr interessante Vortrag fand nur teilweise die Zustimmung der Hörer, was sich bei der Aussprache zeigte, an der sich die Herren Arndt, H. H. Franck, Klages, Lüdecke, Reiwald, Stadlinger und Vortr. beteiligten. Gerade durch diese Aussprache ergab sich aber, daß vieles, was Dr. Berlitzer in seinem Vortrag rügte oder als neu vorschlug, außerordentlich anregend auf die Versammlung wirkte, die ihm ihren Dank durch lebhaften Beifall bezeugte. —

Prof. Dr. F. Hayduck: *„Über den heutigen Stand der Spirituswirtschaft."* (Über den Vortrag ist bereits eingehend in der „Angewandten", Heft 30, S. 800, berichtet worden. Als Ergänzung seien hier von dem Vortrag einige Zahlen aus der landwirtschaftlichen Spirituserzeugung nachgetragen.)

Im Geschäftsjahr 1928/29 werden nach sorgfältiger Schätzung erzeugt:

von den landwirtschaftlichen Kartoffelbrennereien	2 200 000 hl Branntwein
von den Hefebrennereien	260 000 „ „
von den Melassebrennereien	120 000 „ „
von den Monopolbrennereien (Laugenbrennereien)	250 000 „ „
	2 830 000 hl Branntwein

Die Erzeugnisse der Korn- und Obstbrennereien sind als nicht ablieferungspflichtig fortgelassen. Die landwirtschaftlichen Kartoffelbrennereien sind also bei der Branntweinlieferung an die Monopolverwaltung mit fast 80% beteiligt.

Vortr. erläutert die Wirkung des Schutzes, den die landwirtschaftlichen Brennereien genießen, indem er verschiedene Kartoffelernten einander gegenüberstellt. Eine Durchschnittsernte bringt bei uns etwa 35 Mill. t Kartoffeln, eine gute Ernte etwa 40 Mill. t. Während die erstgenannte Ernte zu guten Preisen verwertbar ist, sind die Preise erfahrungsgemäß bei der zweiten Größenordnung so schlecht, daß sie dem Landwirt keine Rente mehr lassen. Ein Plus oder Minus von 5 Mill. t Kartoffeln im Jahr entscheidet somit über die gesamte Preisgestaltung auf dem Kartoffelmarkt.

Eine gute Ernte von 40 Mill. t verteilt sich folgendermaßen:

Pflanzgut	6 Mill. t
Lagerungsverlust (Fäulnis, Atmung, Keimung usw.)	4 „ „
Speisekartoffeln	12 „ „
Brennerei	2 „ „
Stärkefabrikation	0,5 „ „
Trocknung	0,5 „ „
Fütterung	15 „ „
	40 Mill. t

Die von der Monopolverwaltung aufgenommenen Branntweinmengen werden im laufenden Betriebsjahr in folgender Weise verwertet:

als Trinkbranntwein	700 000 hl
„ Essigbranntwein	150 000 „
„ vergällter Branntwein	1 400 000 „
„ Motorbranntwein	250 000 „
für sonstige Zwecke	50 000 „
	2 550 000 hl

Aus dieser Aufstellung ergeben sich die Schwierigkeiten der heutigen Branntweinwirtschaft. Vor dem Kriege hat die Spirituszentrale jährlich 1,8 Mill. hl Branntwein für Trinkzwecke abgesetzt und für alle übrigen Zwecke etwa die gleiche Menge. Heute beträgt der Trinkbranntweinabsatz nur noch 700 000 hl, während der gesamte übrige Absatz die frühere Höhe übersteigt. Infolgedessen sind die Branntweinmengen, aus denen der Monopolverwaltung beim Verkauf Überschüsse verbleiben, nur sehr gering gegenüber dem anderen verlustbringenden Absatz. Der Einstandspreis des Branntweins beläuft sich für die Monopolverwaltung etwa auf 80 RM. je hl. Beim Verkauf erlöst die Monopolverwaltung

aus dem Trinkbranntwein (nach Abzug der an das Reich abzuführenden Branntweinsteuer)	200 RM. je hl
für vergällten Branntwein	40 „ „ „
für Motorbranntwein	31 „ „ „

Für die Verbilligung des technischen Branntweins, der hauptsächlich die Bedürfnisse der chemischen Industrie befriedigt, sowie von Brennspiritus und Motorbranntwein benötigt die Monopolverwaltung heute jährlich 50 bis 60 Mill. RM., die aus den Überschüssen des Trinkbranntweins herauskommen müssen. Trotzdem ist es verkehrt, hier von einer Verlustwirtschaft zu sprechen, weil ja doch die Verkaufspreise der Monopolverwaltung nach den wirtschaftlichen Bedürfnissen der Branntweinabnehmer eingestellt werden. Ein etwaiger Verlust des Branntweinmonopols ist bei den Branntweinabnehmern als Gewinn zu buchen.

Bezüglich der Ausführung des Redners über den Melasse-, Sulfit-, Carbid- und Holzspiritus verweisen wir auf den Bericht in der „Angewandten", insbesondere auf den Aufsatz von Dr. H. Bausch auf S. 790 der Nummer 30 der Vereinszeitschrift. Der außerordentlich klare und fesselnde Vortrag von Professor Hayduck fand vollen Beifall bei der Versammlung.

An der üblichen Nachsitzung im Bayernhof beteiligten sich etwa 60 Damen und Herren.

Bericht über die Sonderveranstaltung am 19. Juni 1929: Besichtigung der Ufa-Betriebe mit anschließender Dampferfahrt und zwanglosem Beisammensein im Restaurant „Rennbahnterrassen Nikolassee".

Zu dieser Sonderveranstaltung hatten sich sehr viele unserer Mitglieder gemeldet, wegen der Beschränkung der Teilnehmerzahl durch die Direktion der Ufa mußte aber leider sehr vielen die Überlassung von Eintrittskarten verweigert werden. Der Liebenswürdigkeit des Herrn Direktors Grieving von der Ufa war es zu verdanken, daß immerhin 200 Mitglieder mit ihren Damen an der Besichtigung teilnehmen konnten. Man durchwanderte nach einem erläuternden Vortrag des Herrn Direktors Grieving die hochinteressanten Betriebe, bekam Einsicht in die verschiedenen Werkstätten, in die Kulturabteilung, durchmaß die riesigen Aufnahmehallen, in denen Paläste, Theater usw. aus Gips und Pappe naturgetreu aufgebaut waren, konnte Aufnahmen daselbst beiwohnen und vieles andere mehr. Besonders eigenartig berührte es, daß man im Freien bei Sommerglut eine Aufnahme sehen konnte, die mitten im Winter in tiefverschneiter Landschaft gedreht wurde. Gegen 7 Uhr abends landeten die Teilnehmer im Restaurant „Rennbahnterrassen Nikolassee".

Hannoverscher Bezirksverein. Besichtigung des Betriebes des „Hannoverschen Anzeigers" (gemeinsam mit der Pharmazeutischen Gesellschaft) am 14. Sept. Anwesend etwa 60 Personen. Es wurden die Einrichtungen des Zeitungsbetriebes, insbesondere Setzerei, Druckerei und Expedition, eingehend besichtigt. Nach der etwa einstündigen Besichtigung traf man sich im Kaffee-Restaurant des Hochhauses. Ein Teil der Anwesenden nahm auch noch an der — verbilligten — Vorführung des Planetariums teil.

Am 28. September entschlief nach schwerem und sorgenvollen Krankenlager mein Freund, der Begründer unserer Arbeitsgemeinschaft

Dr. Eduard Marckwald

im fast vollendeten 60. Lebensjahr.

In 29jährigem Gemeinschaftsdienst an unseren Fachaufgaben gestaltete sich die anfangs kleine Arbeitsstätte in ruhiger, selbstverständlicher Freundschaft. Der Verstorbene wirkte all die Jahre in hartem, zähen Eifer. Als Freund und Mitarbeiter bleibt er uns unvergessen.

Berlin, den 30. September 1929 Fritz Frank.

Für die Arbeitsgemeinschaft
Chem. Laboratorium für Handel und Industrie
Frank. Meyerheim.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

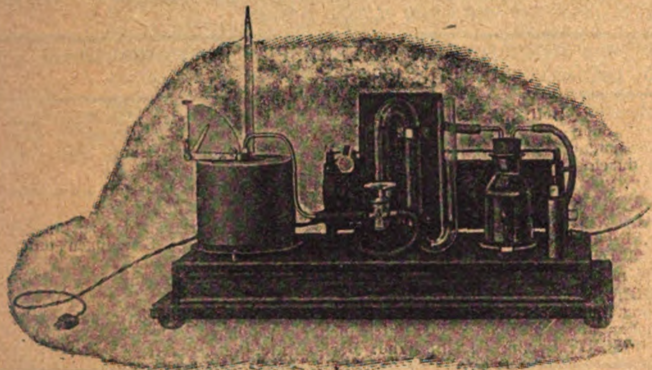
NR. 41 — **12. OKTOBER 1929 * SEITE 981—996** — **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Julius Peters

Berlin NW 21, Stromstr. 39

Telegramm-Adresse: Caloriterm, Berlin



Prüfgeräte Patent Jentzsch

Modell 1929

Zündwertprüfer
mit Zündtiegeln aus Kruppschem Spezialstahl

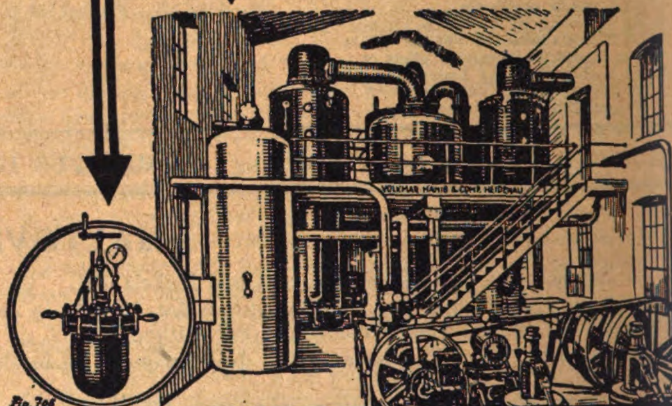
Flammpunktprüfer

Zünddruckmesser

Erstarrungspunktprüfer

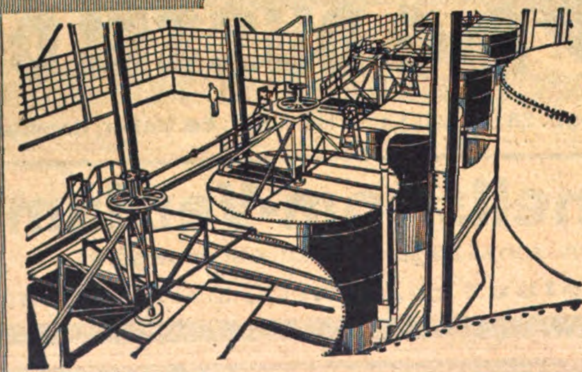
Kalorimeter
nach Berthelot-Mahler-Kroeker in patentierter Ausführung mit Verbrennungsbomben aus V2A-Stahl.

Gestützt auf vieljährige Erfahrungen, führen wir **vom kleinsten Laboratoriumsapparat** **bis zur größten Anlage** sämtliche Arbeiten für die **Chemische Industrie** aus



VOLKMAR HÄNIG & COMP.
HEIDENAU-DRESDEN

DORRCO



DORR-GEGENSTROM-DEKANTATION

PHOSPHORSÄURE
LITHOPONE
BLANC FIXE
ÄTZNATRON
TONERDEHYDRAT
U. A. M.

DORR GESELLSCHAFT m. b. H.

BERLIN, W 62 + KIELGANSTR 1

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen durch
Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Corneliusstrasse 3

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 981—996 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 12. Oktober 1929, Nr. 41

Zur Thermochemie des Eisens, Mangans und Nickels.

Von Prof. Dr. W. A. Roth,

Technische Hochschule Braunschweig.

(Eingeg. 19. Juni 1929.)

Es ist auffällig, daß man die thermischen Grundlagen der Eisenherstellung, obwohl es sich um den Prozeß handelt, der auf der Erde in größtem Ausmaße technisch durchgeführt wird, nur sehr ungenau kennt. Aber unsere gesamten Kenntnisse in der anorganischen Thermochemie sind mangelhaft, obwohl die Meß- und die Präpariertechnik seit der Zeit der lezten systematischen Forschungen auf diesem Gebiet (J. Thomsen und Berthelot) große Fortschritte gemacht haben. Vielfach, namentlich in Amerika, kann man direkt von einer Abkehr von der experimentellen Thermochemie sprechen: man sucht die Wärmetönungen auf indirektem Wege abzuleiten und stellt die Werte als genauer hin als die direkt im Calorimeter gemessenen!

Im Auftrage und mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft (metallurgischer Ausschuß) habe ich in den letzten Jahren mit meinen Mitarbeitern P. Chall, O. Doepke, R. Grau, D. Müller, P. Umbach und H. Zeumer metallurgisch wichtige Reaktionen thermochemisch verfolgt. Hier soll über den ersten Teil, der Versuche in der calorimetrischen Bombe umfaßt, berichtet werden. Später sollen die Zahlen durch Lösen der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte in starker Salz- oder Flußsäure bei 100°[1]) nachgeprüft werden, doch habe ich mit den Herren Chall und Umbach noch nicht alle Schwierigkeiten dieser etwas kühnen calorimetrischen Methode überwunden.

Nicht nur der Notgemeinschaft haben wir zu danken, sondern auch vielen Firmen und Kollegen, die uns wertvolle Präparate zur Verfügung gestellt haben.

Die calorimetrische Bombe ist bei anorganischen Reaktionen nicht mehr das bequeme, fast automatisch arbeitende Universalinstrument wie bei organischen Verbrennungen, sondern für jeden Versuch müssen die Bedingungen herausprobiert und genaue Analysen der Reaktionsprodukte gemacht werden, denn die Reaktionen sind nie eindeutig: neben eingeschlossenem, unverbranntem Ausgangsmaterial liegen bei Eisen und Mangan so gut wie immer zwei Oxydationsstufen nebeneinander vor. Manche ältere Messungen sind unsicher, weil keine genauen Analysen beigebracht sind und weil unpraktische Hilfssubstanzen, wie Holz- oder Zuckerkohle, Papier, Naphthalin, verwendet wurden. Wir benutzten unsere oft erprobte Hilfssubstanz, Paraffinum liquidum, das nicht flüchtig, nicht hygroskopisch und nicht sauerstoffempfindlich ist, allerdings eine sehr hohe Verbrennungswärme (10 982 ± 2 cal/g bei unserer Probe) besitzt. Es durchtränkt die Reaktionsmasse vollständig, und infolge der sehr hohen Temperatur, die bei der Verbrennung erreicht wird (oft 1600° und mehr), kann man mit ihrer Hilfe auch Sauerstoff infolge thermischer Dissoziation unter Wärmebindung abspalten: Fe_2O_3 geht fast quantitativ in Fe_3O_4 über, selbst Fe_3O_4 verliert Sauerstoff und gibt etwas FeO. Da wir den Wasserwert der Apparatur auf $^1/_3$—$^1/_5$‰, die Verbrennungswärme des Paraffinöls auf $^1/_5$‰ kannten, die Temperaturänderung auf 0,0005—0,0010° genau bestimmen können, erzielten wir befriedigende Übereinstimmung, auch wenn wir nur 1—3% der insgesamt entwickelten Calorien für die Schlußrechnung verwerten konnten.

Wegen der Meßtechnik und Berechnung verweise ich auf frühere Publikationen aus meinem Institut und meine „Physikalisch-chemischen Übungen", 4. Aufl. (L. Voß, 1928).

I. Thermochemie des Eisens.

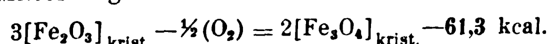
a) $3[Fe]_\alpha + 2(O_2) = [Fe_3O_4]$. Mit O. Doepke u. H. Zeumer.

Reines Elektrolyteisen wurde im Hochvakuum bei 900° entgast und langsam abgekühlt, so daß α-Eisen vorlag. Verbrennung mit Paraffinöl in einer V_2A-Bombe nach Roth.

Stets entsteht FeO neben Fe_3O_4 in wechselndem Verhältnis. Die in der Literatur angegebenen Werte für die Bildungswärme des FeO schwanken zwischen 60,5 und 65,3 kcal. Ich kombinierte vier sehr sorgfältige Versuche von H. Zeumer, bei denen das Verhältnis Fe_3O_4 : FeO sehr verschieden war, und berechnete die Bildungswärme der beiden Oxydationsstufen nach der Mischungsregel. Es ergaben sich die Werte **265,7** und **69,5** kcal. 265,7 kcal Bildungswärme pro mol Fe_3O_4 (1586 cal pro g Fe) geht gut mit den besten Literaturwerten (Andrews, Mixter, Ruff-Gersten) zusammen. Den hohen Wert für FeO (in Gegenwart von Fe_3O_4, wahrscheinlich in fester Lösung mit Fe_3O_4) halte ich für sicher, denn ich kann fünf in meinem Institut sehr sorgfältig angestellte Versuche von O. Doepke und H. Zeumer mit einer durchschnittlichen Abweichung von nur 0,15% nur mit diesen beiden Werten darstellen, ob nun fast reines Fe_3O_4 oder auf 1 mol Fe_3O_4 fast 2 mol FeO entstanden waren. Wir werden sehen, daß die Bildungswärme von reinem FeO erheblich niedriger ist: 64,0 kcal, etwa dem Mittel der drei vorliegenden Daten (Le Chatelier, Mixter, Ruff-Gersten) entsprechend; die Bildungswärme der festen Lösung beträgt also 5,5 kcal pro mol FeO.

b) $3[Fe]_\alpha + 1½(O_2) = [Fe_2O_3]_{krist.}$ Mit O. Doepke.

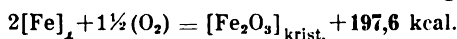
Direkte Messungen sind nicht möglich, aber gepulvertes, mit Paraffinöl durchtränktes Fe_2O_3 (reinster Roteisenstein aus Zorge im Harz) geht beim Zünden in der Bombe nach den Analysen zu etwa 92% in Fe_3O_4 über. Pro g Fe_2O_3 wurden dabei 128,5, 127,0, 124,8 cal absorbiert; die Zersetzungswärme entspricht nur 3 bis 3,5% der gesamten Wärmetönung des Versuchs. Aus dem Mittel folgt:



$$3[Fe_2O_3]_{krist.} - ½(O_2) = 2[Fe_3O_4]_{krist.} - 61,3 \text{ kcal.}$$

[1]) Vgl. W. A. Roth u. P. Chall, Ztschr. Elektrochem. 34, 185 [1928]. Material über spezifische Wärmen zur Umrechnung der Wärmetönungen auf hohe Temperaturen findet man bei W. A. Roth u. W. Bertram, ebenda 35, 297 [1929].

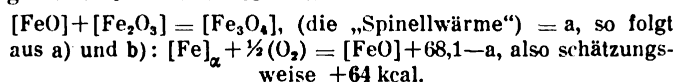
Le Chatelier fand mit Holzkohle als Initialzünder einen ähnlichen Wert. Aus unserer Zahl folgt:



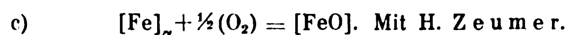
$$2[Fe]_\alpha + 1\tfrac{1}{2}(O_2) = [Fe_2O_3]_{krist.} + 197{,}6 \text{ kcal.}$$

Unsicherheit 0,3—0,4%.

Setzt man die unbekannte, von mir vor den Versuchen mit ziemlich reinem FeO nach Analogien zu etwa 4 kcal geschätzte Wärme der Reaktion:

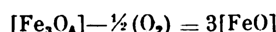


$[FeO]+[Fe_2O_3] = [Fe_3O_4]$, (die „Spinellwärme") $= a$, so folgt aus a) und b): $[Fe]_\alpha + \tfrac{1}{2}(O_2) = [FeO] + 68{,}1 - a$, also schätzungsweise $+64$ kcal.



c) $[Fe]_\alpha + \tfrac{1}{2}(O_2) = [FeO]$. Mit H. Zeumer.

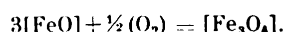
Wir stellten drei Versuche mit sehr reinem, fein gepulvertem Magnetit aus Grängesberg (Mittelschweden) an, den wir mit Paraffin tränkten. Wir bestimmten den Sauerstoffverlust und die dabei gebundene Wärme. Beide Größen waren klein, aber einander deutlich proportional: insgesamt wurden 17,65 mg O_2 abgegeben und 83,0 cal gebunden. Auf 16 g O_2, der Reaktion:



$$[Fe_3O_4] - \tfrac{1}{2}(O_2) = 3[FeO]$$

entsprechend, werden also **74,7** kcal gebunden; daraus erhält man für die Bildungswärme von 1 mol FeO (mit erheblicher Unsicherheit, aber von der richtigen Größenordnung) + **63,7** kcal.

Die Entscheidung brachte die umgekehrte Reaktion:



$$3[FeO] + \tfrac{1}{2}(O_2) = [Fe_3O_4].$$

Herr Kollege Eyländer, Aachen, hatte uns in dankenswerter Weise recht reines FeO zur Verfügung gestellt: es war schroff abgeschreckt, so daß die Disproportionierung in Fe und Fe_3O_4 nicht weit gegangen war ($d_{25} = 5.74_5$). Es wurde die Sauerstoffaufnahme gewogen und für die Oxydation der kleinen Menge metallischen Eisens korrigiert. Für 16 g O_2 fanden wir in drei Versuchen +74,9, +70,6 und +75,4 kcal; diesmal wurden 7,5% der gesamten Wärmeentwicklung für unsere Reaktion ausgenutzt. Aus dem Mittel **73,6** ± 1,5 kcal folgt eine Bildungswärme von reinem FeO von **64,0** kcal. Die Zahl mag um 1% unsicher sein.

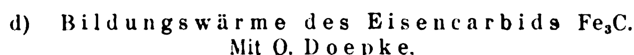
Vergleicht man die Bildungswärmen für drei Eisenoxyde:

FeO	+64,0	Fe_3O_4	+265,7	Fe_2O_3	+197,6 kcal,

so folgt für 1 O-Atom

FeO	+64,0	Fe_3O_4	+66,4	Fe_2O_3	+65,9 kcal,

der Reihenfolge der Beständigkeit entsprechend.

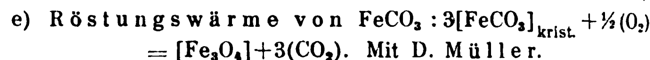


d) Bildungswärme des Eisencarbids Fe_3C. Mit O. Doepke.

Die Bildungswärme des Zementits ist metallurgisch wichtig und oft gemessen, aber die Zahlen streuen von +8,5 bis —19,2 kcal. Eine Fehlerquelle, die die Bildungswärme zu stark negativ finden läßt, ist die starke Okklusion von H_2 und CH_4, falls man Zementit und Ferrit durch Lösen in Säure trennt. Wir pumpten die Gase im Hochvakuum bei 400° ab. Unser Carbid war sehr rein (6,63 statt 6,68% C); nach dem Erhitzen war Graphit röntgenographisch nach der Debye-Scherrer-Methode auch nicht andeutungsweise zu sehen[2]). Während das nicht entgaste Carbid eine spezifische Verbrennungswärme (zu Fe_3O_4 und CO_2) von 2150 ± 4 cal hatte, woraus eine Bildungswärme von —26 kcal folgen würde, hatte das entgaste Carbid nur noch 2027 ± 7 cal/g; Bildungswärme pro mol — **3,9** kcal.

[2]) Messungen von Frl. Dr. A. Lindner im Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatforschung zu Dahlem, dessen Herren wir auch an dieser Stelle danken möchten.

Aus T. Watasés Versuchen[3]) folgt der etwas größere Wert — **7,0** kcal. Ich schlage vor, zunächst mit dem Mittelwert — **5,4** kcal zu rechnen, der sich auf — **5,7** kcal erhöht, wenn man statt des gewöhnlichen β-Graphits Temperkohle ($=\alpha$-Graphit) als Komponent rechnet[4]).



e) Röstungswärme von $FeCO_3$: $3[FeCO_3]_{krist.} + \tfrac{1}{2}(O_2) = [Fe_3O_4] + 3(CO_2)$. Mit D. Müller.

Reinen Eisenspat konnten wir trotz der Unterstützung seitens des Mineralogischen Instituts der Berliner Universität nicht erhalten. Von etwa 50 Vorkommen wurden die zehn besten analysiert. Das Optimum war 82,46% $FeCO_3$, 14,71% $MnCO_3$, 1,05% $MgCO_3$, 0,17% Fe_2O_3, 0,18% CaO, 0,96% MgO und 0,43% SiO_2, Vorkommen von der Grube Apfelbaum im Siegerland. Die Hauptkorrektur, diejenige für $MnCO_3$, bestimmten wir selbst genau. Leider waren keine Analysen zu machen, da die $KMnO_4$-Methode bei der Zusammensetzung des Rückstandes ihre Schwierigkeiten hatte. Wir nahmen daher vollkommene Oxydation zu Fe_3O_4 und Mn_3O_4 an; letzteres ist nach unseren Versuchen mit $MnCO_3$ sehr wahrscheinlich. Unsere Röstungswärme stellt also einen Minimalwert dar; wir hoffen, bald reineren Eisenspat untersuchen zu können. Da nur 1% des Wärmeumsatzes in die Schlußrechnung eingeht, muß man mit der Übereinstimmung (+90, +86, +99, + 110 cal/g $FeCO_3$) zufrieden sein. Die Röstungswärme ist für 3 mol $[FeCO_3]_{krist.}$ mindestens + **33,4** ± **1,7** kcal, nicht Null, wie Le Chatelier angibt. Die Bildungswärme pro mol aus [FeO] + (CO_2) wird mit unseren Zahlen + **13,4**, die aus $[Fe]\alpha,\beta$-Graphit und 1½ (O_2) + **171,7** kcal. Die Zahlen gehen, wie die Schlußtabelle zeigt, gut mit denen von $MnCO_3$ zusammen.

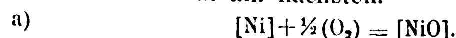


f) $[Fe]_\alpha + 5(CO) = Fe(CO)_5$. Mit O. Doepke.

Die I.-G. hatte uns die Substanz geliefert. Nach Destillation unter Luftabschluß wurden etwa 0,5 g in Ampullen gefüllt, abgeschmolzen und mit etwas Vaselin (11 008 ± 3 cal/g Verbrennungswärme) verbrannt; der Rückstand wurde mit $KMnO_4$ auf FeO-Gehalt analysiert. Zwei Versuche, bei denen fast reines Fe_3O_4 entstanden war, ergaben fast identisch 1902 cal Verbrennungswärme pro g. CO war niemals nachzuweisen, + **372,5** kcal bei konstantem Volumen. In die Bildungswärme geht als nicht ganz sicherer und großer Faktor die seit Berthelot und Thomsen nicht mehr nachgemessene Verbrennungswärme von (CO) ein. Mit Thomsens Wert ergibt sich bei konstantem Volumen die überraschend hohe Bildungswärme von + **54,4** kcal, fast genau A. Mittaschs Zahl (54,2 ± 0,7 kcal)[5]). Wir hoffen, auch die Bildungswärme von $Ni(CO)_4$ messen zu können, und erwarten einen erheblich kleineren Wert.

II. Thermochemie des Nickels. Mit D. Müller.

Da nur ein Oxyd NiO entsteht, liegen die Verhältnisse hier einfacher. Trotzdem schwanken die in der Literatur angegebenen Bildungswärmen von NiO zwischen +51,3 und +59,7 kcal. Die höchste und älteste, 1838 von Dulong bestimmte Zahl kommt unserem Resultat am nächsten.



a) $[Ni] + \tfrac{1}{2}(O_2) = [NiO]$.

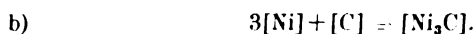
Reinstes Ni-Pulver von Merck wurde im Vakuum entgast; es enthielt 93,5% Ni, 6,5% NiO. Wir konnten

[3]) Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **17**, 1091 [1928].

[4]) W. A. Roth, Arch. Eisenhüttenwesen **2**, Heft 4, Okt. [1928].

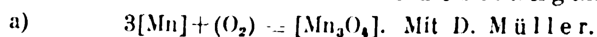
[5]) Diese Ztschr. **41**, 828 [1928].

es ohne Zusatz im Quarzschälchen verbrennen und den Oxydationsgrad (57—66%) aus der Gewichtszunahme schließen. Die Temperaturerhöhung betrug zwar nur 0,14—0,29°, konnte aber sicher ermittelt werden. Es resultierte **58,65 ± 0,45** kcal pro mol NiO, in logischer Abstufung zu FeO und MnO. Der in der Literatur angegebene Wert für CoO, der uns etwas zu klein erscheint, bedarf der Nachprüfung.

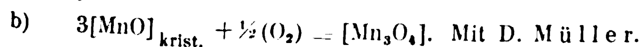

b) $3[Ni] + [C] = [Ni_3C]$.

Ruff-Gersten[6]) geben, allerdings mit Vorbehalt, die ganz unmögliche Bildungswärme von —394 kcal an. Dann müßte Ni_3C der gefährlichste Sprengstoff sein, den es gibt: 23,6 cm³ würden fast 400 000 cal entwickeln! Ruff-Gerstens Präparat enthielt nach ihrer Analysenmethode, die aber vielleicht erheblich zu niedrige Werte lieferte, nur 4,3% Ni_3C. Unser bei tiefer Temperatur hergestelltes Präparat bestand aus 96,37% Ni_3C und 3,63% Ni. Freier Graphit war röntgenographisch auch nicht in Spuren nachzuweisen. Sein spezifisches Gewicht bei 18° war 7,97. Es wurde mit und ohne Paraffin verbrannt, der Kohlenstoff oxydierte sich vollständig zu CO_2, das Ni nur zu 8—17%. Aus vier Versuchen folgt als molekulare Bildungswärme —7,9, —10,6, —7,7 und —10,5 kcal. Der thermische Effekt ist im Mittel nur 5% der gesamten Wärmetönung, also ist die Übereinstimmung befriedigend. Das Mittel ist — **9,2 ± 0,8** kcal. Der Wert ordnet sich nach unseren Messungen gut in die Reihenfolge Mn_3C, Fe_3C, Ni_3C ein, geht mit der bis vor kurzem als sicher angenommenen Bildungswärme von Fe_3C (—15 kcal), den wir nicht bestätigen konnten, nicht zusammen. Wir sehen in beiden Zahlen (—4 bis —5,5 kcal für Fe_3C, —9 für Ni_3C) eine gute gegenseitige Bestätigung. Daß die Bildungswärme von Mn_3C positiver ist, nimmt nicht wunder.

III. Thermochemie des Mangans.


a) $3[Mn] + (O_2) = [Mn_3O_4]$. Mit D. Müller.

Das Verbrennungsprodukt wurde mit titrierter Oxalsäure gekocht, der Überschuß mit $KMnO_4$ zurücktitriert. Die Resultate stimmten (R. Grau) mit den aus der Gewichtszunahme abgeleiteten gut überein. Unser Material von Goldschmidt, Essen, war aluminothermisch hergestellt; es enthielt 97,10% Mn, 0,43% Al, 0,71% Fe, 0,83% Al_2O_3 und 0,94% Si. D. Müller bestimmte die Bildungswärme von $[SiO_2]$ zu **202,8±2,1** kcal, diejenige von $[Al_2O_3]$ zu **379,9±0,4** kcal, Zahlen, die nicht unerheblich höher sind als die bisher angegebenen. So waren die anzubringenden Korrekturen für die Oxydation der Verunreinigungen zwar hoch (109,3 cal pro g), aber recht sicher. Das Mangan wurde ohne Paraffinzusatz verbrannt. 41—50% der Einwaage wurden nur bis zum MnO oxydiert, wir bestimmten daher, siehe unter b), die Bildungswärme von Mn_3O_4 aus MnO. Nach Anbringung aller Korrekturen ergab sich für 3[Mn] in vorzüglicher Übereinstimmung **+ 343,8 ± 0,5** kcal, während die fast identischen Werte von Ruff-Gersten und Le Chatelier 328 und 329 kcal sind. Wir halten unsere höhere Zahl für sicherer, da wir vorzügliche analytische Rückendeckung haben.


b) $3[MnO]_{krist.} + \frac{1}{2}(O_2) = [Mn_3O_4]$. Mit D. Müller.

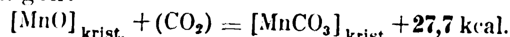
Reinstes Mn_3O_4 wurde im elektrischen Ofen bei 850—900° im trockenen Wasserstoffstrom erhitzt und dann im (vielleicht zu starken und nicht ganz trockenen!) Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Das beste Präparat enthielt neben 99,56% MnO nur 0,44% Mn_3O_4. Es war leuchtend grün und hatte bei 18° eine Dichte von 5,40. Auch hier konnte beim Verbrennen im Quarzschälchen mit Paraffinöl keine Silicatbildung nachgewiesen werden. Die Resultate schwanken hier etwas nach der Analysenmethode: in zwei Fällen wurde der Mn_3O_4-Gehalt durch Titration vor und nach der Verbrennung festgestellt, es resultierten +52,3 und +53,2 kcal. In vier Versuchen ergaben sich aus der Gewichtszunahme die Werte: +57,5, +58,8, +56,7, +56,3. Wahrscheinlich war das MnO nicht absolut trocken: 3—4 mg Wasser würden die Differenz erklären. Da die Oxydation von 0,65—0,80 g MnO nur eine Temperaturerhöhung von 0,0055—0,0065° bewirkt und beide Berechnungsmethoden ihre guten Seiten haben, rechnen wir vorerst mit dem Mittel aller Werte: $3[MnO] + \frac{1}{2}(O_2) = [Mn_3O_4]$ **+ 55,2** kcal; pro mg Sauerstoffaufnahme +3,45 cal. Le Chatelier gibt die gleichen Werte an, hatte aber vollkommene Oxydation zu Mn_3O_4 angenommen, was bei unseren Versuchen nie der Fall war.


c) $3[MnCO_3]_{krist.} + \frac{1}{2}(O_2) = [Mn_3O_4] + 3(CO_2)$. Mit D. Müller.

Wir erhielten vom Mineralogischen Institut der Berliner Universität dankenswerterweise ein Stück von wundervoll reinem Manganspat: rein rosa, durchsichtige Rhomboeder vom spezifischen Gewicht bei 18° 3,686 ± 0,001. Die Probe bestand zu 99,27% aus $MnCO_3$, 0,18% Fe_2O_3, 0,10% CaO und 0,43% SiO_2.

Nach dem Abbrennen des Paraffins blieb in zwei Fällen ein kleiner Rest $MnCO_3$ unzersetzt zurück, neben Mn_3O_4 in einem Fall ein wenig MnO, in zwei Fällen ein wenig MnO_2. Im ungünstigsten Fall waren 92% des Spates oxydiert und 3,5 mg Sauerstoff zu viel aufgenommen. Nur Le Chatelier hat die Wärmetönung von $3[MnO_2] - (O_2) = [Mn_3O_4]$ bestimmt. Da die Korrektur pro mg nur 1,5 cal beträgt, spielt die Unsicherheit bei uns keine Rolle. Da aber auf 0,5 g Spat 0,3 g Paraffin zugesetzt werden mußten, geht wenig mehr als 1% des Wärmeumsatzes in die Schlußrechnung ein. Nach Anbringung der zahlreichen Korrekturen resultieren die Röstungswärmen pro g Spat: —81,6, —75,7, —86,3 cal; etwa —0,0150° entsprechend. Für die Reaktion $3[MnCO_3]_{krist.} + \frac{1}{2}(O_2) = [Mn_3O_4] + 3(CO_2)$ folgt **— 28,0 ± 1,1** kcal. Le Chatelier fand an einem Manganspat mit 6% $FeCO_3$ ohne Korrektur für dessen Röstungswärme und unter der Annahme, daß sich reines $Mn_3O_4 + Fe_3O_4$ bildete, den gleichen Wert, der nach unserer Zahl für $FeCO_3$ stärker negativ werden würde.

Aus unseren Zahlen folgen folgende Wärmetönungen:

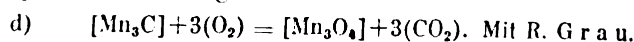

$[MnO]_{krist.} + (CO_2) = [MnCO_3]_{krist.}$ **+27,7** kcal.


$[Mn] + [C]_{Graph.} + 1\frac{1}{2}(O_2) = [MnCO_3]_{krist.}$ **+218,2** kcal.


$[Mn] + \frac{1}{2}(O_2) = [MnO]_{krist.}$ **+96,2** kcal.

Le Chatelier gibt für MnO +90,8 kcal an; für $MnCO_3$ (kristallisiert oder amorph) liegen Zahlen für die Bildungswärme aus den Elementen von 207—211 kcal vor. Wir halten unsere Daten trotz aller Korrekturen für sicherer. Die Reihenfolge der Bildungswärmen von MnO, FeO, NiO bleibt die alte, nur der Unterschied zwischen MnO und FeO wird markanter und NiO nähert sich mehr dem FeO. Das erscheint durchaus plausibel.

Beim Mangan ist die in den verschiedenen Oxydationsstufen pro g-Atom Sauerstoff entwickelte Wärme nicht mehr konstant, für MnO größer als Mn_3O_4. Wir hoffen, weiteres Material für Mn- und Co-Oxyde später beizubringen.


d) $[Mn_3C] + 3(O_2) = [Mn_3O_4] + 3(CO_2)$. Mit R. Grau.

[6]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 400 [1913].

Le Chatelier fand mit Holzkohle als Initialzünder einen ähnlichen Wert. Aus unserer Zahl folgt:



$$2[Fe]_\alpha + 1\tfrac{1}{2}(O_2) = [Fe_2O_3]_{krist.} + 197{,}6 \text{ kcal.}$$

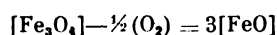
Unsicherheit 0,3—0,4%.

Setzt man die unbekannte, von mir vor den Versuchen mit ziemlich reinem FeO nach Analogien zu etwa 4 kcal geschätzte Wärme der Reaktion:

$[FeO]+[Fe_2O_3] = [Fe_3O_4]$, (die „Spinellwärme") = a, so folgt aus a) und b): $[Fe]_\alpha + \tfrac{1}{2}(O_2) = [FeO] + 68{,}1 - a$, also schätzungsweise +**64** kcal.

c) $[Fe]_\alpha + \tfrac{1}{2}(O_2) = [FeO]$. Mit H. Zeumer.

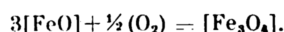
Wir stellten drei Versuche mit sehr reinem, fein gepulvertem Magnetit aus Grängesberg (Mittelschweden) an, den wir mit Paraffin tränkten. Wir bestimmten den Sauerstoffverlust und die dabei gebundene Wärme. Beide Größen waren klein, aber einander deutlich proportional: insgesamt wurden 17,65 mg O_2 abgegeben und 83,0 cal gebunden. Auf 16 g O_2, der Reaktion:



$$[Fe_3O_4] - \tfrac{1}{2}(O_2) = 3[FeO]$$

entsprechend, werden also **74,7** kcal gebunden; daraus erhält man für die Bildungswärme von 1 mol FeO (mit erheblicher Unsicherheit, aber von der richtigen Größenordnung) + **63,7** kcal.

Die Entscheidung brachte die umgekehrte Reaktion:



$$3[FeO] + \tfrac{1}{2}(O_2) = [Fe_3O_4].$$

Herr Kollege Eyländer, Aachen, hatte uns in dankenswerter Weise recht reines FeO zur Verfügung gestellt: es war schroff abgeschreckt, so daß die Disproportionierung in Fe und Fe_3O_4 nicht weit gegangen war ($d_{25} = 5.74_5$). Es wurde die Sauerstoffaufnahme gewogen und für die Oxydation der kleinen Menge metallischen Eisens korrigiert. Für 16 g O_2 fanden wir in drei Versuchen +74,9, +70,6 und +75,4 kcal; diesmal wurden 7,5% der gesamten Wärmeentwicklung für unsere Reaktion ausgenutzt. Aus dem Mittel **73,6** ± 1,5 kcal folgt eine Bildungswärme von reinem FeO von **64,0** kcal. Die Zahl mag um 1% unsicher sein.

Vergleicht man die Bildungswärmen für drei Eisenoxyde:

FeO	+64,0	Fe_3O_4	+265,7	Fe_2O_3	+197,6 kcal,

so folgt für 1 O-Atom

FeO	+64,0	Fe_3O_4	+66,4	Fe_2O_3	+65,9 kcal,

der Reihenfolge der Beständigkeit entsprechend.

d) Bildungswärme des Eisencarbids Fe_3C. Mit O. Doepke.

Die Bildungswärme des Zementits ist metallurgisch wichtig und oft gemessen, aber die Zahlen streuen von +8,5 bis —19,2 kcal. Eine Fehlerquelle, die die Bildungswärme zu stark negativ finden läßt, ist die starke Okklusion von H_2 und CH_4, falls man Zementit und Ferrit durch Lösen in Säure trennt. Wir pumpten die Gase im Hochvakuum bei 400° ab. Unser Carbid war sehr rein (6,63 statt 6,68% C); nach dem Erhitzen war Graphit röntgenographisch nach der Debye-Scherrer-Methode auch nicht andeutungsweise zu sehen[2]). Während das nicht entgaste Carbid eine spezifische Verbrennungswärme (zu Fe_3O_4 und CO_2) von 2150 ± 4 cal hatte, woraus eine Bildungswärme von —26 kcal folgen würde, hatte das entgaste Carbid nur noch 2027 ± 7 cal/g; Bildungswärme pro mol — **3,9** kcal.

Aus T. Watasés Versuchen[3]) folgt der etwas größere Wert — **7,0** kcal. Ich schlage vor, zunächst mit dem Mittelwert — **5,4** kcal zu rechnen, der sich auf — **5,7** kcal erhöht, wenn man statt des gewöhnlichen β-Graphits Temperkohle (= α-Graphit) als Komponent rechnet[4]).

e) Röstungswärme von $FeCO_3$: $3[FeCO_3]_{krist.} + \tfrac{1}{2}(O_2) = [Fe_3O_4] + 3(CO_2)$. Mit D. Müller.

Reinen Eisenspat konnten wir trotz der Unterstützung seitens des Mineralogischen Instituts der Berliner Universität nicht erhalten. Von etwa 50 Vorkommen wurden die zehn besten analysiert. Das Optimum war 82,46% $FeCO_3$, 14,71% $MnCO_3$, 1,05% $MgCO_3$, 0,17% Fe_2O_3, 0,18% CaO, 0,96% MgO und 0,43% SiO_2, Vorkommen von der Grube Apfelbaum im Siegerland. Die Hauptkorrektur, diejenige für $MnCO_3$, bestimmten wir selbst genau. Leider waren keine Analysen zu machen, da die $KMnO_4$-Methode bei der Zusammensetzung des Rückstandes ihre Schwierigkeiten hatte. Wir nahmen daher vollkommene Oxydation zu Fe_3O_4 und Mn_3O_4 an; letzteres ist nach unseren Versuchen mit $MnCO_3$ sehr wahrscheinlich. Unsere Röstungswärme stellt also einen Minimalwert dar; wir hoffen, bald reineren Eisenspat untersuchen zu können. Da nur 1% des Wärmeumsatzes in die Schlußrechnung eingeht, muß man mit der Übereinstimmung (+90, +86, +99, + 110 cal/g $FeCO_3$) zufrieden sein. Die Röstungswärme ist für 3 mol $[FeCO_3]_{krist.}$ mindestens + **33,4** ± **1,7** kcal, nicht Null, wie Le Chatelier angibt. Die Bildungswärme pro mol aus [FeO] + (CO_2) wird mit unseren Zahlen + **13,4**, die aus $[Fe]\alpha,\beta$-Graphit und 1½ (O_2) + **171,7** kcal. Die Zahlen gehen, wie die Schlußtabelle zeigt, gut mit denen von $MnCO_3$ zusammen.

f) $[Fe]_\alpha + 5(CO) = Fe(CO)_5$. Mit O. Doepke.

Die I.-G. hatte uns die Substanz geliefert. Nach Destillation unter Luftabschluß wurden etwa 0,5 g in Ampullen gefüllt, abgeschmolzen und mit etwas Vaselin (11 008 ± 3 cal/g Verbrennungswärme) verbrannt; der Rückstand wurde mit $KMnO_4$ auf FeO-Gehalt analysiert. Zwei Versuche, bei denen fast reines Fe_3O_4 entstanden war, ergaben fast identisch 1902 cal Verbrennungswärme pro g. CO war niemals nachzuweisen, + **372,5** kcal bei konstantem Volumen. In die Bildungswärme geht als nicht ganz sicherer und großer Faktor die seit Berthelot und Thomsen nicht mehr nachgemessene Verbrennungswärme von (CO) ein. Mit Thomsens Wert ergibt sich bei konstantem Volumen die überraschend hohe Bildungswärme von + **54,4** kcal, fast genau A. Mittaschs Zahl (54,2 ± 0,7 kcal)[5]). Wir hoffen, auch die Bildungswärme von $Ni(CO)_4$ messen zu können, und erwarten einen erheblich kleineren Wert.

II. Thermochemie des Nickels.

Mit D. Müller.

Da nur ein Oxyd NiO entsteht, liegen die Verhältnisse hier einfacher. Trotzdem schwanken die in der Literatur angegebenen Bildungswärmen von NiO zwischen +51,3 und +59,7 kcal. Die höchste und älteste, 1838 von Dulong bestimmte Zahl kommt unserem Resultat am nächsten.

a) $[Ni] + \tfrac{1}{2}(O_2) = [NiO]$.

Reinstes Ni-Pulver von Merck wurde im Vakuum entgast; es enthielt 93,5% Ni, 6,5% NiO. Wir konnten

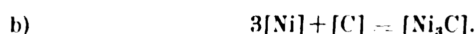
[2]) Messungen von Frl. Dr. A. Lindner im Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatforschung zu Dahlem, dessen Herren wir auch an dieser Stelle danken möchten.

[3]) Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **17**, 1091 [1928].

[4]) W. A. Roth, Arch. Eisenhüttenwesen **2**, Heft 4, Okt. [1928].

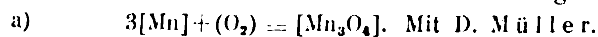
[5]) Diese Ztschr. **41**, 828 [1928].

es ohne Zusatz im Quarzschälchen verbrennen und den Oxydationsgrad (57—66%) aus der Gewichtszunahme schließen. Die Temperaturerhöhung betrug zwar nur 0,14—0,29°, konnte aber sicher ermittelt werden. Es resultierte **58,65 ± 0,45** kcal pro mol NiO, in logischer Abstufung zu FeO und MnO. Der in der Literatur angegebene Wert für CoO, der uns etwas zu klein erscheint, bedarf der Nachprüfung.

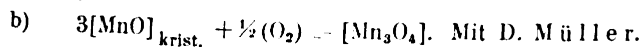

b) $3[Ni] + [C] = [Ni_3C]$.

Ruff-Gersten[6]) geben, allerdings mit Vorbehalt, die ganz unmögliche Bildungswärme von —394 kcal an. Dann müßte Ni_3C der gefährlichste Sprengstoff sein, den es gibt: 23,6 cm^3 würden fast 400 000 cal entwickeln! Ruff-Gerstens Präparat enthielt nach ihrer Analysenmethode, die aber vielleicht erheblich zu niedrige Werte lieferte, nur 4,3% Ni_3C. Unser bei tiefer Temperatur hergestelltes Präparat bestand aus 96,37% Ni_3C und 3,63% Ni. Freier Graphit war röntgenographisch auch nicht in Spuren nachzuweisen. Sein spezifisches Gewicht bei 18° war 7,97. Es wurde mit und ohne Paraffin verbrannt, der Kohlenstoff oxydierte sich vollständig zu CO_2, das Ni nur zu 8—17%. Aus vier Versuchen folgt als molekulare Bildungswärme —7,9, —10,6, —7,7 und —10,5 kcal. Der thermische Effekt ist im Mittel nur 5% der gesamten Wärmetönung, also ist die Übereinstimmung befriedigend. Das Mittel ist **— 9,2 ± 0,8** kcal. Der Wert ordnet sich nach unseren Messungen gut in die Reihenfolge Mn_3C, Fe_3C, Ni_3C ein, geht mit der bis vor kurzem als sicher angenommenen Bildungswärme von Fe_3C (—15 kcal), den wir nicht bestätigen konnten, nicht zusammen. Wir sehen in beiden Zahlen (—4 bis —5,5 kcal für Fe_3C, —9 für Ni_3C) eine gute gegenseitige Bestätigung. Daß die Bildungswärme von Mn_3C positiver ist, nimmt nicht wunder.

III. Thermochemie des Mangans.


a) $3[Mn] + (O_2) = [Mn_3O_4]$. Mit D. Müller.

Das Verbrennungsprodukt wurde mit titrierter Oxalsäure gekocht, der Überschuß mit $KMnO_4$ zurücktitriert. Die Resultate stimmten (R. Grau) mit den aus der Gewichtszunahme abgeleiteten gut überein. Unser Material von Goldschmidt, Essen, war aluminothermisch hergestellt; es enthielt 97,10% Mn, 0,43% Al, 0,71% Fe, 0,83% Al_2O_3 und 0,94% Si. D. Müller bestimmte die Bildungswärme von $[SiO_2]$ zu **202,8±2,1** kcal, diejenige von $[Al_2O_3]$ zu **379,9±0,4** kcal, Zahlen, die nicht unerheblich höher sind als die bisher angegebenen. So waren die anzubringenden Korrekturen für die Oxydation der Verunreinigungen zwar hoch (109,3 cal pro g), aber recht sicher. Das Mangan wurde ohne Paraffinzusatz verbrannt. 41—50% der Einwaage wurden nur bis zum MnO oxydiert, wir bestimmten daher, siehe unter b), die Bildungswärme von Mn_3O_4 aus MnO. Nach Anbringung aller Korrekturen ergab sich für 3[Mn] in vorzüglicher Übereinstimmung **+ 343,8 ± 0,5** kcal, während die fast identischen Werte von Ruff-Gersten und Le Chatelier 328 und 329 kcal sind. Wir halten unsere höhere Zahl für sicherer, da wir vorzügliche analytische Rückendeckung haben.


b) $3[MnO]_{krist.} + \frac{1}{2}(O_2) = [Mn_3O_4]$. Mit D. Müller.

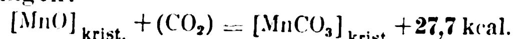
Reinstes Mn_3O_4 wurde im elektrischen Ofen bei 850—900° im trockenen Wasserstoffstrom erhitzt und dann im (vielleicht zu starken und nicht ganz trockenen!) Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Das beste Präparat enthielt neben 99,56% MnO nur 0,44% Mn_3O_4. Es war leuchtend grün und hatte bei 18° eine Dichte von 5,40. Auch hier konnte beim Verbrennen im Quarzschälchen mit Paraffinöl keine Silicatbildung nachgewiesen werden. Die Resultate schwanken hier etwas nach der Analysenmethode: in zwei Fällen wurde der Mn_3O_4-Gehalt durch Titration vor und nach der Verbrennung festgestellt, es resultierten +52,3 und +53,2 kcal. In vier Versuchen ergaben sich aus der Gewichtszunahme die Werte: +57,5, +58,8, +56,7, +56,3. Wahrscheinlich war das MnO nicht absolut trocken: 3—4 mg Wasser würden die Differenz erklären. Da die Oxydation von 0,65—0,80 g MnO nur eine Temperaturerhöhung von 0,0055—0,0065° bewirkt und beide Berechnungsmethoden ihre guten Seiten haben, rechnen wir vorerst mit dem Mittel aller Werte: $3[MnO] + \frac{1}{2}(O_2) = [Mn_3O_4]$ **+ 55,2** kcal; pro mg Sauerstoffaufnahme +3,45 cal. Le Chatelier gibt die gleichen Werte an, hatte aber vollkommene Oxydation zu Mn_3O_4 angenommen, was bei unseren Versuchen nie der Fall war.

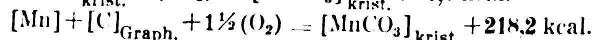

c) $3[MnCO_3]_{krist.} + \frac{1}{2}(O_2) = [Mn_3O_4] + 3(CO_2)$. Mit D. Müller.

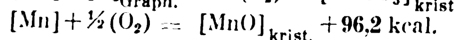
Wir erhielten vom Mineralogischen Institut der Berliner Universität dankenswerterweise ein Stück von wundervoll reinem Manganspat: rein rosa, durchsichtige Rhomboeder vom spezifischen Gewicht bei 18° 3,686 ± 0,001. Die Probe bestand zu 99,27% aus $MnCO_3$, 0,18% Fe_2O_3, 0,10% CaO und 0,43% SiO_2.

Nach dem Abbrennen des Paraffins blieb in zwei Fällen ein kleiner Rest $MnCO_3$ unzersetzt zurück, neben Mn_3O_4 in einem Fall ein wenig MnO, in zwei Fällen ein wenig MnO_2. Im ungünstigsten Fall waren 92% des Spates oxydiert und 3,5 mg Sauerstoff zu viel aufgenommen. Nur Le Chatelier hat die Wärmetönung von $3[MnO_2] - (O_2) = [Mn_3O_4]$ bestimmt. Da die Korrektur pro mg nur 1,5 cal beträgt, spielt die Unsicherheit bei uns keine Rolle. Da aber auf 0,5 g Spat 0,3 g Paraffin zugesetzt werden mußten, geht wenig mehr als 1% des Wärmeumsatzes in die Schlußrechnung ein. Nach Anbringung der zahlreichen Korrekturen resultieren die Röstungswärmen pro g Spat: —81,6, —75,7, —86,3 cal; etwa —0,0150° entsprechend. Für die Reaktion $3[MnCO_3]_{krist.} + \frac{1}{2}(O_2) = [Mn_3O_4] + 3(CO_2)$ folgt **— 28,0 ± 1,1** kcal. Le Chatelier fand an einem Manganspat mit 6% $FeCO_3$ ohne Korrektur für dessen Röstungswärme und unter der Annahme, daß sich reines $Mn_3O_4 + Fe_3O_4$ bildete, den gleichen Wert, der nach unserer Zahl für $FeCO_3$ stärker negativ werden würde.

Aus unseren Zahlen folgen folgende Wärmetönungen:

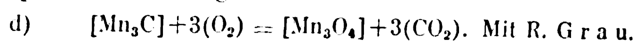

$[MnO]_{krist.} + (CO_2) = [MnCO_3]_{krist.}$ **+27,7** kcal.


$[Mn] + [C]_{Graph.} + 1\frac{1}{2}(O_2) = [MnCO_3]_{krist.}$ **+218,2** kcal.


$[Mn] + \frac{1}{2}(O_2) = [MnO]_{krist.}$ **+96,2** kcal.

Le Chatelier gibt für MnO +90,8 kcal an; für $MnCO_3$ (kristallisiert oder amorph) liegen Zahlen für die Bildungswärme aus den Elementen von 207—211 kcal vor. Wir halten unsere Daten trotz aller Korrekturen für sicherer. Die Reihenfolge der Bildungswärmen von MnO, FeO, NiO bleibt die alte, nur der Unterschied zwischen MnO und FeO wird markanter und NiO nähert sich mehr dem FeO. Das erscheint durchaus plausibel.

Beim Mangan ist die in den verschiedenen Oxydationsstufen pro g-Atom Sauerstoff entwickelte Wärme nicht mehr konstant, für MnO größer als für Mn_3O_4. Wir hoffen, weiteres Material für Mn- und Co-Oxyde später beizubringen.


d) $[Mn_3C] + 3(O_2) = [Mn_3O_4] + 3(CO_2)$. Mit R. Grau.

[6]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 400 [1913].

Leider war das uns zur Verfügung stehende Präparat recht kompliziert zusammengesetzt: 1 g enthielt 4,099 Millimole Mn_3C, 3,038 Millimole MnO, 0,283 Millimole $FeSi_2$, 0,042 Millimole Fe_2P, 0,003 Millimole Fe_3C und 1,798 Milliatome Graphit. Die Verbrennungswärmen von Graphit, MnO und Fe_3C haben wir bestimmt, die von $FeSi_2$ und Fe_2P mußten aus denen der Komponenten nach Abzug der zu etwa 20 kcal geschätzten Bildungswärmen berechnet werden. 384 cal mußten pro g Einwaage in Abzug gebracht werden. Da die Analyse des Verbrennungsproduktes Schwierigkeiten machte (es wurde nur nachgewiesen, daß der Phosphor quantitativ zu Phosphat oxydiert wurde), halfen wir uns mit der Annahme, daß wie bei der Verbrennung von Mn und MnO im Mittel 55% zu Mn_3O_4 oxydiert worden waren. Wären es 60% gewesen, so würde die Bildungswärme um 3 kcal höher ausfallen. Nach allen Korrekturen erhielten wir für die 4,099 Millimole Mn_3C in 1 g Einwaage 1741, 1722, 1710 und 1737 cal Wärmeentwicklung, pro mol $[Mn_3C]$ + **421** kcal, einen Wert, der gewiß um mehrere Prozente unsicher ist. Die Bildungswärme aus Metall und β-Graphit ist danach + **17** kcal, während aus Ruff-Gerstens Bestimmungen an einem reineren Präparat +27 kcal resultieren. Le Chateliers Wert ist ähnlich. Wir halten ihn für zu hoch, da doch vielleicht nicht alles Mn zu Mn_3O_4 oxydiert worden war. Unsere Hilfssubstanz war sicherer als die der früheren Forscher, unser Präparat unreiner, wir schlagen daher vor, mit dem Mittelwert + **23** kcal, der um 10% unsicher sein kann, zu rechnen.

Zusammenstellung der Bildungswärmen in kcal mit ihren mutmaßlichen Fehlergrenzen.

	Bei konstantem Volumen				Bei konstantem Druck			
	Mn	Fe	Co	Ni	Mn	Fe	Co	Ni
MeO	+ 96,2 0,7%	+ 64,0 1 %	(+ 57,5) *) ?	+ 58,6 1%	+ 96,5 0,7%	+ 64,3 1 %	(+ 57,8) *) ?	+ 58,9 1%
Me_3O_4	+ 343,8 0,3%	+ 265,7 0,2%	(+ 193) *) ?	—	+ 345,0 0,3%	+ 266,9 0,2%	(+ 194) *) ?	—
Me_2O_3	—	+ 197,6 0,4%	—	—	—	+ 198,5 0,4%	—	—
$MeCO_3$	+ 218,2 0,4%	+ 171,7 0,5%	—	—	+ 219,1 0,4%	+ 172,6 0,5%	—	—
$MeO+CO_2$	+ 27,7 2—3%	+ 13,4 11 %	—	—	+ 28,3 2—3%	+ 14,0 11 %	—	—
MMe_3C	+ 23 10%	— 5,4 30 %	—	— 9,2 10%	+ 23 10 %	— 5,4 30 %	—	— 9,2 10%
$Me(Co)_5$	—	+ 54,4 5% (wegen CO)	—	—	—	+ 57,3 5% (wegen CO)	—	—

*) Nicht in unserem Institut bestimmt, wahrscheinlich zu klein.

Zusammenfassung.

In der calorimetrischen Bombe wurde eine Reihe von Oxydations- und Reduktionswärmen von Mangan-, Eisen- und Nickelverbindungen neu bestimmt, wobei eine sichere und wirksame Hilfssubstanz benutzt wurde, und man durch Analysen und Wägungen die Reaktionsprodukte feststellte. Meist wurden höhere Bildungswärmen der Verbindungen abgeleitet, als bisher angenommen wurden; die Unterschiede sind zum Teil erheblich. Die Bildungswärmen der Oxyde, Carbonate und Carbide von Mangan, Eisen und Nickel nehmen mit steigender Ordnungszahl regelmäßig ab; die Arbeit wird fortgesetzt. [A. 106.]

Über Bestimmung und Extraktion der Phenole in den Abwässern der Braunkohlenschwelereien.

Von Professor Dr.-Ing. P. Rosin, Dresden, und Dr.-Ing. H. Just, Dresden.

(Eingeg. 24. Mai 1929.) (Fortsetzung aus Heft 40, S. 968.)

Inhalt: Entwicklung analytischer Verfahren zur Phenolbestimmung in Braunkohlen-Schwelwässern*).

Wir gingen nunmehr daran, die Schwelwasserphenole gewichtsanalytisch nach der Äthermethode zu bestimmen, woraus sich neue Anhaltspunkte für die Richtigkeit der Chinolinmethode ergeben sollten.

Ullrich und Kather fanden bei Kokerei-Ammoniakwasser beide Methoden übereinstimmend, beschreiben aber leider nicht genau, wie sie die Äthermethode ausführen. Über die Ausführung bestehen ja zunächst auch keine Zweifel: Extraktion im Scheidetrichter mit genügender Menge Äther, Trocknen des Ätherextraktes über Natriumsulfat, Abfiltrieren, Abdestillieren des Äthers, Aufnehmen mit Benzol, Ausziehen der Phenole aus der benzolischen Lösung mit 10%iger Natronlauge, Waschen der Lauge mit Äther zur Entfernung der Neutralöle, hierauf Neutralisieren der Phenolatlösung mit Schwefelsäure, Ausschütteln der freien Phenole mit Äther, Wiedertrocknen der ätherischen Lösung über Natriumsulfat und Abfiltrieren, schließlich Abdestillieren des Äthers. Schwierigkeiten fanden wir nur im letzten Teil der Methode, wo es sich um Vertreibung der letzten Äthermengen handelt, welchen Vorgang wir als „Trocknung der Phenole" bezeichnen. Diese hat so zu erfolgen, daß der Äther quantitativ vertrieben wird, ohne daß gleichzeitig Phenole verflüchtigt werden. Das erfordert vor allem die Einhaltung einer ganz bestimmten Trocknungstemperatur. Ähnliche Verhältnisse hatten wir gelegentlich anderer Arbeiten bei Kreosotbestimmungen in Schwelteeren vorgefunden. Hier erhielten wir gut übereinstimmende Werte, wenn wir bei der Trocknung folgendermaßen verfuhren: Vertreiben der Hauptäthermenge auf dem Wasserbad, dann 20 Minuten langes Erwärmen im Trockenschrank bei 50° (wobei sich die Phenole in einer Kristallisierschale befanden), nach dem Abkühlen erstmaliges Wägen. Es wurde dann noch ein- bis zweimal je 10 Minuten in den 50° warmen Trockenschrank eingestellt, worauf praktisch Gewichtskonstanz erreicht war.

*) Vgl. Inhaltsangabe der gesamten Arbeit in Heft 40, 968.

In der gleichen Weise versuchten wir zunächst die Trocknung der Schwelwasser-Phenole. Wir nennen die gewichtsanalytisch erhaltenen Phenole „Roh-Phenole", da sie, wie oben erörtert, vermutlich Fettsäuren enthalten.

Versuch 27. 500 ccm Schwelwasser werden mit 1mal 100 und 3mal 50 ccm Äther extrahiert. Weiterverarbeiten des

Extraktes, wie oben beschrieben. Die Phenolatlösung wird mit Wasser auf 250 ccm gebracht.

a) 100 ccm davon (200 ccm Schwelwasser entsprechend) werden zur gewichtsanalytischen Phenolbestimmung verwandt (s. oben).

Tabelle VIII (Trocknung der Rohphenole).

Temperatur °C	Trocknungsdauer Min.	g Rohphenole gewogen	g Rohphenole im l
50	20	0,8790	4,39
50	10	0,8600	4,24 } 4,18
50	10	0,8230	4,12 }

Für das gleiche Schwelwasser waren oben (Versuch 9/10) nach der Chinolinmethode 5,5 g Phenol/l errechnet worden. Wenn gewichtsanalytisch nur 4,2 g Roh-Phenol/l gefunden wurden, so konnte das daran liegen, daß diese Rohphenole Bestandteile enthielten, die wesentlich mehr als dieser Berechnung zugrunde gelegte drei Atome Br pro Molekül banden, womit sich dann die Voraussetzung für unsere titrimetrische Phenolbestimmung als falsch erwiesen hätte. Um das festzustellen, wurden die zuletzt gewogenen 0,8230 g Phenole (entsprechend 200 ccm Schwelwasser) in wenig verdünnter Natronlauge und Wasser gelöst, aufgefüllt und eine 5 ccm Schwelwasser entsprechende Menge 2 Stunden bromiert.

Verbraucht: 0,0525 g Br, entspr. 2,41 g Phenol/l, entspr. 57,7% der gelösten Menge, entspr. 44,0% der Chinolinmethode.

Der Bromverbrauch ist über Erwarten gering, so daß sich die Annahme eines Bromverbrauches von mehr als drei Atomen pro Molekül erübrigt. Sieht man von der Möglichkeit ab, daß die Phenole durch die Trocknung zersetzt worden sind und deshalb weniger Brom aufnehmen, so ist also ein Verlust von 56% der bromierbaren Bestandteile eingetreten, entweder durch unvollständige Extraktion oder durch Phenolverflüchtigung beim Verdampfen des Äthers und beim Trocknen. Dagegen enthält das Rohphenol offenbar unbromierbare Substanzen, da der Bromverbrauch nur einem Reinphenolgehalt von 57,7% entspricht.

b) 50 ccm der Phenolatlösung (100 ccm Schwelwasser entsprechend) werden auf 1000 ccm aufgefüllt, 25 ccm hiervon, entsprechend 2,5 ccm Schwelwasser, werden 2 Std. bromiert.

Verbraucht: 0,0469 g Br = 4,27 g Phenol/l (Phenolzahl) = 77,7% der bei Extraktion mit Chinolin-Benzol gefundenen Menge (5,5 g).

Hiernach würde der Verlust von 56% der Phenole (berechnet nach der Chinolinmethode) zu 22,3% auf unvollkommene Extraktion durch Äther, zu 33,7% auf Trocknungsverluste entfallen.

Auf diese Weise war also die absolute Richtigkeit der Chinolinmethode nicht zu beweisen. Die Versuche gingen nun darauf aus, an Stelle des Rohphenols, das seiner Herstellungsart nach auch unbromierbare Fettsäuren enthalten konnte, ein Produkt zu bekommen, das die Phenole in möglichst großer Reinheit enthielt. Dieses Produkt war erst gewichtsanalytisch zu bestimmen und hierauf zu bromieren. Der aus dem Bromverbrauch errechnete Phenolgehalt mußte mit dem gewichtsanalytisch bestimmten übereinstimmen. Eine Grundlage für die Trennung der Phenole und der Fettsäure gibt ihr verschieden saurer Charakter. Die Fettsäuren sind stärkere Säuren als die Kohlensäure, während die Phenolate nach Literaturangaben durch Kohlensäure zersetzt werden.

c) Auf Grund dieser Überlegung werden die restlichen 100 ccm der Phenolatlösung (entspr. 200 ccm Schwelwasser) nach Auswaschen der Neutralöle mit 2mal 20 ccm Äther mit Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit Natriumbicarbonat im Überschuß versetzt. Diese Lösung wird mit Äther extrahiert. Weiter wird wie unter a) verfahren.

Gewicht des bei 50° getrockneten Phenols: 0,64 g, entspr. 3,20 g/l.

Die Phenole werden darauf in Natronlauge und Wasser gelöst, aufgefüllt und ein Teil, entspr. 5 ccm Schwelwasser, 2 Std. bromiert.

Verbraucht: 0,0645 g Br, entspr. 2,96 g Phenol/l, entspr. 92,5% der gelösten Menge.

Die Abtrennung der Fettsäuren durch Bicarbonat scheint im wesentlichen gelungen. Aus dem Bromverbrauch errechnet sich für das gereinigte Phenol ein Reinheitsgrad von 92,5%, während sich für das Roh-Phenol (unter a) nur ein Reinheitsgrad von 57,7% errechnet. Geringe Mengen Fettsäuren können aber auch infolge der Dissoziation der fettsauren Salze in das gereinigte Produkt gelangen, so daß sich ein völlig von Fettsäure freies Produkt gar nicht erwarten ließ.

Versuch 28. 500 ccm Schwelwasser werden mit 1mal 150 ccm und 4mal 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die letzten 100 ccm Äther färben sich hierbei nur noch ganz schwach gelb. Der Ätherextrakt wird nach dem Trocknen abdestilliert und der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Die benzolische Lösung wird mit Benzol auf 100 ccm gebracht.

1. 50 ccm der benzolischen Lösung, entsprechend 250 ccm Schwelwasser, werden mit NaOH extrahiert und die Phenolatlösung auf 250 ccm gebracht.

a) 50 ccm davon werden auf 1000 ccm gebracht, 50 ccm hiervon, entspr. 2,5 ccm Schwelwasser, werden 2 Std. bromiert.

Verbraucht: 0,0455 g Br, entspr. 4,14 g Phenol/l (Phenolzahl), entspr. 75,3% der Chinolinmethode.

Trotzdem mit bedeutend mehr Äther extrahiert wurde als in Versuch 27, bleibt der Wascheffekt wieder um etwa 25% hinter der Chinolinmethode zurück.

b) 100 ccm Phenolatlösung, entspr. 100 ccm Schwelwasser, werden zur gewichtsanalytischen Phenolbestimmung verwandt. Gewicht des bei 50° getrockneten Rohphenols 0,388 g = 3,88 g/l.

Das Rohphenol wird hierauf in Natronlauge und Wasser gelöst und ein Teil entspr. 2,5 ccm Schwelwasser 2 Std. bromiert.

Verbraucht: 0,0327 g Br, entspr. 2,97 g Phenol/l, entspr. 76,5% der Äthermethode, entspr. 54,0% der Chinolinmethode.

Der Phenolgehalt des Rohphenols, gefunden durch Bromierung, ist in diesem Falle mit 76,5% etwas höher als im Versuch 27, vielleicht weil infolge etwas stärkerer Trocknung überwiegend Fettsäuren verdampft sind.

2. Der Rest der benzolischen Lösung (50 ccm entspr. 250 ccm Schwelwasser) wird wieder auf ein möglichst hochprozentiges Phenolgemisch verarbeitet. Dies wird diesmal in der Weise versucht, daß das Gemisch von in Benzol gelösten Phenolen und Fettsäuren mit einer $NaHCO_3$-Lösung ausgeschüttelt wird. Hierbei werden die Fettsäuren in erster Linie als Natriumsalze in Lösung gehen. — Es wird mit 6mal 20 ccm 10%iger $NaHCO_3$-Lösung ausgeschüttelt. Der Bicarbonatextrakt (I) ist zunächst bordeauxrot, zuletzt nur ganz schwach gelb gefärbt. Dann wird mit 10%iger NaOH ausgeschüttelt: der Extrakt (II) sieht hellbraun aus. Extrakt I soll sämtliche Fettsäuren, Extrakt II fettsäurefreie Phenole enthalten.

a) Gewichtsanalytische Bestimmung des Bicarbonatextraktes (I). Gewicht des bei 50° getrockneten Produktes: 0,8145 g = 3,26 g/l. Das Produkt wird hierauf in NaOH und Wasser gelöst, aufgefüllt und ein Teil, entspr. 5 ccm Schwelwasser, 2 Std. bromiert.

Verbraucht: 0,0495 g Br, entspr. 0.90 g Phenol/l, entspr. 69% der gelösten Menge.

b) Gewichtsanalytische Bestimmung des NaOH-Extraktes (II). Gewicht der Phenole (bei 50° getrocknet): 0,2320 g = 0,93 g/l. Es wird wieder in NaOH und Wasser gelöst und ein Teil der Lösung, entspr. 12,5 ccm Schwelwasser, 2 Std. bromiert.

Verbraucht: 0,0495 g Br., entspr. 0,90 g Phenol/l, entspr. 97% der gelösten Menge.

Wie man sieht, ist eine Trennung von Fettsäuren und Phenolen nicht erzielt worden. Ein großer Teil der Phenole ist im Bicarbonatextrakt, der davon 69% ent-

hält. Dagegen ist der Hauptzweck des Versuches, ein fettsäurefreies Phenolgemisch zu erhalten, noch besser als im Versuch 27 gelungen: Das aus dem NaOH-Extrakt gewonnene Produkt ergibt bei der Bromierung nach unserer Berechnung einen Phenolgehalt von 97%.

Wir haben dieses Ergebnis in einer Anzahl von weiteren Versuchen, von deren Mitteilung wir absehen, bestätigt gefunden. Es erschien uns damit glaubhaft gemacht, daß sich die Schwelwasserphenole nach der Chinolinmethode bei Berechnung auf Grund einer Bromaufnahme von drei Atomen je Molekül und eines mittleren Molekulargewichts von 109 gut bestimmen lassen, daß also unsere „Phenolzahl" nicht nur Vergleichswerte, sondern tatsächlich mit großer Annäherung die Gramm Phenol/l Schwelwasser angibt. Es ergibt sich weiter aus unseren Versuchen, daß die Äthermethode als gewichtsanalytische Phenolbestimmungsmethode für Schwelwasser ungeeignet ist, da einerseits die Phenole nur zu 75% extrahiert werden und weitere Verluste beim Entfernen des Äthers eintreten, andererseits das erhaltene Produkt ein schwer trennbares Gemisch von Phenolen und Fettsäuren darstellt. Auch hierüber wurden noch weitere Versuche gemacht, die hier unveröffentlicht bleiben können.

Neues gewichtsanalytisches Verfahren.

Da für uns neben der Chinolinmethode ein gewichtsanalytisches Verfahren von Wert war, schlugen wir zu diesem Zweck einen neuen Weg ein, indem wir zunächst wie bei der Chinolinmethode mit Chinolin-Benzol extrahierten und den Extrakt mit NaOH auszogen. Dann wuschen wir mit Äther zur Entfernung der neutralen Bestandteile und arbeiteten im übrigen nach der Äthermethode weiter. Für die Trocknung wählten wir diesmal mit geringen Abänderungen das von Erdmann-Dolch[8]) zur Kreosotbestimmung in Teeren angegebene Verfahren, das bei sehr guter Übereinstimmung der Resultate mit geringeren Phenolverlusten arbeitet als unsere bisherige Methode. Das neue Verfahren garantiert im Gegensatz zur Äthermethode auf bequeme Weise eine vollständige Extraktion und arbeitet überdies rascher, da das Abdestillieren des Extraktionsmittels fortfällt. Eine Trennung von Phenolen und Fettsäuren erfolgt naturgemäß auch hier nicht. Der Phenolgehalt des Rohphenols ist aber leicht durch Auflösen und Bromieren zu ermitteln.

Aus unseren Versuchen hatten sich nunmehr drei Arbeitsmethoden ergeben, die wir immer wieder anwandten, und die wir folgendermaßen benennen:

a) Reinphenolbestimmung (Chinolinmethode, titrimetrisch).
b) Rohphenolbestimmung (gewichtsanalytisch).
c) Reinphenolbestimmung im Rohphenol.

In vielen Fällen war uns eine Bestimmung nach Methode I ausreichend; in wichtigen Fällen zogen wir Methode II und III heran.

Im folgenden geben wir eine kurze Beschreibung unserer Methoden:

a) Reinphenole (titrimetrisch).

1. Extraktion. 50 ccm Schwelwasser werden in einem Scheidetrichter abgemessen und mit 0,5 ccm 15%iger Schwefelsäure versetzt. Hieraus werden 20 ccm Chinolin-Benzol in einer Mensur abgemessen und das Schwelwasser damit gut durchgeschüttelt (1 bis 2 Minuten). Nachdem Schichtentrennung eingetreten ist, läßt man die untere wäßrige Schicht durch den Hahn ab und gießt hierauf das Benzol-Chinolin, das völlig klar sein muß, durch den oberen Tubus in ein Becherglas. Das Ausschütteln wiederholt man noch dreimal mit je 20 ccm Benzol-Chinolin, worauf das Schwelwasser erschöpfend extrahiert ist. Will man sich überzeugen, so schüttelt man noch ein fünftes Mal mit 20 ccm Benzol-Chinolin, zieht die wäßrige Schicht ab, gibt einige Kubikzentimeter 10%ige NaOH zu und schüttelt: die NaOH muß farblos bleiben. Sollte doch noch eine Braunfärbung eintreten (das Schwelwasser würde dann ganz ungewöhnlich große Mengen Phenol enthalten), so hebt man die Lauge auf, um sie später mit der Hauptmenge zu vereinigen.

Die vereinigten Chinolin-Benzol-Extrakte werden nun in einem neuen Scheidetrichter mit 1mal 20 und 2mal 10 ccm NaOH ausgeschüttelt. Man läßt jedesmal sauber absitzen und zieht die Natronlauge unten ab. Ist die Natronlauge beim dritten Male noch nicht fast farblos, so wird noch ein viertes Mal mit weiteren 10 ccm 10%iger Lauge geschüttelt. Die Lauge, die nunmehr die gesamten im Schwelwasser enthaltenen Phenole als Natriumphenolat enthält, wird im Maßkolben mit dest. Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt.

2. Bromierung. Man gibt nun in eine 200 bis 300 ccm fassende, mit eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche (Reagenzienflasche) je 50 ccm der Lösungen von 1,670 g KBr bzw. 6,000 g $KBrO_3$ im Liter, fügt 50 ccm Phenolatlösung (entspr. 2,5 ccm Schwelwasser) hinzu und säuert mit 10 ccm 15%iger H_2SO_4 an, wodurch das Brom in Freiheit gesetzt wird. Man schließt sofort, schüttelt gut durch und überläßt die Lösung 2 Std. sich selbst, worauf die Bromierung beendet ist. Dann öffnet man schnell, läßt 20 ccm 10%ige KJ-Lösung zulaufen und schüttelt durch. Nach 10 Minuten spült man den Inhalt der Flasche in eine weiße Porzellanschale und titriert das ausgeschiedene Jod, das dem nicht verbrauchten Brom äquivalent ist, unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator zurück.

Die Berechnung der Phenole aus dem Bromverbrauch erfolgt, wie bei Versuch 1 angegeben. Die Menge der Phenolatlösung zur Bromierung ist so abzumessen, daß vom angewandten Brom nicht mehr als etwa ein Drittel verbraucht wird, da die Bromierung nur bei genügendem Bromüberschuß vollständig verläuft.

b) Rohphenolbestimmung (gewichtsanalytisch).

Die Extraktion und Gewinnung der Natrium-Phenolat-Lösung erfolgt genau, wie oben beschrieben. Die zu extrahierende Menge Schwelwasser wird so gewählt, daß man mit einer Auswaage von 0,5 bis 1 g Rohphenol rechnen kann, wozu im allgemeinen 50 bis 100 ccm erforderlich sind. Ist nur wenig Material vorhanden, so kann die Extraktion aber auch schon mit 10 ccm Schwelwasser mit einer praktisch hinreichenden Genauigkeit ausgeführt werden. Dementsprechend sind die oben angegebenen Mengen Extraktionsmittel zu vergrößern oder zu verringern. Die unverdünnte Phenolatlauge wird unter Kühlung mit etwa 20%iger H_2SO_4 neutralisiert und schwach sauer gemacht, nachdem man vorher mit 2mal 20 ccm Äther zur Entfernung der Neutralöle ausgeschüttelt hat. Die freien Phenole werden nunmehr durch viermaliges Ausschütteln mit je 20 ccm Äther (bei 50 bis 100 ccm Schwelwasser), bei geringeren Mengen entsprechend weniger, extrahiert, wobei die wäßrige Schicht wieder unten abgelassen wird, während die ätherische Schicht durch den oberen Tubus in ein trockenes Kölbchen abgegossen wird. Eine gute Trennung der Schichten wird hier, wie auch schon bei der Chinolin-Benzol-Extraktion, außerordentlich beschleunigt, wenn man an den Tubus des Scheidetrichters kurz das Vakuum einer Wasserstrahlpumpe anlegt. Der Ätherextrakt bleibt nunmehr eine Nacht über Natriumsulfat stehen (5 bis 10 g) und wird dann durch ein trockenes Filter in einen Fraktionierkolben von etwa 50 ccm Inhalt filtriert, auf dessen dicht über dem Ansatzrohr abgesprengten Hals ein Tropftrichter aufgesetzt ist. Der Fraktionierkolben, dessen Gewicht etwa 25 g beträgt, wurde vorher auf der analytischen Waage genau gewogen. Denjenigen Teil des Ätherextraktes, dessen Menge sich durch den zum Auswaschen des Natriumsulfates und des Filters benötigten trockenen Äther auf etwa 120 ccm vermehrt hat, der zunächst im Fraktionierkolben keinen Platz findet, läßt man während des Abdestillierens aus dem Tropftrichter langsam zutropfen.

[8]) Erdmann-Dolch, Die Chemie der Braunkohle 1927, 197.

Das Abdestillieren des Äthers erfolgt durch Einstellen in Wasser von 50° am absteigenden Kühler. Wenn im Kühler kein Äther mehr kondensiert wird, nimmt man den Fraktionierkolben heraus und kühlt an der Wasserleitung. Hierauf wird im Exsikkator 5 Minuten scharf mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und darauf erstmalig gewogen. Dann wird der offene Kolben 5 Minuten in 50° warmes Wasser eingestellt, abgekühlt, 5 Minuten evakuiert und wieder gewogen. Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis die Gewichtsabnahme weniger als 5% des Phenolgewichtes beträgt, was im allgemeinen nach dem zweiten oder dritten Male der Fall ist.

c) Reinphenolgehalt des Rohphenols.

Das Rohphenol wird unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge in Wasser gelöst und im Maßkolben auf ein passendes Volumen gebracht. Ein aliquoter Teil wird dann in der unter I beschriebenen Weise bromiert und aus dem Bromverbrauch der Reinphenolgehalt berechnet.

Ein uns neu zur Verfügung gestelltes Schwelwasser von Edderitz wurde in der beschriebenen Weise vollständig untersucht.

Versuch 29. Für jede Einzelbestimmung werden 50 ccm Schwelwasser verwandt, denen bei „Extraktion aus saurer Lösung" 1 ccm 15%ige Schwefelsäure zugesetzt wurde.

1. Reinphenolbestimmung. Aus neutraler Lösung: 6,36 g/l (Phenolzahl). Aus saurer Lösung: 6,36 g/l (Phenolzahl).

2. Rohphenolbestimmung. Wir bringen den Trocknungsprozeß der neutral extrahierten Rohphenole diesmal ausführlich, um den gleichmäßigen Verlauf beim Arbeiten nach dem neuen Trocknungsverfahren zu zeigen. Späterhin muß das aus Platzmangel unterbleiben.

Tabelle IX.

Trocknung der Rohphenole	a		b	
	g Phenol im l	Gew.-verl. %	g Phenol im l	Gew.-verl. %
Aether, abdest., 5 Min. evak.	10,24	—	10,64	—
5 Min. auf 50° erw., 5 Min. evak.	8,88	13,3	9,22	13,3
5 „ „ 50° „ 5 „ „	8,22	7,4	8,38	9,1
5 „ „ 50° „ 5 „ „	7,96	3,2	8,05	3,9

Endgewicht der getrockneten Rohphenole.

Neutral extrahiert:	Sauer extrahiert:
a) 7,96 g/l	a) 10,86 g/l
b) 8,05 g/l	b) 11,34 g/l
Mittel 8,00 g/l	Mittel 11,10 g/l

3. Reinphenolbestimmung in den Rohphenolen.

Neutral extr. Rohphenole:	Sauer extr. Rohphenole:
a) 5,19 g/l	a) 5,56 g/l
b) 5,05 g/l	b) 5,41 g/l
Mittel 5,12 g/l	Mittel 5,46 g/l
= 81% d. dir. Best.	= 86% d. dir. Best.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse aus neutralem und angesäuertem Schwelwasser zeigt wieder die schon weiter oben (Versuch 6) in beiden Fällen gefundene völlige Übereinstimmung bei der Reinphenolbestimmung. Dagegen werden bei der Rohphenolbestimmung 3,1 g/l oder fast 40% mehr aus saurer Lösung extrahiert als aus der neutralen. Diese 3,1 g erweisen sich also als völlig unbromierbar, wie wir das oben für eine Anzahl Fettsäuren nachgewiesen hatten. Dementsprechend wird auch bei der Reinphenolbestimmung in den neutral wie in den sauer extrahierten Rohphenolen fast ganz das gleiche gefunden. Der geringe Mehrbefund im Reinphenolgehalt bei den sauer extrahierten Rohphenolen erklärt sich ohne weiteres durch einen prozentual geringeren Verdampfungsverlust an Reinphenolen bei der etwa 40% größeren Menge der sauer extrahierten Rohphenole; denn Phenolverluste sind auch bei der vorsichtigen Trocknung nach Erdmann-Dolch nicht ganz zu vermeiden. Sie betragen beim sauer extrahierten Rohphenol mit 5,46 g/l Reinphenolgehalt 14%, beim neutral extrahierten mit 5,12 g Reinphenol/l 19%, sind also wesentlich geringer als bei der Äthermethode. Nimmt man für den unbromierten Teil des Rohphenols den prozentual gleichen Trocknungsverlust an wie für den bromierten Teil, so ergibt sich für das untersuchte Schwelwasser eine extrahierbare Rohphenolmenge von

9,9 g/l aus neutraler Lösung
bzw. 12,9 g/l aus saurer Lösung.

Hiervon sind in beiden Fällen 6,36 g/l Reinphenole, so daß im ersteren Falle 3,54 g/l, im zweiten Falle 6,54 g/l nicht bromierbare saure Körper, also wohl überwiegend Fettsäuren, extrahiert wurden. [A. 91.]

(Fortsetzung folgt.)

Die ätherischen Öle des Huahuan (Laurelia serrata)[1].

Von Prof. Dr. G. Fester und J. Salgado, Santa Fé.

(Eingeg. 8. Juli 1929.)

Wenn man beim Überschreiten der südlichen Kordillere von Ost nach West sich der Wasserscheide nähert, so überrascht im Gegensatz zu der sterilen patagonischen Meseta eine immer reichlicher werdende Vegetation, die auf der chilenischen Seite die Form des üppigsten Regenurwaldes annimmt. Dieser Wald, der in Flora und auch Fauna in manchem an den Urwald der Tropen erinnert, wird in den niederen Regionen besonders durch eine hochstämmige Buchenart, den Coihué (Notofagus Dombeyi), und den weißblühenden Muermo (Eucryphia cordifolia) gebildet, doch finden sich noch zahlreiche andere Baumarten, von denen die beiden Monimiaceen, der Laurel (Laurelia aromatica Juss.) und der Huahuan (Laurelia serrata Bert.) in erster Linie mit zur Waldbildung beitragen. Während der Index Kewensis beide Arten als identisch ansieht, sind sie tatsächlich verschieden und leicht zu unterscheiden, da L. serrata gezackte Blätter aufweist; auch zeigt ein 1889 von Schimmel & Co.[2]) untersuchtes Laurelblätteröl eine höhere Dichte als das von uns aus den Huahuanblättern gewonnene. Beide Klassen sind in Mittelchile verbreitet, doch findet sich im Norden (bis zur Provinz Colchagua) fast ausschließlich L. aromatica, während L. serrata im Süden vorherrscht, und die Grenze ihres Verbreitungsgebietes etwa mit der Südgrenze der Provinz Llanquihue zusammenfällt[3]). Neben den genannten Monimiaceen kommen in dem andinen Florengebiet noch andere Arten vor, welche ätherische Öle enthalten, so z. B. der Boldo (Peumus Boldus

[1]) Vgl. die Mitteilung in dem Bericht von Schimmel & Co., 1927, S. 60.

[2]) Gildemeister u. Hoffmann, 2. Aufl., II, 432.

[3]) Vgl. K. Reiche, Grundzüge der Pflanzenverbreitung in Chile (Pflanzengeographische Monographien VIII, S. 78).

Mol.), dessen Blätter ebenso wie die des Laurel in Chile als Küchengewürz verwendet werden[4]).

Die beiden Öle aus den Blättern und der Rinde des Huahuan, die schon von Reichert[5]) erwähnt werden, haben wir zum Gegenstand einer kleinen Studie gemacht an der Hand von Rohmaterial, das wir uns bei Gelegenheit eines Aufenthalts am Südufer des Lago Todos los Santos beschafft haben. Der Huahuan, der bald vereinzelt, bald in größeren Gruppen auftritt, bildet unter den übrigen Waldriesen verhältnismäßig kleine Individuen von etwa 10 bis 12 Meter Höhe, die sich beim Passieren des Urwaldes schon durch intensiven Geruch nach Safrol (auch etwas an Coriander erinnernd) verraten. Wir haben von einem frischgefällten Baum Blätter und Rinde entfernt, die dann in lufttrockenem Zustand nach Santa Fé transportiert wurden. Die Gewinnung der nur einige Millimeter starken Rinde macht keinerlei Schwierigkeiten; es gelingt auch, sie von dem lebenden Baum in Streifen abzuziehen, nachdem man sie mit dem „Machete", dem Buschmesser, angeritzt hat. Das schöne weiße, ungemaserte Holz, das für leichte Konstruktionen Verwendung findet, enthält kaum ätherisches Öl.

Zur Destillation gelangten 8600 g Rinde, die noch 13,74% Wasser enthielt. Das geschrotete Material wurde in einem Drahtkorb in eine teilweise mit Wasser gefüllte Kupferblase eingehängt und mit direktem Feuer langsam destilliert. Auf dem Boden der Vorlage sammelten sich 202 g ätherisches Öl von olivgrüner Farbe, entsprechend einer Ausbeute von 2,35% (2,72% der wasserfreien Rinde). Von den Blättern wurden 1560 g mit 18,50% Wassergehalt in der gleichen Weise destilliert, wobei 48,1 g eines leichteren Öls von brauner Farbe erhalten wurden, entsprechend 3,08% Ausbeute (3,78% des wasserfreien Materials). Beide Öle unterscheiden sich auch durch den Geruch, indem das Rindenöl ausgesprochen safrolartig riecht, das Blätteröl auch etwas nach Coriander.

Die Fraktionierung von 20 cm³ des Rindenöls ergab folgende Werte:

Siedebeginn	200°	5,7 cm³	236—240°
1,6 cm³	200—230°	6,1 cm³	240—250°
4,3 cm³	230—236°	2,1 cm³	Rückstand über 250°.

Das Öl selbst sowie die zweite und dritte Fraktion erstarren in Kältemischung, was neben Geruch und Siedeverhalten beweist, daß das Öl in der Hauptsache aus Safrol besteht.

Die Destillation von 10 cm³ des Blätteröls ergab:

Siedebeginn	180°	2,3 cm³	210—235°
5,7 cm³	180—210°	1,9 cm³	Rückstand über 235°

Das Öl und seine Fraktionen erstarren nicht in Kältemischung, woraus hervorgeht, daß der Safrolgehalt geringer als bei dem Rindenöl ist. Das Blätteröl zeigt ferner im Gegensatz zum Rindenöl einen geringen Schwefelgehalt, der in der Ätznatron-Salpeterschmelze nachgewiesen wurde; vermutlich ist durch diesen Schwefelgehalt der etwas unangenehme, corianderartige Geruch bedingt.

Die Bestimmung der üblichen Konstanten beider Öle ergab folgende Werte[6]):

Rindenöl: Dichte 15° 1,0426. Brechungsindex 20° 1,52182. Säurezahl 0. Esterzahl 6,9.

Blätteröl: Dichte 15° 0,9469. Brechungsindex 20° 1,49632. Optisches Drehungsvermögen —12° 30'. Säurezahl 1,4. Esterzahl 9,3.

Hinsichtlich der wirtschaftlich-technischen Möglichkeit einer fabrikatorischen Gewinnung der Öle an Ort und Stelle ist zu berücksichtigen, daß das Sassafrasöl, Campheröl und Safrol, mit denen das Huahuanöl in Konkurrenz zu treten hätte, zu den billigsten ätherischen Ölen überhaupt gehören. Andererseits ist das Rohmaterial in Südchile überreichlich vorhanden, und die Arbeitslöhne sind sehr gering. Das Fällen der Bäume wird sowieso zur Gewinnung von Kulturland in großem Maßstabe ausgeführt, und die gleichen Waldarbeiter können mit dem Entrinden und Abtransport von Blättern und Rinde befaßt werden. Mit Rücksicht auf den geringen Wert des Öles und die nicht allzu große Ausbeute müssen naturgemäß Destillierbehälter von großem Fassungsraum Verwendung finden; am zweckmäßigsten wären wohl große Behälter aus Coihuéholz, von ähnlicher Form, wie sie die Sassafrasölindustrie benutzt, oder auch betonierte Gruben, wie man sie in Australien zur Destillation von Eucalyptusblättern verwendet. [A. 128.]

[4]) Gildemeister, II, 431; Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, Aufl. III, 500.

[5]) Sociedad Cientifica Alemana, Patagonia, Buenos Aires 1917, S. 414.

[6]) Das Drehungsvermögen des Rindenöls, das von uns wegen der dunklen Farbe nicht bestimmt wurde, ist nach Schimmel & Co., Ber. 1927, 60 gleich —2° 5'. Im übrigen zeigen die Bestimmungen der Firma nur geringe Abweichungen von unseren Resultaten. Bei der Gelegenheit sei auch noch darauf aufmerksam gemacht, daß es uns zweckmäßig erscheint, bei der Bestimmung von kleiner Säure- und Esterzahl $n/_{10}$-Lösungen zu verwenden, anstatt der üblichen $n/_2$-Säure und -Lauge, von der z. B. im Falle des Blätteröls nur wenige Tropfen zur Bindung der freien Säure des Öls nötig sind.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Konduktometrische Titration von Lösungen der Natriumsalze der niederen Fettsäuren.

Von Dr. M. Gehrke und Dr. H. H. Willrath.
Aus dem Hauptlaboratorium der Schering-Kahlbaum A.-G.

(Eingeg. 15. Juni 1929.)

Für die Bestimmung der Adsorbierbarkeit von fettsauren Natriumsalzen, die wir im Rahmen einer größeren Arbeit auf Veranlassung von Prof. Schoeller ausführen, war eine Methode notwendig, deren Genauigkeit nicht nur ausreichen müßte, um Lösungen von $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-Normalität einzustellen, sondern es auch erlauben sollte, mit Sicherheit aus den Konzentrationsunterschieden vor und nach der Behandlung mit Adsorptionsmitteln Schlüsse zu ziehen. Außerdem wurde an die Methode die Anforderung gestellt, daß sie für die Natriumsalze der verschiedenen niederen Fettsäuren gleich gut anwendbar sei. Eine allgemeine Bestimmungsmethode für diese Stoffe ist bisher nicht bekanntgeworden. Für einzelne Säuren sind dagegen Bestimmungsmethoden beschrieben.

Die Ameisensäure z. B. läßt sich nach dem Verfahren von Porter und Ruysson[1]) recht gut bestimmen, indem man von ihrer Eigenschaft Gebrauch

[1]) Porter u. Ruysson, Compt. rend. Acad. Sciences 82, 1504 [1876].

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nac

Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Cornel

macht, Sublimat zu Kalomel zu reduzieren, und das Kalomel zur Wägung bringt.

Fresenius[2]) empfiehlt für die Acetate als Bestimmungsmethode die Destillation mit Phosphorsäure im Dampfstrom, freilich für größere Mengen festen Acetates. Obgleich die Apparatur für den vorliegenden Zweck abgeändert wurde und Maßnahmen getroffen wurden, um ein Überspritzen der Phosphorsäure zu verhindern, waren keine befriedigenden Werte zu erreichen. Bald war die Destillation nicht zu Ende gegangen, bald waren Phosphationen im Destillat nachweisbar. Die von Beckurts in seiner Maßanalyse angeführten Indikatoren für diese Zwecke, Methylviolett (Duchemin und Criquebeuf) und Orange Nr. 4 (A. Sonnenschein), erwiesen sich in diesen Konzentrationen infolge der Breite ihres Umschlagintervalls als vollkommen unbrauchbar.

Für die nichtflüchtigen Säuren hat man bei der Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, besonders des Weines, Methoden ausgearbeitet, die aber für den vorliegenden Fall zu kompliziert waren.

Recht brauchbar zeigt sich dagegen die konduktometrische Titration, wie sie Kolthoff[3]) ausgearbeitet hat. Zwar gibt er an, die Verdrängungskurven von schwachen Säuren aus ihren Salzen mit starken Säuren seien nur brauchbar, wenn die Dissoziationskonstante der verdrängten Säure für $n/_{10}$-Lösungen größer als $5 . 10^{-4}$ und für $n/_{100}$ größer als $5 . 10^{-5}$ ist. Die Konstanten der Fettsäuren (Ameisensäure: $K = 4{,}28 . 10^{-4}$, Essigsäure: $K = 3{,}6 . 10^{-5}$, Buttersäure: $K = 1{,}6 . 10^{-5}$) sind dieser Grenze bedenklich nahe. Da jedoch freie Säuren mit $K = 10^{-9}$ noch konduktometrisch titriert werden können, so wurde ein Kunstgriff angewandt: Zur abgemessenen Menge Salzlösung wurde eine überschüssige Menge $n/_{10}$-Salzsäure gegeben. Bei der Titration mit Lauge ergibt solch ein Gemisch eine Leitfähigkeitskurve mit zwei Knickpunkten, den ersten nach der Neutralisation der überschüssigen Mineralsäure, den zweiten nach der schwachen Säure[4]). Die vom ersten bis zweiten Knickpunkt verbrauchte Natronlaugemenge entspricht somit der titrierten Fettsäuremenge. Die auf Grund der von Kolthoff angestellten Überlegungen zu erwartende Genauigkeit wurde vollkommen erreicht, wie sich bei einer großen Zahl von angestellten Messungen zeigte.

Zur Untersuchung kamen die $n/_{10}$- und $n/_{100}$-Lösungen der Natriumsalze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Trimethylessigsäure, Capronsäure, Oenanthsäure, Benzoesäure, Caprylsäure und Caprinsäure. Die Lösungen wurden so hergestellt, daß die freien, reinen Säuren in ungefähr berechneter Menge mit $n/_{10}$-Natronlauge in der Siedehitze gegen Neutralrot genau neutralisiert wurden. So war eine gewisse Gleichmäßigkeit der Lösungen gewährleistet, die sich auch darin zeigt, daß alle die ähnliche Wasserstoffionenkonzentration hatten. Die $n/_{100}$-Lösungen wurden durch Verdünnen der $n/_{10}$ erhalten. Es empfahl sich, auch in dieser Verdünnung mit Normalnatronlauge zu titrieren, und zwar wurden 50 bzw. 75 cm³ Lösung vorgelegt, da bei geringerer Konzentration der Widerstand zu hoch und somit das Abhören des Minimums erschwert wurde. Das Leitfähigkeitsgefäß hatte ein Fassungsvermögen von etwa 75 cm³, es war mittels Glasstöpsels verschließbar, so daß die Flüssigkeit bequem durchgeschüttelt werden konnte. Die zu titrierende Probe wurde bis zu einer Marke oberhalb der beiden vertikal stehenden Platin-Elektrodenbleche aufgefüllt, so daß das Volumen bei den verschiedenen Messungen stets ungefähr gleich war. Die zur Titration verwendete normale Natronlauge wurde unter Kohlensäureabschluß aufbewahrt, ebenfalls in der Mikrobürette. Diese besaß einen Inhalt von 2 cm³ und war in 0,01 cm³ eingeteilt. Die Lauge wurde konduktometrisch mit Oxalsäure eingestellt. Von jeder Lösung wurden Parallelbestimmungen ausgeführt, die stets innerhalb 0,01 cm³ übereinstimmten. Zu jeder Titration gehörten 25 bis 28 Einzelablesungen.

Der Knickpunkt Fettsäure/überschüssige Lauge war in allen Fällen sehr scharf. Der erste Knickpunkt, der den Übergang von der Neutralisation der Salzsäure zu der der Fettsäure bezeichnet, war meist noch schärfer, da hier die beiden Kurvenäste in einem weniger stumpfen Winkel zusammenstoßen. Beim Formiat dagegen gab sich dieser Umschlag als ein ziemlich flaches Bogenstück, doch ließ sich der Knickpunkt durch Verlängerung der gradlinigen Kurvenäste auch hier einwandfrei ermitteln. Beim caprinsauren Natrium war es nötig, die Lösung mit etwa 50% Alkohol zu versetzen, da sonst die beim Ansäuern fallenden Flocken sich zu langsam mit der Natronlauge umsetzten, und so eine unbrauchbare Titrationskurve entstand. Auch die Löslichkeit der Caprylsäure ist schon so gering, daß sie sich trotz der großen Verdünnung in dem Leitfähigkeitsgefäß abscheidet, jedoch dank ihres flüssigen Aggregatzustandes ist sie in Tröpfchen verteilt, so daß sie rasch genug von der Natronlauge gelöst wird und die ohne Alkoholzusatz erhaltenen Kurven befriedigen.

Von der großen Zahl der angestellten konduktometrischen Titrationen — es wurden deren über 100 ausgeführt — können hier nur einige mit ihren Protokollen und ihren Titrationskurven wiedergegeben werden. Es sollen das Formiat und das caprinsaure Natrium ausgewählt werden, da sie das erste und das letzte Glied der untersuchten Reihe darstellen. Aus den mitgeteilten Zahlen und Kurven ist ersichtlich, daß die Methode es ermöglicht, selbst kleine Konzentrationsunterschiede, wie sie sich bei der Behandlung dünner Lösungen fettsaurer Salze mit Adsorptionsmitteln ergeben, genau zu messen.

Schließlich sei hier noch erwähnt, daß eine $n/_{10}$- und $n/_{100}$-Lösung von Phenol auf genau die gleiche Weise, freilich ohne Zusatz von Säure, mit der gleichen Genauigkeit bestimmt wurden.

Versuchsergebnisse.

$n/_{10}$-Natriumformiat (Abb. 1 und 2).

Zur Titration angewandt: 10 cm³ Lösung + 14 cm³ $n/_{10}$-HCl.

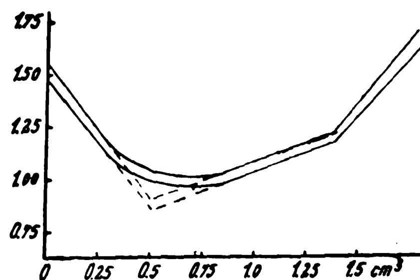


Abb. 1. Vor Adsorption.

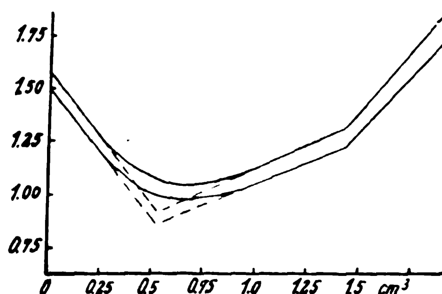


Abb. 2. Nach Adsorption.

[2]) Fresenius, Ztschr. analyt. Chem. 5, 315; 14, 172.
[3]) Kolthoff, Konduktom. Titration, Leipzig 1923, S. 36.
[4]) Küster, Grüter u. Geibel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 42, 224.

Knickpunkte der Kurven:

vor Adsorption		nach Adsorption	
1,384	1,386	1,406	1,408
0,514	0,515	0,533	0,528
0,870	0,871	0,873	0,880

= Verbrauch an n-NaOH (f = 1,0749).

Normalität: 0,0935 — 0,0942

$^n/_{100}$-Natriumformiat (Abb. 3 und 4).

Zur Titration angewandt: 75 cm^3 Lösung + 12 cm^3 $^n/_{10}$-HCl.

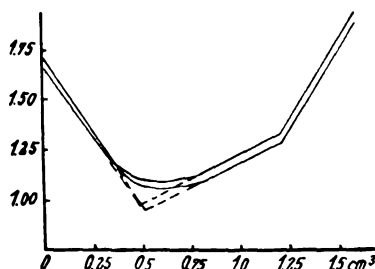


Abb. 3. Vor Adsorption.

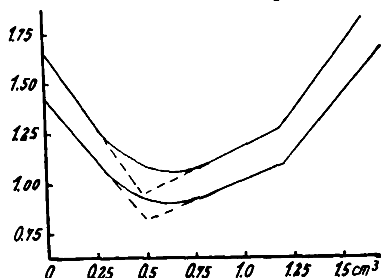


Abb. 4. Nach Adsorption.

Knickpunkte der Kurven:

vor Adsorption		nach Adsorption	
1,196	1,208	1,189	1,203
0,481	0,501	0,481	0,494
0,715	0,707	0,708	0,709

= Verbrauch an n-NaOH (f = 1,0437).

Normalität: 0,01019 — 0,01016

$^n/_{10}$-caprinsaures Natrium (Abb. 5 und 6).

Zur Titration angewandt: 10 cm^3 Lösung + 14 cm^3 $^n/_{10}$-HCl + 40 cm^3 Alkohol.

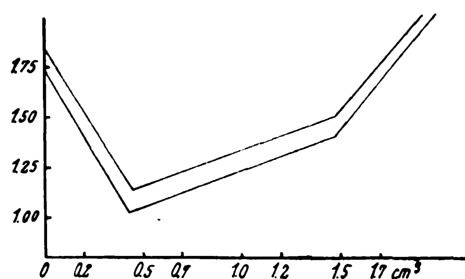


Abb. 5. Vor Adsorption.

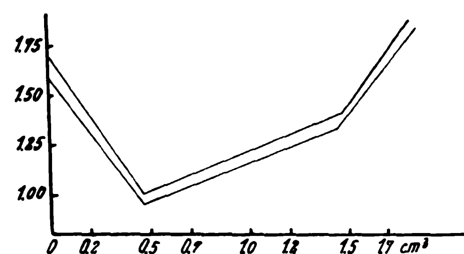


Abb. 6. Nach Adsorption.

Knickpunkte der Kurven:

vor Adsorption		nach Adsorption	
1,478	1,465	1,464	1,447
0,443	0,427	0,481	0,465
1,035	1,038	0,983	0,982

= Verbrauch an n-NaOH (f = 0,9705).

Normalität: 0,1006 — 0,0954

$^n/_{100}$-caprinsaures Natrium (Abb. 7 und 8).

Zur Titration angewandt: 50 cm^3 Lösung + 9 cm^3 $^n/_{10}$-HCl + 40 cm^3 Alkohol.

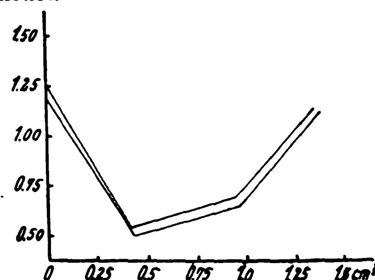


Abb. 7. Vor Adsorption.

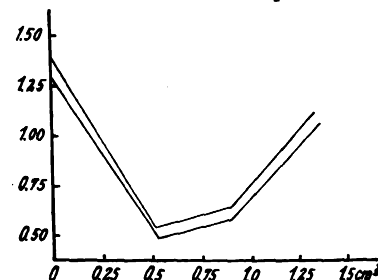


Abb. 8. Nach Adsorption.

Knickpunkte der Kurven:

vor Adsorption		nach Adsorption	
0,950	0,968	0,904	0,898
0,413	0,427	0,520	0,508
0,537	0,541	0,384	0,390

= Verbrauch an n-NaOH (f = 0,9654).

Normalität: 0,01041 — 0,00747

Auf Grund dieser Ergebnisse glauben wir die beschriebene Methode für ähnliche Zwecke empfehlen zu können. [A. 103.]

Zur Ausführungsform der „Citratmethode".

(Beitrag zu einer möglichen Vereinfachung der Konventionsmethode.)

Von Dr. A. Suchier,

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig.

(Eingeg. 26. Juli 1929.)

Die durch den Verein deutscher Düngerfabrikanten herausgegebene Methode zur Bestimmung des wasserlöslichen Phosphates in Superphosphaten ist als Konventionsmethode in den Superphosphat erzeugenden Ländern unter dem Namen „Citratmethode" bekannt und eingeführt. Die Methode ist einfach und gestattet der Industrie, welche im Frühjahr und im Herbste große Mengen Kunstdünger zum Versand bringt, die Ausführung von Reihenanalysen, kann jedoch noch dadurch vereinfacht werden, daß sowohl die analytische Waage, als auch die Neubauer-Platintiegel in Wegfall kommen.

Zweck der weiter unten beschriebenen Methode ist, die Gewichtsanalyse durch Titrieranalyse zu ersetzen. Der erste Teil der Citratmethode bleibt in seiner seit-

her übernommenen Form erhalten, erst der aus der Citratlösung ausgefällte Magnesium-Ammonium-Phosphat-Niederschlag wird in anderer Weise und zwar titrimetrisch bestimmt.

Mehrere Autoren haben dieses Verfahren nach verschiedenen Gesichtspunkten in Angriff genommen und durchgeführt. Sämtliche vorgeschlagenen Methoden sind zwar möglich, keine einzige jedoch kommt den Anforderungen des Laboratoriums der Großindustrie entgegen, in welchem Geschwindigkeit und Genauigkeit verlangt werden muß, ohne daß die Sicherheit der Bestimmungsmethode dabei Einbuße erleidet. Im Hinblick auf möglichste Erfüllung dieser Forderung ergab sich aus einer großen Anzahl von Vorversuchen, welche mit den in der Fußnote[1]) angegebenen Indikatoren durchgeführt wurden, folgende Vorschrift:

. 20 g Superphosphat werden auf einer Handwaage eingewogen (Apothekerwaage), in einen Stohmannkolben von 1 l Inhalt gebracht, mit 800 cm³ Wasser übergossen und ½ Stunde lang im Schüttelapparat bei 38 und 40 Touren/min. geschüttelt. Nach dem Auffüllen zur Marke wird nochmals durchgeschüttelt und filtriert. 50 cm³ des klaren Filtrates (= 1 g der ursprünglichen Substanz) werden mit 50 cm³ Ammoncitratlösung und 25 cm³ Magnesialösung ausgefällt, nach ¼ Stunde in den Rührapparat eingespannt und 30 min. ausgerührt.

Es ist unbedingt erforderlich, daß nach Zugabe der 50 cm³ Citratlösung das Glas gut umgeschüttelt wird, bis keine Schlieren mehr auftreten, da die Ausfällung das Magnesium-Ammonium-Phosphat-Niederschlages in kristallinischer, gut filtrierbarer Form nur dadurch erreicht wird, daß die Magnesialösung einer gut durchgemischten Lösung zugegeben wird. Nach Zusatz der Magnesialösung läßt man am besten bei Zimmertemperatur eine Viertelstunde stehen und rührt sodann eine halbe Stunde aus. Vernachlässigt man diese angegebenen Vorsichtsmaßregeln, so erhält man leicht einen schleimigen oder zu feinkörnigen Niederschlag, der entweder im ersten Falle sehr schlecht filtriert, oder aber im zweiten Falle leicht durch den Neubauertiegel hindurchläuft.

Nach einer großen Reihe von Versuchen, welche lediglich den Zweck hatten, die in bezug auf Zeit und gleichmäßige gute Resultate besten Bedingungen herauszufinden, ergab sich folgende Vorschrift:

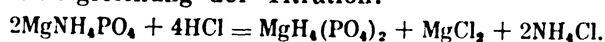
Der durch Ausrühren im Rührapparat erhaltene kristallinische Niederschlag wird auf einen Glasfiltertiegel (Schott u. Gen., Jena), Type 1 G 3, möglichst in einem Gusse abgesaugt, der in dem Glase haftende Rest mit etwa 70 cm³ destilliertem Wasser (unter evtl. Zuhilfenahme eines Gummiwischers) in kleinen Portionen nachgespült und gut abgesaugt. Der Niederschlag wird nun mit etwa 50 cm³ destilliertem Wasser von Zimmertemperatur quantitativ in ein kleines 250-cm³-Becherglas (Philipps-Becher), welches zum Ausrühren verwendet wurde, gewaschen und mit einem Überschuß von $n/_4$- oder $n/_2$-HCl unter gutem Umrühren versetzt. Bei Verwendung von $n/_4$-HCl wurden 30 cm³ (genau gemessen![2])), bei Verwendung von $n/_2$-HCl 15 cm³ vorgelegt, 0,3 cm³ Methylorange 1 : 1000 zugesetzt, mit möglichst wenig destilliertem Wasser nachgewaschen, so daß das Volumen der zu titrierenden Flüssigkeitsmengen nur wenig voneinander abweicht, und mit genau gestellter $n/_4$- oder $n/_2$-Natronlauge zurücktitriert.

Sehr gute Werte erhält man, wenn mit $n/_4$-Natronlauge auf rein gelb titriert wird. Da aber dieser Punkt nicht immer genau getroffen wird, weil der Augenblick des erstmaligen Auftretens der rein hellgelben Farbe leicht übersehen wird, so hat sich als zweckmäßig erwiesen, $n/_2$-Salzsäure und $n/_2$-Lauge anzuwenden. Bei $n/_2$-Natronlauge hat man bis auf die „Übergangsfarbe" zu titrieren, d. h. so weit, daß der letzte Rotstich gerade verschwunden ist und eine braungelbe Farbe auftritt. Dieser Übergang wird von den meisten Analytikern sicher getroffen, da nach Zusatz eines Tropfens $n/_2$-HCl sofort der schwache Rotstich wieder auftritt.

[1]) Methylrot, Methylorange, Bromphenolblau, Methylviolett, Methanilgelb, Benzopurpurin, Thymolblau. (Methylorange ergab bei diesen Versuchen die besten Werte.)

[2]) Am besten aus einer normal geeichten Bürette.

Diese Tatsachen erscheinen zwar „selbstverständlich", werden jedoch immer wieder vernachlässigt. Bei der Titration kommt es darauf an, möglichst auf 0,05 bis 0,1 cm³ genau zu arbeiten. Bei $n/_2$-Salzsäure ist die Möglichkeit großer Abweichungen weniger gegeben, da am Ende der Titration auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge der Indikator schon sehr deutlich reagiert. Trotzdem ein Tropfen 0,1% P_2O_5 entspricht, wird mit $n/_2$-Natronlauge der Umschlagspunkt leichter gefunden als bei $n/_4$-Lösung, was die Resultate, welche von fünf verschiedenen Analytikern festgestellt wurden, beweisen. Reaktionsgleichung der Titration:



$$2MgNH_4PO_4 + 4HCl = MgH_4(PO_4)_2 + MgCl_2 + 2NH_4Cl.$$

Werden diese Angaben über Volumen und Menge des zugesetzten Indikators genau eingehalten, so erhält man sehr gut übereinstimmende Resultate. Die Methode wurde an den aus dem Superphosphatbetriebe einlaufenden Hunteproben nachgeprüft und ergab die in der folgenden Tabelle angegebenen Resultate:

Aus etwa 80 von verschiedenen Analytikern gefundenen Werten wurden je 15 mit $n/_4$- und $n/_2$-NaOH zurücktitrierte Bestimmungen zusammengestellt:

$n/_4$-HCl	% P_2O_5 titrim.	% P_2O_5 gravim.
20,00	17,76	17,77
19,75	17,54	17,56
19,85	17,63	17,58
19,80	17,58	17,63
20,40	18,11	17,93
20,30	18,03	17,92
20,15	17,89	17,92
20,05	17,80	17,66
20,00	17,76	17,85
20,15	17,89	17,88
20,00	17,76	17,59
18,70	16,61	16,47
17,05	15,14	15,20
17,50	15,55	15,75
17,45	15,50	15,75
20,20	17,95	18,02
20,25	17,99	18,05

cm³ $n/_2$-HCl	% P_2O_5 titrim.	% P_2O_5 gravim.
10,20	18,11	17,99
10,20	18,11	17,98
10,20	18,11	17,98
9,2	16,34	16,28
8,90	15,80	15,79
8,90	15,80	15,70
9,05	16,07	16,19
9,00	15,98	16,01
8,85	15,72	15,69
8,85	15,72	15,90
8,95	15,90	15,80
8,95	15,90	15,80
8,85	15,72	15,78
8,75	15,54	15,62
8,95	15,90	16,14
8,95	15,90	15,98
10,25	18,20	18,18
10,20	18,12	18,04
10,15	18,02	18,02
10,20	18,12	18,05
9,70	17,23	17,27
9,80	17,41	17,38
9,10	16,16	16,33
9,15	16,25	16,39
9,15	16,25	16,22
9,05	16,07	16,19

Die Analysen wurden mit Superphosphaten, welche aus Marokko-, Constantine- und Gafsa-Phosphat hergestellt waren, durchgeführt.

Schlußergebnis: Die oben beschriebene Ausführungsform zur Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten auf titrimetrischem Wege ist als Konventionsmethode gedacht und bildet die Fortsetzung der allgemein anerkannten Citratmethode, bei der sich bekanntlich bewußt gemachte kleine Vernachlässigungen in der Weise kompensieren, daß die Endresultate höchstens 0,2% von den bei der Molybdänmethode erhaltenen Werten abweichen. Aus den in der Tabelle angegebenen Analysenresultaten ist ersichtlich, daß in den meisten Fällen eine Übereinstimmung zwischen der vorliegenden und der gravimetrischen Methode innerhalb 0,15% vorhanden ist. Nach den seitherigen Feststellungen eignet sie sich besonders gut für die Bestimmung des wasserlöslichen Phosphates in den sogenannten Hunte-, Haufen-, Reklamations- und Campagne-Proben. Es wird weiterhin versucht, die Methode auch auf Mischdünger und Rohphosphate auszudehnen, bei den Rohphosphaten soll sie jedoch nur als Orientierungsanalyse dienen.

Literatur:

Stolba: Ztschr. analyt. Chem. **16**, 100 [1877].
Hundeshagen und Philipp: Chem.-Ztg. **1894**, 445.
Hebebrand: Ztschr. analyt. Chem. **37**, 217 [1898].
Raschig: Ztschr. angew. Chem. **1905**, 374.
Treadwell II, **1922**, 621. [A. 133.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Beleuchtungstechnische Gesellschaft E. V.

17. Jahresversammlung in Wien, 12. bis 15. September 1929.

Auf Einladung der „Österreichischen Lichttechnischen Gesellschaft" (Ö.L.T.G.), die — 1924 gegründet — mit der „Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft" (D.B.T.G.) eine enge Arbeitsgemeinschaft bildet, hielt letztere ihre diesjährige Tagung in Wien ab.

Vorträge:

Prof. Dr. Felix Ehrenhaft, Wien: *„Änderung der Anschauungen über das Licht im Laufe der Jahrhunderte."* —

Dr.-Ing. L. Bloch, Berlin: *„Die Kennzeichnung lichtstreuender Gläser."*

Vortr. gab einen Bericht aus dem Arbeitsgebiet der „Kommission für Beleuchtungsglas". Lichtstreuende Gläser erlangen in der Lichttechnik stets mehr Bedeutung. Allein bei Glühlampen unterscheidet man klare, außenmattierte und — jetzt erstmalig angekündigt — innenmattierte, schließlich weißbesprühte und Opallampen, die sehr verschiedene Lichtstreuungseigenschaften aufweisen. Für Beleuchtungskörper und zum Leuchten führen sich immer mehr die lichtstreuenden Verglasungskörper ein, wobei die Art des benutzten Beleuchtungsglases großen Einfluß auf die erzielte Lichtwirkung ausübt. Daher hat die „Kommission für Beleuchtungsglas", die von der D.B.T.G. und der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft gegründet worden ist, die Eigenschaften der lichtstreuenden Gläser eindeutig festgestellt. Durch die Tätigkeit der Kommission wurden einfache Meßgeräte ausgebildet, u. a. vom Vortr., so ein Trübungsmesser und ein Beleuchtungsglasprüfer, wodurch nunmehr auch in den Glashütten die Gläser rasch auf ihre lichttechnischen Eigenschaften geprüft werden können. Die Beleuchtungsgläser wurden in Matt- und Trübgläser eingeteilt, wobei jede dieser beiden Gruppen je nach dem Grad der erzielten Lichtzerstreuung in drei Untergruppen unterteilt wird. Als hauptsächlichste Eigenschaften der lichtstreuenden Gläser wurden Rückstrahlung, Durchlässigkeit für Licht und Absorption erkannt, wobei zwischen gerichteter und zerstreuter Durchlässigkeit bzw. Absorption zu unterscheiden ist. Wesentlich sind ferner die Leuchtdichte (Art der Lichtstärkeverteilung) und das Streuvermögen. Neben ebenen Probestücken müssen auch fertige Glocken und Leuchten gekennzeichnet werden, bei denen Wirkungsgrad und Leuchtdichteverteilung am wichtigsten sind; letztere wird durch den Zerstreuungsgrad angegeben. —

Dr. H. Schönborn: *„Die optischen Eigenschaften von Trübgläsern und trüben Lösungen"*, z. T. nach gemeinsamen Versuchen mit Frau Dr. Lax und Prof. Dr. Pirani.

Die Klassifizierung der Trübgläser bereitet viele Schwierigkeiten, denn ihr optisches Verhalten ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Die Lichtzerstreuung, die durch Beugung, z. T. auch durch Brechung an den eingelagerten kleinen Teilchen zustande kommt, hängt von deren Konzentration, Größe, Art und Form ab. Gleiches gilt für trübe Lösungen, die (bei gleicher Konzentration) leichter hergestellt und untersucht werden können als Trübgläser selbst. Hierbei ergeben sich einfache Abhängigkeiten der gerichteten Durchlässigkeit, der Reflexion und der Gesamtdurchlässigkeit von der Schichtdicke und von der Konzentration der trübenden Teilchen. Bei großen Teilchen werden (bezogen auf eine bestimmte, gerichtete Durchlässigkeit) die Gesamtdurchlässigkeiten größer, die Lichtverteilungskurven steiler. Auch verschiedene Zusammenhänge von gerichteter und Gesamtdurchlässigkeit ergeben sich. Zum Unterschied von Trüblösungen finden sich aber bei Trübgläsern verschiedene Formen der Lichtverteilungskurven, welche von der Lage der Gläser im Diagramm: gerichtete Durchlässigkeit — Gesamtdurchlässigkeit, abhängig sind. Diese Kurventypen sind anscheinend vor allem durch die Größe der trübenden Teilchen bestimmt. Der mittlere Lichtweg, den das Licht zickzackförmig im trüben Medium zurücklegt, konnte experimentell bestimmt werden; es zeigt sich, daß die großen Lichtverluste in Trübgläsern weniger durch die reine Absorption im Grundglas als durch Lichtverluste an den trübenden Teilchen selbst verursacht werden. Beleuchtungstechnisch ergibt sich keine Unterscheidung zwischen massiv getrübtem Glas und Überfangglas; er besteht lediglich — infolge des verschiedenartigen Fabrikationsprozesses — vom glastechnischen Standpunkte aus. —

Dr.-Ing. H. G. Frühling: *„Die Ausleuchtung lichtstreuender Verglasungen."*

Lichtstreuende Verglasungen bestehen aus Matt- oder Trübglasscheiben, die von dahinterstehenden Glühlampen zum Leuchten gebracht werden; sie werden bei Bauten immer mehr verwendet, doch lassen sich in lichttechnischer Hinsicht dabei oft grobe Fehler beobachten, z. B. durch ungleichmäßig ausgeleuchtete Flächen, Verwendung ungeeigneter Gläser usw. Vortr. gibt Anregungen für die Lichttechniker, hier Abhilfe zu schaffen. Von der „Beleuchtungstechnischen Abteilung der Osram G. m. b. H." wurden Versuche und Messungen über die Bedingungen für gleichmäßige Ausleuchtung angestellt; diese ist bedingt durch die Lampengröße und Lampenzahl, durch den Abstand der Lampen voneinander und von der Scheibe, von der Art der verwendeten Gläser, vom Anstrich der reflektierenden Wände, ferner von Lampenart, Lichtfarbe, Energieverbrauch und Instandhaltung. —

Dr. Freiherr F. K. von Göler: *„Die Kennzeichnung farbiger Gläser nach der Dreifarbentheorie."*

Nach der Young-Helmholtzschen Theorie der Farbempfindung kommt der Farbeindruck so zustande, als ob auf der Netzhaut des Auges von dem einfallenden Licht drei voneinander unabhängige Empfangselemente angeregt würden. Der Farbeindruck wird durch das Verhältnis der drei Erregungsstärken bestimmt. Demnach kann man den Farbpunkt jedes Lichtes feststellen, wenn man aus der Intensitätsverteilung der einfallenden Strahlung und aus den bekannten Empfindlichkeitskurven der drei Empfangselemente die drei Erregungsstärken errechnet, wodurch man drei Zahlenwerte erhält, welche den Lichteindruck charakterisieren. Vortr. führt diese Bestimmungsmethode an Beispielen aus. Man kann aber die Farbpunkte auch mittels verschiedener Farbmeßapparate bestimmen. Für die Kennzeichnung von Signalen ist besonders zu beachten, daß die Zusammensetzung des vom Signal ins Auge gelangenden Lichtes außer von der Durchlässigkeit des Glases auch von der Intensitätsverteilung der Lichtquelle abhängig ist, weshalb ein Signalglas nur zusammen mit der Lichtquelle beurteilt werden soll; dies wird nach der Young-

Helmholtzschen Theorie möglich, indem drei Zahlenwerte angeführt werden, welche eine hinreichende Kennzeichnung aller Signalgläser gestatten. —

Reg.-Rat W. Dziobek: *„Messungen an Glühlampen mit ultraviolett-durchlässiger Glashülle"*, nach gemeinsamen Versuchen mit Dr. Spiller. Das Interesse der Mediziner wendete sich in den letzten Jahren besonders dem ultravioletten Teile des Spektrums zu. Nach einer von Hauser und Vahle aufgenommenen Kurve ist die Intensität, die zur Erzeugung eines Hauterythems notwendig ist, abhängig von der Wellenlänge; es zeigte sich, daß nur ultraviolette Strahlung zwischen den Wellenlängen 280 und 320 mμ biologisch wirksam ist, und zwar liegt das Maximum dieser Wirksamkeit bei 297 mμ. Solche wirksame Strahlen werden (im Gegensatz zur Quecksilberdampflampe) vor allem von den ein kontinuierliches Spektrum emittierenden Lichtquellen abgegeben: das sind besonders jene Glühlampen, deren Kolben aus einem eigens für diese Zwecke angefertigten, ultraviolett-durchlässigen Glase bestehen. Mittels einer neuartigen Apparatur, aus einem schwenkbar angeordneten Quarzspektrographen in Verbindung mit den notwendigen Photometern bestehend, wurde versucht, die Wirksamkeit der vorhin erwähnten Glühlampen in Verbindung mit Reflektoren zu bestimmen, indem die Energieverteilungskurven dieser Lampen in Abhängigkeit von der Wellenlänge festgestellt wurden. Diese Kurven werden aus der Photographie des Spektrums der Glühlampe errechnet. —

Ing. Otto Herbatschek: *„Versuche zur beschleunigten Kückenaufzucht durch künstliche Belichtung."*

Während der Wintermonate geben Sonne und Himmel nur wenig Helligkeits- und Ultraviolett-Einstrahlung, wodurch bei künstlicher Aufzucht Kücken während dieser Zeit in ihrer Entwicklung sehr zurückbleiben. Eine normale Entwicklung der Tiere wird nur durch zusätzliche Belichtung, insbesondere durch U.V.-Strahlen, ermöglicht. Derartige Versuche wurden in Wien von den Städtischen Elektrizitätswerken gemeinsam mit der Lehrkanzel für Tierzucht an der Hochschule für Bodenkultur ausgeführt. Es ergab sich, daß Tiere, die täglich einige Stunden einer zusätzlichen U.V.-Bestrahlung ausgesetzt worden waren, im Wachstum und im Knochenbau sowie in der allgemeinen Vitalität den nichtbelichteten Tieren weit überlegen waren. Im kommenden Winter werden weitergehende Versuche ausgeführt werden, doch läßt sich schon heute beweisen, daß die Kosten der Einführung der U.V.-Bestrahlung in den Geflügelfarmen durch den erzielbaren Mehrpreis leicht hereingebracht werden können. —

Dr. W. Bertelsmann: *„Über das Beleuchtungsglas für Gaslicht."*

Neben den nur optisch wirksamen Gläsern braucht das Gaslicht noch Spezialgläser, zur Steigerung der Luftzufuhr zur Flamme: es sind dies die Zugzylinder des Stehlichtes bzw. die Einhängegläser beim Hängelicht; sie umschließen die Flamme möglichst dicht, damit Luft nicht im Überschuß angesaugt wird. Diese Gläser sind somit einer starken und überdies unregelmäßigen Erhitzung ausgesetzt. Beim Auerbrenner wurden hierbei Temperaturen bis 225° gemessen. Es kommt noch hinzu, daß die Erhitzung nach dem Anzünden sehr rasch, die Kühlung nach dem Ablöschen der Flamme sehr intensiv erfolgt; und auch gelegentlich auftretende Stichflammen aus Rissen im Glühkörper stellen weitere hohe Anforderungen an die Festigkeit dieses Glases. Erst als Schott die Borsäure in die Glastechnik einführte und das antimonhaltige Borosilicatglas erfand, war das richtige Zylinderglas von besonderer Widerstandsfähigkeit gefunden. Noch viel wichtiger wurde dieses Glas für die jetzt meist verwendeten Einhängegläser, da bei diesen Temperaturen bis zu 350° auftreten; als geeignetste Form für diese hat sich ein weiter Zylinder mit Kröpfungen am oberen Rand herausgebildet. Seit einigen Jahren verwendet man aber — infolge Einführung der Einbau- und Gruppenbrenner — bei modernen Lampen weder Zugzylinder noch Einhängegläser, sondern nur ein einziges Beleuchtungsglas: die Glasglocke selbst, deren Widerstandsfähigkeit aber besonders groß sein muß, da sie u. U. auch dem Regen und Schnee schutzlos ausgeliefert sein kann. Sie erreicht Temperaturen bis 195°, bei Preßgaslicht sogar bis 310° und wird ebenfalls aus Borosilicatglas hergestellt. —

Dr. Maria Anna Schirrmann, Wien: *„Der Einfluß der Gase im Glase auf lichttechnische Fragen."*

Nach dreierlei Gesichtspunkten lassen sich die Berührungspunkte zwischen dem Forschungsgebiete der Gase und Dämpfe im Glase und den lichttechnischen Problemen unterscheiden, nämlich: 1. Einfluß der Gase und insbesondere des Wasserdampfes im Glase auf die das Licht aussendenden Quellen, d. h. auf die Lichtdurchlässigkeit und Lebensdauer der elektrischen Lampen. 2. Einfluß der Gase und Dämpfe im Glase auf das Vakuum der Lampe und damit auf den Wirkungsgrad der Lichtausbeute derselben. 3. Einfluß der Gase und Dämpfe im Glase auf das Glasmaterial der Lampenkolben selbst und damit auf die Lichtdurchlässigkeit bzw. Lichtzerstörung einerseits und auf die Dauerhaftigkeit und Lagerfähigkeit der Lampe anderseits. — Aus zahlreichen chemisch-physikalischen Versuchsreihen weiß man, daß die Gase und Dämpfe im Glasinnern vornehmlich durch den Ablauf der Vorgänge während des Schmelzprozesses bedingt sind, während die Dämpfe und Gase, die an den Oberflächenschichten der Gläser auftreten, vor allem durch die Behandlung des Glases nach dessen Herstellung bestimmt werden. Bisher ist im Großen noch kein gasfreies — im Vakuum geschmolzenes — Glas hergestellt worden: daher werden gegenwärtig die Lampenkolben (während der Evakuation) nach verschiedenen Verfahren entgast. Diese Entgasungsmethoden werden von der Vortr. in Lichtbildern gezeigt und bezüglich ihrer Wirksamkeit, Zweckmäßigkeit und Wirtschaftlichkeit diskutiert. Insbesondere hebt Vortr. in Gegenüberstellung zu der veralteten und wenig wirksamen Entgasung des Glases (durch Erhitzen desselben) ihre eigene, auf kaltem Wege — durch „elektrodenlose Entladung" — ausführbare Methode hervor. Es ist anzunehmen, daß sich nach weiteren chemischen und physikalischen Klärungen des Bindungscharakters der Gase und Dämpfe im Beleuchtungsglase das gaslose Glas in der Technik der elektrischen Lampen allgemein einführen wird. —

Dr. W. Arndt: *„Neue Grundzüge der Beleuchtungstechnik."* Mit den heute gültigen chemisch-physikalischen Größen und Regeln können die Probleme der Beleuchtung nur unvollkommen beherrscht werden. Es ist notwendig, den Schwerpunkt der Beleuchtungstechnik von der Sorge um die Lichterzeugung auf die Wirkung, d. h. auf die Beleuchtung selbst zu verlegen. Als Vorbild hat uns dabei die natürliche Beleuchtung im Freien zu dienen. Vortr. hebt alle Momente hervor, durch welche sich unsere künstlichen Beleuchtungsanlagen von der natürlichen Beleuchtung unterscheiden. Zur mathematisch-physikalischen Durchdringung des Gebietes der Beleuchtungstechnik gehören zwei Grundgrößen: 1. der Lichtstrom, ein uns aus der Photometrie bekannter Begriff, hier als Leistungsgröße geltend, 2. die Raumhelligkeit = E, und zwar ihr Mittelwert = E_m, ein eindeutiger Begriff für den Helligkeitszustand. E ist die integrierte Beleuchtungsstärke im Raumteilchen dV; E_m ist dann der Mittelwert aller dieser von Punkt zu Punkt verschiedenen Raumhelligkeitswerte in irgendeinem Raume: $E_m = \frac{\int E \cdot dV}{\int dV}$; E_m setzt man aus den mittleren Raumhelligkeiten, die von der Primärleuchtung und der Sekundärleuchtung erzeugt werden, zusammen, also $E_m = E_{m\,pr} + E_{m\,sec}$. Aus den Beziehungen der beiden Summanden zueinander ergeben sich eindeutige Aufschlüsse über Blendung, Schattigkeit und Diffusität. Eine physikalisch exakte Bewältigung beleuchtungstechnischer Fragen wird ermöglicht, wenn man Lichtstrom als Leistungsgröße und mittlere Raumhelligkeit als Zustandsgröße annimmt. —

Ing. H. Lingenfelser: *„Zur Messung und Beurteilung der räumlichen Beleuchtung."*

Die Beurteilung einer Beleuchtungsanlage nach der Höhe der mittleren Horizontalbeleuchtung und deren Gleichmäßigkeit ist nicht immer vollkommen. Es ist richtiger, die in verschiedenen (durch den gleichen Punkt gehenden) Ebenen herrschende Beleuchtungsstärke zu messen und die so erhaltenen Werte als räumliches Polardiagramm aufzutragen: so erhält man den Beleuchtungsverteilungskörper für den betreffenden Punkt, der sich aus einem punktförmigen, unmittelbar von der Lichtquelle zugestrahlten Anteil und einem großflächigen, von Wänden und Decken nach diesem Punkt reflektierten Anteil zusammensetzt. Durch Addition beider Anteile

Die Analysen wurden mit Superphosphaten, welche aus Marokko-, Constantine- und Gafsa-Phosphat hergestellt waren, durchgeführt.

Schlußergebnis: Die oben beschriebene Ausführungsform zur Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten auf titrimetrischem Wege ist als Konventionsmethode gedacht und bildet die Fortsetzung der allgemein anerkannten Citratmethode, bei der sich bekanntlich bewußt gemachte kleine Vernachlässigungen in der Weise kompensieren, daß die Endresultate höchstens 0,2% von den bei der Molybdänmethode erhaltenen Werten abweichen. Aus den in der Tabelle angegebenen Analysenresultaten ist ersichtlich, daß in den meisten Fällen eine Übereinstimmung zwischen der vorliegenden und der gravimetrischen Methode innerhalb 0,15% vorhanden ist. Nach den seitherigen Feststellungen eignet sie sich besonders gut für die Bestimmung des wasserlöslichen Phosphates in den sogenannten Hunte-, Haufen-, Reklamations- und Campagne-Proben. Es wird weiterhin versucht, die Methode auch auf Mischdünger und Rohphosphate auszudehnen, bei den Rohphosphaten soll sie jedoch nur als Orientierungsanalyse dienen.

Literatur:

Stolba: Ztschr. analyt. Chem. 16, 100 [1877].
Hundeshagen und Philipp: Chem.-Ztg. 1894, 445.
Hebebrand: Ztschr. analyt. Chem. 37, 217 [1898].
Raschig: Ztschr. angew. Chem. 1905, 374.
Treadwell II, 1922, 621. [A. 133.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Beleuchtungstechnische Gesellschaft E. V.

17. Jahresversammlung in Wien, 12. bis 15. September 1929.

Auf Einladung der „Österreichischen Lichttechnischen Gesellschaft" (Ö.L.T.G.), die — 1924 gegründet — mit der „Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft" (D.B.T.G.) eine enge Arbeitsgemeinschaft bildet, hielt letztere ihre diesjährige Tagung in Wien ab.

Vorträge:

Prof. Dr. Felix Ehrenhaft, Wien: *„Änderung der Anschauungen über das Licht im Laufe der Jahrhunderte."* —

Dr.-Ing. L. Bloch, Berlin: *„Die Kennzeichnung lichtstreuender Gläser."*

Vortr. gab einen Bericht aus dem Arbeitsgebiet der „Kommission für Beleuchtungsglas". Lichtstreuende Gläser erlangen in der Lichttechnik stets mehr Bedeutung. Allein bei Glühlampen unterscheidet man klare, außenmattierte und — jetzt erstmalig angekündigt — innenmattierte, schließlich weißbesprühte und Opallampen, die sehr verschiedene Lichtstreuungseigenschaften aufweisen. Für Beleuchtungskörper und zum Leuchten führen sich immer mehr die lichtstreuenden Verglasungskörper ein, wobei die Art des benutzten Beleuchtungsglases großen Einfluß auf die erzielte Lichtwirkung ausübt. Daher hat die „Kommission für Beleuchtungsglas", die von der D.B.T.G. und der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft gegründet worden ist, die Eigenschaften der lichtstreuenden Gläser eindeutig festgestellt. Durch die Tätigkeit der Kommission wurden einfache Meßgeräte ausgebildet, u. a. vom Vortr., so ein Trübungsmesser und ein Beleuchtungsglasprüfer, wodurch nunmehr auch in den Glashütten die Gläser rasch auf ihre lichttechnischen Eigenschaften geprüft werden können. Die Beleuchtungsgläser wurden in Matt- und Trübgläser eingeteilt, wobei jede dieser beiden Gruppen je nach dem Grad der erzielten Lichtzerstreuung in drei Untergruppen unterteilt wird. Als hauptsächlichste Eigenschaften der lichtstreuenden Gläser wurden Rückstrahlung, Durchlässigkeit für Licht und Absorption erkannt, wobei zwischen gerichteter und zerstreuter Durchlässigkeit bzw. Absorption zu unterscheiden ist. Wesentlich sind ferner die Leuchtdichte (Art der Lichtstärkeverteilung) und das Streuvermögen. Neben ebenen Probestücken müssen auch fertige Glocken und Leuchten gekennzeichnet werden, bei denen Wirkungsgrad und Leuchtdichteverteilung am wichtigsten sind; letztere wird durch den Zerstreuungsgrad angegeben. —

Dr. H. Schönborn: *„Die optischen Eigenschaften von Trübgläsern und trüben Lösungen"*, z. T. nach gemeinsamen Versuchen mit Frau Dr. Lax und Prof. Dr. Pirani.

Die Klassifizierung der Trübgläser bereitet viele Schwierigkeiten, denn ihr optisches Verhalten ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Die Lichtzerstreuung, die durch Beugung, z. T. auch durch Brechung an den eingelagerten kleinen Teilchen zustande kommt, hängt von deren Konzentration, Größe, Art und Form ab. Gleiches gilt für trübe Lösungen, die (bei gleicher Konzentration) leichter hergestellt und untersucht werden können als Trübgläser selbst. Hierbei ergeben sich einfache Abhängigkeiten der gerichteten Durchlässigkeit, der Reflexion und der Gesamtdurchlässigkeit von der Schichtdicke und von der Konzentration der trübenden Teilchen. Bei großen Teilchen werden (bezogen auf eine bestimmte, gerichtete Durchlässigkeit) die Gesamtdurchlässigkeiten größer, die Lichtverteilungskurven steiler. Auch verschiedene Zusammenhänge von gerichteter und Gesamtdurchlässigkeit ergeben sich. Zum Unterschied von Trüblösungen finden sich aber bei Trübgläsern verschiedene Formen der Lichtverteilungskurven, welche von der Lage der Gläser im Diagramm: gerichtete Durchlässigkeit — Gesamtdurchlässigkeit, abhängig sind. Diese Kurventypen sind anscheinend vor allem durch die Größe der trübenden Teilchen bestimmt. Der mittlere Lichtweg, den das Licht zickzackförmig im trüben Medium zurücklegt, konnte experimentell bestimmt werden; es zeigt sich, daß die großen Lichtverluste in Trübgläsern weniger durch die reine Absorption im Grundglas als durch Lichtverluste an den trübenden Teilchen selbst verursacht werden. Beleuchtungstechnisch ergibt sich keine Unterscheidung zwischen massiv getrübtem Glas und Überfangglas; er besteht lediglich — infolge des verschiedenartigen Fabrikationsprozesses — vom glastechnischen Standpunkte aus. —

Dr.-Ing. H. G. Frühling: *„Die Ausleuchtung lichtstreuender Verglasungen."*

Lichtstreuende Verglasungen bestehen aus Matt- oder Trübglasscheiben, die von dahinterstehenden Glühlampen zum Leuchten gebracht werden; sie werden bei Bauten immer mehr verwendet, doch lassen sich in lichttechnischer Hinsicht dabei oft grobe Fehler beobachten, z. B. durch ungleichmäßig ausgeleuchtete Flächen, Verwendung ungeeigneter Gläser usw. Vortr. gibt Anregungen für die Lichttechniker, hier Abhilfe zu schaffen. Von der „Beleuchtungstechnischen Abteilung der Osram G. m. b. H." wurden Versuche und Messungen über die Bedingungen für gleichmäßige Ausleuchtung angestellt; diese ist bedingt durch die Lampengröße und Lampenzahl, durch den Abstand der Lampen voneinander und von der Scheibe, von der Art der verwendeten Gläser, vom Anstrich der reflektierenden Wände, ferner von Lampenart, Lichtfarbe, Energieverbrauch und Instandhaltung. —

Dr. Freiherr F. K. von Göler: *„Die Kennzeichnung farbiger Gläser nach der Dreifarbentheorie."*

Nach der Young-Helmholtzschen Theorie der Farbempfindung kommt der Farbeindruck so zustande, als ob auf der Netzhaut des Auges von dem einfallenden Licht drei voneinander unabhängige Empfangselemente angeregt würden. Der Farbeindruck wird durch das Verhältnis der drei Erregungsstärken bestimmt. Demnach kann man den Farbpunkt jedes Lichtes feststellen, wenn man aus der Intensitätsverteilung der einfallenden Strahlung und aus den bekannten Empfindlichkeitskurven der drei Empfangselemente die drei Erregungsstärken errechnet, wodurch man drei Zahlenwerte erhält, welche den Lichteindruck charakterisieren. Vortr. führt diese Bestimmungsmethode an Beispielen aus. Man kann aber die Farbpunkte auch mittels verschiedener Farbmeßapparate bestimmen. Für die Kennzeichnung von Signalen ist besonders zu beachten, daß die Zusammensetzung des vom Signal ins Auge gelangenden Lichtes außer von der Durchlässigkeit des Glases auch von der Intensitätsverteilung der Lichtquelle abhängig ist, weshalb ein Signalglas nur zusammen mit der Lichtquelle beurteilt werden soll; dies wird nach der Young-

Helmholtzschen Theorie möglich, indem drei Zahlenwerte angeführt werden, welche eine hinreichende Kennzeichnung aller Signalgläser gestatten. —

Reg.-Rat W. Dziobek: „*Messungen an Glühlampen mit ultraviolett-durchlässiger Glashülle*", nach gemeinsamen Versuchen mit Dr. Spiller. Das Interesse der Mediziner wendete sich in den letzten Jahren besonders dem ultravioletten Teile des Spektrums zu. Nach einer von Hauser und Vahle aufgenommenen Kurve ist die Intensität, die zur Erzeugung eines Hauterythems notwendig ist, abhängig von der Wellenlänge; es zeigte sich, daß nur ultraviolette Strahlung zwischen den Wellenlängen 280 und 320 $m\mu$ biologisch wirksam ist, und zwar liegt das Maximum dieser Wirksamkeit bei 297 $m\mu$. Solche wirksame Strahlen werden (im Gegensatz zur Quecksilberdampflampe) vor allem von den ein kontinuierliches Spektrum emittierenden Lichtquellen abgegeben: das sind besonders jene Glühlampen, deren Kolben aus einem eigens für diese Zwecke angefertigten, ultraviolett-durchlässigen Glase bestehen. Mittels einer neuartigen Apparatur, aus einem schwenkbar angeordneten Quarzspektrographen in Verbindung mit den notwendigen Photometern bestehend, wurde versucht, die Wirksamkeit der vorhin erwähnten Glühlampen in Verbindung mit Reflektoren zu bestimmen, indem die Energieverteilungskurven dieser Lampen in Abhängigkeit von der Wellenlänge festgestellt wurden. Diese Kurven werden aus der Photographie des Spektrums der Glühlampe errechnet. —

Ing. Otto Herbatschek: „*Versuche zur beschleunigten Kückenaufzucht durch künstliche Belichtung.*"

Während der Wintermonate geben Sonne und Himmel nur wenig Helligkeits- und Ultraviolett-Einstrahlung, wodurch bei künstlicher Aufzucht Kücken während dieser Zeit in ihrer Entwicklung sehr zurückbleiben. Eine normale Entwicklung der Tiere wird nur durch zusätzliche Belichtung, insbesondere durch U.V.-Strahlen, ermöglicht. Derartige Versuche wurden in Wien von den Städtischen Elektrizitätswerken gemeinsam mit der Lehrkanzel für Tierzucht an der Hochschule für Bodenkultur ausgeführt. Es ergab sich, daß Tiere, die täglich einige Stunden einer zusätzlichen U.V.-Bestrahlung ausgesetzt worden waren, im Wachstum und im Knochenbau sowie in der allgemeinen Vitalität den nichtbelichteten Tieren weit überlegen waren. Im kommenden Winter werden weitergehende Versuche ausgeführt werden, doch läßt sich schon heute beweisen, daß die Kosten der Einführung der U.V.-Bestrahlung in den Geflügelfarmen durch den erzielbaren Mehrpreis leicht hereingebracht werden können. —

Dr. W. Bertelsmann: „*Über das Beleuchtungsglas für Gaslicht.*"

Neben den nur optisch wirksamen Gläsern braucht das Gaslicht noch Spezialgläser, zur Steigerung der Luftzufuhr zur Flamme: es sind dies die Zugzylinder des Stehlichtes bzw. die Einhängegläser beim Hängelicht; sie umschließen die Flamme möglichst dicht, damit Luft nicht im Überschuß angesaugt wird. Diese Gläser sind somit einer starken und überdies unregelmäßigen Erhitzung ausgesetzt. Beim Auerbrenner wurden hierbei Temperaturen bis 225° gemessen. Es kommt noch hinzu, daß die Erhitzung nach dem Anzünden sehr rasch, die Kühlung nach dem Ablöschen der Flamme sehr intensiv erfolgt; und auch gelegentlich auftretende Stichflammen aus Rissen im Glühkörper stellen weitere hohe Anforderungen an die Festigkeit dieses Glases. Erst als Schott die Borsäure in die Glastechnik einführte und das antimonhaltige Borosilicatglas erfand, war das richtige Zylinderglas von besonderer Widerstandsfähigkeit gefunden. Noch viel wichtiger wurde dieses Glas für die jetzt meist verwendeten Einhängegläser, da bei diesen Temperaturen bis zu 350° auftreten; als geeignetste Form für diese hat sich ein weiter Zylinder mit Kröpfungen am oberen Rand herausgebildet. Seit einigen Jahren verwendet man aber — infolge Einführung der Einbau- und Gruppenbrenner — bei modernen Lampen weder Zugzylinder noch Einhängegläser, sondern nur ein einziges Beleuchtungsglas: die Glasglocke selbst, deren Widerstandsfähigkeit aber besonders groß sein muß, da sie u. U. auch dem Regen und Schnee schutzlos ausgeliefert sein kann. Sie erreicht Temperaturen bis 195°, bei Preßgaslicht sogar bis 310° und wird ebenfalls aus Borosilicatglas hergestellt. —

Dr. Maria Anna Schirrmann, Wien: „*Der Einfluß der Gase im Glase auf lichttechnische Fragen.*"

Nach dreierlei Gesichtspunkten lassen sich die Berührungspunkte zwischen dem Forschungsgebiete der Gase und Dämpfe im Glase und den lichttechnischen Problemen unterscheiden, nämlich: 1. Einfluß der Gase und insbesondere des Wasserdampfes im Glase auf die das Licht aussendenden Quellen, d. h. auf die Lichtdurchlässigkeit und Lebensdauer der elektrischen Lampen. 2. Einfluß der Gase und Dämpfe im Glase auf das Vakuum der Lampe und damit auf den Wirkungsgrad der Lichtausbeute derselben. 3. Einfluß der Gase und Dämpfe im Glase auf das Glasmaterial der Lampenkolben selbst und damit auf die Lichtdurchlässigkeit bzw. Lichtzerstörung einerseits und auf die Dauerhaftigkeit und Lagerfähigkeit der Lampe anderseits. — Aus zahlreichen chemisch-physikalischen Versuchsreihen weiß man, daß die Gase und Dämpfe im Glasinnern vornehmlich durch den Ablauf der Vorgänge während des Schmelzprozesses bedingt sind, während die Dämpfe und Gase, die an den Oberflächenschichten der Gläser auftreten, vor allem durch die Behandlung des Glases nach dessen Herstellung bestimmt werden. Bisher ist im Großen noch kein gasfreies — im Vakuum geschmolzenes — Glas hergestellt worden; daher werden gegenwärtig die Lampenkolben (während der Evakuation) nach verschiedenen Verfahren entgast. Diese Entgasungsmethoden werden von der Vortr. in Lichtbildern gezeigt und bezüglich ihrer Wirksamkeit, Zweckmäßigkeit und Wirtschaftlichkeit diskutiert. Insbesondere hebt Vortr. in Gegenüberstellung zu der veralteten und wenig wirksamen Entgasung des Glases (durch Erhitzen desselben) ihre eigene, auf kaltem Wege — durch „elektrodenlose Entladung" — ausführbare Methode hervor. Es ist anzunehmen, daß sich nach weiteren chemischen und physikalischen Klärungen des Bindungscharakters der Gase und Dämpfe im Beleuchtungsglase das gaslose Glas in der Technik der elektrischen Lampen allgemein einführen wird. —

Dr. W. Arndt: „*Neue Grundzüge der Beleuchtungstechnik.*" Mit den heute gültigen chemisch-physikalischen Größen und Regeln können die Probleme der Beleuchtung nur unvollkommen beherrscht werden. Es ist notwendig, den Schwerpunkt der Beleuchtungstechnik von der Sorge um die Lichterzeugung auf die Wirkung, d. h. auf die Beleuchtung selbst zu verlegen. Als Vorbild hat uns dabei die natürliche Beleuchtung im Freien zu dienen. Vortr. hebt alle Momente hervor, durch welche sich unsere künstlichen Beleuchtungsanlagen von der natürlichen Beleuchtung unterscheiden. Zur mathematisch-physikalischen Durchdringung des Gebietes der Beleuchtungstechnik gehören zwei Grundgrößen: 1. der Lichtstrom, ein uns aus der Photometrie bekannter Begriff, hier als Leistungsgröße geltend, 2. die Raumhelligkeit = E, und zwar ihr Mittelwert = E_m, ein eindeutiger Begriff für den Helligkeitszustand. E ist die integrierte Beleuchtungsstärke im Raumteilchen dV; E_m ist dann der Mittelwert aller dieser von Punkt zu Punkt verschiedenen Raumhelligkeitswerte in irgendeinem Raume: $E_m = \frac{\int E \cdot dV}{\int dV}$; E_m setzt man aus den mittleren Raumhelligkeiten, die von der Primärleuchtung und der Sekundärleuchtung erzeugt werden, zusammen, also $E_m = E_{m\,pr} + E_{m\,sec}$. Aus den Beziehungen der beiden Summanden zueinander ergeben sich eindeutige Aufschlüsse über Blendung, Schattigkeit und Diffusität. Eine physikalisch exakte Bewältigung beleuchtungstechnischer Fragen wird ermöglicht, wenn man Lichtstrom als Leistungsgröße und mittlere Raumhelligkeit als Zustandsgröße annimmt. —

Ing. H. Lingenfelser: „*Zur Messung und Beurteilung der räumlichen Beleuchtung.*"

Die Beurteilung einer Beleuchtungsanlage nach der Höhe der mittleren Horizontalbeleuchtung und deren Gleichmäßigkeit ist nicht immer vollkommen. Es ist richtiger, die in verschiedenen (durch den gleichen Punkt gehenden) Ebenen herrschende Beleuchtungsstärke zu messen und die so erhaltenen Werte als räumliches Polardiagramm aufzutragen: so erhält man den Beleuchtungsverteilungskörper für den betreffenden Punkt, der sich aus einem punktförmigen, unmittelbar von der Lichtquelle zugestrahlten Anteil und einem großflächigen, von Wänden und Decken nach diesem Punkt reflektierten Anteil zusammensetzt. Durch Addition beider Anteile

ergibt sich die Gesamtbeleuchtung, die unmittelbar gemessen werden kann.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Ernannt wurde: Prof. Dr. O. Meyerhof, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung, Heidelberg (Physiologische Abteilung) zum o. Honorarprof. an der Universität Heidelberg.

Prof. Dr. K. Freudenberg, Heidelberg, hat als Gast der British Association for the Advancement of Science am Kongreß in Kapstadt und Johannesburg teilgenommen und in Kapstadt einen Vortrag über „Pflanzliche Farbstoffe und Gerbstoffe" gehalten.

Prof. Dr. H. Pringsheim, Berlin, wurde eingeladen, gelegentlich des von der „Union internationale de chimie" 1930 in Lüttich veranstalteten „Symposiums" einen Vortrag über Kohlehydrate zu halten.

Prof. Dr. Claus Schilling, Abteilungsdirektor am Institut für Infektionskrankheiten „Robert Koch", Berlin, wurde von Prof. Dr. Gabbi, Präsident der Italienischen Gesellschaft für Tropenkrankheiten und Hygiene, eingeladen, an dem vom 25. bis 31. Oktober d. J. in Rom stattfindenden nationalen Kongreß jener Gesellschaft teilzunehmen und einen Vortrag zu halten. Der Vortrag wird neuere chemotherapeutische Forschungen zum Gegenstand haben.

Gestorben ist: Geh. Hofrat Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. A. Horstmann, o. Honorarprof. für theoretisch-physikalische Chemie an der Universität Heidelberg, im Alter von 87 Jahren.

Ausland. Prof. Dr. R. Wegscheider, Leiter des 1. chemischen Universitäts-Laboratoriums, Wien, feierte am 8. Oktober seinen 70. Geburtstag.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 8.)

Geschichte des Zuckers seit den ältesten Zeiten bis zum Beginn der Rübenzuckerfabrikation. Ein Beitrag zur Kulturgeschichte. Von Prof. Dr. Edmund O. von Lippmann, Dr.-Ing. e. h., Dr. rer. pol. h. c., Dr. med. h. c., Hon.-Prof. für Geschichte der Chemie an der Universität Halle-Wittenberg, Direktor i. P. der Zuckerraffinerie Halle zu Halle a. d. S. Zweite, vollständig umgearbeitete und erweiterte Auflage. Mit einem Titelbild und einer Landkarte. XI, 824 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin, Juni 1929. RM. 66,—; gebunden RM. 68,60.

In der Besprechung der ersten Auflage der „Geschichte des Zuckers" (Dtsch. Zuckerind. 1890, 1022) sagte Dr. Götz: „Wer das Titelblatt nicht beachtet, sondern sich lediglich im Buche selbst umsieht, wird sehr bald zu dem Eindrucke gelangen, daß ein solches Produkt nur auf dem Boden deutschen Gelehrtenfleißes erwachsen sein kann. Nur dieser vermag so allseitig und im kleinen wie im großen mit so unausgesetzter Gewissenhaftigkeit einem vereinzelten Gegenstand durch alle Zeiten und in allen bewohnten Erdräumen nachzugehen. Und doch haben wir hier gar nicht einen Mann der wissenschaftlichen Zunft noch einen Privatgelehrten, der berufsmäßig der Schriftstellerei sich widmet, sondern einen Mann des Großgewerbes, der Warenproduktion vor uns. Nur eine höchst gesteigerte Kraft der Hingebung an die Sache des alltäglichen Fabrikberufes vermag dessen Jahrtausende lange Vergangenheit mit jahrelanger Arbeit in einem theoretischen Bericht so wiederzugeben, daß damit dem Bau der Kulturgeschichte ein nie verwitternder Werkstein eingefügt ist." Dieses Urteil über den Verfasser und sein Werk hat für die vor kurzem erschienene zweite Auflage, die inhaltlich auf das Doppelte vergrößert worden ist, seinen vollen Wert behalten. Nicht mit Unrecht nennt der Verfasser im Untertitel seine „Geschichte des Zuckers" einen „Beitrag zur Kulturgeschichte", greift doch der Zucker tief in das wirtschaftliche, religiöse und kulturelle Leben der alten Völker ein. Im Rahmen einer kurzen Besprechung ist es völlig ausgeschlossen, auf alle Abschnitte des Werkes einzeln einzugehen, denn die Fülle der mitgeteilten Tatsachen eines jeden Kapitels ist so groß, daß das Hervorheben einzelner Tatsachen ungerechtfertigt erscheint.

Die 17 Abschnitte behandeln der Reihe nach: Zur Vorgeschichte des Zuckers. Der Honig. Die Heimat des Zuckerrohres und der Rohzuckerbereitung. Zuckerrohr und Zucker im europäischen Altertum und frühen Mittelalter. Die Ausbreitung des Zuckerrohres nach Westen und die Erfindung der Raffination. Der Zucker am Hofe der Kalifen. Zuckerrohr und Zucker in den westlichen Provinzen des Kalifats. Die Verbreitung des Zuckerrohres nach China und den Küsten des Indischen Ozeans. Der Zucker zur Zeit der Kreuzzüge. Der Zuckerverbrauch Europas im 14. und 15. Jahrhundert und seine Bezugsquellen. Der Zucker im Zeitalter der Entdeckungen. Die Zuckerfabrikation Amerikas im 17. und 18. Jahrhundert. Der Zuckerverbrauch Europas im 17. und 18. Jahrhundert. Die europäische Zuckerraffination im 17., 18. und im beginnenden 19. Jahrhundert. Der Zucker im Orient seit Beginn des 14. Jahrhunderts. Die Ersatzmittel des Rohrzuckers. Geschichte der Zuckerpreise. Ansichten über Entstehung und Wesen des Zuckers.

Druck und Ausstattung zeigen, welche Sorgfalt der Verlag hierfür aufgewendet hat im Hinblick auf den unvergänglichen Wert des Werkes Lippmanns. Das Buch gehört in jede öffentliche und in jede Universitätsbibliothek, es sollte im Besitze eines jeden Volkswirtschaftlers und eines jeden Chemikers sein. Dem Verfasser sei von der ganzen wissenschaftlichen Welt für sein Werk Dank ausgesprochen. *O. Spengler.* [BB. 284.]

Große Naturforscher. Eine Geschichte der Naturforschung in Lebensbeschreibungen. Von Philipp Lenard, Heidelberg. Mit 67 Bildnissen. J. F. Lehmanns Verlag, München 1929. Geheftet RM. 10,—; gebunden RM. 12,—.

Wenn ein Gelehrter, der selbst zu den hervorragendsten Naturforschern seiner Zeit gehört, geschichtliche Betrachtungen anstellt, so hat das seinen ganz besonderen Reiz. Er tritt den großen Forschern der vergangenen Jahrhunderte mit einer inneren Verbundenheit gegenüber als denjenigen Männern, die nicht nur den allgemeinen Fortschritt der Menschheit ermöglicht, die vielmehr ihm persönlich vorangeschritten sind und den Weg bereitet haben. Hier bietet nun der berühmte Heidelberger Physiker eine Art Bildergalerie großer Naturforscher von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart, von Pythagoras bis zu dem im Weltkriege gefallenen Friedrich Hasenöhrl. Die Auswahl ist nicht so wie in den üblichen geschichtlichen Darstellungen getroffen, sondern auf Grund eines jahrzehntelangen Studiums der Originalwerke. Dabei war der Grundsatz maßgebend, daß nur der als großer Naturforscher zu bezeichnen sei, „der ganz Neues, für die Erkenntnis der Natur, für das Weltbild und die Stellung der Menschen in der Natur Wesentliches oder wesentlich Gewordenes beigebracht hat". Für die Ausdehnung der Betrachtungen in die Gegenwart gilt der Weltkrieg als zeitliche Grenze. Nur zwei Männer, die mit einem ungewöhnlich hohen Alter das Ende des Krieges noch überlebten, konnten nicht ausgeschlossen werden: van der Waals und Crookes.

Bei näherer Prüfung hat sich herausgestellt, daß es sozusagen zwei Arten von berühmten Männern gibt: die eine Art von Forschern, die weit mehr geleistet hat, als ihnen gewöhnlich zugeschrieben wird, deren Werke zum Teil im Laufe der Zeit wieder vergessen oder anderen zugeschrieben wurden, die andere Art, deren Werke beim Nachlesen enttäuschen, die das meiste ihren Vorgängern verdanken oder die nur Behauptungen aufgestellt und es anderen überlassen haben, durch großen Aufwand von Geist und Mühe etwas Ähnliches als der Wirklichkeit entsprechend nachzuweisen. In diesem Buche werden natürlich nur die Forscher der ersten Art behandelt. Deren Zahl ist weit geringer, als gewöhnlich angenommen wird. Es sind im ganzen 64 Forscher, deren Leistungen und Leben uns hier geschildert werden. Einige andere werden noch nebenbei miterwähnt. Unter den Hauptforschern befindet sich etwa ein Dutzend solcher, die wir als Chemiker zu bezeichnen gewohnt sind, wenn sich auch einige von ihnen auf physikalischem Gebiete ebenso ausgezeichnet haben. Robert Boyle, der gewöhnlich als Begründer der eigentlichen Chemie gilt, fehlt darunter. Die drei großen Entdecker Scheele, Priestley und Cavendish werden als diejenigen bezeichnet, die zusammen mit Black die Wissenschaft begründet haben, welche jetzt Chemie genannt wird.

Die Darstellungen sind so gehalten, daß jeder Gebildete sie mit Nutzen lesen kann. Hinter dem großen Werk erscheint jedesmal die große Persönlichkeit, deren Hauptcharakterzüge kurz geschildert werden. Man merkt, mit welcher persönlichen

Teilnahme sich der Verfasser den einzelnen Menschenschicksalen gewidmet hat. Die vorzüglichen Bildnisse erhöhen noch die Anschaulichkeit und bringen dem Leser die geschilderten Persönlichkeiten noch besonders nahe. Die Ausstattung des Buches ist über alles Lob erhaben, besonders da der Preis verhältnismäßig niedrig ist. *Lockemann.* [BB. 114.]

Heinrich Hertz. Von J. Zenneck. Deutsches Museum, Abhandlungen und Berichte, 1. Jahrgang, Heft 2. 36 S., 13 Abb. VDI-Verlag, 1929. Geh. RM. 1,—.

Für jeden naturwissenschaftlich Gebildeten hat es großen Reiz und Wert, sich mit dem Leben und Wirken großer Forscher vertraut zu machen; oft wird jedoch die Zeit fehlen, zu umfangreichen Lebensschilderungen zu greifen. Das vorliegende Heft vermittelt in vorbildlicher, künstlerischer Weise ein Bild von Heinrich Hertz. Lebensgang, Persönlichkeit und wissenschaftliche Leistungen dieses Bahnbrechers auf dem Gebiet der elektrischen Wellen treten gerade in der meisterhaften stofflichen Beschränkung Zennecks mit einprägsamer Klarheit hervor.

Das Heft wird wohl jeder mit Freude lesen und nicht ohne mannigfachen Gewinn aus der Hand legen. *Gudden.* [BB. 251.]

Polar Molecules by P. Debye, Ph. D., Professor of Physics and Direktor of the Physical Institute in the University of Leipzig, Germany. — Book Departement. The Chemical Catalog Company Inc. 419 Fourth Avenue at 29th Street, New York (U. S. A.) 1929. 172 Seiten. Preis: geb. 3,50 $.

Zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Polarisierbarkeit wurde von Debye 1912 erstmals der Begriff des permanenten elektrischen Moments der Moleküle eingeführt. In der Zwischenzeit hat sich sowohl das theoretische wie das experimentelle Material über die Polarität der Moleküle gewaltig angehäuft. Neuerdings ist dieser Begriff für verschiedene Zweige der Chemie von Wichtigkeit geworden. Zum Beispiel wurden Beziehungen zwischen dem Dipolmoment und der Konstitution organischer Moleküle festgestellt. Eine zusammenfassende Darstellung des Gebietes fehlte bisher. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß der Schöpfer dieses neuen Zweiges der Physik es selbst unternommen hat, eine Zusammenstellung seiner Vorträge in den Vereinigten Staaten in Buchform herauszugeben. Jedem, der sich in dieses Gebiet einarbeiten will, wird dies Werk, das das Gebiet in klarer und präziser Form behandelt, unentbehrlich sein. — Auf Einzelheiten dieser englischen Ausgabe an dieser Stelle einzugehen, erübrigt sich, da soeben eine deutsche Ausgabe in erweiterter und ergänzter Form erschienen ist. *G. Scheibe.* [BB. 194.]

Rapports et Discussions sur des Questions d'actualité. Von Institut International de Chimie Solvay. 562 Seiten. Troisième Conseil de Chimie tenu à Bruxelles du 12 au 18 avril 1928. Verlag Gauthier-Villars & Cie., Paris. Preis 70 frs.

Eine der Hauptaufgaben des im Jahre 1912 gegründeten Institut International de Chimie Solvay ist die Organisation eines alle drei Jahre in Brüssel tagenden internationalen Conseil de Chimie zur Förderungen wichtiger Probleme der Chemie.

Das vorliegende Buch enthält die auf der 3. Versammlung unter dem Vorsitz von Sir William Pope am 12.—18. April 1928 gehaltenen Vorträge und die sich daran anschließenden Diskussionen. Über folgende Themen wurde gesprochen: 1. Eric K. Rideal: Chemische Reaktionen in der elektrischen Entladung. 2. W. Mund: Die aktiven Formen der Elemente. 3. A. Berthoud: Die photochemische Sensibilisierung. 4. E. Slater Price: Die photographische Empfindlichkeit. 5. F. G. Donnan: Thermodynamische Theorie einiger Gleichgewichte in Berührung mit halbdurchlässigen Membranen. 6. Pierre Girard: Die selektive Permeabilität der Membrane; ihre physikalischen und chemischen Wirkungen. 7. G. Urbain: Die chemischen Valenzen. 8. N. V. Sidgwick: Die veränderliche Valenz. 9. Paul Walden: Freie Radikale und ungesättigte Körper. 10. O. Karrer: Untersuchungen über komplexe Kohlenhydrate.

Die meisten dieser Vorträge stellen in der Hauptsache zusammenfassende Referate dar, wenige nur sind Berichte eigener Forschungsergebnisse, wie z. B. die Mitteilung Karrers über Cellulose und das damit eng verwandte Lichenin. Die überaus regen Diskussionen zeigen einerseits, wie groß das Interesse der Chemiker an den zur Besprechung ausgewählten Fragen ist; andererseits lassen sie jedoch erkennen, wie wenig geklärt die meisten dieser Probleme bisher sind, und wie nützlich gerade deshalb eine Aussprache der Fachgenossen sein wird. Das Buch wird Fachleuten außer den Übersichten über häufig recht umfangreiche Gebiete manche Anregung gerade bei der Lektüre der Diskussionen geben. Auch zur Einarbeitung in eines der genannten Themen kann es gute Dienste leisten, zumal die Arbeiten mit sehr zahlreichen Literaturangaben versehen sind. *Josephy.* [BB. 111.]

Keramische Rechentafeln. Von Dr. Hermann Bollenbach. 2. Auflage 1929, 114 Seiten. Verlag Knapp, Halle. Br. RM. 6,90, geb. RM. 8,40.

Die bekannten Rechentafeln sind in bester Zusammenstellung in zweiter Auflage herausgebracht worden und ermöglichen die Berechnungen von Versatzsegerformeln, Frittenzusammensetzung, Gesamt-Molekulargewichten und rationellen Analysen auf einfachstem Wege. Die dazu gegebenen Erläuterungen, die Tabellen für Atom- und Molekulargewichte, Logarithmen und Antilogarithmen sind beigefügt. Das Büchlein kann warm empfohlen werden. *Salmang.* [BB. 173.]

Farbstofftabellen. Von Gustav Schultz. VII. Auflage, neu bearbeitet und erweitert von Dr. Ludwig Lehmann. Weidmannsche Buchhandlung, Berlin 1929. Etwa 18 Lieferungen zu je RM. 8,—. (Bisher liegen vor Lieferung 1 bis 4.)

Mit seltener Treue und Hingabe ist Lehmann den Verpflichtungen nachgekommen, die die Übernahme der ihm übertragenen schwierigen Aufgabe in sich schloß. Nicht nur die neuere Literatur auf dem Farbstoffgebiet ist berücksichtigt, sondern Lehmann hat auch aus der älteren Literatur alles zusammengetragen, was für den Fachmann von Interesse ist, so daß die neue Auflage geradezu als Quellennachweis und geschichtlicher Leitfaden dienen kann. Als besonders bemerkenswert vom Standpunkt der Wissenschaft mag an dieser Stelle noch erwähnt werden, daß Lehmann auch die inzwischen veralteten Farbstoffe, die nicht mehr im Handel erscheinen, wieder in das Verzeichnis aufgenommen hat, wodurch eine vielfach mit Bedauern empfundene Lücke beseitigt ist.

Die Nachwirkungen, um nicht zu sagen Umwälzungen, die der Weltkrieg auf dem Gebiete der Teerfarbenindustrie hervorgerufen hat, machen sich auch in der VII. Auflage bemerkbar. Man staunt über die auch heute noch überraschend große Zahl der an der Farbenfabrikation beteiligten in- und ausländischen Firmen. Allerdings hat Lehmann in viel weitergehendem Maße, als dies in früheren Auflagen geschehen ist, außer den Teerfarbstoffen auch die Industrie der natürlichen Farbstoffe und Farbstofflacke sowie der Erd- und Mineralfarben berücksichtigt. Die — man kann fast sagen — stürmische Entwicklung der Küpenfarbstoffe machte einige Verschiebungen notwendig, die wesentlich zur Übersichtlichkeit dieses wichtigen Gebietes beitragen. Dies wird der Leser am deutlichsten an dem Kapitel „Farbstoffe der Anthrachinonreihe" bemerken, in dem bisher die Unterscheidung zwischen Beizen-, Küpen- und Säurefarbstoffen nur mangelhaft durchgeführt war, abgesehen von der Vermischung mit Farbstoffen der Naphthalinreihe.

Eine erhebliche Erweiterung hat die Gruppe „Natürliche organische Farbstoffe" erfahren. Eine solche schien nach den Willstätterschen Arbeiten über die Blütenfarbstoffe geboten, zumal im Hinblick auf ihre nahen Beziehungen zu einzelnen technisch wichtigen Flavon- und Flavonolfarbstoffen.

Die alte Einteilung der Seiten in die verschiedenen Spalten ist unverändert geblieben. Die Spalte „Eigenschaften und Verhalten, Verwendung und Farbton" hat durch zahlreiche Angaben (von Formánek) über die Absorptionsspektren der Farbstoffe eine wünschenswerte Ergänzung erfahren. Auch die verschiedenen Echtheitseigenschaften sind in vervollkommneter Form angeführt.

Hinsichtlich der Echtheitsprüfungen finden sich in der zweiten Lieferung neben den älteren Normen die nach dem vierten Bericht der „Echtheitskommission" (1928) herausgegebenen Vorschriften (Verlag Chemie). An Stelle der bisherigen Vielheit der Bezeichnungen für die verschiedenen Echtheitsstufen ist eine einheitliche, allgemein angenommene Bezeichnung getreten.

Die „Farbstofftabellen" in der Lehmannschen Bearbeitung werden das bleiben, was sie unter ihrem Begründer waren: ein unentbehrliches wissenschaftliches Rüstzeug für jeden, der zu dem Gebiete der organischen Farbstoffe und Lacke oder der Erd- und Mineralfarben irgendwie, sei es als Erzeuger oder Verbraucher oder als wissenschaftlicher Bear-

beiter, in näherer Beziehung steht. Die von Ludwig Lehmann am Schluß seiner Vorrede ausgesprochene bescheidene Hoffnung, mit der VII. Auflage der Farbstofftabellen die alten Freunde zu erhalten und neue zu werben, dürfte in reichem Maße in Erfüllung gehen. *Bucherer.* [BB. 67.]

Verhalten von Chemikalien bei Bränden. Ein Unterrichtsheft für Feuerwehren, besonders für Freiwillige und Fabrikfeuerwehren, in Fragen und Antworten. Von Dr. Hans Dersin, unter Mitwirkung von Branddirektor Erich Tiedt †, Berlin. 2. Aufl. Feuerschutzverlag P. L. Jung, München 1929.

Das kleine Büchlein will nicht die umfangreiche Brandschutzliteratur ersetzen, sondern besonders den Feuerwehrmännern selbst in der gedrängten Form der Frage und Antwort ein möglichst schnelles Eindringen in den Stoff ermöglichen. Nachdem in der Einleitung die Vorgänge bei der Verbrennung und beim Löschprozeß erläutert werden, folgen Angaben über den Atemschutz. Teil I befaßt sich mit den leicht brennbaren Stoffen, eingeteilt in feste, flüssige und gasförmige. Die wichtigsten Vertreter der einzelnen Gruppen werden aufgeführt, ihre Eigenschaften beschrieben und die zweckmäßigste Brandbekämpfung besprochen. Teil II berichtet in gleicher Form über Stoffe, die zwar nicht brennbar sind, aber die Löscharbeit erschweren oder die Löschmannschaft gefährden. Es folgt zum Schluß eine tabellarische Zusammenstellung der erwähnten Stoffe und der Maßnahmen, die die Löschmannschaft bei einem Brande derselben zu treffen hat. Durch die gedrängte Form der Darstellung ist das den Verfassern vorschwebende Ziel einer raschen Orientierung in jeder Weise erreicht worden. Das Büchlein sollte deshalb in keinem chemischen Betriebe fehlen und insbesondere allen mit dem Brandschutz und der Brandbekämpfung beauftragten Personen in die Hand gegeben werden. *Sittenfeld.* [BB. 261.]

Grafes Handbuch der organischen Warenkunde, V. Bd., 2. Halbband: Gewerblich verwendete Tier- und Pflanzenstoffe. Synthetische Produkte. Herausgegeben von Prof. Dr. Victor Grafe, Wien. Lex. 8°, XVI, 416 S. auf Kunstdruckpapier mit 22 Abbildungen. C. E. Poeschel, Verlag, Stuttgart 1929. Subskriptionspreis RM. 23,50, in Leinen RM. 26,50.

E. Remenovsky, Wien, behandelt im ersten Kapitel die gewerbliche Verarbeitung von Borsten, Roßhaar, Därmen und Schwämmen, sodann folgt durch H. Kojetansky, Wien, eine ausführliche Darstellung der praktisch wertvollen Eigenschaften, der Gewinnung und der Verwertung der organischen Drechslerstoffe, d. h. von Knochen, Elfenbein, hornartigen Produkten, Perlmutter, Schildpatt, Fischbein, Steinnuß, Bernstein, Gagat (Jett), deren künstlich hergestellte Ersatzstoffe (Celluloid, Cellit, Cellon, Bakelit usw.) sowie von Federn aller Art. Die Struktur dieser Materialien wird durch gute Mikrophotogramme veranschaulicht.

Der 2. Teil des neuen Halbbandes ist den Produkten der chemischen Industrie gewidmet. Dr. G. Cohn, Berlin, hat das Kapitel „Synthetische Farbstoffe, Desinfektionsmittel, Photographische Chemikalien und Chemikalien für Schädlingsbekämpfung" bearbeitet. Einen breiten Raum (S. 69 bis 210) nimmt hier naturgemäß der Abschnitt „Synthetische Farbstoffe" ein, in dem zunächst Darstellung und Eigenschaften der Ausgangsmaterialien, dann die Beschreibung der wichtigsten Farbstoffe und ihre Analyse sowie endlich ihre volkswirtschaftliche Bedeutung dargelegt werden. Der Verf. hat in anerkennenswerter Weise das praktisch Wichtige des Riesengebietes auszuwählen gesucht und in leicht verständliche, übersichtliche Form gebracht; trotzdem wird dieser wie die nachfolgenden Aufsätze, abgesehen von dem interessanten wirtschaftlichen Teil, nur demjenigen Benutzer des Handbuchs wirklich wertvoll sein, der die entsprechenden chemischen Vorkenntnisse besitzt, eine Anforderung, die freilich auf dem ganzen Gebiet der Materialkunde sich mehr oder weniger fühlbar machen muß. Naturgemäß gilt das Gesagte in besonderem Maße für die nachfolgenden Kapitel Desinfektionsmittel, Photographische Chemikalien und Chemikalien für Schädlingsbekämpfung, in denen wir alles zusammengestellt finden, was praktisch von Bedeutung erscheint. — Der Aufsatz „Pharmazeutische und sonstige synthetische Präparate" von E. Kuh, Wien, bringt in chemisch-systematischer Anordnung Darstellung, Eigenschaften und Verwendung der pharmazeutisch wichtigen Verbindungen, wobei die neuesten synthetischen Verfahren meist Berücksichtigung finden. Auch die wichtigeren Alkaloide sowie die Nährmittel werden behandelt. Ein Verzeichnis der Heilmittel nach ihren therapeutischen Verwendungsgebieten ist angefügt.

Im Anschluß an die Pharmazeutica gibt O. Metzger, Stuttgart, einen interessanten Bericht über Gewinnung, Anwendung und Prüfung der Hormone, in dem die neuesten Forschungen auf diesem jetzt so intensiv beackerten Neuland entsprechende Berücksichtigung finden. In einem Anhang wird die Herstellung von Blutpräparaten behandelt.

Zum Schluß bietet der vorliegende Halbband noch einen Aufsatz von G. Grasser, Sapporo, über künstliche Gerbmittel anorganischer und organischer Herkunft, in dem der Fachmann das Wissenswerte auf diesem Gebiete erläutert.

Der neue Halbband ist nach Form und Inhalt dem Zweck des Handbuchs in durchweg glücklicher Weise angepaßt, und die günstige Beurteilung, die der voraufgehende Halbband erfahren, kommt auch dieser letzten Ausgabe zu. *M. Busch.* [BB. 164.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Dr. Eduard Marckwald.

Am 28. September starb nach langer Krankheit Eduard Marckwald im 60. Lebensjahr. Er war als Schüler Friedheims in der anorganischen Chemie groß geworden und blieb von seiner Studentenzeit an ein Freund seines Mitlehrers Prof. Rosenheim. Er hatte sich bald nach seinen Lehrjahren auf dem Gebiet des Akkumulatorenbaues betätigt und dort Erfolge erzielt. Hier fand er als Baustoff den Kautschuk, der ihn sehr interessierte. Sein Interesse konnte sich dann weiter ausgestalten, als das Henriquessche Laboratorium verwaist war und einen neuen Leiter brauchte. Er übernahm das Institut, welches unter dem Interregnum stark gelitten hatte, etwa 1900. Auf sehr bescheidener Grundlage entwickelte sich eine Gemeinschaftsarbeit zuerst mit Dr. Martin Stange, dann mit dem Unterzeichneten, die dem Laboratorium den alten, unter Henriques erworbenen Ruf wiedergewann und darüber hinaus einen neuen Freundes- und Klientenkreis sicherte.

Marckwalds Veröffentlichungen liegen in der Hauptsache auf dem Gebiet der Kautschukanalyse. Hier wird sein Name neben dem von Henriques seinen Klang behalten. Ein treues Gedenken werden wir ihm bewahren. F. Frank.

MITTEILUNGEN DER GESCHÄFTSSTELLE

Wir hatten für unsere Mitglieder für Unfall- und Haftpflichtversicherung Vorzugsbedingungen bei der Frankfurter Allgemeinen Versicherungs-Aktien-Gesellschaft. Die Rechtsnachfolgerin dieser Gesellschaft teilt uns mit, daß durch die aus den Tageszeitungen bekannten Ereignisse der Versicherungsbestand sowie die Organisation der „Frankfurter Allgemeinen" nicht betroffen worden sind. Sie fährt fort:

„Wir geben hiermit bekannt, daß wir durch Vertrag mit der „Frankfurter Allgemeinen Versicherungs-Aktien-Gesellschaft" die Garantie für alle Verpflichtungen aus deren Versicherungsverträgen in folgenden Versicherungszweigen übernommen haben: Feuer-, Wasserleitungsschäden-, Einbruchdiebstahl-, Aufruhr-, Glas-, Transport- (einschließlich Valoren- und Schmucksachen), Kraftfahrzeug-, Unfall-, Haftpflicht- und Regenversicherung, außerdem auf dem Gebiet der Kredit-, Kautionsund Garantieversicherung Bürgschaften für gestundete Zölle, Steuern, Abgaben, Frachten, Spritmonopole, Kaufgelder, Lieferungs- und Leistungskautionen, Prozeßkautionen, Holzkautionen, Kohlenkaufgelder und Exportkreditversicherungen.

Nicht von der Garantie erfaßt sind alle übrigen Kreditversicherungen, also insbesondere die mit der Absatzfinanzierung zusammenhängenden Geschäfte, Hypothekenversicherungen, Finanzgarantien usw., sowie Rückversicherungen jeder Art.

Der gesamte von uns garantierte Versicherungsbestand wird von der heute von uns gegründeten „Neuen Frankfurter Allgemeinen Versicherungs-Aktien-Gesellschaft" mit unserer Garantie übernommen.

Allianz und Stuttgarter Verein Versicherungs-A.-G."

Wir machen darauf aufmerksam, daß die Versicherten nach wie vor zur Zahlung ihrer Prämie verpflichtet sind.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für die Rubrik „Mitteilungen der Geschäftsstelle": Prof. Dr. A. Klages, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.

Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 42 — **19. OKTOBER 1929 * SEITE 997—1016** — **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

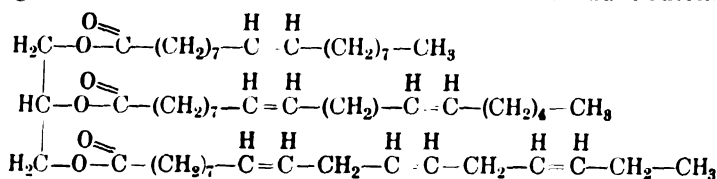
42. Jahrgang, S. 997—1016 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 19. Oktober 1929, Nr. 42

Oxydation und Verwitterung von Leinölanstrichen. II.

Von Dr. J. D'Ans, Berlin.
Aus den wissenschaftlichen Laboratorien der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H.

(Eingeg. 2. Juli 1929.)

Die Wiederholung unserer Versuche[1]) über die Oxydation von Leinöl hat die vorjährigen, bekanntgegebenen Ergebnisse bestätigt. Neben den niedermolekularen Oxydationsprodukten Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Formaldehyd, Ameisensäure treten Propionsäure, Capronsäure, Pelargonsäure und Azelainsäure auf[2]). Die Bildung dieser Spaltprodukte bei der Oxydation des Leinöls ist auf Grund der allgemein angenommenen Formel für das Leinöl einfach zu deuten.



Bemerkenswert ist das Auftreten der Pelargonsäure, womit bewiesen ist, daß die Ölsäure selbst zu einem Teil an der Doppelbindung aufgespalten wird. Die niedermolekularen Oxydationsprodukte dürften aus den Kohlenstoffatomen stammen, die zwischen den Doppelbindungen bei der Linol- und Linolensäure liegen.

Interessant wäre die Fassung ihrer primären Oxydationsprodukte. Sie ist bisher nicht gelungen.

Die Feststellung aller dieser einfachen Oxydationsprodukte des Leinöls hat uns veranlaßt, die Frage zu verfolgen, welche Einwirkung diese Abbauprodukte auf die Haltbarkeit der Filme selbst haben können, wenn sie sich durch zufällige Bedingungen im Film anreichern. Diese Produkte sind saurer Natur, und es ist daher zu unterscheiden, ob sie auf einen reinen Leinölfilm einwirken, oder ob Pigmente im Film zugegen sind. Hierbei sind naturgemäß zwei Fälle möglich:

1. daß die Pigmente mit den sauren Oxydationsprodukten reagieren, wie z. B. Bleiweiß, Zinkoxyd, Bleioxyd usw. oder aber
2. daß die Pigmente indifferent sind, wie z. B. Blanc fixe, Titandioxyd usw.

Ferner sind verschiedene Ergebnisse zu erwarten, wenn diese Stoffe trocken oder in Anwesenheit von Wasser zur Einwirkung kommen. Unsere Versuche sind natürlich Kunstversuche, wobei die angewandten Konzentrationen an den einzelnen, als Oxydationsprodukte des Leinöls bekanntgewordenen Stoffen viel größere sind, als sie jemals in der Natur vorkommen können. Diese Möglichkeit führt zu einer recht erwünschten Beschleunigung der Versuche und zu einem besonders deutlichen und starken Auftreten der Einwirkungen und deren Folgen. Trotz dieser Abweichung von den natürlichen Verhältnissen haben diese Versuche aber doch zu charakteristischen Erscheinungen geführt. Für unsere Fragestellung sind die leichtflüchtigen und indifferenten Substanzen wie Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserdampf zunächst ohne Bedeutung.

Die Versuche wurden in einfachster Weise durchgeführt. Auf Glasplatten, auf denen sich wohldurchtrocknete Filme von Firnis oder von Firnis mit den verschiedenen Pigmenten befanden, wurden kleine Mengen der verschiedenen, in Frage kommenden Substanzen aufgetropft, zum Teil in reiner Form, zum Teil auch mit Wasser verdünnt. Man kann nun an dem Verhalten der Tropfen, an dem Aussehen der behandelten Stellen während des Versuches und nach Verflüchtigung der aufgebrachten Säure sowie an der Veränderung beim Lagern mit auffallender Sicherheit das verschiedene Verhalten dieser Säuren, die bei der Oxydation des Leinöls entstehen, feststellen und sehen, wie sie auf Firnis und auf Anstriche mit den verschiedenen Pigmenten einwirken. Hierbei ergab sich naturgemäß, daß die Wirkungen dieser Säuren auf die Leinölfilme und auf die Filme mit indifferenten Pigmenten ganz gleichartige sind. Die Einwirkung der verschiedenen Säuren geht parallel mit ihren allgemeinen Eigenschaften. So wirken die einfachsten Säuren, Ameisensäure und Essigsäure, die den Ölfilm wenig zum Quellen zu bringen vermögen, so gut wie gar nicht auf den Film ein. Dies Verhalten ist zum Teil bedingt durch die verhältnismäßig hohe Flüchtigkeit dieser Säuren. Bei den natürlichen Verhältnissen wird dieser Umstand noch stärker hervortreten, da die sich bei der Oxydation bildenden kleinen Mengen an Ameisensäure sehr rasch aus dem Film verdampfen. Schon die Propionsäure löst sich leichter in dem Film und bringt diesen unter Faltenbildung zum Quellen. Noch stärker wirken Capronsäure und Pelargonsäure oder Leinölsäure ein. Jede zeigt aber ein etwas verschiedenes und charakteristisches Verhalten. Bei der Leinölsäure macht sich eine Oxydation der Leinölsäure während der Versuche bemerkbar.

Propionsäure, Capronsäure und schließlich in geringem Maße auch die Pelargonsäure verflüchtigen sich langsam aus dem Film. Die Beschädigung des Filmes geht aber nicht vollständig zurück.

Macht man dieselben Versuche mit Anstrichen, die basische Pigmente enthalten, wie Zinkweiß und Bleiweiß, so sind die Erscheinungen komplizierterer Natur, weil einmal die oben für die reinen Filme angegebenen Verhältnisse wieder auftreten, anderseits die Basizität des Pigmentes und die Eigenschaften der sich durch Umsetzung der Säure mit den Pigmenten bildenden Salze von ausschlaggebendem Einfluß sind auf die Veränderungen, die bei diesen Versuchen die Anstriche erleiden[3]). Die Erscheinungen hängen auch noch etwas

[1]) Ztschr. angew. Chem. 41, 1193 [1928].

[2]) D'Ans und Mitarbeiter, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 283—296 [1927]. S. Merzbacher, ebenda 35, 173 [1928].

[3]) Über die Bildung der Verbindungen der Pigmente mit den Bestandteilen des Leinöls, insbesondere über die Frage der Verseifung des Öles und Bildung von echten Metallseifen liegt eine große Literatur vor, aus der einige der neueren Arbeiten erwähnt sein mögen: Ragg, Vom Rost und Eisenschutz, 1928, Farben-Ztg. 34, 1605, 1661 [1929]. Droste, Seifenbildung in Anstrichen, Abhandlung II. Herausgegeben vom Fachausschuß für Anstrichtechnik beim Verein deutscher Ingenieure. Eibner u. Laufenberg, Über Bleileinölseifen und Bleipigmente; s. a. Korrosion u. Metallschutz 4, 102 [1928]. Blom, ebenda 2, 238 [1926].

ab von der Menge an Säure, die hier zur Anwendung kommt. Bei der Einwirkung von Ameisensäure und Essigsäure beobachtet man, daß der Film so gut wie intakt bleibt, die Pigmente aber gelöst werden. Es bildet sich ein durchscheinender Fleck, denn die gebildeten Zink- und Bleisalze verbleiben wegen ihrer hohen Löslichkeit nicht im Film.

Schon das Zinksalz der Propionsäure führt zu einer starken Störung des Filmes. Noch charakteristischer tritt diese Erscheinung bei Anwendung von Capronsäure und Pelargonsäure auf. Die Filme quellen stark und werden spröde und brüchig. Der Film hebt sich von der Unterlage in einzelnen großen Schollen ab, wie man dies von Zinkweißanstrichen auch kennt. Nicht viel anders, wenn auch nicht in diesem starken Ausmaße, verändern sich die Bleiweißanstriche. Die Ölsäure und Leinölsäure ergeben ein starkes Quellen und Klebrigwerden der Anstriche. Es kommt zu Runzelbildungen, wobei bei der Leinölsäure natürlich durch die Oxydation eine Bräunung der Masse eintritt. Die gewaltsam hervorgerufenen Erscheinungen bei der Einwirkung der Säuren auf Zink- und Bleiweißanstriche erinnern in charakteristischer Weise an manchen Zerfall von Anstrichen, wie er in der Natur vorkommt. Die Analogie der Erscheinungen geht so weit, daß charakteristische Unterschiede mancher Zerfallserscheinungen von Zinkweißanstrichen und Bleiweißanstrichen hier wieder zutage treten, wie z. B. der, daß die Bleiweißanstriche stets zu weniger harten Gebilden führen als die Zinkweißanstriche.

Wenn diese Versuche schon zeigen, daß man die Einwirkung der Abbauprodukte des Leinöls auf die Anstriche bei Fragen über deren Veränderung berücksichtigen muß, sind die Ergebnisse einer zweiten Versuchsreihe noch interessanter und bedeutungsvoller. Wir haben die Einwirkung von Säure auf die Filme in feuchter warmer Atmosphäre (34°) untersucht. Die Versuche sind hauptsächlich mit Capronsäure ausgeführt worden, sie haben gezeigt, daß alle Filme ausnahmslos eine sehr starke Quellung und Aufnahme von Wasser aufwiesen und in kurzer Zeit weich und klebrig wurden. Die Glasplatten mit den verschiedensten trockenen Anstrichen wurden mittels einer verdünnten ätherischen Lösung der Capronsäure beladen und nach dem Verdunsten des Äthers in einem geschlossenen Behälter der Einwirkung der warmen, feuchten Atmosphäre ausgesetzt.

Der Einfluß von Feuchtigkeit unter gleichzeitiger Einwirkung von Säure geht so weit, daß solche Filme nach dem Trocknen und Verdunsten der Säure immer noch klebrig bleiben können, ein Zeichen dafür, daß eine weitgehende Veränderung des Filmes vor sich gegangen ist. Es scheint, als ob unter diesen ganz besonders ungünstigen Versuchsbedingungen das Linoxyn eine Hydrolyse erleidet. Was im Kunstversuch in wenigen Tagen durch besondere Mißhandlung möglich ist, darf beim Naturversuch, bei dem die Zeiten viel, viel längere sind, nicht ausgeschlossen bleiben. Wir haben jedenfalls hier durch Laboratoriumsversuche einen Fall gefunden, bei dem das Wiedererweichen von Leinölfilmen auf eine chemische Einwirkung und Veränderung zurückgeführt werden muß. Es würde zu weit führen, hier die feinen Unterschiede, die sich im Verhalten der verschiedenen Pigmente zeigten, ausführlich zu erörtern. Jedes zeigt ein charakteristisches Verhalten. Es ist z. B. von Interesse, daß bei einem Bleiweißanstrich durch die Einwirkung von Feuchtigkeit bei ständiger Gegenwart von Capronsäure in der feuchten Atmosphäre die eintretende Synärese bis zu einer Erscheinung führt, die der bekannten Krokodilhautbildung ähnlich ist. Nach dem Trocknen ist der Anstrich wohl wieder fest, quillt aber wieder sehr stark, sobald er in eine feuchte, warme Atmosphäre gebracht wird. Auch reiner Firnis gibt dieselbe Erscheinung, wie man sie bei allen reinen Firnisanstrichen, z. B. auf Holz, beobachten kann, ein Zusammenziehen zu einzelnen Tropfen, die je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft mehr oder weniger klebrig werden. Also auch bei diesen Versuchen, die selbstverständlich so durchgeführt wurden, daß eine Infektion und Zerstörung durch Pilze nicht eintreten konnte, finden wir wieder eine Parallelität zwischen den beobachteten Erscheinungen dieser gewaltsamen Versuche und dem, was in der Natur beim Zerfall einzelner Anstriche beobachtet werden kann.

Die Ergebnisse obiger Versuche beweisen, daß den Witterungseinflüssen und den Bedingungen beim Trocknen und Erhärten der Filme eine wesentliche Beachtung zu schenken ist für die Beurteilung der Frage über die Haltbarkeit und Wetterbeständigkeit von Leinölanstrichen. Es sei erinnert an die Erfahrung, daß im Herbst hergestellte Anstriche besser und sicherer erhalten bleiben als Anstriche, die z. B. im Spätfrühjahr oder Sommer ausgeführt worden sind.

Die Bildung von Verbindungen der Abbauprodukte des Leinöls mit aktiven Pigmenten ist ebenfalls bei der Frage über die Beständigkeit solcher Anstriche mit zu berücksichtigen.

Über die Frage der Konstitution des Linoxyns sei kurz das Folgende mitgeteilt: Bei einer Verseifung des Linoxyns kann die Bildung kleiner Mengen von Kohlensäure und Ameisensäure nicht vermieden werden, ein Beweis dafür, daß bei noch so vorsichtig durchgeführter Verseifung des Linoxyns der Oxydationsvorgang noch weiter verläuft, und zwar wahrscheinlich durch peroxydartig gebundenen, im Molekül noch vorhandenen Sauerstoffvorrat. Bei der Aufarbeitung des Hydrolysenproduktes wurden gefunden Glycerin, Propionsäure, Capronsäure, Pelargonsäure und verhältnismäßig viel Azelainsäure. Diese Feststellung ergibt, daß die schwachen Stellen im Leinölmolekül an den Stellen geblieben sind, an denen sich ursprünglich die Doppelbindungen in den Leinölsäure-Molekülen befunden haben. Selbstverständlich treten neben diesen Säuren auch noch die gesättigten Fettsäuren, wie Stearinsäure, auf, die am Glycerin gebunden und in den ursprünglichen Fetten schon enthalten waren. Ferner finden sich im Hydrolyseprodukt noch gewisse Mengen von unveränderten Säuren, der Linolensäure, Linolsäure und Ölsäure. Interessant ist, daß auch die Oxystearinsäure in dem Produkt der Hydrolyse gefunden worden ist.

Es sind auch einige Versuche gemacht worden, die Linoxynsäuren mit Permanganat zu oxydieren oder durch eine Alkalischmelze abzubauen. Aber auch bei der Aufarbeitung dieser Reaktionsprodukte konnten bis jetzt keine anderen neuen Bestandteile des Linoxyns nachgewiesen werden als die bisher schon erwähnten. Kein anderes Ergebnis hatte die Trennung mittels der Methylester der in den freien Linoxynsäuren vorhandenen Säuren.

Bei allen diesen Aufarbeitungen bleibt natürlich ein gewisser Rest eines bräunlich schwarzen, harzartigen Körpers, dessen restlose Aufarbeitung noch nicht endgültig in Angriff genommen worden ist. Vielleicht werden sich in diesem harzartigen Körper noch der eine oder andere neue Bestandteil des Linoxyns vorfinden, wenn es auch nach unseren Erfahrungen nicht wahrscheinlich ist.

Aus diesen Versuchen geht es mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß für die Eigenschaften des Linoxyns das Bestehenbleiben der Bindungen mit dem Glycerin von ausschlaggebender Bedeutung ist, und daß die Abspaltung von Pelargonsäure, Propionsäure, Capronsäure usw., die an den Enden der Moleküle der Leinölsäuren vor sich geht, von keinem großen Einfluß auf das Bestehen und die Eigenschaften des Linoxyns sein kann.

Zusammenfassend möchte ich nun die verschiedenen, von uns bisher einzeln nachgewiesenen Momente nennen, die zu einer Verwitterung und einem Abbau der Leinölanstriche führen:

1. die natürliche Oxydation,
2. die Hydrolyse unter Mitwirkung der Oxydationsprodukte des Leinöls und evtl. daraus gebildeter Verbindungen mit den Pigmenten,
3. die Zerstörung durch Pilze.

Die Versuche sind von den Herren Dr. S. Merzbacher und Dr. Weise durchgeführt worden.

[A. 119.]

Über das Umgehen mit Quecksilber.

Von Professor Dr. Alfred Stock, Karlsruhe i. B.

(Eingeg. 12. Juni 1929.)

Trotz aller Warnungen wird die Gefährlichkeit des Quecksilbers an vielen davon bedrohten Stellen, auch in so manchem chemischen Hochschulinstitut, noch immer unterschätzt. Man denkt: Wir haben so lange mit Quecksilber gearbeitet, ohne daß einer „krank" geworden ist! Oder: Es laufen wohl nur überempfindliche Personen Gefahr; auf solche seltenen Fälle kann man nicht allgemein Rücksicht nehmen! So wiegt man sich in eine trügerische und gefährliche Sicherheit[1]).

Über die Verbreitung der Empfänglichkeit gegenüber der Quecksilberwirkung liegen wichtige Beobachtungen des Landesgewerbearztes Prof. Dr. med. Holtzmann aus jüngster Zeit vor[2]). H. hatte in zwei Fällen Gelegenheit, eine größere Zahl von Personen zu untersuchen, die in einem und demselben Raum mit schwach quecksilberhaltiger Luft arbeiteten. Bei der Feststellung der Quecksilbervergiftung war er insofern besonders kritisch, als er den Befund nur dann als positiv betrachtete, wenn außer den nervösen Erscheinungen (Kopfschmerzen, Ermüdbarkeit, Erregbarkeit usw.) auch schon körperliche (Entzündungen, Blutungen, Geschwüre des Zahnfleisches; Lockerung von Zähnen; Durchfälle; Katarrhe) auftraten. Er berichtet: „In dem einen Laboratorium, früher Sammlungsraum, das erst seit fünf Monaten benutzt wurde und woselbst beim Reinigen des Bodens hinter einem Schranke ein halbes Pfund Quecksilber aus einem früher zerbrochenen Instrumente gesammelt werden konnte, hielten sich fünf Personen tagsüber mehr oder minder ständig auf. Diese alle äußerten spontan Beschwerden. Bei dreien war der Befund hinsichtlich Hg-Vergiftung stark positiv, bei zweien positiv . . . — Die 15 befragten Teilnehmer an einem Kursus im Physikalisch-chemischen Institut, ein Professor, ein Assistent und 13 Studenten, die sich nur während einiger Stunden in dem Kursraum aufhielten und daher dem Einfluß der Hg-Einwirkung weniger intensiv ausgesetzt waren, zeigten folgendes Bild: Bei fünf war die Hg-Einwirkung stark positiv, bei vier positiv und bei sechs negativ . . . Die Untersuchung der Luft ergab hier 15 γ Hg im Kubikmeter." Holtzmann fügt hinzu, daß auch bei den „negativen" Fällen Hg-Wirkung nicht ausgeschlossen war, und fährt fort: „Daraus geht hervor, daß überall in wissenschaftlichen Instituten, wo bei Verwendung des Hg nicht größte Vorsicht obwaltet und wo vielleicht auch noch die Durchlüftung mangelhaft ist, mit dem Auftreten von Hg-Vergiftungen zu rechnen ist. Die Disposition zur Erkrankung ist, wenn auch individuell verschieden, so doch im ganzen recht verbreitet". Dieser Schluß deckt sich mit den Erfahrungen, die ich selbst an meinen Mitarbeitern und mir machen mußte.

Da an gänzlichen Verzicht auf die Verwendung von Quecksilber an den Stätten wissenschaftlicher und technischer Arbeit wegen der bekannten Vorzüge des flüssigen Metalls leider nicht zu denken ist, erhebt sich die Frage: Wie schützt man sich vor den schädlichen Wirkungen des Quecksilbers? Diese Frage kehrte auch in den Zuschriften, die mir anläßlich meiner Veröffentlichungen über die Gefährlichkeit des Quecksilbers in großer Zahl zugingen, immer wieder.

Welche Mengen von Quecksilber sich in fast sämtlichen älteren chemischen oder physikalischen Laboratorien, im Fußboden, in Tischritzen, in Schubladen, aber auch an Stativen und Apparaten, befinden, kann sich niemand vorstellen, der nicht einmal eine Quecksilber-Razzia mit Taschenlampe und Lupe an solchen Orten mitgemacht hat. Oft ist es schwer, eine Stelle auszuspüren, an der bei genauer Untersuchung keine Quecksilbertröpfchen zu sehen sind. Unter den Dielen der Holzfußböden lagert das Quecksilber manchmal kiloweise. Solche Räume völlig zu entquecksilbern und die Luft in ihnen ganz quecksilberfrei zu bekommen, ist meist ein Ding der Unmöglichkeit. Man muß sich damit begnügen, den Quecksilbergehalt herunterzudrücken, so gut es durch Entfernen alles sichtbaren Quecksilbers, Belegen des Fußbodens mit Linoleum, Verkitten aller Fugen und Ritzen und dauerndes Lüften zu erreichen ist, gegebenenfalls auch durch Streichen der Wände und Decken mit Ölfarbe, wenn sich Quecksilber an der Wand kondensiert hat oder Quecksilberdampf aus dem darüberliegenden Stockwerk durch die Decke dringt.

Auch in Räumen, die nicht als Laboratorium dienen, ist nicht selten Quecksilber, weil darin Thermometer oder andere Quecksilber enthaltende Apparate zerbrochen wurden, wie es ja auch Holtzmann beschrieb. Dann befindet sich aber das Metall in der Regel nur im Fußboden, unter den Dielen und im Staube der Fugen. In solchem Falle ist es kaum nötig, den Fußboden aufzureißen und zu erneuern (zumal der Erfolg unsicher ist; das Quecksilber kann tief in den Untergrund geflossen oder destilliert sein), sondern es genügt, die weitere Verdampfung des flüssigen Giftes durch fugenloses Belegen des Bodens mit Linoleum zu verhindern. Besondere Sorgfalt ist den Stellen zu widmen, wo das Linoleum mit der Wand zusammenstößt. Anbringen von Leisten und Verkitten der Ritzen ermöglichen auch dort dichten Abschluß. Von der genügenden Wirksamkeit dieser Maßnahmen konnte ich mich selbst überzeugen: Ein Schreibzimmer, in dem der Holzstab-Fußboden stark quecksilberhaltig war und die Luft $^{2}/_{10\,000}$ mg Quecksilber im Kubikmeter enthielt, ließ sich in der geschilderten Weise so vollständig in Ordnung bringen, daß

[1]) Vgl. meinen letzten ausführlichen Bericht: Ztschr. angew. Chem. 41, 663 [1928].

[2]) Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 16, Heft 1 [1929].

in der Luft auch qualitativ kein Quecksilber mehr nachzuweisen war.

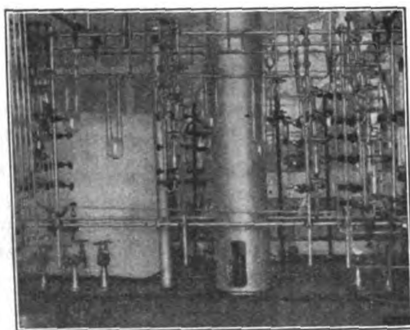
Nun zu den Vorsichtsmaßregeln beim Hantieren mit Quecksilber. Man muß überall wieder Quecksilber als das gefährliche Gift behandeln, das es ist und als das es von unseren Vorgängern, der Generation eines Bunsen und Hempel, behandelt wurde, nicht aber damit wie mit Wasser umgehen, wie man es sich unbegreiflicherweise in den letzten Jahrzehnten angewöhnt hatte.

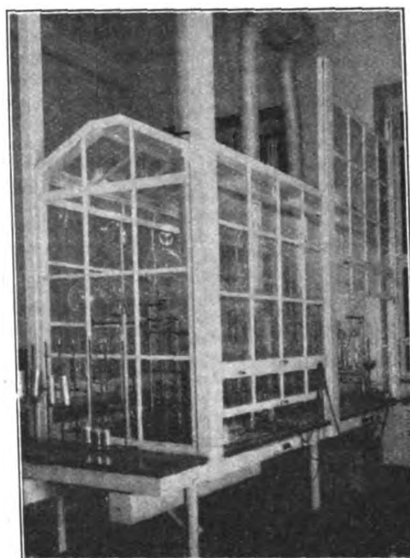
Offene Quecksilberflächen dürfen sich im freien Arbeitsraum längere Zeit nicht befinden. Dies gilt z. B. von Quecksilberdichtungen aller Art oder von den bekannten elektrischen Wippen-Kontakten. Derartige Apparaturen müssen unter gut ziehenden Abzügen stehen. Allenfalls kann man dem Verdampfen des Quecksilbers durch Überschichten mit Wasser, flüssigem Paraffin od. dgl. vorbeugen. Beachtung verdienen auch die Quecksilberluftpumpen, bei denen während des Betriebes quecksilbergesättigte Luft in den Arbeitsraum gelangt. Die entsprechenden Teile solcher Pumpen sind mit dem Abzug zu verbinden.

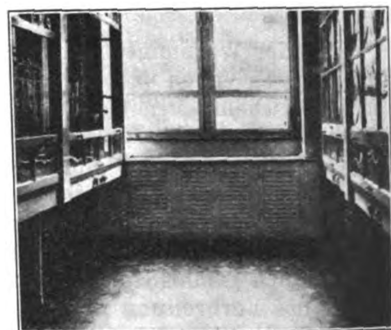
Grundsätzlich sollten alle Arbeiten mit Quecksilber nur in besonders eingerichteten „Quecksilberräumen" ausgeführt werden. Natürlich läßt sich dies nicht restlos durchführen; man müßte sonst ja auch die Quecksilberthermometer aus dem Laboratorium verbannen. Wenn aber in den allgemeinen Räumen (auch in der Vorlesung!) mit Quecksilber hantiert wird, so darf dies nur mit allen Vorsichtsmaßregeln, wie Unterstellen von Schalen u. dgl., geschehen. Es ist ja die besondere Niederträchtigkeit dieses Giftes, daß es, verspritzt, sich zu feinstem unzugänglichen Staub zerteilt, um dann ganz langsam unwahrnehmbar zu verdampfen.

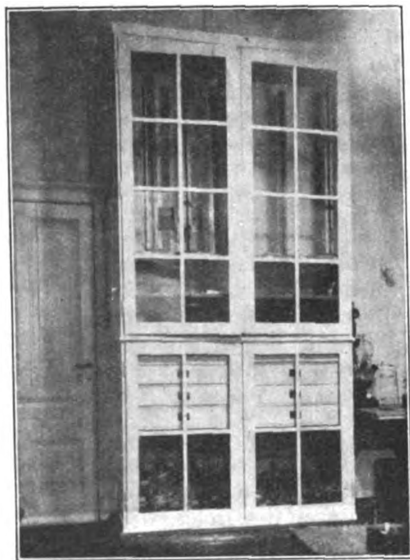
Als ein Beispiel für die Ausstattung von „Quecksilberräumen" sei an Hand einiger Abbildungen die Einrichtung meines Karlsruher Laboratoriums beschrieben, in dem wir bei unseren Hochvakuumapparaturen dauernd große Mengen Quecksilber verwenden.

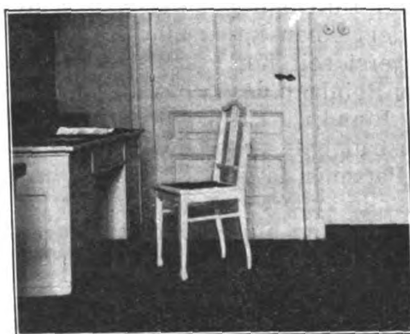
Erstes Erfordernis ist wirksamste Lüftung. Ein elektrischer Ventilator[3]), vor dem die einzelnen Abluftkanäle zusammenlaufen, kann die Luft im Arbeitsraum stündlich fünfmal erneuern; er bleibt dauernd in Betrieb, nachts, Sonntags und in den Ferien mit verminderter Kraft. Die Aufrechterhaltung der Lüftung ist wichtig, weil bei Unterbrechen der Entlüftung Quecksilberdampf aus den Abzügen usw. in den Arbeitsraum dringen und sich dort kondensieren könnte. Jede Abzugsöffnung trägt einen Tonschieber zur örtlichen Regelung der Entlüftung. An die Entlüftungsanlage sind außer allen Stellen, wo Quecksilberdampf entstehen kann, auch eine Anzahl von Abzugsöffnungen angeschlossen, die an den freien Wänden der Arbeitsräume unten und oben so verteilt sind, daß eine möglichst gleichmäßige Gesamtluftbewegung erzielt wird. Mit be-

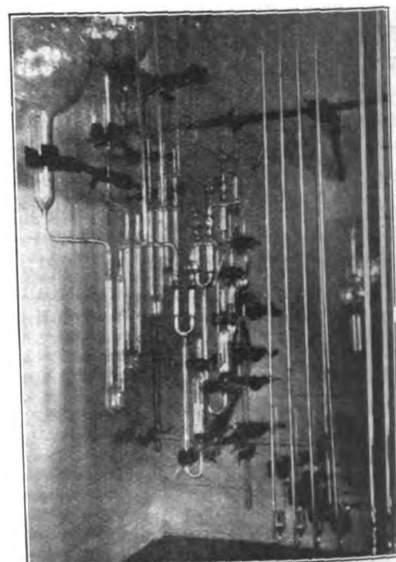

Abb. 2.


Abb. 1.


Abb. 3.


Abb. 4.

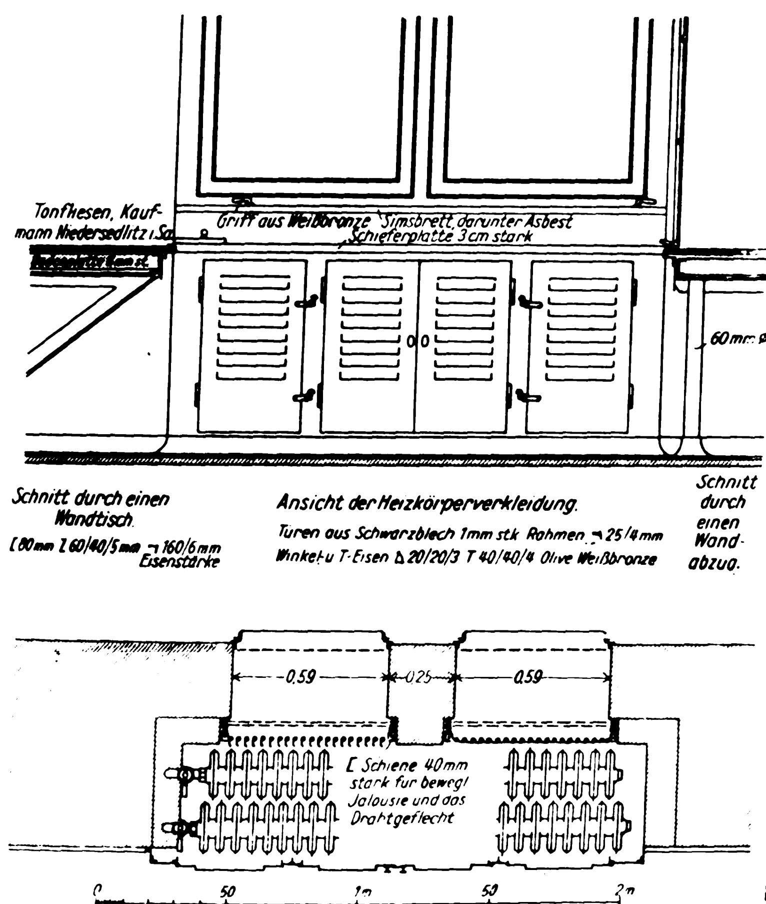

Abb. 5.


Abb. 6.

[3]) Hier liefert die Kraft für die Entlüftung eines Arbeitsraumes von 480 m³ Luftinhalt ein Gleichstrommotor von 1,2 kW Leistung (Umdrehungszahl von 950 bis 2850 je Minute regelbar), für diejenige eines Raumes von 130 m³ ein solcher von 0,5 kW. Durchmesser der Dach-Entlüftungsrohre: 50 cm und 25 cm.

sonderen Abzugseinrichtungen sind z. B. versehen: alle Arbeitstische, auf denen mit Quecksilber hantiert wird; die Spülbecken, in denen die Apparaturen gesäubert werden; der in einem verglasten Abzugsschrank untergebrachte Destillationsapparat zur Reinigung des Quecksilbers; die Schränke zur Aufbewahrung aller beim Arbeiten mit Quecksilber benutzten Gegenstände, einschließlich der Stative u. dgl. An ihnen haftet nach längerem Gebrauch immer Quecksilber.

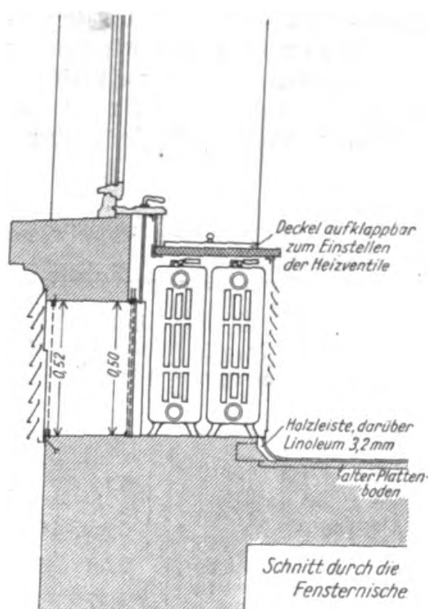
Abb. 1 (S. 1000) zeigt einen freistehenden Abzugs-Arbeitstisch. Die großen Schiebefenster (je 185 × 192 cm Fläche) sind möglichst leicht, mit Scheiben aus 1 mm starkem Cellon, das sich gut bewährt, sofern es nicht mit heißen oder chemisch angreifenden Dämpfen in Berührung kommt. Die Entlüftung erfolgt durch in der Mitte des Abzugstisches stehende, innen mit Asphalt überzogene, außen aluminiumbronzierte Eisenrohre, die unten und oben Schieber tragen (s. die Teilansicht 2). Tischbelag hier wie sonst aus fugenlosen schwarzen Schieferplatten, am Außenrande mit einer Sammelrinne für verspritztes Quecksilber.



Beim Einbau einer Entlüftungsanlage in ältere Arbeitsräume — wie in Karlsruhe — macht die Entlüftung kaum Schwierigkeiten. Abluftkanäle lassen sich in oder auf den Mauern immer unterbringen und über Dach führen[4]). Mehr Sorge macht die Zuführung der nötigen Mengen guter Frischluft. Diese darf nicht auch über Dach entnommen werden, weil sonst die Gefahr bestände, daß sie durch die Abluft verunreinigt wird; aber sie soll auch nicht anderen Räumen entstammen, bei denen man nicht sicher sein kann, daß sie ganz quecksilberfrei sind. Wir halfen uns, indem wir die Zuluftöffnungen unter den Fenstern anbrachten (vgl. Abb. 3). Diese Anordnung hat sich sehr bewährt. Ihre Einzelheiten gehen aus den genauen Konstruktionszeichnungen auf dieser Seite hervor. Die Luft strömt durch einen Mauerdurchbruch über Drahtsiebe und Heizkörper durch jalousieartige Öffnungen ein, ohne lästigen Zug zu verursachen. Klappen gestatten, ihre Menge zu regeln oder auch die Anlage nach außen ganz abzuschließen, was nachts bei strenger Kälte nötig ist, um dem Einfrieren der Heizkörper vorzubeugen.

Abb. 4 gibt einen hohen Apparateschrank wieder, der oben und unten an einen Abluftkanal angeschlossen ist. Wie alle Holzteile in den Quecksilberräumen ist er weiß lackiert.

Der Fußbodenbelag besteht aus einfarbigem braunen, möglichst fugenlos verlegten Linoleum. Trotz seiner bekannten Mängel, der Empfindlichkeit gegen Hitze und Alkali, ist Linoleum das Beste für Räume, in denen mit Quecksilber gearbeitet wird. Man muß es sachgemäß behandeln, damit seine Oberfläche glatt bleibt. Es darf nicht geölt (Quecksilber verschmiert sich mit Öl; graue Salbe!), sondern nur dünn und gleichmäßig gewachst werden. Wichtig ist, daß man es sorgfältig vor Rissen bewahrt und sich hütet, Nägel, Glassplitter u. dgl. hineinzutreten. An den Rändern ist das Linoleum — eine schon von Hempel getroffene Vorsichtsmaßnahme — unter Verwendung hölzerner Hohlkehlen etwa 10 cm hochgezogen (vgl. die Zeichnung), so daß keine unzugänglichen Winkel vorhanden sind. Die Zahl der Tischfüße u. dgl. ist möglichst eingeschränkt (vgl. Abb. 1 und 3). Arbeits-, auch Schreibtische (Abb. 5) ruhen, wo es angeht, auf Wandstützen. Die Schränke stehen auf gekehlten Sockeln, an denen das Linoleum gleichfalls in die Höhe geht (Abb. 4).



Äußere Jalousie aus Messingblech, 0,9 mm stark, auf …-Eisen, 25/25 mm; dahinter Drahtgeflecht 20/2 mm auf …-Eisen 12 mm, mit …-Eisen befestigt; dahinter zwei herausnehmbare Geflechte aus Messing, 1 mm Maschenweite; dahinter bewegl. und herausnehmbare Jalousie aus …-Eisen 1,5 mm. Fenstersimsbrett abschraubbar, zum Herausnehmen der Geflechte und der Jalousie.

Abb. 6 zeigt eine empfehlenswerte Art, die Quecksilberapparaturen ohne Stative, unter deren Platten und Füßen sich das Quecksilber mit Vorliebe Ruheplätze sucht, zu befestigen. In die Wand eingelassene Halter tragen Stangen, welche die Muffen und Klemmen halten.

Mit diesen Vorsichtsmaßregeln ist es gelungen, die Luft in den Räumen trotz des vielen Quecksilbers so rein zu halten, daß sich darin Quecksilber nicht oder nur eben in Spuren nachweisen läßt. Bei mehrjährigem Arbeiten sind Gesundheitsstörungen ausgeblieben.

[A. 102.]

[4]) Dort müssen sie in genügender Höhe frei enden (hier 5 m über dem flachen Dach), damit ein Zurückströmen der quecksilberhaltigen abgesaugten Luft in andere Institutsräume ausgeschlossen ist.

Über Bestimmung und Extraktion der Phenole in den Abwässern der Braunkohlenschwelereien.

Von Professor Dr.-Ing. P. Rosin, Dresden, und Dr.-Ing. H. Just, Dresden.

(Eingeg. 24. Mai 1929.) (Fortsetzung und Schluß aus Heft 41, S. 987.)

Inhalt: Prüfung der Wascheffekte verschiedener Extraktionsmittel hinsichtlich Entphenolung von Braunkohlen-Schwelwässern. Benzol erweist sich als ungeeignet, ein Zusatz von 20% Anilin erhöht jedoch den Wascheffekt erheblich. — Betrachtungen über die technische Anwendbarkeit einer Schwelwasserentphenolung mit Anilin-Benzol.

2. Extraktionsversuche.

Ein so vorzügliches Extraktionsmittel für Phenole das Chinolin-Benzol-Gemisch im Laboratorium ist, für die Technik kommt es, des unerschwinglichen Chinolinpreises wegen, nicht in Frage. Dort wird bisher einzig und allein Benzol, evtl. im Gemisch mit Benzolhomologen, verwandt. Nach Mitteilungen von Hoening[9]) erzielt man bei der Phenolgewinnung aus den Gaswässern der Kokerei mit 30% Benzol einen Wascheffekt von rund 75% bei einer Wassertemperatur von 62—65°. In erster Linie hatten wir also die Extraktion des Schwelwassers mit Benzol zu untersuchen. Lediglich um diese mit den Ergebnissen der Chinolin-Benzol-Extraktion vergleichen zu können, nahmen wir vorher eine Reihe von Waschversuchen mit verschiedenen Chinolin-Benzol-Mischungen vor, die Tabelle I zeigt. Es wurden nur die Reinphenole nach Methode I durch Bromierung bestimmt.

Tabelle I.
Extraktion mit Chinolin-Benzol, 50 ccm neutrales Schwelwasser und Zimmertemperatur.

Versuchs-Nr.	Extraktions-Mittel: Zusammensetzung	Ges. Menge auf Schwelw. %	Teilmengen ccm	Extr. Reinphenol g/l	Wascheffekt %
1	80 Vol.-% Benzol, 20 „ „ Chinol.	40	1×10, 2×5	5,14	92,5
2	do.	100	1×20, 3×10	5,36	97,5
3	do.	160	4×20	5,50	100,0
4	90 Vol.-% Benzol, 10 „ „ Chinol.	40	1×10, 2×5	4,77	86,7
5	do.	100	1×20, 3×10	5,14	92,5
6	95 Vol.-% Benzol, 5 „ „ Chinol.	40	1×10, 2×5	3,97	72,3
7	do.	100	1×20, 3×10	4,41	80,2

Tabelle II.
Extraktion mit Benzol bei Zimmertemperatur und 50—60° C.

Versuchs-Nr.	Benzolmenge, bez. auf Schwelw. Vol.-%	Teilmengen Benzol ccm	Schwelw.-Menge ccm	Temp. des Schwelw. °C	Extr. Reinphenol g/l	Wascheffekt %
8	40	1 × 10; 2 × 5	50	50—60	2,08	37,9
9	40	1 × 10; 2 × 5	50	18	1,83	33,3
10	80	1 × 40; 2 × 20	100	50—60	3,00	54,6
11	80	1 × 40; 2 × 20	100	18	2,80	50,9
12	100	1 × 20; 3 × 10	50	18	2,97	54,0
13	120	1 × 40; 4 × 20	100	50—60	3,51	63,9
14	200	5 × 20	50	18	3,91	71,1
15	300	5 × 30	50	18	4,10	74,7
16	700	7 × 50	50	18	3,96	72,0
17	1000	5 × 100	50	18	4,13	75,0
18	1500	7 × 100; 1 × 50	50	18	4,02	73,1

Die Versuche zeigen einerseits den großen Einfluß selbst geringer Zusätze von Chinolin zum Extraktions-Benzol: 40% Benzol-Chinolin mit 5% Chinolin extrahieren (nach Versuch 6) 72%, 40% Benzol ohne Zusatz dagegen (nach Versuch 9) nur 33% der Reinphenole. Andererseits ist festzustellen, daß der Wascheffekt bei Benzol ohne Zusatz derart ungünstig ist — praktisch kommt er ähnlich wie oben bei Extraktion mit Äther über 70% auch bei größten Mengen nicht hinaus —, daß wir uns nach besseren Extraktionsmitteln umsehen mußten.

In Tabelle III bringen wir, nach der Güte des Waschmittels geordnet, die Ergebnisse der Extraktionsversuche, die wir mit einer größeren Anzahl von Stoffen vornahmen. Bestimmung des Reinphenolgehaltes erfolgte nach Methode I.

Tabelle III.
Verschiedene Extraktionsmittel. Angewandt 100% Waschmittel auf je 50 ccm Schwelwasser in Teilmengen von 1mal 20 ccm und 3mal 10 ccm. Zimmertemperatur.

Versuchs-Nr.	Extraktionsmittel	Extrah. Reinphen. g/l	Wascheffekt %
19	80 Vol.-% Benzol, 20 Vol.-% Chinolin	5,36	97,5
20	Xylol	3,09	56,2
21	Toluol	2,97	54,0
22	Benzol	2,97	54,0
23	80 Gew.-% Benzol, 20 Gew.-% Naphthalin	2,90	52,7
24	Tetrachlorkohlenstoff	1,88	34,2
25	Tetralin	1,70	30,9
26	Petroläther	1,20	21,8
27	Leuchtpetroleum	1,01	18,3
28	Paraffinöl	0,66	12,0
29	80 Vol.-% Benzol, 20 Vol.-% Pyridin	4,79	87,1
30	80 Vol.-% Benzol, 20 Vol.-% Anilin	4,50	81,8

Von den zwei zu unterst stehenden Benzolgemischen abgesehen, übertrifft also lediglich Xylol mit einem Wascheffekt von 56,2% das Benzol um ein geringes. Die meisten Waschmittel extrahieren weit schlechter als Benzol.

Nach diesen Mißerfolgen hielten wir nach Stoffen Umschau, die, ähnlich wie das Chinolin, basischen Charakter besitzen, da darauf offenbar dessen gute Waschwirkung für die sauren Phenole beruht. Solche Verbindungen schieden wir von vornherein aus, die infolge ihres seltenen Vorkommens oder allzu hohen Preises keinerlei Aussicht boten. Am meisten versprachen wir uns vom Anilin, da dieses technisch in großem Maßstab hergestellt wird. Der Preis für das technische Produkt beträgt zwar immerhin rund das Dreifache des Benzolpreises, doch liegt er weit unter dem Chinolinpreis. Wesentlich teurer, und wegen seiner Wasserlöslichkeit auch weniger geeignet, ist offenbar das Pyridin, das wir nur deshalb interessehalber anwandten, weil es eine Verbindung von genau gleichem Typ wie das Chinolin darstellt.

Versuch 29—30 der Tabelle III zeigen einen günstigen Wascheffekt der Gemische von Benzol mit Pyridin bzw. Anilin. Derselbe liegt bedeutend über dem Wasch-

[9]) l. c.

effekt des Benzols und nähert sich mehr dem des Chinolin-Benzols.

Bei denjenigen untersuchten Extraktionsmitteln, die selbst bromierbar sind, ergeben sich zunächst bei der Phenolbestimmung zu hohe Werte, da entweder durch Lösung oder durch Emulsion mehr oder weniger große Mengen Waschmittel stets in die Phenolatlauge gelangen. Dieser Fall trat ein beim Tetralin, Tetrachlorkohlenstoff und auch beim Anilin.

Nach Waschen der Phenolatlauge mit Benzol, dessen hinreichende Menge in Blindversuchen ermittelt wurde, konnten stets zuverlässige Werte erhalten werden. Bei Anilin erweist es sich z. B. als völlig ausreichend, die Phenolatlauge mit 3 × 30 ccm Benzol zu waschen.

Tabelle IV.
Extraktionen von je 50 ccm Schwelwasser.

Versuchs-Nr.	Extraktionsmittel					Extr. Reinphen.	Waschefekt
	80 Vol.-% Benzol 20 Vol.-% Anilin		Reinbenzol		Ges. Menge		
	%	Teilm. ccm	%	Teilm. ccm	%	g/l	%
31	160	4×20	--	—	160	5,10	93,0
32	100	{1×20 / 3×10}	—	—	100	4,50	81,8
33	40	2×10	60	3×10	100	3,88	70,7
34	20	1×10	80	4×10	100	3,45	63,7

Die in Tabelle IV zusammengefaßten Versuche zeigen analog den Versuchen 1—3 in Tabelle I den Wascheffekt von Anilin-Benzol in Abhängigkeit von der angewandten Menge. Bei Versuch 33 und 34 wird mit verhältnismäßig wenig Anilin-Benzol vorextrahiert. Die Nachextraktion mit Reinbenzol soll im Schwelwasser gelöstes Anilin zurückgewinnen, wobei wir hofften, daß gleichzeitig an Anilin irgendwie gebundene Phenole vom Benzol aufgenommen würden. Das erwartete Ergebnis trat jedoch nicht ein. Die folgende Tabelle V enthält die Ergebnisse einer größeren Anzahl von Extraktionen mit Anilin-Benzol, die uns den Weg für ein gangbares Verfahren zeigen sollten. Vor allem kam es uns darauf an, mit möglichst wenig Extraktionsmittel, insbesondere Anilin, auszukommen. Wir untersuchten den Extraktionsverlauf aus dem neutralen und schwach mit H_2SO_4 bzw. SO_2 angesäuerten Schwelwasser. Hierbei fanden wir, daß das Ansäuern mit Schwefelsäure den Wascheffekt für Reinphenole nur wenig, den für Rohphenole dagegen erheblich günstiger gestaltet. Bedeutend geringer war der Einfluß des Ansäuerns mit schwefliger Säure. In anderen Versuchen ermittelten wir den Verlauf der Entphenolung des Schwelwassers durch stufenweise Waschung und Untersuchung der Extrakte. Wieder andere Versuche zeigen den Einfluß der Schwelwassertemperatur auf den Wascheffekt, wobei wir für Anilin-Benzol im Gegensatz zu Benzol einen günstigen Einfluß erhöhter Temperatur nicht feststellen konnten. Endlich kombinierten wir in einer Anzahl von Versuchen verschiedene Arbeitsweisen, einerseits, indem wir stufenweise neutral und schwefelsauer extrahierten, andererseits, indem wir in der ersten Stufe mit Benzol, dann mit Benzol-Anilin extrahierten. Wo es uns von Interesse schien, führten wir zum Vergleich der Wascheffekte Parallelversuche aus, in denen lediglich mit Benzol extrahiert wurde. Von einem näheren Eingehen auf den Zweck jedes einzelnen Versuches sehen wir ab. Die Tabelle bringt die Wascheffekte für Reinphenole und Rohphenole, bezogen auf den durch Chinolin-Benzol-Extraktion aus schwach schwefelsaurer Lösung bestimmten Gehalt des Schwelwassers von 6,42 g Reinphenolen und 11,1 g Rohphenolen im Liter. In Versuch 29—35 wurden für jede Extraktion 100 ccm, in Versuch 40—47 je 500 ccm Schwelwasser verwandt. Am Fuße der nächsten Seite bringen wir die nach den Werten der Tabelle gezeichneten Waschkurven von Benzol und Anilin-Benzol, aus denen die überlegene Wirkung des Anilin-Benzols deutlich hervorgeht.

Tabelle V

Versuchs-Nr.	Extr.-Mittel	Extr.-Mittel auf Schwelwasser ber. %	Extr. Reinphenol g/Ltr.	Extr. Reinphenol Wascheffekt %	Extr. Rohphenol g/Ltr.	Extr. Rohphenol Wascheffekt %	Reinphenolgeh. d. Rohphenols %	Bemerkung
35a	A.-B.	50	4,80	74,8	6,66	60,0	70,5	n.
b	„	50	0,85	13,2	2,47	22,2	21,1	s.
35	„	100	5,65	88,0	9,13	82,2	57,1	zus.
36a	Benzol	50	3,40	53,0	3,56	32,1	81,0	n.
b	„	50	0,70	10,9	2,60	23,4	28,4	s.
36	„	100	4,10	63,9	6,16	55,4	58,7	zus.
37	A.-B.	50	5,06 (4,84)	78,8 (75,3)	8,83	79,5	55,5	s. (SO_2)
38	A.-B.	100	5,50	85,5	nicht bestimmt			s.
39	Benzol	50	3,04 (2,92)	47,3 (45,5)	5,64	50,8	56,9	s. (SO_2)
40a	A.-B.	25	3,96	61,7	4,38	39,5	78,5	n.
b	„	25	1,00	15,6	2,34	21,0	28,2	s.
c	Benzol	25	0,00	0,0	0,20	1,8	25,0	
40	A.-B. Benzol	50 25	4,96	77,3	6,92	62,3	63,0	zus.
41a	Benzol	25	2,25	35,0	2,19	19,9	92,5	n.
b	„	25	0,84	13,1	2,11	19,0	31,4	s.
41	„	50	3,09	48,1	3,30	38,9	63,7	zus.
42	A.-B.	25	4,06	63,3	6,03	56,8	59,4	s.
43	A.-B.	25	3,73	58,5	4,75	42,8	72,5	(SO_2)
44	A.-B.	25	3,87	59,8	6,27	56,5	57,2	s. 50—60°
45	A.-B.	25	3,51	54,7	4,80	43,3	67,1	SO_2 50—60°
46a	Benzol	25	2,62	40,8	4,47	40,3	52 0	s. 50—60°
b	„	25	0,72	11,2	0,90	8,1	73,3	50—60°
c	„	25	0,37	5,8	0,36	3,2	80,3	50—60°
d	„	25	0,24	3,7	0,24	2,2	66,7	50—60°
46	„	100	3,95	61,5	5,97	53,8	57,5	zus.
47a	Benzol	25	2,74	42,7	4,28	38,5	54,8	s. 50—60°
b	A.-B.	25	1,66	25,8	1,88	17,0	68,5	50—60°
47	Benzol A.-B.	25 25	4,40	68,5	6,16	55,5	58,0	zus.

Erklärung zu Tabelle V. A.—B. ist die hier und im folgenden stets verwendete Abkürzung für ein Gemisch aus 80 Vol.-% Benzol und 20 Vol.-% Anilin. In der letzten Spalte bedeutet n Extraktion aus neutraler, s Extraktion aus 0,15%iger schwefelsaurer Lösung. SO_2 bedeutet Ansäuern des Schwelwassers vor Extraktion mit schwefliger Säure bis Lackmussauer.

Ein Vergleich zwischen Versuch 42 und Versuch 46 zeigt, daß mit 25% Anilin-Benzol hinsichtlich der Reinphenole wie auch der Rohphenole der gleiche Wascheffekt erzielt wird wie mit 100% Benzol. Dieses vermag vermag dem zu 75% entphenolten Schwelwasser überhaupt nichts mehr zu entziehen, wie Versuch 40c deutlich zeigt. Aus allen Versuchen aber geht hervor, daß eine 75—80%ige Entphenolung, die uns praktisch erforderlich schien, mit weniger als 50% Anilin-Benzol nicht erreicht wird. Diese Menge erschien uns für ein erfolgversprechendes Verfahren recht hoch. Vor allem aber war festzustellen, ob das bisher verwandte Anilin für analytische Zwecke ohne Nachteil durch das praktisch allein in Frage kommende technische Anilinöl ersetzt werden konnte. Diesem Zweck dienen die folgenden Versuche.

Tabelle VI.
Vergleich des Wascheffektes von Anilin für analytische Zwecke und Anilinöl technisch in benzolischer Lösung (100 ccm Schwelwasser je Extraktion).

Extraktionsmittel	Extr.-Mittel auf Schw.-wass. ber. %	Extr. Reinph. g/Ltr.	Extr. Reinph. Wascheffekt %	Extr. Rohph. g/Ltr.	Extr. Rohph. Wascheffekt %	Reinphen.-gehalt d. Rohphen.	Bemerkung
80 Vol.-% Benzol 20 „ „ Chinolin	160	6,37	100,0	10,38	100,0	n. best.	s
80 Vol.-% Benzol 20 „ „ Chinolin	50	6,08	95,4	9,18	88,4	53,5	s
80 Vol.-% Benzol 20 „ „ Anilin für anal. Zwecke	50	4,96	77,9	6,54	63,0	62,8	s
80 Vol.-% Benzol 20 „ „ Anilinöl techn.	50	4,92	77,2	6,50	62,6	65,0	s

Es zeigt sich keinerlei Unterschied im Wascheffekt zwischen Anilin für analytische Zwecke und Anilinöl technisch. Das Ergebnis der Extraktion mit 160% Chinolin-Benzol aus schwefelsaurem Schwelwasser ist wie früher gleich 100 gesetzt. Der Reinphenolgehalt des verwandten Schwelwassers ist gegenüber der letzten, etwa einen Monat zurückliegenden Bestimmung unverändert, dagegen hat sich der Rohphenolgehalt von 11 g/l auf 10,38 g/l vermindert. Bei den folgenden Versuchen wird stets Anilinöl technisch verwandt. Die 20%ige Lösung in Benzol wird wie bisher mit Anilin-Benzol bezeichnet.

Versuch 52: Es soll festgestellt werden, bei wieviel Gramm Reinphenol- bzw. Rohphenol/l eine Anilin-Benzol-Lösung gesättigt ist.

Ausführung: 50 ccm A.-B. werden mit 100 ccm Schwelwasser ausgeschüttelt: Extrakt E_1. Hierauf werden weitere 50 ccm A.-B. mit 2mal 100 ccm Schwelwasser ausgeschüttelt: Extrakt E_2. Dann werden neue 50 ccm A.-B. mit 3mal 100 ccm Schwelwasser ausgeschüttelt usw. Das Schwelwasser wird stets in Teilmengen von 100 ccm zum A.-B. zugesetzt. Vor Zusatz der frischen Teilmenge wird die extrahierte aus dem Scheidetrichter abgelassen. Je 100 ccm Schwelwasser werden mit 1 ccm 15%iger Schwefelsäure versetzt. Die Extrakte werden wie üblich untersucht. Die auf 1 l A.-B.-Extrakt umgerechneten Gehalte zeigt Tabelle VII.

Tabelle VII.
Phenolaufnahme von 1000 ccm A.-B. beim Schütteln mit der 2—20fachen Menge Schwelwasser.

Extrakt	Reinphenole: Im 1 l A.-B. enthalten g	Reinphenole: Zunahme je 1 l extr. Schwelwass. g	Rohphenole: Im 1 l A.-B. enthalten g	Rohphenole: Zunahme je 1 l extr. Schwelwass. g	1 l A.-B. / 1 l Schwelw.
E_1	8,58	—	11,32	—	1: 2
E_2	15,06	3,24	21,64	5,16	1: 4
E_3	21,42	3,18	31,28	4,82	1: 6
E_4	25,70	2,14	38,96	3,84	1: 8
E_5	28,97	1,63	46,52	3,78	1:10
E_6	32,33	1,68	49,16	1,32	1:12
E_{10}	36,44	0,51	61,04	1,48	1:20

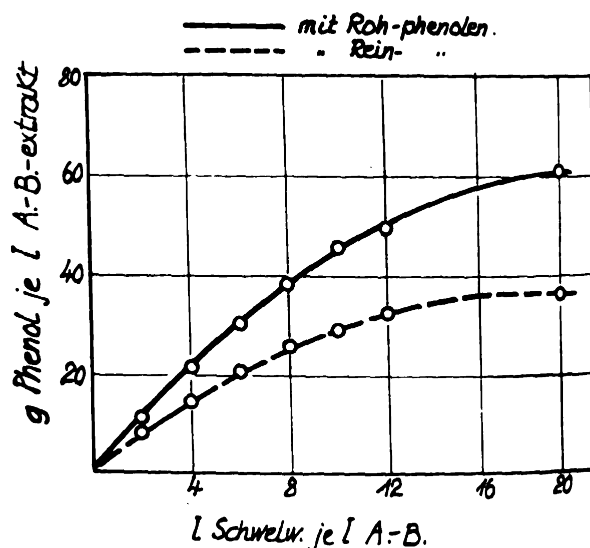


Abb. 2. Sättigungskurven des A.-B.

Tabelle VII sowie die Kurven nach Tabelle VII zeigen, daß 1 Liter Anilin-Benzol beim Schütteln mit 20 Liter Schwelwasser daraus 36,4 g Reinphenol bzw. 61 g Rohphenol aufnimmt. Eine völlige Sättigung des Anilin-Benzols ist wohl auch dann noch nicht erreicht. Die Sättigung erfolgt bedeutend schneller mit Reinphenolen als mit Rohphenolen, wie ein Vergleich der Kurven nach Tabelle VII zeigt. 1 Liter Anilin-Benzol nimmt nach Extraktion der zehnfachen Menge Schwelwasser aus jedem weiteren Liter durchschnittlich 1,5 g Rohphenol, dagegen nur noch 0,5 g Reinphenol auf.

Versuch 53. Stufenweise Extraktion von 500 ccm Schwelwasser, 0,15%ig an Schwefelsäure, mit 50% A.-B.

Versuchs-Schema.

Stufe						A.-B.-Extrakt
1.	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	E_1 (50 ccm)
2.	(2)	(2)	(2)	(2)	(2).	E_2 (50 ccm)
3.	(3)	(3)	(3)	(3)	(3).	E_3 (50 ccm)
4.	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	E_4 (50 ccm)
5.	(5)	(5)	(5)	(5)	(5).	E_5 (50 ccm)
1.—5. = 500 ccm Schwelwasser						E_1—E_5 (250 ccm)

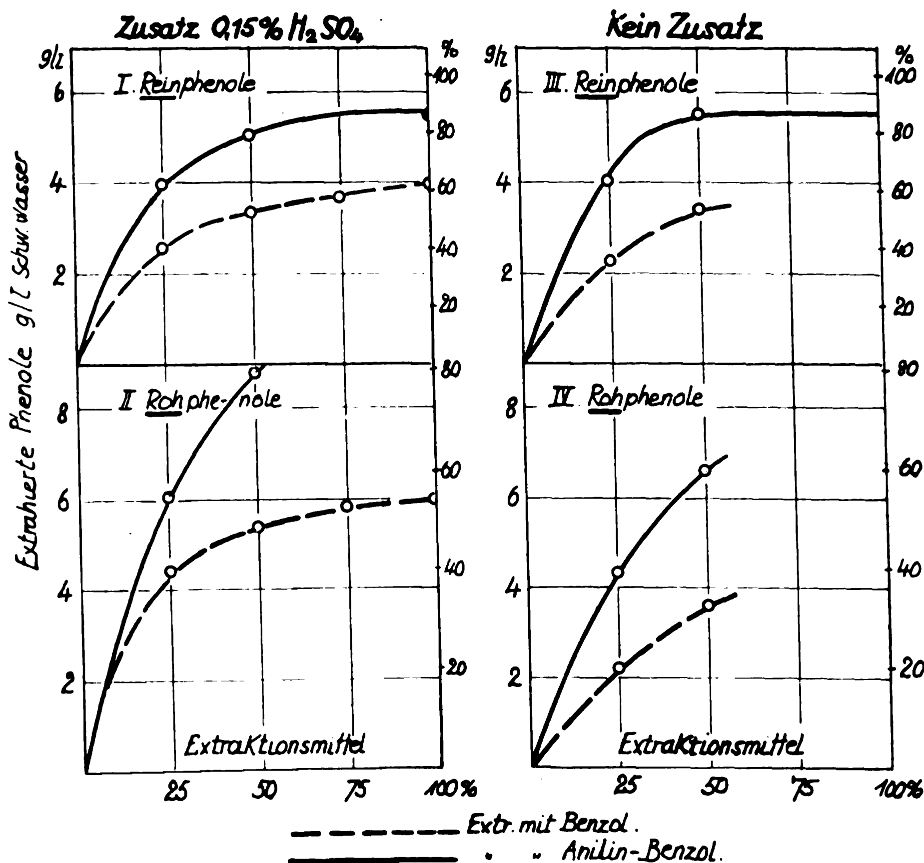


Abb. 1.

Erklärungen.

(1) = Scheidetrichter mit 100 ccm Schwelwasser + 1 ccm 15%ige Schwefelsäure, einmal extrahiert.

(2) = wie oben, ein zweites Mal extrahiert, usw.

In jeder Reihe werden die gleichen 5 mal 100 ccm Schwelwasser von links nach rechts mit 50 ccm frischem Anilin-Benzol = 10% durchextrahiert, so daß in fünf Reihen 500 ccm Schwelwasser mit insgesamt 250 ccm Anilin-Benzol = 50% gewaschen werden. Um Verluste zu vermeiden, wird so gearbeitet, daß das Extraktionsmittel immer im gleichen Trichter bleibt und das Schwelwasser in Teilmengen von 100 ccm zugegeben und nach dem Ausschütteln abgelassen wird. Da in jeder Reihe das in der vorangehenden Reihe an erster Stelle extrahierte, also phenolärmste Schwelwasser mit frischem Anilin-Benzol in Berührung kommt, während das an letzter Stelle extrahierte, also phenolreichste Schwelwasser auf das am meisten angereicherte Extraktionsmittel trifft, kann man hier bis zu einem gewissen Grade von Extraktion nach dem Gegenstromprinzip sprechen. Die Extrakte werden wie üblich einzeln untersucht.

Tabelle VIII.

Extrakt	Reinphenole Im A.-B.-Extr. g/l	Reinphenole Aus dem Schwelwass. extr. g/l	Rohphenole Im A.-B.-Extr. g/l	Rohphenole Aus dem Schwelwass. extr. g/l	Reinphenolgehalt des Rohphenols %
E_1	29,0	2,9	46,53	4,65	59,3
E_2	12,4	1,24	14,56	1,46	71,3
E_3	5,4	0,54	7,02	0,70	57,2
E_4	3,2	0,32	3,70	0,37	54,2
E_5	3,2	0,22	2,64	0,26	53,9
E_1-E_5	10,44	5,22	14,88	7,44	61,1

Entphenolung bei stufenweiser Extraktion mit 50% A.-B.

Abb. 3.

Der Versuch, dessen Verlauf die beigefügten Kurven veranschaulichen, läßt sich vergleichen mit Versuch 51 (Tabelle VI). Dort wurden mit 50% Anilin-Benzol dem Schwelwasser entzogen 4,92 g Reinphenole bzw. 6,5 g Rohphenole/l, entsprechend einem Wascheffekt von 77,2 bzw. 62,6%. Demgegenüber werden im Versuch 53 mit ebenfalls 50% Anilin-Benzol 5,22 g Reinphenol- bzw. 7,44 g Rohphenol/l extrahiert, entsprechend einem Wascheffekt von 81,8 bzw. 71,7%. Ein Fortschritt wurde durch die teilweise Anwendung des Gegenstromprinzipes erzielt. Tabelle VIII und die beigefügten Kurven lassen ferner erkennen, daß die Phenolgehalte der Extrakte von E_1 nach E_5 sehr rasch abnehmen, während E_1 weitgehend gesättigt ist, ist E_5 erst zu etwa $^1/_{16}$ an Reinphenolen bzw. $^1/_{23}$ an Rohphenolen gesättigt (siehe Tabelle VII). Der Gehalt der vereinigten Extrakte errechnet sich zu 10,44 g Reinphenol- bzw. 14,89 g Rohphenol/l Anilin-Benzol.

Wir sagten uns, daß eine konsequente Anwendung des Gegenstromprinzipes zu besserer Ausnutzung des Anilin-Benzols und damit zu Ersparnissen an Extraktionsmittel führen müsse.

Versuch 54. Extraktion von Schwelwasser mit 25% A.-B. nach dem Gegenstromprinzip.

Versuchs-Schema.

```
Reihe:                                       A.-B.-Extrakt
1.   1   1   1   1   1  . . . . . . . . . . . . . . E1
    (x) (x) (x) (x) (x)
2.     2   2   2   2   1 . . . . . . . . . . . . .  E2
   ←- ( ) ( ) ( ) ( ) (x)
3.       3   3   3   2   1 . . . . . . . . . . . .  E3
     ←  ( ) ( ) ( ) ( ) (x)
4.         4   4   3   2   1 . . . . . . . . . . .  E4
       ←- ( ) ( ) ( ) ( ) (x)
5.           5   4   3   2   1 . . . . . . . . . .  E5
         ←- ( ) ( ) ( ) ( ) (x)
6.             5   4   3   2   1 . . . . . . . . .  E6
           ←- ( ) ( ) ( ) ( ) (x)
                 usw.
```

Erklärungen.

( ) = Scheidetrichter mit 100 ccm Schwelwasser + 1 ccm 15%ige H_2SO_4.

(x) = Scheidetrichter mit frischen 100 ccm Schwelwasser + 1 ccm 15%ige H_2SO_4.

←- = In der vorhergehenden Reihe an erster Stelle extrahierte 100 ccm werden fortgegossen, der Scheidetrichter mit neuen 100 ccm Schwelwasser an letzte Stelle gestellt. Hierauf Extraktion der Reihe.

Die Zahlen geben an, wie oft die betreffenden 100 ccm Schwelwasser extrahiert wurden. Jede Reihe wird mit frischen 25 ccm Anilin-Benzol von links nach rechts durchextrahiert, wobei jedesmal drei Minuten geschüttelt wird. Das Schema zeigt, daß von der fünften Reihe an ein stationärer Zustand eintritt. Das frische Extraktionsmittel trifft dann stets im ersten Scheidetrichter auf viermal extrahiertes, im zweiten Scheidetrichter auf dreimal extrahiertes Schwelwasser usw., schließlich im fünften Scheidetrichter auf frisches Schwelwasser. Im Endeffekt werden von da an in jeder Reihe 100 ccm Schwelwasser mit 25 ccm = 25% Anilin-Benzol extrahiert.

Tabelle IX.
Untersuchung der Extrakte E_1 bis $E_8/_9$.

Extrakt	Reinphenole Im A.-B.-Extrakt g/l	Reinphenole extr. a. d. Schwelwasser g/l	Reinphenole Wascheffekt %	Rohphenole Im A.-B.-Extrakt g/l	Rohphenole extr. a. d. Schwelwasser g/l	Rohphenole Wascheffekt %	Reinphen.-geh. d. Rohphen. %
E_1	36,44	—	—	61,04	—	—	51,7
E_2	31,48	—	—	41,36	—	—	63,2
E_3	25,02	—	—	32,72	—	—	68,3
E_4	23,35	—	—	31,52	—	—	65,2
E_5	21,32	5,33	83,7	30,80	7,70	74,2	65,8
E_6	21,42	5,35	88,9	28,48	7,12	68,7	63,0
E_7	21,28	5,32	83,6	28,32	7,08	68,3	63,3
$E_8/_9$ (Mittel)	20,84	5,21	81,8	29,52	7,38	71,2	63,7

Extraktion im Gegenstromprinzip bis zum stationären Zustand (Vers. 54, Tab. IX).

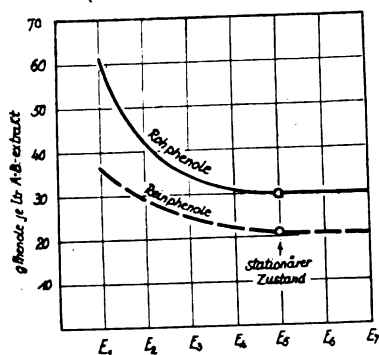


Abb. 4.

Der Erfolg des Versuches ist überraschend groß. Durch weitgehende Verwendung des Gegenstromprinzipes konnte mit 25% Anilin-Benzol der gleiche Wascheffekt erzielt werden wie im vorangehenden Versuch bei nur teilweiser Verwendung des Gegenstromprinzips mit 50% Anilin-Benzol, wie ein Vergleich zwischen Tabelle VIII und Tabelle IX zeigt. Entsprechend steigt die Reinphenol- bzw. Rohphenol-Konzentration des Anilin-Benzol-Extraktes auf das Doppelte, von 10,44 g/l auf 20,84 g/l bei den Reinphenolen, von 14,89 g/l auf 29,52 g/l bei den Rohphenolen. Die Tabelle zeigt weiter, daß der nach dem Schema zu erwartende stationäre Zustand von der fünften Reihe ab tatsächlich eintritt.

Der Berechnung des Wascheffektes wird ein in Versuch 48 gefundener Reinphenolgehalt des Schwelwassers von 6,37 g/l bzw. ein Rohphenolgehalt von 10,38 g/l zugrunde gelegt.

Zur Kontrolle der Ergebnisse von Versuch 54 wird der Restphenolgehalt der nach diesem Versuch extrahierten Schwelwässer bestimmt. Zur Verwendung kommt natürlich nur entphenoltes Wasser, das nach Erreichen des stationären Zustandes erhalten wurde. Die Rein- bzw. Rohphenolbestimmung erfolgt aus dem Chinolin-Benzol-Extrakt bei Verwendung von 160% Chinolin-Benzol in Teilmengen von 4 mal 40% in üblicher Weise. Es werden in zwei verschiedenen Proben drei Bestimmungen gemacht.

Versuch 55: 100 ccm nach Versuch 54 entphenoltes Wasser.

Versuch 56/57: 400 ccm nach Versuch 54 entphenoltes Wasser.

Letztere Probe wurde bei vier aufeinanderfolgenden Extraktionen nach Versuch 54 erhalten und stellte einen besseren Durchschnitt dar als die Probe von Versuch 55.

Während bei Versuch 55 und 56 normal extrahiert wird, werden bei Versuch 57 250 ccm Schwelwasser zur Entfernung des gelösten Anilin-Benzols mit Wasserdampf destilliert, bis 10 ccm = 20% übergegangen sind. Das zunächst milchige Destillat geht dann klar über. Der Rückstand von der Destillation wird wieder auf 250 ccm gebracht und untersucht.

Tabelle X.
Restphenolgehalt des extrahierten Schwelwassers.

Versuchs-Nr.	Reinphenole: Im 1 Schwelwasser g	Reinphenole: Restgehalt %	Rohphenole: Im 1 Schwelwasser g	Rohphenole: Restgehalt %	Reinphenolgehalt des Rohphenols %
55	1,76	27,6	1,94	19,0	50,0
56	1,75	27,5	2,50	24,2	40,0
57	1,78	27,9	2,40	23,2	41,7

Tabelle X zeigt, daß der Restphenolgehalt des Schwelwassers durch Wasserdampfdestillation nicht weiter verringert werden kann. Aus dem Restphenolgehalt von Versuch 56 errechnet sich ein Wascheffekt von 72,5% Reinphenol bzw. 75,8% Rohphenol. Demgegenüber ergab Versuch 54 aus $E_{5/6}$ bei einer extrahierten Menge von 5,21 g Reinphenol/l bzw. 7,38 g Rohphenol/l einen Wascheffekt von 81,8 bzw. 71,2%.

Der aus dem Restphenolgehalt berechnete Wascheffekt erscheint hiernach etwas ungünstiger, der für Rohphenole etwas günstiger als bei Berechnung aus der extrahierten Phenolmenge. Es hat den Anschein, als ob im Laufe der Extraktion die bromierbaren Bestandteile auf Kosten der unbromierbaren eine Zunahme erfahren hätten, wobei eine Beteiligung des Anilins nicht ausgeschlossen erscheint. Ohne hierauf vorläufig näher einzugehen, können wir auf Grund der unbedingt zuverlässigen Restphenolgehalte sagen, daß aus einem Schwelwasser, dessen Phenolgehalt 6—7 g Reinphenol bzw. 10—12 g Rohphenol im Liter beträgt, bei Anwendung des Gegenstromprinzipes mit 25% Anilin-Benzol rund 75% Rein- und Rohphenole ausgewaschen werden können. Dieses Ergebnis erscheint uns nicht ungünstig, wenn man bedenkt, daß die Emscher-Genossenschaft aus den Kokereiwässern mit 2—3 g Phenol/l mit 30% Benzol ebenfalls nur 75% auswäscht, mengenmäßig also nur ein Drittel bis ein Viertel der von uns mit 25% Anilin-Benzol extrahierten Menge. Weiter muß berücksichtigt werden, daß die Löslichkeitsverhältnisse bei den Phenolen der Braunkohlenschwelwässer erheblich ungünstiger sind wie bei den Phenolen der Kokereiwässer. Nach Hoening[10]) ist dort die Carbolsäure das wasserlöslichste der vorkommenden Phenole. Die Löslichkeit bei 16° beträgt aber immerhin nur 1 Teil Carbolsäure auf 15 Teile Wasser, während 1 Teil Brenzkatechin bereits von drei Teilen Wasser bei gleicher Temperatur leicht gelöst wird. Ähnlich leicht löslich sind die anderen Dioxybenzole. Wir konnten auch feststellen, daß das untersuchte Edderitzer Schwelwasser nach Extraktion mit 25% Anilin-Benzol im Gegenstrom keine Carbolsäure mehr enthielt, da die Restphenole im Gegensatz zu den Phenolen des Anilin-Benzol-Extraktes bei der Bromierung keinen Niederschlag geben, der bei Anwesenheit von Carbolsäure sofort eintritt. Dagegen führt die Benzolextraktion der Kokereiwässer zu einer Carbolsäureanreicherung in den Restphenolen. Während die Phenole eines Rohwassers 33,63% Carbolsäure enthielten, betrug der Carbolsäuregehalt der Restphenole 75,71%[11]). Eine Extraktion der Kokereiwässer mit Anilin-Benzol scheint uns hiernach manche Vorteile zu versprechen: Man würde mit bedeutend weniger Waschmittel einen höheren Wascheffekt erzielen und dabei eine Anreicherung des wertvollsten Bestandteiles, der Carbolsäure, in den verlorengehenden Restphenolen vermeiden.

Zum Schlusse noch einige kurze Betrachtungen über die technischen Aussichten einer Schwelwasser-Entphenolung mit Anilin-Benzol. Eine direkte Phenolgewinnung durch Abdestillieren des Extraktionsmittels, die beim Benzol möglich ist, scheidet hier wegen des hohen Siedepunktes des Anilins (189°) aus. Der gegebene Weg ist das „Verfahren über Phenolatlauge", welches nach den Erfahrungen der Emscher-Genossenschaft auch gegenüber dem Destillationsverfahren das wirtschaftlichere ist. Eine wichtige Frage ist die der

[10]) l. c., S. 329.
[11]) Nach Hoening, l. c.

Verluste an Waschmittel. Hinsichtlich des im Schwelwasser gelösten bzw. suspendierten Benzols liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den Kokereiwässern, wenn eine Ammoniakgewinnung vorgenommen wird. Diese erscheint uns aber, wie bereits oben erwähnt, möglich, da das Schwelwasser bei geeigneter Arbeitsweise genügend Ammoniak enthält, um zum mindesten die Unkosten zu decken. Die Rückgewinnung des Benzols aus dem Schwelwasser könnte andererseits auch nach dem Verfahren der Koppers-A.-G., Essen, mit Rivasol, einem Braunkohlenteeröl, erfolgen[12]). Anders liegen die Dinge beim Anilin, dessen Löslichkeit etwa 3 Teile auf 100 Teile Wasser beträgt. Diese Löslichkeit ist natürlich bedeutend geringer, wenn Anilin in Gestalt einer 20%igen Lösung in Benzol mit Wasser in Berührung kommt. Immerhin muß hier mit Verlusten gerechnet werden, von deren Rückgewinnung die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens abhängt, ganz abgesehen von der Giftigkeit des Anilins, die seine restlose Entfernung aus den Abwässern erfordert. Eine Wiedergewinnung durch Waschen mit einem geeigneten Waschöl scheint hier wegen des hohen Siedepunktes des Anilins aussichtslos, dagegen kommt die Eigenschaft des Anilins, mit Wasserdämpfen flüchtig zu gehen, zustatten. Es ergibt sich die Möglichkeit, das Ammoniak gemeinsam mit in Lösung gegangenem Benzol und Anilin aus dem mit Kalkmilch versetzten entphenolten Schwelwasser mit Dampf abzutreiben und ein konzentriertes Ammoniakwasser herzustellen. Nach unseren Laboratoriumsversuchen scheint die restlose Entfernung des Anilins sowie des Benzols aus dem entphenolten Wasser auf diesem Wege ohne weiteres möglich. Technisch liegen die Verhältnisse ähnlich bei den Anilinfabriken, denen die Reinigung ihrer Abwässer in entsprechender Weise gelingt. Die Trennung des übergegangenen Anilin-Benzols vom Ammoniakwasser erfolgt auf Grund des spezifischen Gewichtes. Sollte das konzentrierte Ammoniakwasser noch Anilinmengen gelöst enthalten, deren Rückgewinnung lohnend bzw. erforderlich erscheint, so wäre dasselbe vor Weiterverarbeitung mit Benzol zu waschen.

Die Anwendung von Anilin-Benzol zur Schwelwasserextraktion scheint uns hiernach durch die Möglichkeit einer Ammoniakgewinnung bedingt zu sein, da eine (theoretisch mögliche) Rückgewinnung des gelösten Anilins durch Dampfdestillation ohne gleichzeitige Ammoniakgewinnung im allgemeinen eine für die Wirtschaftlichkeit des Schwelbetriebes untragbare Belastung darstellen wird.

Eine Wirtschaftlichkeitsrechnung für die Schwelwasserentphenolung mit Anilin-Benzol läßt sich natürlich auf Grund unserer Laboratoriumsversuche nicht aufstellen. Hierzu wird es nötig sein, größere Betriebsversuche anzustellen, die auch erst die für das Studium der Weiterverarbeitung des extrahierten Phenolgemischs erforderliche Menge Phenolatlauge liefern müssen. Es ist zu hoffen, daß das gewonnene Rohphenol in wirtschaftlicher Weise unter Gewinnung wertvoller Stoffe, in erster Linie des Brenzkatechins, verarbeitet werden kann, so daß die Schwelwasserphenole auf dem Markt einen Preis finden, der den Schwelereien die Gewinnung ermöglicht.

[12]) Koch, Teer u. Bitumen 1928, 281.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es werden drei Methoden zur Phenolbestimmung in Schwelwässern ausgearbeitet. Nach Methode 1 wird in Anlehnung an die Chinolinmethode von Ulrich und Kather aus dem Bromverbrauch der mit Chinolin-Benzol extrahierten Phenole eine Phenolzahl errechnet. Es wird nachgewiesen, daß diese Phenolzahl mit großer Annäherung die Gramm Reinphenol/l Schwelwasser angibt. Methode 2 bestimmt gewichtsanalytisch aus dem Chinolin-Benzol-Extrakt den Rohphenolgehalt des Schwelwassers, der sich aus den bromierbaren Reinphenolen und unbromierbaren Bestandteilen zusammensetzt, die größtenteils als Fettsäuren anzusprechen sind. Methode 3 bestimmt durch Bromierung des Rohphenols seinen Reinphenolgehalt.

Mit Hilfe von Methode 1 wird festgestellt, daß Äther nur etwa 75% der bromierbaren Phenole extrahiert, daß also die Äthermethode für gewichtsanalytische Bestimmung der Phenole im Schwelwasser ungeeignet ist. An Hand der neuen Phenolbestimmungsverfahren werden die Wascheffekte verschiedener Extraktionsmittel geprüft. Chinolin-Benzol (mit 20 Vol.-% Chinolin) hat den besten Wascheffekt, kommt aber des hohen Preises wegen nur für das Laboratorium in Frage. Alle anderen Extraktionsmittel zeigen ungenügenden Wascheffekt, auch das beim Kokereiwasser bewährte Benzol, dessen Extraktionsfähigkeit aber, wie schließlich gefunden wurde, durch einen Zusatz von 20% Anilin so gesteigert werden kann, daß bei Extraktion mit 25% der Mischung (berechnet auf Schwelwasser) der gleiche Wascheffekt erzielt wird, wie mit 100% Benzol allein. Bei Anwendung des Gegenstromprinzips werden mit 25% Anilin-Benzol rund 75% Rein- und Rohphenole ausgewaschen. Die Rückgewinnung des vom entphenolten Schwelwasser aufgenommenen Extraktionsmittels erfolgt durch Abtreiben mit Dampf, weshalb das Verfahren besonders dann aussichtsreich erscheint, wenn gleichzeitig eine Ammoniakgewinnung erfolgen kann. Die hierfür nötige Ammoniakkonzentration kann erreicht werden, wenn die Braunkohle vor der Verschwelung völlig getrocknet wird. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden. [A. 91.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

110. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft.

Davos, 29. August bis 1. September 1929.

In der der ersten wissenschaftlichen Hauptversammlung vorangehenden ordentlichen Mitgliederversammlung unter Vorsitz von Prof. Ruebel, Zürich, wurden vier Ehrenmitglieder ernannt, darunter der deutsche Mathematiker Prof. Hilbert, Göttingen. Als Ort der nächsten Jahresversammlung 1930 wurde St. Gallen gewählt, als Jahrespräsident Dr. Rehsteiner, St. Gallen.

In der ersten wissenschaftlichen Hauptversammlung schilderte der jetzige Jahrespräsident Dr. W. Schibler, Davos, die Wirkung des Höhenklimas auf die Pflanzen.

Dr. W. Mörikofer, Davos: *„Probleme der meteorologischen Strahlungsforschung."*

Aus dem großen dem Physiker bekannten Strahlenbereich interessiert den Meteorologen nur ein kleiner Teil. Im wesentlichen kommen zwei Gebiete in Frage, einerseits die Sonnenstrahlung und andererseits die von der Erde und der Atmosphäre ausgehende Eigenstrahlung im langwelligen Ultrarot. Auch zwei andere Strahlungsbereiche an den beiden äußersten Grenzen des gesamten Wellenlängenbereichs haben in neuerer Zeit das Interesse der Meteorologen und Geophysiker erweckt. Der kosmischen durchdringenden Höhenstrahlung, die allem Anschein nach von außerhalb der Erde zu uns gelangt, wird eine Wellenlänge von etwa $^1/_{1000}$ Å-Einheit zugeschrieben.

Es scheint eine Korpuskularstrahlung von Elektronen sehr großer Geschwindigkeit und Durchschlagskraft zu sein. Erfährt diese Strahlung an den Wolkentröpfchen und den Luftmolekülen Reflexion, Diffusion und Absorption, so ist es wohl möglich, daß sie Einfluß auf die Gestaltung des Wetters gewinnt. Für den Mediziner und Biologen erhebt sich die Frage, ob der kosmischen Strahlung, die zwar eine viel geringere Intensität, aber ein viel größeres Durchdringungsvermögen besitzt als Röntgenstrahlen, nicht etwa auch eine Wirkung auf die lebende, gesunde oder kranke Zelle zukommt. Eine andere Erscheinung, ebenfalls elektrischer Art, jedoch aus dem Spektralbereich am entgegengesetzten Ende der uns bekannten Wellen, gibt Kunde von den Störungen im Luftmeer. Die Aufzeichnungen dieser an den Diskontinuitätsstellen der Atmosphäre entstehenden elektromagnetischen Schwingungen eröffnen neue Ausblicke zur Diagnose und Prognose des Wetters.

Nicht alle von der Sonne in die Richtung der Erde emittierte Strahlung erreicht den Erdboden, sie erfährt auf dem Wege durch die Atmosphäre Diffusion und Absorption.

Für die Diffusion gilt das Rayleighsche Gesetz, wonach die Zerstreuung umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge erfolgt. Der Diffusionsvorgang wirkt sich daher auf dem kurzwelligen Spektralbereich viel stärker aus als auf den langwelligen, aber auch die Wärmestrahlung wird von der Atmosphäre in geringem Maße diffundiert, Diese diffuse Wärmestrahlung hat nach neueren Untersuchungen große klimatologische und biologische Bedeutung. Bei der atmosphärischen Absorption spielen nur die Gase eine Rolle, die in verhältnismäßig geringen Mengen in der Luft vorkommen. Stickstoff zeigt keine Absorption in diesem Spektralgebiet, Sauerstoff nur Absorptionsbanden aus feinen Linien, deren gesamte Absorption gering ist. Für die Absorption in einer Wolke trockenen Staubs können wir annehmen, daß Staub ungefähr wie ein schwarzer Körper alle auffallende Strahlung absorbiert. Kohlensäure und Ozon haben zwar sehr große Absorptionsbanden, doch liegen diese fast ganz an den Grenzen oder außerhalb des Sonnenspektrums. Eine große Rolle spielt aber der Wasserdampf für den Strahlungshaushalt der Natur.

Besonderes Interesse beansprucht die Frage nach der langwelligen und der kurzwelligen Grenze des Sonnenspektrums. Die Energiekurve der Sonnenstrahlung schließt sich ziemlich genau der theoretischen Kurve des schwarzen Körpers an, nur an den beiden Enden des Spektrums hört die Sonnenstrahlung bedeutend früher auf, als der Strahlung des schwarzen Körpers entspricht. Im langwelligen Gebiet ist diese Verkürzung des Spektrums dem Wasserdampf und etwas Kohlensäure zuzuschreiben. Eine Schwächung des kurzwelligen Gebiets und das Abschneiden an der Grenze sind auf Absorptionsbande des Ozons zurückzuführen. Die neueren Untersuchungen haben ergeben, daß in der Nähe des Erdbodens keine Ozonabsorption zu beobachten ist, sondern, daß das Ozon sich auf sehr hohe Atmosphärenschichten beschränken muß. Die Annahme, daß das Ozon in den hohen Schichten durch ganz kurzwellige ultraviolette Strahlung erzeugt wird, durch das äußerste Ende des Sonnenspektrums, das noch eben bis in diese Schichten eindringt, läßt sich mit den neuesten Ergebnissen der Ozonbestimmungen an Mondlicht nicht vereinbaren. Leichter erklärlich ist, was die Ozonmenge im Gleichgewicht hält. Während die unbekannte Ursache der Ozonentstehung stets nur die Neubildung von Ozon übernimmt, arbeitet die vom Ozon absorbierte kurzwellige Sonnenstrahlung von 2200 bis 3000 Å an der Umwandlung des Ozons in Sauerstoff. Außerdem sinkt Ozon in die unteren Atmosphärenschichten und wird durch den Wasserdampf vernichtet.

Vortr. wendet sich dann der Eigenstrahlung der Erde und Atmosphäre zu. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz kann man annehmen, daß die Erdoberfläche ähnlich wie ein schwarzer Körper von etwa 14° C strahlt. Anders verhält es sich mit der Atmosphäre und den in ihr vorhandenen Wolken. Da ihre Bestandteile selektive Absorption besitzen, muß auch ihre Strahlungsemission selektiven Charakter zeigen. Die Eigenstrahlung der Erde und die Gegenstrahlung der Atmosphäre stehen zueinander im Gegenspiel, es tritt nur die Differenz, die sogenannte „effektive Ausstrahlung" in Erscheinung. Für den Umsatz der Sonnenstrahlung in Wärme spielt der Erdboden eine wichtige Rolle, die Temperaturverhältnisse der bodennahen Luftschicht geben ein indirektes Maß für die Einwirkung der Strahlung. Ein enger Zusammenhang besteht zwischen Strahlungsdurchlässigkeit der Atmosphäre und Wetterlage, aus Strahlungsschwankungen kann man Schlüsse auf die Änderungen in den höheren Schichten ziehen.

Bei einer totalen Sonnenfinsternis in Lappland haben Vortr. und Dr. Lindholm den Eindruck bekommen, daß schon eine Minderung der Strahlung von weniger als einer Stunde genügt, um das Strahlungsgleichgewicht der Atmosphäre vollständig zu stören.

Das Maximum der physiologischen Empfindlichkeit wird vom terrestrischen Sonnenspektrum kaum erreicht. Von Versuchen mit der Quarzlampe, deren Spektrum ähnlich der extraterrestrischen Sonnenstrahlung viel weiter ins Ultraviolett reicht, kennt man die schweren Schädigungen, die die lebende Zelle von dem noch kurzwelligeren Ultraviolett erleidet, und es ist geradezu als Existenznotwendigkeit für alles organische Leben anzusprechen, daß das äußerste Ultraviolett des Sonnenspektrums in der Atmosphäre vollkommen absorbiert wird. —

Zweite wissenschaftliche Hauptversammlung.

Vorsitzender: Dr. W. Schibler, Davos.

Prof. Dr. R. Stähelin, Basel: *„Fortschritte der Hochgebirgsphysiologie."* — Prof. Dr. E. Guyénot, Genf: *„Über die Annahme morphologischer Gebiete in der Biologie."* — Prof. Dr. R. Doerr, Basel: *„Die submikroskopischen Lebensformen."*

Abteilung Medizinische Biologie.

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Staehelin, Basel.

Dr. P. H. Rossier, Lausanne: *„Das Säure-Basen-Gleichgewicht des Blutes und die Magensekretion."* — Dr. A. Jezler, Basel: *„Die Takata-Reaktion als differentialdiagnostisches Mittel bei der Untersuchung von Punktionsflüssigkeiten, insbesondere Ascites."* — Dr. A. Fonio, Langnau: *„Über ein neues Thrombinpräparat."* —

Prof. Dr. F. de Quervain, Bern: *„Zur Wirkung des synthetischen Thyroxins."*

Vortr. bespricht einen Fall von angeborener Thyreoaplasie mit schwerstem Myxoedem, bei welchem unter Behandlung mit synthetischen Thyroxin (Roche) eine auffallende Besserung erzielt wurde. Es ergibt sich der Schluß, daß das Thyroxin, auch wenn es nicht als solches, sondern an Eiweißkörper gebunden in den Organismus abgegeben wird, der hauptsächliche Träger der Schilddrüsenfunktion sein muß. Die Tatsache, daß bis jetzt, weder bei Kretinismus, noch bei Athyreose, noch bei postoperativem Myxoedem durch Schilddrüsenpräparate oder durch Thyroxin eine vollständige Heilung erzielt worden ist, läßt allerdings die Möglichkeit offen, daß die Schilddrüse noch eine ganz anders geartete Sekretion bzw. Tätigkeit besitzt, deren Natur wir nicht kennen. —

Dr. Jean Louis Burckhardt, Davos: *„Über den Zusammenhang von Asthma und Witterung."* — K. F. Meyer, San Francisco: *„Über das undulierende Fieber im Lichte amerikanischer Arbeiten."*

Abteilung Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften.

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Senn, Basel.

Prof. Dr. G. Senn, Basel: *„Vom Aristotelismus zur reinen Naturwissenschaft."*

Abteilung Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. W. D. Treadwell, Zürich.

Prof. Fr. Fichter, Basel: *„Einwirkung von Fluor auf Silbersalzlösungen."* (Nach Versuchen von A. Soldach.)

Beim Einleiten von Fluor in Silbersalzlösungen, wie Nitrat, Sulfat, Fluorid und Perchlorat, vollzieht sich eine lebhafte Reaktion, auf die Vortr. von O. Ruff aufmerksam gemacht wurde. Jede Blase erzeugt eine schwarze, glänzende Abscheidung, die Temperatur steigt, und es entwickelt sich ozonhaltiges Sauerstoffgas. Die schwarzen Niederschläge bestehen aus Verbindungen eines höheren Silberoxyds Ag_3O_4 mit dem betreffenden Silbersalz, z. B. der Formel $2Ag_3O_4 \cdot AgNO_3$ entsprechend. Derartige Niederschläge entstehen bekanntlich auch bei der Elektrolyse von Silbersalzlösungen an der Anode. Das Fluorgas hat also auch im vorliegenden Fall dieselbe Wirkung

erzielt, wie die elektrochemische Oxydation. Das Oxyd im Ag_3O_4 entspricht wohl der Formel $3Ag_2O_3$, das etwas Sauerstoff verloren hat. Das Potential von Ag_2O_3 ist + 1,57 V nach Tirsa, das des Fluors wohl über + 2 V, so daß die Wirkung leicht zustande kommt.

Prof. Treadwell hebt als bemerkenswert hervor, daß auch durch diese Versuche die Dreiwertigkeit des Silbers festgestellt ist. —

Prof. E. Cherbuliez, Genf: *„Zur Chemotherapie der Tuberkulose (Kupfersalztherapie).“*

Auf Anregung und unter Mitarbeit von Dr. Stephani, Montana, hat Vortr. Versuche über die therapeutische Wirkung von Kupfersalzen unternommen.

Die Versuche haben gezeigt, daß einige organische Kupfersalze, wie wasserfreies Kupferbenzoat oder das Kupferderivat des Di-jodsalicylaldehyds beim Meerschweinchen deutlich einen günstigen Einfluß auf die Tuberkulose ausüben, während z. B. das Kupferderivat des Salicylaldehyds deutlich schädigend wirkt. Es bestätigt sich somit die Voraussetzung, daß von nicht ionisierbaren, fettlöslichen Kupferverbindungen neue spezifische Wirkungen zu erwarten sind. Diese sind nicht nur im Tierversuch, sondern auch in der menschlichen Therapie festgestellt worden. Von besonderem Interesse ist, daß die Wirkung nicht nur bei Lungentuberkulose beobachtet wurde, sondern, daß auch bei Nieren- und Knochentuberkulose schädliche Einwirkungen nicht zu fürchten sind. Man hat in den in Olivenöl gelösten Kupferverbindungen außerdem die Möglichkeit, ein sehr billiges Heilmittel zur Anwendung bringen zu können. —

Zur Anfrage von Prof. Briner, ob die Kupfersalzlösungen in Öl wahre Lösungen oder kolloidale Suspensionen darstellen, erklärt Cherbuliez, daß dies nicht näher untersucht wurde, doch spreche das Verhalten für das Vorhandensein wahrer Lösungen. Diese Ansicht teilte auch Prof. Treadwell. —

Dr. Gertrud Woker, Bern: *„Über die Peroxydasereaktion gärender Zuckerlösungen und die Natur ihres Trägers.“* (Nach Versuchen von Dr. Elsa Blum.)

Die Versuche wurden angestellt, um die Hefeperoxydasereaktion zu erklären. Vortr. versuchte die peroxydatischen Eigenschaften der Hefe dadurch zu verstärken, daß sie sie arbeiten ließ; es wurde das Verhalten gärender Zuckerlösungen unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Der nach den Arbeiten von Neuberg bei der alkoholischen Gärung als wichtiges Zwischenprodukt auftretende Acetaldehyd zeigt ausgesprochene Peroxydasereaktion. Vortr. vermutet daher, daß die geringen, aber doch deutlich nachweisbaren Peroxydaseeigenschaften, die sich im p-Phenylendiamin-Wasserstoffsuperoxyd-System mit Hefe zeigen, durch den bei der Selbstgärung aus dem Hefeglykogen entstandenen Acetaldehyd veranlaßt sein könnten. Da bei der Vergärung von Traubenzucker weit größere Acetaldehydmengen gebildet werden, müßten, wenn der Acetaldehyd der Träger des Peroxydaseeffekts ist, in Gegenwart von Traubenzucker die peroxydatischen Eigenschaften der hefehaltigen Gärgemische eine entsprechende Zunahme zeigen. In Lösungen von Dinatriumphosphat zeigte sich die Peroxydasereaktion in verdünnten Lösungen und verblaßte in stärkeren Konzentrationen, beim Kochen schritt die Reaktion zu größeren Verdünnungen vor. Die konzentriertesten Hefesuspensionen zeigten in Gegenwart von Zucker überhaupt keine Reaktion; in Hefezuckergemischen, die statt Dinatriumphosphat primäres Natriumphosphat oder gar keinen Zusatz erhielten, war die Peroxydasereaktion niemals nachweisbar. Eine Verfolgung der Acetaldehydperoxydasereaktion im Verlauf der Gärung zeigte, daß unmittelbar nach Herstellung der Gärgemische die Reaktion viel schwächer war als im weiteren Verlauf der Gärung. Nach Ablauf der Gärung nimmt die Reaktion wieder ab, was durch die Verarmung des Reaktionsgemisches an Acetaldehyd — teils durch Verdunstung, teils durch sekundäre Umsetzungen, wie Canizzarisierung, Oxydation und Kondensation — erklärbar ist. Interessant ist das Verhalten der Hefe ohne Zuckerzusatz. Die Peroxydasereaktion zeigt hier eine mit dem Alter zunehmende Verstärkung, die zu einem zu immer größeren Verdünnungen wandernden Maximum führt. Der Grund dürfte in den durch Autolyse der Hefe gebildeten Aminosäuren zu suchen sein. Die Hefezuckergemische zeigen diese Erscheinung in weit schwächerem Maße, weil der Alkohol fäulnis- und autolysehemmend wirkt. —

Dr. Gertrud Woker, Bern: *„Über den Mechanismus der Resynthesen als Folgeerscheinung der aeroben Glykolysen.“*

Der Vorgang der alkoholischen Gärung ist gewissermaßen ein Spezialfall der phytochemischen Hydrierung, die an zahlreichen organischen und einigen anorganischen Stoffen in Berührung mit gärender Hefe von Neuberg durchgeführt wurde. Als Reduktionsäquivalent der Brenztraubensäure ist nicht das Glycerin anzusehen, sondern nach Ansicht der Vortr. eine Vorstufe desselben, die dann zum Glycerin stabilisiert wird. Vortr. erörtert die drei Canizzarisierungsmöglichkeiten des Glyoxals, um zu untersuchen, auf welchem Wege die Hydratisierung dann möglich ist. Der von der Vortr. angenommene Reaktionsmechanismus müßte erst durch Versuche gestützt werden. —

Dr. Ch. Schweizer, Bern: *„Über das Altwerden des Brotes.“*

Vortr. hat versucht, das Brot auch in der Kälte durch Zusatz quellungsfördernder Substanzen frisch zu erhalten. Er hat zuerst die Herabsetzung der Quellungstemperatur der Weizenstärke durch verschiedene Stoffe und dann auch ihre Wirkung als Brotzusatz untersucht. Die Altbackenheit wurde mit einer Schnellmethode festgestellt, die auf der Messung der Verminderung des Quellungsvermögens der altbackenen Krume beruht. Das am stärksten quellungsfördernde Kaliumrhodanat (nicht nur vom theoretischen Standpunkt aus probiert) zeigte auch im Brot die größte Konservierungskraft für den Frischezustand. Schwächeren Einfluß hatte ein Zusatz von 5% NaCl (auf Mehl berechnet), während schon 0,5% Milchsäure fast ebenso gut wirkte. Mit 3% NaCl, 5% LiCl, 5% H_2O_2 30%, 0,5% Diamalt oder Diastafor und 0,5% Formalin konnten keine Wirkungen festgestellt werden, während 5% Diamalt oder Diastafor das Altern sogar zu beschleunigen scheinen. Es herrscht aber nicht durchwegs Übereinstimmung der Quellungsförderung mit dem Verhindern des Altbackenwerdens. Dies dürfte sich dadurch erklären, daß nicht immer genügende Konzentrationen verwendet werden konnten, ohne die Gärung zu verhindern (z. B. beim Formaldehyd). Aus dieser vorläufig nur theoretischen Studie kann also geschlossen werden, daß gewisse, die Quellung der Stärke in der Kälte fördernde Stoffe das Altern des Brotes verzögern können, und daß somit die Synäresis der Stärke tatsächlich der Hauptfaktor des Altbackenwerdens zu sein scheint. —

Prof. Dr. E. Waser, Zürich: *„Eine spezifische Reaktion auf Aminosäuren.“*

Vortr. berichtet über eine Reaktion, die streng spezifisch für α-Aminosäuren ist. Man setzt zu wenigen Kubikzentimetern der zu untersuchenden Lösung oder zu einigen Milligramm der festen Substanz etwa 3—4 cm^3 einer etwa 10%igen Sodalösung und erhitzt im Reagensglas zum Kochen. Wenn die Flüssigkeit lebhaft siedet, gibt man eine kleine Prise von pulverisiertem oder einige Körnchen von kristallisiertem p-Nitrobenzoylchlorid hinzu. Die Anwesenheit von α-Aminosäuren macht sich durch das meist sofortige oder doch sehr rasche Auftreten einer eigenartigen, dunkelweinroten bis violettblauen Färbung bemerkbar. Diese Färbung verschwindet meist sehr rasch wieder. Man kann sie etwas länger halten, wenn man die kochende Lösung sofort nach dem Auftreten der Färbung stark abkühlt. Die Empfindlichkeit der Reaktion kann durch Pyridin noch erhöht werden, man kann z. B. Tyrosin noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000 nachweisen. Auch schwefelhaltige Aminosäuren geben in der trockenen Ausführungsform die Reaktion. —

Dr. P. Ruggli, Basel: *„Über Indolderivate des Anthracens.“*

Es wurden Ringschlußversuche in der 1,2-Stellung des Anthracens und Anthrachinons ausgeführt, die zunächst vom Aminoaldehyd des Anthrachinons und weiterhin vom 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon ausgingen. Der gewünschte Erfolg trat aber erst ein, als man vom 2-Methylanthracen ausging und dieses mit Brommalonester zum Anthramino-malonester kondensierte, der beim trocknen Erhitzen unter Abspaltung von Alkohol leicht in den ringförmigen Anthracen-indoxylcarbonsäureester übergeführt werden konnte. Die Verseifung dieses Esters gelang am besten durch eine Natronschmelze, worauf durch nachfolgende Oxydation mit Luft zwei Substanzen gewonnen

wurden: 1. ein Anthracen-1,2-isatin und 2. ein indigoider Küpenfarbstoff. —

Dr. H. Erlenmeyer, Basel: *„Über asymmetrische Synthesen."*

Die Übertragung von Asymmetrie von einem Kohlenstoffatom auf ein zweites mit Hilfe der asymmetrischen Synthese wurde auf ihre Abhängigkeit von den Bedingungen untersucht. An zimtsaurem Cinchotin ließ sich eine asymmetrische Synthese sowohl topochemisch im Kristallgitter als auch in Lösung durch Bromaddition vollziehen. Die Synthese im Kristall ergab zu 51,5%, in Lösung zu 58,1% d-Zimtsäuredibromid. An aktiver Kohle adsorbiert wurde aus zimtsaurem Glucamin ein Präparat aus 54,3%, im Kristallverband bromiert ein Präparat aus 51,1% d-Zimtsäuredibromid bestehend, erhalten. Zur Deutung des Reaktionsmechanismus der asymmetrischen Synthese wurde die Fajanssche Auffassung durch Benutzung neuerer Vorstellungen über den Aktivierungsvorgang ergänzt. —

Prof. E. Briner, Genf: *„Über die Einwirkung von Stickstoffoxyd auf Salpetersäure und das physikalisch-chemische Verhalten."*

Nach Arrhenius hat man bei guten Elektrolyten eine mit der Verdünnung zunehmende Dissoziation zu erwarten. Die Experimente stimmen nicht immer damit überein. Es ist wünschenswert, Reaktionen festzustellen, die für nichtdissoziierte Moleküle in Lösungen kennzeichnend sind. Vortr. hat gemeinsam mit R. Engler von diesem Gesichtspunkt aus die Reaktion zwischen Stickstoffoxyd und Salpetersäure untersucht. Die Reaktion $2NO + H_2O + HNO_3 \rightleftarrows 3HNO_2$ ist reversibel. Wenn man das NO komprimiert, kann man das Gleichgewicht nach HNO_2 verschieben. Es sind nun zwei verschiedene Versuchsreihen durchgeführt worden unter der Annahme, daß die Salpetersäure dissoziiert ist und man eine Ionenwirkung anzunehmen hat. Die Reaktion wäre demnach $2NO + H_2O + H^{\cdot} + NO'_3 \rightleftarrows 3HNO_2$. Die sich nach dem Massenwirkungsgesetz ergebende Konstante zeigt keine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Vortr. konnte mit Hilfe einer geeigneten Apparatur sehr empfindliche Messungen des NO_2-Druckes durchführen und feststellen, daß die Gleichgewichtskonstante keine übereinstimmenden Werte gibt, wenn man Dissoziation annimmt, wohl aber, wenn man die Konzentration von HNO_3 einführt. Darin sieht Vortr. den Beweis dafür, daß nichtdissoziierte Moleküle reagieren. Weitere Untersuchungen über die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion einerseits in wäßriger Lösung, andererseits in Essigsäure und Äther zeigten, daß in wäßriger Lösung für $n/_{10}$-Salpetersäure das Gleichgewicht sich erst nach drei Tagen einstellt. In essigsaurer Lösung stellt sich das Gleichgewicht in $n/_{10}$-Lösung sehr rasch ein. Würden die Ionen wirksam sein, dann müßte die Reaktionsgeschwindigkeit in wäßriger Lösung größer sein. Auch in diesem Versuch sieht Vortr. den Beweis, daß bei der Reaktion zwischen dem Stickoxyd und Salpetersäure die nichtdissoziierte Salpetersäure wirksam ist. —

Prof. P. Casparis, Basel: *„Über einen neuen kristallisierten Gerbstoff."*

Aus frischen Colanüssen kann man einen kristallisierten Gerbstoff isolieren, der in der Droge sowohl in freier Form als in einer lockeren Coffein-Gerbstoff-Verbindung vorkommt. Der Gerbstoff ist in 10%iger alkoholischer Lösung optisch inaktiv. Er erweicht im Schmelzröhrchen bei 100°, wird dann wieder fest und schmilzt unscharf zwischen 200 und 210°. Vor Jahren schon sind von Goris aus frischen Colanüssen zwei Gerbstoffe isoliert worden, die den Namen Colatin und Colatein erhielten. Letzterer ist nur in geringen Mengen vorhanden. Die Vermutung, daß der vom Vortr. gefundene Gerbstoff mit dem Colatin identisch sei, da auch für dieses eine lockere Coffeinverbindung angegeben wird, erwies sich als nicht richtig. Die beiden Gerbstoffe sind in Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen verschieden und zeigen auch verschiedene Elementarzusammensetzung. Aus den physikalischen und chemischen Eigenschaften des neu aufgefundenen Gerbstoffs konnte man schließen, daß es sich um ein Catechin handelt. Das Catechin der Colanuß hat zwei Sauerstoffe mehr als das Catechin des Catechu. Das Auffinden des Colacatechins gewinnt nun an Interesse dadurch, daß es gelungen ist, es auch in anderen gerbstoffführenden Pflanzen zu finden. So konnte es aus der Eichenrinde und der Cormantilwurzel isoliert werden. —

Dr. H. Emde, Basel: *„Methylierung mit Formaldehyd."*

Vortr. greift zunächst auf den von Plöchl angenommenen Reaktionsmechanismus bei der Stickstoffmethylierung mit Formaldehyd zurück und erörtert die Arbeiten von Eschweiler und Knudsen. Die Reaktion ist auch vorher schon von Brochet und Cambier, von Werner, Jones und Wheatley untersucht worden. Letztere nehmen für die Entstehung des Di- und Trimethylamins verschiedene Reaktionsfolgen an. Vortr. hielt die Doppelrolle des Wassers bei der Plöchl-Reaktion nicht für wahrscheinlich. Hinter dieser Doppelrolle muß man Reaktionen annehmen, die sich überlagern oder miteinander gekoppelt sind. Bei gekoppelten Reaktionen war es naheliegend, an die Canizzaro-Reaktion der Aldehyde zu denken, wie Kurt Heß schon die Stickstoffmethylierung durch Formaldehyd zu der Canizzaro-Reaktion in Beziehung gesetzt hat. Auf NH_4Cl und HCOH übertragen, müßte Aminocarbinol entstehen, das eine intramolekulare Canizzaro-Umlagerung erleidet. Vortr. hat diese Reaktion quantitativ verfolgt unter Verwendung einer Apparatur, die den in der Gärungsindustrie vielfach benutzten Rektifikatoren von Golodetz nachgebildet war. Er konnte hierbei feststellen, daß entgegen der gewohnten Annahme, daß die Canizzaro-Reaktion an ein alkalisches Medium gebunden ist, das Formaldehyd selbst in stark sauren Lösungen canizzariert. —

Dr. W. Feitknecht, Bern: *„Über verschiedene Modifikationen des Zinkhydroxyds."*

In neuerer Zeit hat das Interesse an den schwer löslichen Hydroxyden stark zugenommen. Vortr. verweist auf die Arbeiten von Willstätter und Haber über die Aluminium-Hydroxyde, wonach gegenüber den kolloid-chemischen Betrachtungen nach den Arbeiten von van Bemmelen wieder die chemischen Ansichten in den Vordergrund gerückt sind. Durch rein präparativ analytische Arbeiten kann man sehen, daß es verschiedene Hydroxyde gibt, und die Anwendung der Debye-Scherrer-Methode hat weitere Aufschlüsse gebracht. Beim Zinkhydroxyd hat vor einiger Zeit Fricke zwei kristallisierte Modifikationen festgestellt, von denen die eine durch langsame Hydrolyse von Zinkatlösungen entsteht, die zweite, wenn man in Natronlauge Zinksulfatlösung einfließen läßt oder Natrium-Zinkatlösungen verdünnt und ausschüttelt. Bei Untersuchungen an basischen Zinksalzen über Umsetzungen fester Stoffe konnte Vortr. noch drei weitere Modifikationen des Zinkhydroxyds feststellen und auch eine amorphe Form finden. —

Prof. Ch. Gränacher, Zürich: *„Zur Kenntnis der Eiweißstoffe."*

Bei den best untersuchten Eiweißstoffen kennen wir nur 80% der Bestandteile. Zahlreiche Eigenschaften, die Labilität z. B., sprechen gegen die Annahme der Polypeptide. Die bisherigen Arbeitsmethoden der Hydrolyse sind nicht sehr günstig. Man muß nach prinzipiell neuen Abbaumethoden suchen und Vortr. hat vor einiger Zeit die Alkylierung von Eiweißstoffen unter Wasserausschluß als gute Arbeitsmethode erkannt. Gelatine im absoluten Methylalkohol suspendiert und im Vakuum bei tiefer Temperatur eingedampft, wurde mit Brombenzyl behandelt, wobei kein Abbau der Gelatine eintrat. Man erhält 57% Brombenzylgelatine, die sich teilweise in Alkohol und Pyridin auflöst. Bei der Fraktionierung der Brombenzylgelatine bekam Vortr. immer das gleiche Produkt, was dafür spricht, daß im Eiweiß ein großes Molekül vorliegt. Beim Versuch der Spaltung mit Barytwasser im Autoklaven erhielt Vortr. kristallisierte Spaltprodukte. Beim Versuch, diese zu trennen, fiel ihm ein Spaltprodukt auf, das die Konstitution eines Tribrom-benzylharnstoffes hat und die Vermutung nahelegte, daß in der Gelatine Harnstoff enthalten ist. Es gelingt aber nicht, vier Bromatome hineinzubekommen. Um zu einem Tetrabrombenzylharnstoff zu gelangen, muß man für das Arginin auch eine tautomere Form annehmen. Vortr. glaubt, daß sich ein Gleichgewichtszustand zwischen diesen beiden Formen des Arginins einstellt. Die tautomere Form des Arginins erklärt die leichte Bildung von Harnstoff aus Proteinen unter bestimmten Bedingungen. Das Arginin spielt in der Natur eine sehr große Rolle, und bei weiteren Unter-

suchungen zur Klärung der Konstitution der Eiweißstoffe muß man diese zweite Form des Arginins berücksichtigen. —

Prof. M. Duboux, Lausanne: *„Einfluß der Viscosität auf die Reaktionsgeschwindigkeit."*

Vortr. beobachtete, daß bei Änderung der Konzentration die Viscosität verschieden auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirkte, es muß also die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit eine andere Ursache haben als die Änderung der Viscosität. Vortr. will aus seinen Versuchen nicht die Verallgemeinerung ziehen, daß die Viscosität die Geschwindigkeit nicht beeinflußt, bei den von ihm untersuchten Reaktionen an Zuckerlösungen konnte aber kein Einfluß der Viscosität auf die Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. —

Abteilung Physik.

Prof. Dr. P. Gruner, Bern: *„Einige Bemerkungen zu der Sommerfeldschen Elektronentheorie der Metalle."* — J. Müller, Zürich: *„Photoelastische Untersuchungen über einige Stützmauerprobleme."* — F. Tank und L. Ackermann, Zürich: *„Über die Erzeugung von n-Phasen-Hochfrequenzströmen."* — Dr. K. Sutter, Zürich: *„Versuche über den Luftwiderstand auf Eisenbahnfahrzeugen in Tunneln."*

Abteilung Mineralogie und Petrographie.

Prof. Dr. L. Duparc, Genf: *„Über die Basalte des abessynischen Hochplateaus."* — Prof. Dr. L. Duparc, Genf: *„Die kupferhaltigen Lager von Niari (Franz.-Kongo)."*

Abteilung Allgemeine Botanik.

Prof. Dr. G. Senn, Basel: *„Strahlung und Blattemperatur in den Alpen."*

Abteilung Spezielle Botanik.

Dr. R. Menzel, Wädenswil: *„Zum Anbau der Weinrebe auf Java."* — Max Oechslin, Altdorf-Uri: *„Ein extremer Fall eines Fichtenhexenbesens."*

Abteilung Geophysik, Meteorologie und Astronomie.

Dr. F. Lindholm, Davos: *„Helligkeitsverteilung über den Himmel im Ultraviolett."* — Dr. F. Lindholm, Davos: *„Registrierbeobachtungen der durchdringenden Höhenstrahlung auf Muottas Muraigl (2456 m), Oberengadin."* — Prof. Dr. V. F. Hess, Graz: *„Neue Registrierungen der kosmischen Ultrastrahlung auf dem Sonnblick (3100 m)."* — Prof. G. Tiercy, Genf: *„Der Farbenindex in der Astronomie."* — Prof. Dr. F. Nußbaum, Hofwil (Bern): *„Über die Schmutzbänderung der Gletscher."*

Internationale Tagung des Apis-Clubs für Bienenkunde.

Berlin, 9. bis 12. August 1929.

Landtagsabgeordneter Kickhöffel, Berlin: *„Unsere Imkerei in Gesetz und Parlament."*

Die Bekämpfung der Pflanzenschädlinge durch Bestäubung vom Flugzeug aus läßt sich ohne Schädigung der Bienenzucht durchführen. Eine wichtige Frage ist zugunsten der Bienenzucht entschieden, nämlich die Steuerfreiheit des für die Bienenfütterung verwendeten Zuckers. Die Verhandlungen gehen jetzt dahin, nur unvergällten Zucker für die Zwecke der Bienenfütterung zu bekommen. Wichtig für die Imker ist die Frage des Schutzes echten Honigs gegen den unlauteren Wettbewerb des Kunsthonigs, der jetzt durch das neue Lebensmittelgesetz sichergestellt ist. Nach dem neuen, vom Reichsgesundheitsamt herausgegebenen Entwurf einer Verordnung über Honig und Kunsthonig müssen Kunsthonige stets Oxymethylfurfurol enthalten. Auch hinsichtlich der Bezeichnung von Mischungen ausländischen Honigs mit deutschem Honig sind jetzt die Anforderungen erhöht, um jede Irreführung auszuschalten. Leider ist die Bienenzucht in den letzten Jahren in Deutschland zurückgegangen. Gegenüber 2,3 Millionen Bienenvölkern, die vor dem Kriege in Deutschland — umgerechnet auf das jetzige Reichsgebiet — gehalten wurden, sind es jetzt nurmehr 1,6 Millionen, und im letzten Jahr ist wieder ein Rückgang von 1,3% zu verzeichnen, mit ein Zeichen der Notlage und Unrentabilität der deutschen Bienenwirtschaft. Zur Hebung derselben sind besondere Maßnahmen notwendig. Dies ist auch vom Landwirtschaftsministerium erkannt worden und führte zur Bildung eines Reichsausschusses für Bienenwirtschaft, dem außer den Vertretern des Reichsministeriums für Ernährung auch noch Vertreter der in Frage kommenden Organisationen, der deutschen Landwirtschaft, Landwirtschaftsrat, Imkerbund usw. angehören. —

Ministerialrat Dr. Gerriets, Berlin: *„Imkerei und preußischer Staat."* — Prof. Dr. Koch, Celle: *„Schwarmzucht in der Lüneburger Heide."* — Dr. Böcker, Eschede: *„Über Imkerbeile."* — Dr. Himmer, Erlangen: *„Erlangen und die bayerische Bienenzucht."* — Klatt, Korschen: *„Züchtungsmöglichkeiten an der Wasserkante."* —

Dr. Kunicke, Dahlem: *„Die kleine Wachsmotte und ihre Bekämpfung."*

Die kleine Wachsmotte, Achroiea grisella, ist ein kleines gelbgraues, etwa 1 cm langes Insekt. Die Versuche über die Bekämpfungsmöglichkeiten der kleinen Wachsmotte zeigten, daß der biologische Weg der Bekämpfung hier nicht leicht ist, dagegen stehen verschiedene Mittel zur Bekämpfung der Wachsmotte auf chemischem Wege zur Verfügung, besonders die Vergasung mit Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, vielleicht auch mit Blausäure. —

Dr. Koegel, München: *„Nosemadiagnostik und -therapie."*

Die Versuche, gegen die Nosemaseuche Chinin zu verwenden, verliefen wenig befriedigend. Vortr. erstreckte dann seine Untersuchungen auf die Anwendung des Plasmochins zur Bekämpfung der Nosema. 0,025% Plasmochin wurden einer 25%igen Rohrzuckerlösung zugesetzt. Während der Geschmack des Honigs nach Behandlung der nosemakranken Biene mit Chinin stark beeinflußt wird, ist dies nach der Behandlung mit Plasmochin nicht der Fall. Die Versuche zeigten jedoch, daß man durch prophylaktische Verabreichung von Chinin und Plasmochin die Nosemakrankheit nicht verhindern kann, noch kann man direkte Heilerfolge durch diese Mittel erzielen. Die Nosemaseuche ist auch durch Druckbehandlung mit Sauerstoff nicht zu bekämpfen. Zum Schluß erwähnt Vortr. einige diagnostische Methoden zum Nachweis der Nosema. Am besten eignet sich die Verwendung von $^1/_5$ g Kongorot in 40 g Brunnenwasser. Auch die Färbung mit wäßriger Lösung von Gentianaviolett 1 : 100 eignet sich gut zum Nachweis. —

Prof. Dr. Borchert, Berlin: *„Über das Vorkommen von Acarapis externus bei gesunden Bienenvölkern."* — Graf Vitzthum, Dahlem: *„Ursachen der Maikrankheit."* — Pater Girtler, Meran: *„Bienenkrankheiten in Norditalien."* —

Dr. Stitz, Pest: *„Neues über die Physikochemie des Honigs."*

Es bestehen noch große Lücken in den Kenntnissen über den Honig. Man operiert in der Hauptsache mit der prozentualen Zusammensetzung, aber Honige von gleicher Zusammensetzung zeigen oft sehr große Unterschiede in Farbe, Geschmack und anderen Eigenschaften. Vortr. verweist unter anderem auf die Arbeiten von Fiehe über die Wasserstoffionenkonzentration des Honigs und die Arbeiten von Elser und Fiehe über die Oberflächenspannung und elektrische Leitfähigkeit der Honige. Durch Ultraviolettbestrahlung der Honige kann man Unterschiede feststellen. Neben der Luminescenz der Honige zeigt auch die Absorption große Unterschiede. Mit dem Quarzspektrographen kann man die einzelnen Bestandteile durchleuchten und hierbei feststellen, daß z. B. die Lävulose das ultraviolette Licht am stärksten absorbiert. Vortr. hat ein Honigrefraktometer konstruiert, bei dem die Verschiebung der Refraktion bei Abkühlung mit strömendem Wasser auf einer rotierenden Trommel aufgezeichnet wird; die so erhaltenen Kurven sind für die einzelnen Honige sehr bezeichnend. Stellt man Honiglösung 1 : 2 her und taucht in diese Filtrierpapierstreifen von 10 mm Breite und 15 mm Länge, so steigt je nach der durch die Zusammensetzung verschiedenen Capillarität der Honige die Lösung verschieden hoch. —

Dr. Freudenstein, Marburg: *„Die Trachaeenmilbe in Deutschland?"* —

Illingworth, Cambridge: *„Bekämpfung der Bienenmilbe mit dem Frowschen Mittel."*

Das Frowsche Mittel, das aus zwei Teilen Nitrobenzol, einem Teil Safrol und zwei Teilen Benzin besteht, ist das einzige Heilmittel, das die Milben abtötet, ohne die Bienen zu schädigen. —

Prof. Ewert, Landsberg: *„Die Befruchtung der Kruziferen-Blüte durch die Bienen."* —

Dr. Morgenthaler, Berlin: *„Neues über die Milbenkrankheit und ihre Bekämpfung."*

Für die Bekämpfung der Milbenkrankheit muß man nicht zur Abschweflung greifen. Das Frowsche Mittel zur Bekämpfung der Trachaeenmilbe ist ebenfalls sehr gut geeignet, die Seuche zu bekämpfen. —

Dr. Evenius, Stettin: *„Züchtungsmöglichkeiten an der Wasserkante."* — Grünhut, Riga: *„Über die Bienenzucht in Lettland."* — Rentschler, Stuttgart: *„Bekämpfung der Bienenkrankheiten in Württemberg."* — Rasmussen, Sonderburg: *„Die Bekämpfung der Bienenkrankheiten in Dänemark."* — Neschunoff, Moskau: *„Die Bienenzucht und Genossenschaftsvereine für Bienenzucht in USSR."* —

Morland, Rothamsted: *„Bienenuntersuchungen in England."*

Eingehende Versuche wurden mit der Zuckerfütterung durchgeführt. Es wurde gekochter Zucker mit einem Zusatz von Essig- oder Weinsäure verwendet, 15% des Zuckers werden invertiert. Die Versuche über die bessere Eignung von Rohr- oder Rübenzucker zeigten, daß beide gleich geeignet sind. Bei Verwendung von reinem Zucker ist die Inversion stärker als bei vorher mit Säure behandelten. In diesem Jahre wurden Versuche begonnen über die Wirkung verschiedener Heilmittel in verschiedenen Konzentrationen zur Bekämpfung der Faulbrut. Am besten bewährt hat sich Methylsalicylat, doch wurden diese Versuche angestellt, bevor das Frowsche Heilmittel bekannt war. —

Prof. Jaubert, Paris: *„Über die Natur des Bienenwachses."*

Vergleicht man die in den Bienenwaben herrschende Temperatur von etwa 36° mit dem Schmelzpunkt des Bienenwachses (63 bis 64°), dann ergibt sich eine merkwürdige Tatsache. Bei 36° ist Wachs hart und spröde, und die Wachsdrüsen der Bienen können sicherlich nicht ein so hartes Produkt ausschwitzen. Das Ausschwitzungsprodukt der Wachsdrüsen der Bienen ist also wahrscheinlich nicht das, was wir als gewöhnliches Bienenwachs ansprechen. Wenn nun die Zusammensetzung des Ausschwitzungsproduktes und des Bienenwachses nicht die gleiche ist, so müßte sich ein Unterschied zeigen zwischen dem Schmelzpunkt des Wachses in statu nascendi und dem Schmelzpunkt des Bienenwachses. Vortr. hat bei frischen Wachsschuppen als Schmelzpunkt etwa 76° gefunden. Da der Hauptbestandteil des Wachses, das Cerin, nahe verwandt ist mit Zucker und Mericylalkohol, vermutete Vortr., daß die Ausschwitzung der Biene bei 36° ein wirkliches Fett darstellt, also eine Kombination einer Fettsäure, z. B. Palmitinsäure mit einem höheren Alkohol, z. B. Mericyl. Durch die Arbeit der Biene wird dann das Fett in Säure und Alkohol zerlegt, und ein Teil des Alkohols verbrennt. Für diese Entstehung des Bienenwachses sprechen manche Anhaltspunkte. Vergleicht man die Schmelzpunkte der animalischen Fette mit denen der entsprechenden freien Fettsäuren, so zeigen sie immer einen niedrigeren Schmelzpunkt. Untersucht man die frischen Wachsschuppen spektroskopisch, so sieht man, daß blättrige Schuppen vorliegen, ähnlich wie Glimmer. Während des Ausschmelzens findet wahrscheinlich ein regelmäßiger Stillstand statt, während dessen das Produkt seine chemische Zusammensetzung ändert und hart wird. Freier Mericylalkohol besitzt den Schmelzpunkt 83°. Durch die Zersetzung des Wachses in seine Bestandteile und die Verbrennung des Mericylalkoholes erklärt sich der Schmelzpunkt des Wachses. Im Bienenkorb findet während der Wachsbildung eine Erhöhung der Temperatur statt. Man nimmt für gewöhnlich an, daß diese Temperaturerhöhung von den Bienen erzeugt wird, um die Arbeit zu erleichtern. Vortr. dagegen ist der Ansicht, daß die Erhöhung der Temperatur nicht die Ursache der Wachsausschwitzung ist, sondern die Folge der Verbrennungswärme des in Freiheit gesetzten Mericylalkoholes. Eine Stütze für seine Annahme sieht Vortr. auch im Vorkommen von Lipase im Körper der Bienen. Seit den Arbeiten von Henriot wissen wir, daß animalische Fette durch Lipase leicht zersetzt werden. Das gleiche scheint bei Bienenwachs vorzuliegen.

Dr. Kretschy, Wien: *„Medizinische Forschungen über Bienengift."*

Die Verwendung tierischer Gifte in der Medizin ist sehr alt. Auch Bienen werden in medizinischen Lehrbüchern sehr häufig genannt. Die oft wunderbaren Heilungen, die erzielt wurden, führten dazu, daß man die Bienen sogar als Geheimmittel, arcanum, bezeichnet hat. Sehr häufig wird der Bienenstich als Heilmittel gegen rheumatische Schmerzen verwendet. Vortr. prüfte nun diese empirische Tatsache der Heilung rheumatischer Krankheiten nach, um über die Art der Wirkung nähere Aufschlüsse zu finden und ein spezifisches Bienengift zu gewinnen und darzustellen, um es in einer der Medizin angepaßten Form der Allgemeinheit zugänglich zu machen. Er konnte auf Grund des Verhaltens nach Bienenstichen besondere Aufschlüsse über das Vorhandensein von rheumatischen Erkrankungen, Tuberkulose und venerischen Krankheiten gewinnen. So gelang ihm ferner, das Bienengift synthetisch darzustellen, das jetzt in Ampullenform hergestellt wird. —

Fräulein Betts, London: *„Das Aufnahmevermögen der Bienen beim Zuckerwasserfüttern."*

RUNDSCHAU

Fortsetzung der Versuche von Moissan über die Herstellung von künstlichen Diamanten. Vor der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft sprach Prof. J. Willard Hershey vom McPherson College, Kansas, über seine Versuche zur Herstellung künstlicher Diamanten, die an dem Punkt einsetzten, wo Moissan vor etwa dreißig Jahren aufhörte. Er hat einige Verbesserungen der Technik der Herstellung gefunden und hofft, vielleicht gute Diamanten im Laboratorium herstellen zu können. Das Verfahren besteht darin, reinen Kohlenstoff mit Feilstaub von verschiedenen Metallen in einem elektrischen Ofen zu schmelzen und dann die weißglühende Masse in eine eiskalte gesättigte Salzlösung hineinzuwerfen. Die abgekühlte Masse wird weiter chemisch behandelt und dann auf Diamantteilchen untersucht. Nach Angabe von Hershey hat er noch nicht das erreicht, was er wünschte, aber die größten in seinem Laboratorium erzeugten Diamanten sind die größten künstlichen Diamanten, die man kennt. (Science News Letter 16, 171.) (76)

Kalibohrungen in Texas und Neumexiko. Nach einem Bericht, den die Preußische Geologische Landesanstalt in Berlin von ihrer Schwesteranstalt in Washington erhielt, sind in Texas und Neumexiko bis jetzt 32 Kernbohrungen zur Untersuchung der dortigen Kalisalzlagerstätten ausgeführt worden. Es wurden 30 bis 60 cm mächtige Polyhalitflöze mit durchschnittlich 11% Reinkaligehalt in größerer Anzahl nachgewiesen. Keins davon wird als bauwürdig angesehen, weil entweder die Mächtigkeit oder der Kaligehalt nicht ganz befriedigt. Die Bohrtätigkeit wird in großzügiger Weise fortgesetzt. (68)

Gründung einer einheitlichen Konföderation der Lederindustrie-Chemiker-Organisationen. Die Exekutivausschüsse des Kongresses der internationalen Lederindustriechemiker in Prag beschlossen die Gründung einer Konföderation, der die Lederchemiker aller Staaten, einschließlich U. S. A., beitreten werden. (72)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Ernannt wurden: A. Meyer, Generaldirektor der Arbed, Luxemburg, und Präsident der Internationalen Rohstahlgemeinschaft, von der Technischen Hochschule Aachen zum Ehrendoktor. — Priv.-Doz. Dr.-Ing. H. Menzel (Silicatchemie) zum planmäßigen a. o. Prof. an der Universität Leipzig.

Prof. Dr. A. Eucken, Breslau, erhielt einen Ruf auf den Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Universität Göttingen an Stelle von Geh. Rat G. Tammann.

Prof. Dr. med. E. Frey, Rostock, erhielt einen Ruf auf den Lehrstuhl der Pharmakologie an der Universität Göttingen als Nachfolger von Prof. W. Heubner.

Das Laboratorium für Öl- und Fettchemie der Technischen Hochschule Berlin (Prof. Dr. Holde), ist ab 1. Oktober 1929 nach Berlin NW 87, Franklinstr. 29, Gebäude 2, 3. Stock, verlegt worden.

Ausland. Ernannt: Dr. J. Dedek, bisher bei der A/S. De danske Zuckerfabrik, zum Prof. für Zuckerindustrie an der Technischen Hochschule Brünn.

Gestorben: G. Moritz, Inhaber der Lederfabrik G. Moritz, Pöchlarn, und Verwaltungsrat der Vereinigten Lederfabriken Flesch, Gerlach, Moritz A.-G., am 6. Oktober im Alter von 68 Jahren in Wien. — Dr. A. Stölzle, Präsident der C. Stölzles Söhne A.-G. für Glasfabrikation, Wien, Prag und Budapest, im Alter von 64 Jahren am 5. Oktober in Wien.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 8.)

Abderhalden, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. IV. Angewandte chemische und physikalische Methoden, Teil 7 C, Heft 3. Untersuchungs- und Forschungsmethoden der Pharmazie. Lfg. 302. Geh. RM. 14,—.
Abt. 1. Chemische Methoden, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 5, Allgemeine chemische Methoden. Lfg. 299. Geh. RM. 14,—.
Abt. XI. Chemische, physikalische und physikalisch-chemische Methoden zur Untersuchung des Bodens und der Pflanze, Teil 4, Heft 1, Ernährung und Stoffwechsel der Pflanzen. Geh. RM. 10,—.
Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1929.

Bauer, H. K., Neues Handwörterbuch der Chemie. Lfg. 138. RM. 2,40. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1929.

Bauer, Prof. Dr.-Ing. e. h. O., u. **Memmler,** Prof. K., Die Eigenschaften des Hartmessings. Verlag J. Springer, Berlin 1929. RM. 13,50, geb. RM. 15,50.

Bausch, Dr. H., Physik und Chemie der Gärungsgewerbe. Prof. Dr. Mohr. Verlag P. Parey, Berlin 1929. Geb. RM. 14,—.

Bericht der Schimmel & Co. A.-G., Miltitz b. Leipzig. Über ätherische Öle und Riechstoffe usw. Jubiläumsausgabe 1929. RM. 4,—.

Bermbach, Prof. Dr. W., Die Akkumulatoren, ihre Theorie, Herstellung, Behandlung und Verwendung. Vierte, vermehrte und verbesserte Auflage. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geh. RM. 8,50, geb. RM. 9,75.

Blanck, Prof. Dr. E., Handbuch der Bodenlehre. II. Band. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geh. RM. 29,60, geb. RM. 32,—.

Brass, Prof. Dr. K., Praktikum der Färberei und Druckerei. 2. Aufl. Verlag J. Springer, Berlin 1929. RM. 5,25.

Broglie, Prof. L., Einführung in die Wellenmechanik. Übersetzt von R. Peierls. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1929. Geh. RM. 11,—, geb. RM. 13,80.

Brückmann, Dr.-Ing. e. h. H., Die Erdöl- und Kohle-Verwertung A.-G. (Evag). Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1929. RM. 3,80.

Brunner, Dr. A., Analyse der Azofarbstoffe. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geh. RM. 10,—, geb. RM. 11,50.

Dammer, O., Chemische Technologie der Neuzeit. Verlag F. Enke, Stuttgart 1929. Geh. RM. 14,40.

Danckwortt, W., Lumineszenz-Analyse. 2. Aufl. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1929. Geh. RM. 8,40, geb. RM. 9,50.

Debye, P., Polare Molekeln. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1929. Geh. RM. 14,—, geb. RM. 15,50.

Dersin, Dr. H., Verhalten von Chemikalien bei Bränden. Ph. Z. Jung, München 1929.

Doelter, C., u. **Leitmeier,** H., Handbuch der Mineralchemie. Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1929. Band IV, 15, geh. RM. 12,—, Band IV, 16, geh. RM. 8,—.

Dolch, M., Betriebsmittelkunde für Chemiker. Verlag O. Spamer, Leipzig 1929. Geh. RM. 18,—, geb. RM. 20,—.

Fodor, Dr. phil. Dipl.-Chem. Prof. A., Das Fermentproblem, zugleich Einführung in die Chemie der Lebenserscheinungen. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1929. Geh. RM. 20,—, geb. RM. 22,—.

Forschungsinstitut für Geschichte der Naturwissenschaften in Berlin. Zweiter Jahresbericht. Mit einer wissenschaftlichen Beilage „Aufgaben der Chemiegeschichte". Nach einem von dem Direktor des Forschungsinstitutes am 26. November 1928 zu Leverkusen gehaltenen Vortrage. Verlag J. Springer, Berlin 1929.

Frenkel, Dr. J., Einführung in die Wellenmechanik. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geh. RM. 26,—, geb. RM. 27,60.

Grafe, Prof. Dr. V., Kautschuk, Tier- und Pflanzenfette, Wachse. Warenkunde und Technologie des Kautschuks, der Tier- und Pflanzenfette und der Wachse. 2. Halbband des III. Bandes von Grafes Handbuch der organischen Warenkunde. Verlag C. E. Poeschel, Stuttgart 1929. Brosch. RM. 25,—, geb. RM. 28,—.

de Greiff, Dr. W. R., Ein Beitrag zur Seidenbaufrage mit Untersuchungen über Zerreißfestigkeit sowie Unterscheidung von Seide und Kunstseide. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geh. RM. 7,—.

Hansson, Prof. N., Fütterung der Haustiere. Ihre theoretischen Grundlagen und ihre wirtschaftliche Durchführung. Deutsch von Dr. F. v. Meißner. Überarbeitet und mit einem Vorwort versehen von Prof. Dr. G. Wiegner. Zweite, umgearbeitete und erweiterte Auflage. Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1929. Geh. RM. 10,—, geb. RM. 12,—.

Hatschek, E., Die Viscosität der Flüssigkeiten. Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1929. Geh. RM. 13,50, geb. RM. 15,—.

Hintze, Dr. C., Handbuch der Mineralogie. 1. Band. 26., 27. u. 28. Lfg. Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin-Leipzig 1929. Zus. RM. 45,—.

Hundeshagen, Dr. F., **Graf,** Prof. O., **Kleinlogel,** Prof. Dr.-Ing. A., Einflüsse auf Beton. Ein Auskunftsbuch für die Praxis. Lfg. 2 u. 3. Dritte, neubearbeitete und bedeutend erweiterte Auflage. Verlag W. Ernst & Sohn, Berlin 1929. Geh. je RM. 6,—.

Institut für angewandte Botanik, Hamburg. Jahresbericht für die Zeit vom 1. Januar bis 31. Dezember 1928. Erstattet von Prof. Dr. G. Bredemann. Staatsinstitut für angewandte Botanik, Hamburg 1929.

Krejci-Graf, K., Die rumänischen Erdöllagerstätten. Brennstoffgeologie. Prof. Dr. O. Stutzer. Heft 1. Verlag F. Enke, Stuttgart 1929. RM. 15,—.

Lewin, Prof. Dr. L., Gifte im Holzgewerbe. Heft 1 RM. 1,50. Seltene Wirkungsfolgen der Kohlenoxydvergiftung. 1. Teil von Lewin, 2. Teil von Seckbach und Mutschlechner. Heft 4, Beitrag zur Giftkunde, RM. 2,—. Verlag Stilke, Berlin 1929.

Melchior, Dipl.-Ing. P., Aluminium. Die Leichtmetalle und ihre Legierungen. VDI, Berlin 1929. Geb. RM. 15,—.

Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Vereinigte Stahlwerke A.-G. Dortmund. Herausgegeben von Dr.-Ing. E. H. Schulz. Band 1, Lfg. 5. Beiträge zur Kenntnis des Siliciumbaustahles. Dipl.-Ing. H. Buchholtz. Stahldruck Dortmund, Dortmund 1929. Geh. RM. 3,—.

Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten. Sonderheft VII, geh. RM. 19,—. Sonderheft VI, geh. RM. 13,—. Verlag J. Springer, Berlin 1929.

Oppenheimer-Weiß, Der Grundriß der Physiologie. 1. Teil, Biochemie. Von C. Oppenheimer. 6. Auflage. Verlag G. Thieme, Leipzig 1929. RM. 17,—, RM. 19,50.

Pauli, Prof. Dr. W., u. **Valkó,** Dr. E., Elektrochemie der Kolloide. Verlag J. Springer, Wien 1929. Geh. RM. 66,—, geb. RM. 68,—.

Pollak, Dr. L., Beiträge zur Gerbstoffversorgung. Verlag J. Springer, Wien 1929. Geh. RM. 5,50.

Pritzker, Dr. J., Allgemeine Warenkunde. Verband schweiz. Konsumvereine, Basel 1929. Geh. RM. 8,—, geb. RM. 11,—.

Rüdisüle, Prof. Dr. A., Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente. Band VII. 1. Abtlg. Schwefel. Verlag P. Haupt, Berlin 1929. Geh. RM. 44,—, geb. RM. 49,—.

Sachsse, Prof. Dr. R., Die chemische Technik. Verlag Kupky & Dietze, Radebeul 1929. RM. 4,50.

Sauerwald, Dr. F., Lehrbuch der Metallkunde. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geb. RM. 29,—.

Schallehn, F. W., Jahr- und Adreßbuch der Zuckerfabriken. 1929/30. 59. Jahrgang. Verlagsanstalt für Zuckerindustrie G. m. b. H., Magdeburg 1929. Geb. RM. 12,—.

Schmidt, Prof. Dr. J., Jahrbuch der organischen Chemie. XIII. Jahrgang. Verlag Deuticke, Leipzig-Wien 1929. Geh. RM. 21,—, geb. RM. 24,—.

Schultz, G., Farbstofftabellen. 7. Auflage, neubearbeitet und erweitert von Dr. L. Lehmann, 1. Band, 4. u. 5. Lfg. Weidmannsche Buchhandlung, Berlin 1929. Geh. je RM. 8,—.

Schwarz, Ing. R., Petroleum-Vademecum. VI. Edition. Fachliteratur, Berlin-Wien 1929. RM. 20,—.

von Schwarz, Dr.-Ing. Freiherr M., Metall- und Legierungskunde. Sonderdruck in zweiter, wesentlich erweiterter Auflage aus Chemische Technologie der Neuzeit. Zweite Auflage. Herausgegeben von Prof. Dr. F. Peters, Berlin-Lichterfelde. Verlag F. Enke, Stuttgart 1929. Geh. RM. 26,—, geb RM. 29,—.

Stuckert, Dr.-Ing. L., Die Emailfabrikation. Ein Lehr- und Handbuch für die Emailindustrie. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geb. RM. 29,—.

Tafel, Dr.-Ing. V., Lehrbuch der Metallhüttenkunde. II. Band. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1929. Geh. RM. 55,50, geb. RM. 59,—.

Tambor, Dr. H., Seidenbau und Seidenindustrie in Italien. Ihre Entwicklung seit der Gründung des Königreiches bis zur Gegenwart. Verlag J. Springer, Berlin 1929. Geh. RM. 10,—.

Thiel, Prof. Dr. A., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. Gegründet von Prof. Dr. F. W. Küster. Für den Gebrauch im Unterrichtslaboratorium und in der Praxis berechnet und mit Erläuterungen versehen. 35. bis 40. verbesserte und vermehrte Auflage. Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin-Leipzig 1929. Geb. RM. 7,50.

Thoms, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H., Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie. Lfg. 28. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1929. Geh. RM. 10,—.

Thurow, W. H., Englisch-deutsches und deutsch-englisches Wörterbuch. Teil 1, Englisch-Deutsch. Verlag Dr. A. Tetzlaff, Berlin 1929. Geb. RM. 13,—.

Toeplitz, Lony, Konen, Hillers, Hückel, Manheimer, Spannungen zwischen den Aufgaben und Zielen des Hochschulunterrichts und des Unterrichts an den höheren Schulen in der Mathematik und den Naturwissenschaften. Sechs Vorträge der 90. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte 1928. Verlag B. G. Teubner, Berlin 1929. RM. 2,40.

Vogt, O., Die Naturwissenschaft in der Sowjetunion. Russische Naturforscherwoche, Berlin 1927. Deutsche Gesellschaft zum Studium Osteuropas. Ost-Europa-Verlag, Berlin 1929. Geh. RM. 15,—.

Wagner, Dir. A., Die Riechstoffe und ihre Derivate. 1. Abtlg. Aldehyde der aliphatischen Reihe. A. Hartleben's Verlag, Wien-Leipzig. Geb. RM. 25,—.

Wever & Co., Basel 1929. Die Internationale Papier- und Zellstoffindustrie.

Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Band 22. Zeemaneffekt von E. Back. Ergebnisse und Anwendungen der Spektroskopie. Ramaneffekt von G. Joos. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1929. RM. 41,—, RM. 42,80.

Ziegler, O., u. **Petzold,** A., Drogenkunde. Ein Hilfsbuch für den Unterricht an den Drogisten-Fachschulen und zum Selbstunterricht, sowie ein Auskunftsbuch für die Praxis des Drogisten. Verlagsgesellschaft R. Müller m. b. H., Eberswalde 1929. Geb. RM. 8,—.

Das Buch der großen Chemiker, Bd. I von Zosimos bis Schönbein. Von Dr. Günther Bugge. Mit 62 Abbildungen auf Tafeln und im Text. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin 1929. Geb. RM. 24,—; brosch. RM. 21,—.

Es ist eine sehr bedauerliche Tatsache, daß die Geschichte der chemischen Wissenschaft und Technik viel zu wenig studiert und in ihrer Bedeutung für die Erkenntnis der Naturvorgänge ausgewertet wird. Vielleicht liegt dies in erster Linie darin begründet, daß die moderne Formulierung des Begriffes „Element" durch Rob. Boyle und die Deutung der Verbrennungs- und Verkalkungsvorgänge, wie sie zusammenfassend zuerst durch Stahl in der Phlogiston-Theorie und dann in der jetzt maßgebenden Form als Oxydations-Theorie durch Lavoisier gegeben wurden, von vielen Chemikern als ein unüberbrückbarer Riß in der Entwicklung unserer Wissenschaft empfunden werden. Wenn nun auch durch die schon vorhandenen Werke über die Geschichte der Chemie der Nachweis geführt wird, daß die oben erwähnten neueren Anschauungen durchaus nicht ohne Zusammenhang mit den Erkenntnissen der vorangehenden Forscher — der Alchymisten und Jatrochemiker — stehen, so haftet doch vielen jener Darstellungen der Mangel an, daß sie zu abstrakt und dogmatisch sind, ein Nachteil, der mit jeder Verteidigungsstellung verbunden ist. Ich begrüße es daher mit besonderer Freude, daß in dem vorliegenden Buch der Weg gewählt worden ist, durch Schilderung des Wirkens einzelner großer Chemiker zu zeigen, was diese Männer bereits wußten und konnten, und wie sie durch ihre Forschungen Wissenschaft und Technik gefördert haben.

In dem vorliegenden ersten Band haben unsere erfahrensten Forscher auf dem Gebiet der Geschichte der Chemie das Wirken und Schaffen von sechsunddreißig hervorragenden Alchymisten und Chemikern, anfangend vom Altertum bis zum ersten Drittel des 19. Jahrhunderts, lebensvoll geschildert. Ich bin sicher, daß das Buch in weiten Kreisen zur Vertiefung der chemischen und naturwissenschaftlichen Anschauungen beitragen wird. Überall treten uns die großen Männer in plastischer Darstellung entgegen, und wir erkennen mit Erstaunen, was diese Forscher schon alles gewußt und geleistet haben.

Die Darstellungsweise der verschiedenen Verfasser ist fast durchweg so fesselnd und eindringlich, daß die Lektüre des Buches eine reine Freude bereitet.

Dem Herausgeber des Werkes gebührt besonderer Dank dafür, daß er die sicher nicht geringe Mühe der Auswahl der zu schildernden Persönlichkeiten und der Gewinnung der geeigneten Mitarbeiter mit so gutem Erfolg durchgeführt hat. Vielleicht habe ich selbst auch ein gewisses Verdienst um die Entstehung dieses Buches, da ich vor einigen Jahren bei der Besprechung „der großen Männer der Technik" darauf hinwies, daß in diesem Sammelwerk die Chemiker gar zu knapp weggekommen seien, und daß es sich sehr wohl lohnen würde, diese Lücke auszufüllen.

Der Verlag Chemie hat das Buch vortrefflich ausgestattet, insbesondere auch mit guten Bildern der geschilderten Forscher, soweit authentische zeitgenössische Vorbilder zu beschaffen waren.

Dem zweiten Band der „großen Chemiker" kann man mit großer Spannung entgegensehen. *Rassow.* [BB. 230.]

Bertrand Russel. Philosophie der Materie. Deutsch von Kurt Grelling. 433 Seiten, oktav. B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1929. Preis geb. RM. 18,—.

Die geistige Umwälzung, die die neueste Entwicklung der theoretischen Physik im Lager der Naturwissenschaftler hervorgerufen hat, beginnt nunmehr in die Geisteswissenschaften überzugreifen. Das ist ein Vorgang, der sich in der Geschichte schon oft wiederholt hat; heute aber wird er sehr erschwert durch die ungewöhnlichen Anforderungen, die dabei an den Philosophen hinsichtlich seiner mathematischen und physikalischen Kenntnisse gestellt werden. Hier nun geht ein Mathematiker an die Aufgabe, dessen philosophischer Einschlag stark genug für das Wagnis ist.

Der erste Teil, „die logische Zergliederung der Physik", ist im wesentlichen kritisch-physikalischer Natur. Offenbar ist es das Gebäude der Relativitätstheorie, das den Verfasser in seinen Bann gezogen hat und das ihm zur Verarbeitung reif erscheint, während ihn vor den Orakeln der Quantentheorie, die nur kurz behandelt wird, eine unverkennbare Scheu befällt. Das ist verständlich und doch wieder zu bedauern; zum Teil ist es dadurch begründet, daß das englische Original bereits Anfang 1927 vorlag, seit welcher Zeit sich die Quantentheorie erst voll entwickelt hat. So darf man annehmen, daß neben vielem Unantastbaren und Geistreichen manches unterlaufen ist, was heute überholt erscheint.

Im zweiten Teil wird die Frage nach der Wahrheit der Physik, also dem Verhältnis der Physik zur Wahrnehmung behandelt. Hier befinden wir uns auf philosophischem Gebiet, die Stichworte lauten: Wahrnehmung, gemeiner Menschenverstand, Empirie, Theorie, Kausalität, Substanz, Struktur. Indem der radikale Skeptizismus abgelehnt wird, kommt Verf. zum Schluß, daß das aus der Wahrnehmung erschlossene Bild von der „Wahrheit" jedenfalls nicht allzuweit entfernt sein dürfte. Diese Überzeugung gilt aber nur für die Bezirke unserer Erfahrungen, die einen mathematischen Formalismus verhältnismäßig durchsichtiger Art erkennen lassen. So wird

die Annäherung an die Wahrheit zu einer zunehmenden Wahrscheinlichkeit.

Der dritte Teil handelt von der Struktur der physischen Welt. Die Materie wird als ein System von Ereignissen aufgefaßt, die sich zum Teil überdecken und dadurch die Möglichkeit einer Ableitung der Ordnungseigenschaften der Welt bieten. Das Elektron, ebenso wie das Lichtquant sind als „Kausallinien" aufzufassen; in ihnen geht der Substanzbegriff auf.

Alle Gedankengänge des Verf. wurzeln in mathematisch-formalistischen und topologischen Begriffen und Schlüssen, die sich auf ihrem Ursprungsgebiet bewährt haben. Wie weit sie sich in reinen Geistesdingen tragfähig erweisen, steht dahin. Jedenfalls ist es ein gediegener Versuch, Ordnung in unsere heutige, stark revolutionäre Weltanschauung zu bringen. Daß es sich nur um einen Versuch handelt, ist dem Autor bewußt; sehr häufig entzieht er sich einer Entscheidung durch paritätische Behandlung einer Alternative. Dem Übersetzer ist es zu danken, daß er uns mit diesem Werke bekanntmachte.

Bennewitz. [BB. 215.]

Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse. Von Dr. Arthur Schleede und Dr. Erich Schneider. Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin 1929. I. Band RM. 18,50, geb. RM. 20,—; II. Band 22,50, geb. RM. 24,—.

Das vorliegende Werk von Schleede und Schneider ist bereits Anfang dieses Jahres erschienen, und so mag es den Anschein haben, als ob die Besprechung reichlich spät erfolgte. Dies ist aber mit Absicht geschehen, denn gerade ein Buch, das weniger der Darstellung einer bestimmten Disziplin gewidmet, sonder vielmehr für den täglichen Gebrauch des im Laboratorium Arbeitenden bestimmt ist, läßt sich erst abschließend beurteilen, wenn man es eine Zeitlang wirklich beim Arbeiten gebraucht hat.

Das Hervorstechende des vorliegenden Buches ist seine Gründlichkeit und seine Ausführlichkeit. Das Produkt dieser beiden Eigenschaften mag den großen Umfang (etwa 700 Seiten) veranlaßt haben, wird aber von dem Verwender in jeder Hinsicht nur dankbar begrüßt werden. Alles, was der Chemiker oder technisch eingestellte Physiker beim Arbeiten mit Röntgenstrahlen braucht, ist in dreifacher Hinsicht vorhanden. Es sind die theoretischen Grundlagen in klarer Weise skizziert, es sind die experimentellen Voraussetzungen bis ins einzelne aufgeführt, und es sind die Ergebnisse jeder einzelnen Forschungsrichtung bis zu den jüngsten Daten angegeben.

Das 1. Kapitel behandelt die Grundlagen der neuen Methodik, die Natur der Röntgenstrahlen und die Grundanschauungen über Kristallbau. Das 2. Kapitel enthält im wesentlichen den experimentellen Teil der Inbetriebsetzung geeigneter Röntgenstrahlquellen. Weiter sind Hochspannungseinrichtungen, Röntgenröhren, Hochvakuumpumpen usw. ausführlichst dargestellt. Das 3. Kapitel behandelt die Spektroskopie der Röntgenstrahlen etwa in dem Stil des Siegbahnschen Buches. Es ist diesem gegenüber durch die Mitverwendung der Quantenmechanik modernisiert. Das nächste Kapitel enthält die experimentellen Methoden der Kristallstrukturanalyse, deren weiterer Schilderung der ganze zweite Band gewidmet ist.

An einer einzigen Stelle hat der Referent bedauert, nicht mehr über die neueste Entwicklung des Gebietes gefunden zu haben, nämlich bei der Verwendung der absoluten Intensitäten zur Bestimmung komplizierterer Strukturen, eine Methode, der zweifellos die Zukunft gehört.

Besondere Bedeutung gewinnt das Buch dadurch, daß es von Chemikern geschrieben ist, deren wissenschaftliche Tätigkeit sich nicht auf dieses Gebiet beschränkt. Seine Tiefe und Breite zeigt, daß es bei genügender Bemühung für jeden Chemiker möglich ist, sich die moderne Methodik völlig anzueignen. Das vorliegende Buch wird all denjenigen, die den gleichen Weg zu gehen bestrebt sind, ihre Arbeit sehr erleichtern, und es wird sicherlich dazu beitragen, daß röntgenographische Arbeiten über chemische Probleme ohne genügende Beherrschung der Methode, wie man sie leider noch immer in der Literatur findet, in Zukunft bald nicht mehr erscheinen werden.

H. Mark. [BB. 38.]

Die quantitative Spektralanalyse der Elemente und ihre Anwendung auf biologische, agrikulturchemische und mineralogische Aufgaben. Von Henrik Lundegårdh, Professor in Stockholm. Mit 43 Abb. im Text und 13 Tafeln. 150 Seiten. Verlag Gustav Fischer, Jena 1929. Preis: geb. RM. 20,—; geheftet RM. 18,—.

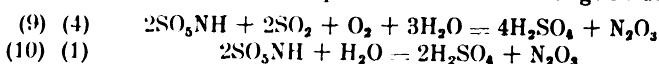
Das vorliegende Werk über quantitative Emissionsspektralanalyse ist aus experimenteller Arbeit geboren und stellt für die Praxis eine sehr wertvolle Bereicherung dar. Der Verfasser beschreibt ausführlich Versuche sowohl mit Flammen- als auch mit Funkenspektren. Als ein erheblicher Fortschritt ist zu bezeichnen, daß der Verfasser eine exakte Photometrierung der Linien ausgearbeitet hat und diese in reichlichem Maße anwendet. Dabei ist die Genauigkeit dieser Photometrierung dadurch ausgenützt, daß bei den Flammenspektren auch „neben der Linie" photometriert wird und bei den Funkenspektren den Lösungen eine Leitsubstanz in bekannter Weise zugesetzt wird, mit deren Linien die zu messenden verglichen werden. Die Versuche des Verfassers erstrecken sich nur auf Lösungen, und wir besitzen damit eine Ergänzung der Methodik anderer Forscher, die sich insbesondere mit Legierungen befaßt haben. Die Theorie der Spektren ist vom Verfasser nicht behandelt worden. Eine Anzahl Tafeln in ausgezeichneter Ausstattung erleichtern das Verständnis. Jeder, der sich mit Spektralanalyse beschäftigt, wird aus dem Werk reichen Nutzen ziehen.

G. Scheibe. [BB. 162.]

Die Vorgänge bei der Darstellung von Schwefelsäure in mechanischen Mischapparaten und im elektrostatischen Feld. Von Hans E. Woisin. Universitätsverlag von Robert Noske, Borna b. Leipzig, 1928. RM. 6,—.

Das Büchlein enthält im ersten Teil die Schilderung von Versuchen, welche die Bildung von Schwefelsäure in einem Walzenkasten nach Schmiedel und Klencke behandeln, im zweiten Teil Versuche über die Bildung von Schwefelsäure in einer elektrischen Staubkammer. Die Mitteilung der Versuche ist sehr dankenswert. Nach Meinung des Referenten ist aber das Versuchsmaterial nicht genügend, um das Ziel der Untersuchung zu erreichen, nämlich festzustellen, welche Reaktion zwischen einem schwefeldioxydhaltigen Gas und Stickstoffoxyden eintritt, wenn diese im mechanischen Mischapparat oder im elektrostatischen Feld innig gemischt werden, während das praktische Ziel, die Bedingung festzustellen, unter welcher sich dieser Apparat in der Praxis anwenden läßt, gelöst erscheint.

Verfasser nimmt als Hauptreaktion die Gleichungen 9 und 10



(9) (4) $2SO_5NH + 2SO_2 + O_2 + 3H_2O = 4H_2SO_4 + N_2O_3$

(10) (1) $2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$

an. Nach den heutigen Kenntnissen, besonders durch die Untersuchungen von Abel, tritt aber der Zerfall von salpetriger Säure, die zweifellos als erstes Produkt der Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure entsteht, so ein, daß sie in Salpetersäure, Stickoxyd und Wasser zerfällt. Der in Gleichung 9 und 10 angegebene Mechanismus kann daher nicht ganz richtig sein. Die Tatsache, daß, wie die Versuche auf S. 10 bis 12 zeigen, bei Durchrechnung der Produktion von Schwefelsäure in einem Kasten die in Freiheit gesetzte Menge von Stickoxyden gerade dieser Proportion entspricht, ist noch keineswegs ein Beweis für die allgemeine Richtigkeit der Gleichung, weil dieses Übereinstimmen auf die Einstellung der Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist.

Sehr interessant sind die Versuche, die Schwefelsäurebildung im elektrostatischen Feld durchzuführen. Auch hier sind die praktischen Angaben für jeden Schwefelsäuretechniker von größtem Interesse, während für die theoretische Deutung das oben Gesagte gilt.

Jedenfalls ist das Studium des Büchleins jedem Schwefelsäuretechniker wärmstens zu empfehlen.

W. J. Müller, Wien. [BB. 99.]

E. Mercks Jahresbericht über Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie, 1928. 42. Jahrgang. 334 S. 8°. Darmstadt, Mai 1929.

Der diesjährige Bericht enthält zunächst drei Abhandlungen aus den Merckschen wissenschaftlichen Laboratorien (Wolfes und Ivers; Kreitmair; Beringer), in denen das aus der turkestanischen Steppenraute Peganum

Harmala gewonnene Alkaloid Harmin nach seinen chemischen und pharmakologischen Eigenschaften und seiner therapeutischen Wirksamkeit beschrieben wird. Harmin, seit längerer Zeit bereits bekannt, hat neuerdings pharmakotherapeutische Bedeutung erlangt, nachdem sich seine völlige Identität mit dem aus einem mittelamerikanischem Holze isolierten Banisterin ergeben hatte, das von Louis Lewin gegen Schüttellähmung empfohlen wurde, aber nur in sehr beschränkten Mengen verfügbar ist. Weiter wird über ein neues isomeres Yohimbin, α-Yohimbin, berichtet, das sich in seinen optischen Eigenschaften von dem Yohimbin. hydrochlor. des D. A. B. 6 unterscheidet, im übrigen aber qualitativ die gleiche pharmakologische Wirkung besitzt wie dieses, bei stark verminderter Giftigkeit (Lillig und Kreitmair). Ein dritter Aufsatz behandelt die unter dem Namen Ephedralin neu eingeführte Kombination von Ephetonin (synthetisches Ephedrin) mit Adrenalin, bei der die energische, aber rasch abklingende Adrenalinwirkung protrahiert wird (Kreitmair). Auf 260 Seiten folgt sodann der übliche Bericht über die im Laufe des Berichtjahres neu erschienene pharmakotherapeutische Literatur. Den Schluß bildet die Wiedergabe eines Vortrags von Sandström (Stockholm), der sich vornehmlich mit der neuerdings in Aufnahme gekommenen oralen Verabreichung gewisser halogenierter Phenolphthaleinverbindungen zum Zwecke der röntgenologischen Diagnostik bei Gallenerkrankungen beschäftigt. *Zernik.* [BB. 238.]

Der Reichsausschuß für Weinforschung. Begründung und Tätigkeit in den 25 Jahren seines Bestehens, 1903 bis 1926. Anläßlich der Jahresversammlung des Reichsausschusses in Bad Dürkheim im Oktober 1928 herausgegeben vom Reichsgesundheitsamt. Reichsdruckerei, Berlin 1928.

Im Jahre 1903 als Kommission für die amtliche Weinstatistik gegründet, blickt der Reichsausschuß für Weinforschung heute auf 25 Jahre einer Tätigkeit zurück, welche durch die erfolgreiche Bearbeitung zahlreicher wissenschaftlicher und technischer Fragen auf das engste mit der Entwicklung von Weinbau und Weinerzeugung in Deutschland verknüpft ist. Als Überblick über die Entwicklung und die vielseitige Arbeit des Ausschusses während dieser Zeit ist die vorliegende Schrift von wesentlichem Interesse. Der erste Teil behandelt die aus dem Bedürfnis einer zuverlässigen Weinstatistik heraus erfolgte Gründung und die weitere Entwicklung des Ausschusses. Der zweite Teil gibt einen Rückblick auf die wissenschaftliche Tätigkeit in den 25 Jahren. Aus dem sehr umfangreichen Forschungsgebiet seien hier hervorgehoben die Versuche zur Aufklärung des biologischen Säureabbaues, der Einfluß der Zuckerung auf die Weinbereitung, die Arbeiten über Wirkung und Verwendbarkeit von schwefliger Säure und Kaliumpyrosulfit, die Prüfung des Einflusses giftiger Pflanzenschutzmittel auf Trauben, Obst und Wein, die Versuche über Bereitung von handelsfähigem Tresterwein und die Untersuchung von Mosten und Weinen aus Hybridenreben. Umfassende Bearbeitung fanden u. a. auch die Ferrocyankalium-Schönung und im Zusammenhang damit der Nachweis kleiner Mengen von Blausäure und Cyanverbindungen im Wein, ferner die Untersuchung von Auslandsbrennweinen.

Seit dem Jahre 1919 wurden auch die Fragen der Obstweinbereitung und -behandlung grundsätzlich in das Arbeitsprogramm des Ausschusses mit aufgenommen, unter welchen die Verwendung von schwefliger Säure und organischen Säuren auf diesem Gebiet und auch die Verfahren zum Nachweis von Obstwein in Traubenwein jahrelange gründliche Bearbeitung fanden.

Die Chemie des Weines war naturgemäß ein besonders gepflegtes Forschungsgebiet des Reichsausschusses, aus dem im Jahre 1920 auch die „amtliche Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines" hervorging. Grundlegende Untersuchungen über den Säuregrad und seine Beziehungen zum sauren Geschmack des Weines, über die Konstitution des Weinsteins, das spektroskopische Verhalten der schwefligen Säuren, die Konstitution der Milchsäure und die Aufstellung von Bilanzen von Extraktstoffen, Säuren und Mineralstoffen stellen sehr wertvolle Ergebnisse auf diesem Gebiet dar.

Die ständige Fühlung der Sachverständigen untereinander und mit dem Reichsgesundheitsamt ermöglichte es insbesondere auch, rasch gegen alle neuauftauchenden Mißstände im Weinverkehr Stellung zu nehmen. Die Landesregierungen wie die Reichsministerien des Innern und für Ernährung und Landwirtschaft haben sich die rege Förderung der Aufgaben des Ausschusses stets angelegen sein lassen. Durch die Gewährung von Reichsmitteln ist seine Versuchstätigkeit in den letzten Jahren besonders unterstützt worden. *Rüdiger.* [BB. 32.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Dr. phil. Curt Koettnitz †.

Am 28. Mai 1929 verstarb Dr. phil. Friedrich Curt Koettnitz.

Am 30. Dezember 1874 zu Teuchern, Kreis Weißenfels, als Sohn des Bergwerks- und Fabrikbesitzers Dr. Max Koettnitz geboren, studierte Koettnitz nach bestandener Reifeprüfung am Realgymnasium zu Gera Chemie, Physik, Mineralogie, Geologie, Philosophie und Nationalökonomie in Jena, München und Halle und promovierte 1900 bei Volhard in Halle.

Nach kurzer Tätigkeit als erster Betriebsassistent in der zum Konzern der Werschen-Weißenfelser Braunkohlen A.-G. gehörigen Paraffin- und Solarölfabrik Koepsen übernahm Dr. Koettnitz 1901 als Geschäftsführer und Direktor die Leitung der Mineralölraffinerie Deuben G. m. b. H. in Deuben, Bezirk Dresden, um dann 1909 bei der Deutschen Erdöl-Aktiengesellschaft, Berlin, ein seinen umfassenden Kenntnissen und Fähigkeiten entsprechendes größeres Tätigkeitsfeld zu finden. In dieser Stellung nahm Dr. Koettnitz besonders lebhaften Anteil an der Bearbeitung der durch die Kriegsverhältnisse bedingten Fragen der Beschaffung von Schmier- und Treibölen aus einheimischen Rohstoffen. Von 1918 bis 1924 war Dr. Koettnitz Teilhaber und alleiniger Geschäftsführer der F. Schacht G. m. b. H., Steinkohlenteer-Destillation und Dachpappenfabrik in Braunschweig. Nach seinem Austritt aus vorgenannter Firma ließ er sich als Berater für die gesamte Bitumenchemie in Halle a. d. S. nieder.

Dr. Koettnitz war seit langen Jahren Mitglied der wichtigsten Fachvereine, neben dem Verein deutscher Chemiker und dem Verein Deutscher Ingenieure gehörte er dem Ausschuß für wirtschaftliche Fertigung, dem Deutschen Verbande für die Materialprüfungen der Technik, der Internationalen Petroleumkommission, der Brennkrafttechnischen Gesellschaft, dem Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes, dem Halleschen Verband für die Erforschung der mitteldeutschen Bodenschätze und anderen an und war bis zu ihrer Auflösung ständiger technischer Beirat der Deutschen Kriegs-Schmieröl-, späteren Deutschen Ölversorgungsgesellschaft, Berlin.

Wissenschaftliche Privat- und Dienstreisen haben Dr. Koettnitz nach fast allen Ländern Europas geführt, wo er gründliche Kenntnisse über die dortigen Industrien gewann. Literarisch ist Dr. Koettnitz infolge Behinderung durch Dienstverträge naturgemäß nicht sehr stark an die Öffentlichkeit getreten, er hat aber gemeinsam mit Geheimrat Prof. Dr. Holde den Band „Die technische Analyse des Erdöls, des Erdgases und der Erdölprodukte" in dem bekannten Standardwerk von Engler-Höfer „Das Erdöl" verfaßt und war in seiner letzten Lebenszeit mit der Bearbeitung eines Buches „Allgemeine Erdölkunde für Industrie und Handel", das im Verlag W. Knapp, Halle, erscheinen soll, beschäftigt. Kleinere Abhandlungen, besonders über Nomenklatur der Begriffe „Mineralöl, Teer, Asphalt", sind in den Zeitschriften „Petroleum" und „Teer" erschienen.

Eine Anzahl eigener und gemeinsam mit dem Unterzeichneten und der Deutschen Erdöl-Aktiengesellschaft nachgesuchter Patente behandelt die Gewinnung und Auswertung von Erdöl- und Kohleprodukten.

Mit Dr. Koettnitz ist ein gründlicher Kenner und erster Fachmann der Bitumenchemie dahingeschieden. Sein allzeit liebenswürdiges und hilfsbereites Wesen hat ihm über seinen eigentlichen Wirkungskreis hinaus zahlreiche Freunde gewonnen, die mit seiner Gemahlin und seinen noch im jugendlichen Alter stehenden vier Kindern den Tod des so früh Dahingeschiedenen tief betrauern.

F. Seidenschnur.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für „Geschäftliche Mitteilungen des Vereins": Prof. Dr. A. Klages, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 43 — **26. OKTOBER 1929 * SEITE 1017—1032** — **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 1017—1032 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 26. Oktober 1929, Nr. 43

Über Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen der Emissionsspektralanalyse.

Von Prof. Dr. G. SCHEIBE, Erlangen.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der 42. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Breslau am 23. Mai 1925.

(Eingeg. 1. Juli 1929.)

Zur Emissionsspektralanalyse im weiteren Sinne können alle Methoden gezählt werden, die irgendeine von einer Substanz ausgesandte Strahlung analytischen Zwecken dienstbar machen. Die Analyse der Röntgenspektren und die Fluorescenzanalyse haben ihre eigene Methodik ausgebildet und dienen jede für sich besonderen Zwecken.

Unter Emissionsspektralanalyse im engeren Sinne versteht man die Untersuchung der sichtbaren und ultravioletten Spektren von Stoffen, die zur Aussendung von Licht durch eine Flamme, den elektrischen Flammbogen oder den elektrischen Funken angeregt sind. Die Ziele dieser Methode gleichen sich denen der chemischen Analyse am deutlichsten an.

Der Aufforderung des Vorsitzenden der Fachgruppe für analytische Chemie, einiges aus dem Gebiet dieser Methode zu berichten, bin ich gerne gefolgt, in der Hoffnung, neben dem von verschiedenen Forschern bereits eroberten Gebiet vor allem die Möglichkeit zur Erschließung von neuem Gebiet zu zeigen und die Anregung hierzu zu geben. Daneben möchte ich zeigen, was von der Methode billigerweise erwartet werden kann, und wo ihre Grenzen liegen.

Während die Röntgenspektren Vorgängen in den innersten Elektronenschalen der Atome ihre Entstehung verdanken, werden die uns hier interessierenden „optischen" Spektren von Elektronen der äußeren Hülle der Atome und Moleküle ausgesandt. Sie entstehen dadurch, daß zunächst durch Energiezufuhr Elektronen in Zustände höherer Energie übergeführt werden. Beim Zurückfallen wird die frei werdende Energie in Licht verwandelt. Nach der Einstein-Bohrschen Gleichung ist die Schwingungszahl des entstehenden Lichtes dadurch bestimmt, daß das Produkt aus Schwingungszahl ν mal dem Planckschen Elementarquantum h gleich dem Energiefall ΔE ist.

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

Die möglichen Energiestufen und damit die entstehenden Lichtarten sind nun für jede Atom- und Molekülart charakteristisch. Sie kennzeichnen sich im Spektralapparat als Linien, deren Gesamtheit das Spektrum des betreffenden Stoffes bildet. Das Aussehen dieser Spektren ist aber noch abhängig vom Zustand und der Anregung des Stoffes. Im festen und flüssigen Zustand senden nur sehr hochschmelzende und schwerflüchtige Stoffe genügend Licht aus, und infolge der Nähewirkung der Teilchen besitzt dieses nicht diskrete, leicht erkennbare Spektrallinien. Erst wenn im Gaszustand die Teilchen genügend weit voneinander entfernt sind, treten diese ungestört auf. Für die Spektralanalyse muß also durch genügend hohe Temperatur dieser Zustand erreicht werden. Je nach den Bedingungen der Energiezufuhr werden die Stoffe verdampft, und nur die einzelnen Moleküle freigelegt oder auch noch diese Moleküle in die Atome zerspalten. Gleichzeitig können Elektronen dieser Atome und Moleküle in energiereicheren Zustand übergeführt werden und bei dem Zurückfallen aus diesem die betreffenden Spektren aussenden. Beim Vorhandensein mehrerer Atom- und Molekülarten treten die Spektren nebeneinander auf, und aus der Intensität der ausgesandten Linien sind Schlüsse auf die relativen Mengen möglich. Es ist also sowohl eine Spektralanalyse möglich, die auf die Elemente zurückgeht, aus denen der Stoff aufgebaut ist, als auch eine, die Moleküle nachweist. Da aber die Anregung der Elektronen hohe Temperaturen benötigt, ist die Zahl der Moleküle, die hier noch beständig sind, beschränkt. Für eine allgemeine Analysenmethode kommen Molekülspektren daher nicht in Frage. Andererseits ist die Methode besonders wertvoll zum Nachweis von Molekülen, die gerade nur unter den besonderen Bedingungen hoher Temperatur beständig sind oder entstehen. Als Beispiel sei eine Arbeit von Bonhoeffer und Haber[1]) angeführt, denen auf spektroskopischem Wege der Nachweis und die Untersuchung von Verbindungen wie das Hydroxylradikal OH und das Dicarbon C_2 gelungen ist. Solche Feststellungen haben natürlich für das Verständnis von Reaktionen, die bei hohen Temperaturen verlaufen, große Bedeutung. Doch werden solche Untersuchungen von Fall zu Fall besondere theoretische und experimentelle Methoden erfordern.

Hier wollen wir uns mehr dem spektralanalytischen Nachweis der Elemente zuwenden, für den sich eine allgemein verwendbare Methodik entwickeln läßt.

Wie schon oben angedeutet, sind die Vorgänge bei der Anregung sehr kompliziert. Will man also immer die gleichen Erscheinungen beobachten, so muß man auf die Einhaltung einer großen Zahl von Bedingungen achten. De Gramont und Hartley stellten fest, daß bei Gemischen die Zahl der Linien des einem bestimmten Bestandteil zugehörenden Spektrums mit abnehmendem Gehalt an diesem Bestandteil abnehmen. Sie arbeiteten Tabellen aus, die angenäherte quantitative Bestimmungen erlaubten. Die für bestimmte Mengen charakteristischen, noch eben erkennbaren Linien wurden „letzte Linien" genannt[2]). Doch erwies sich die Hoffnung, daß die gefundenen Beziehungen zwischen der Zahl der von einem Element ausgesandten „letzten Linien" und der Menge des betreffenden Elements unabhängig von dem Grundstoff und der verwendeten Apparatur wären, als nicht zutreffend.

Gerlach[3]) hat dann auf die Gründe dieses Mißerfolges hingewiesen und Wege zur Verbesserung der Methode angegeben. Gerlach und Schweizer[3]), ferner T. Negresco[4]) und G. Scheibe und A. Neu-

[1]) Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 137, 263 [1928].

[2]) Um die Einführung der Methode in Deutschland hat sich F. Löwe große Verdienste erworben. (Siehe den sehr übersichtlichen „Atlas der letzten Linien" von F. Löwe. Verlag Th. Steinkopf. 1928.)

[3]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 142, 383 [1925]; 164, 127; 165, 364 [1927].

[4]) Compt. rend. Acad. Sciences 185, 453 [1927].

häußer[5]) haben verschiedene Analysenverfahren ausgearbeitet, die genügend sicher reproduzierbar sind, und die als Ausgangspunkt für weitere Verfahren dienen können.

Zunächst wollen wir die Vorgänge bei der Emission näher betrachten. Allgemeinere Bedeutung hat nur die Anregung mit dem elektrischen Flammbogen und mit dem kondensierten Funken erlangt, wobei noch die Verwendbarkeit des ersteren stark zurücktritt. Nach der Zündung befinden sich Dämpfe der Substanz in atomaren Zustand zwischen den Elektroden. Eine Anregung der Leuchtelektronen kann nun durch Stoß infolge der Wärmebewegung erfolgen, doch reicht diese im allgemeinen nur für die am leichtesten anregbaren Elektronen aus. Dagegen werden die immer in genügender Anzahl vorhandenen Elektronen und Ionen durch die zwischen den Elektroden auftretenden Felder stark beschleunigt, so daß ihr Stoß auch schwerer anregbare Elektronen anregt. Leicht anregbar sind im allgemeinen einzelne Elektronen der neutralen Atome. Die von diesen ausgesandten Linien treten vorzugsweise im Bogen auf, weswegen sie als Bogenlinien bezeichnet werden. Sind dem Atom ein, zwei oder mehr Elektronen entrissen, so haben wir Ionen vor uns, die meist erheblich schwerer anregbar sind, und deren Spektren daher besonders in den starken elektrischen Feldern des Funkens auftreten und auch die Bezeichnung Funkenlinien tragen. Aber auch im Funken können die Bedingungen für das Auftreten der beiden Linienarten verschieden sein. Die Schaltung zur Erzeugung des Funkens zeigt beistehendes Schema. Parallel zum

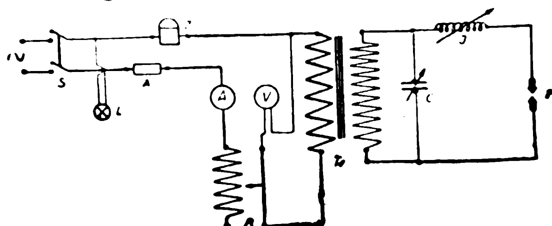


Abb. 1.
Tr Transformator, C Kapazität, J Selbstinduktion, F Funkenstrecke.

Funken ist ein Kondensator geschaltet. Der Kondensator lädt sich auf, bis die Spannung genügt, um die Luftstrecke zwischen den Elektroden zu durchbrechen. Verwenden wir einen Wechselstromhochspannungstransformator, so wiederholt sich dieser Vorgang während einer Halbperiode mehrmals, um dann bei der nächsten Halbperiode mit umgekehrten Ladungsvorzeichen aufzutreten.

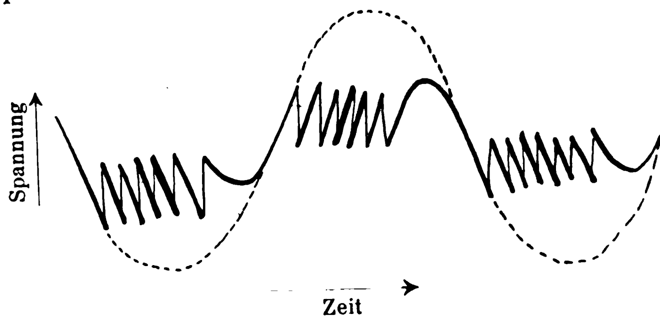


Abb. 2.

treten. Das aus einer Arbeit von Negresco entnommene Oszillogramm, das mit einem Kathodenoszillographen aufgenommen wurde, zeigt das deutlich.

Wird in den Entladungskreis eine Selbstinduktionsspule eingeschaltet (Schwingungskreis), so schließen sich an jede derartige Entladung oszillierende Entladungen an, deren Spannung aber erheblich kleiner ist als die der ersten. Während die reine kondensierte Entladung Funken- wie Bogenlinien anregen kann, tritt bei der Entladung mit Selbstinduktion das Funkenspektrum gegenüber dem Bogenspektrum je nach der Größe der Selbstinduktion mehr oder weniger zurück.

Hat man also nur ein Element, so kann dessen Spektrum je nach den Entladungsbedingungen bereits sehr verschieden aussehen. Noch komplizierter werden die Verhältnisse, wenn mehrere Elemente gleichzeitig vorhanden sind.

Die verschiedenen Elemente sind verschieden schwer anregbar. Z. B. sind die Edelgase schwerer anregbar als die übrigen Elemente in der Luft. Infolgedessen wird die Anregungsenergie hauptsächlich von den letzteren verbraucht, und das Spektrum der Edelgase wird unterdrückt.

Ferner können Elemente mit hoher Anregungsenergie diese im Stoß an leichter anregbare Elemente abgeben, wodurch diese zur Aussendung ihres Spektrums gebracht werden (Franck und Cario[6])), während sie selbst nicht mehr strahlen. Auf diese Verhältnisse hat Gerlach hingewiesen.

Aus dem vorstehenden ist folgendes ersichtlich: Irgendwelche bestimmte Angaben über die ausgesandten Linien und ihre Intensität lassen sich nur für ganz bestimmte Entladungsbedingungen machen. Es erwächst also die Aufgabe, ein Verfahren zur Wiederherstellung dieser Entladungsbedingungen zu schaffen. Weiter kann man solche Angaben nur für ein bestimmtes Stoffgemisch machen. Ändert man die Grundstoffe, so ändert sich auch das Spektrum der Beimengung hinsichtlich Zahl und Stärke der Linien. Die Anzahl noch feststellbarer „letzter Linien" bei einem bestimmten Prozentgehalt ist außerdem abhängig von Apparatur, Belichtungsdauer, Plattensorte und anderem. Die Methode der letzten Linien ohne Berücksichtigung all dieser Punkte kann also nicht zu exakten Ergebnissen führen. In den letzten Jahren hat sich nun eine Arbeitsweise herausgebildet, die die angegebenen Fehler zu vermeiden erlaubt. Zur Definition der Entladungsbedingungen sucht man nach Schweizer in

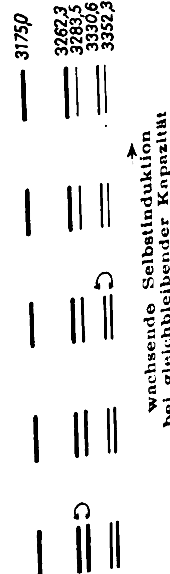


Abb. 3. Beispiel einer Platte zur Einstellung der Entladungsbedingungen nach Schweitzer. Die Selbstinduktion nimmt von unten nach oben zu. Das Paar 3330,6 (Bogenlinie) und 3352,3 (Funkenlinie) zeigt bei der dritten Aufnahme gleiche Helligkeit. Es wird gewöhnlich zur Einstellung benutzt. Das Paar 3262,3 (Bogenlinie) und 3283,5 (Funkenlinie) könnte zur Einstellung von Entladungsbedingungen mit kleinerer Selbstinduktion verwendet werden.

einem Element je eine Bogen- und eine Funkenlinie auf, die möglichst nahe beieinander liegen, und von denen bei Einschaltung von wenig Selbstinduktion die

[5]) Ztschr. angew. Chem. 41, 1218 [1928].

[6]) Vgl. J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin 1926.

Funkenlinie die stärkere ist. Dann muß es durch allmähliches Verstärken der Selbstinduktion gelingen, die Funkenlinie schwächer als die Bogenlinie zu machen, dazwischen liegt ein Punkt, an dem beide Linien gleich stark erscheinen. Das ist schon mit dem Auge leicht zu erkennen, und die Genauigkeit läßt sich durch irgendein photometrisches Hilfsmittel noch steigern. Damit ist auch die Definition der Entladungsbedingungen beliebig genau gegeben. Sucht man sich nun in mehreren Elementen solche Paare, die bei bestimmten Entladungsbedingungen gleiche Helligkeit zeigen, so kann man eine genügende Zahl von Entladungsbedingungen objektiv festlegen.

Um die Menge eines Elements in einem Grundstoff durch das Spektrum festzustellen, vergleicht man nach Gerlach eine Linie dieses Elements mit einer des Grundstoffs. Für einen ganz bestimmten Prozentgehalt werden diese beiden Linien gleich intensiv erscheinen[7]). Sucht man mehrere derartige Linienpaare für verschiedene Prozentgehalte auf, so gewinnt man eine Tabelle, die eine quantitative Analyse in gewissen Stufen gestattet. Solche Tabellen wurden von Gerlach und Schweizer für eine Anzahl binärer Nichteisenlegierungen angegeben. Außerdem wurden von diesen Autoren noch besondere Verfahren mit Hilfsspektren angegeben für den Fall, daß ein Element nicht genügend geeignete Linien aufweist, oder man die Stufen noch zu verengern wünscht.

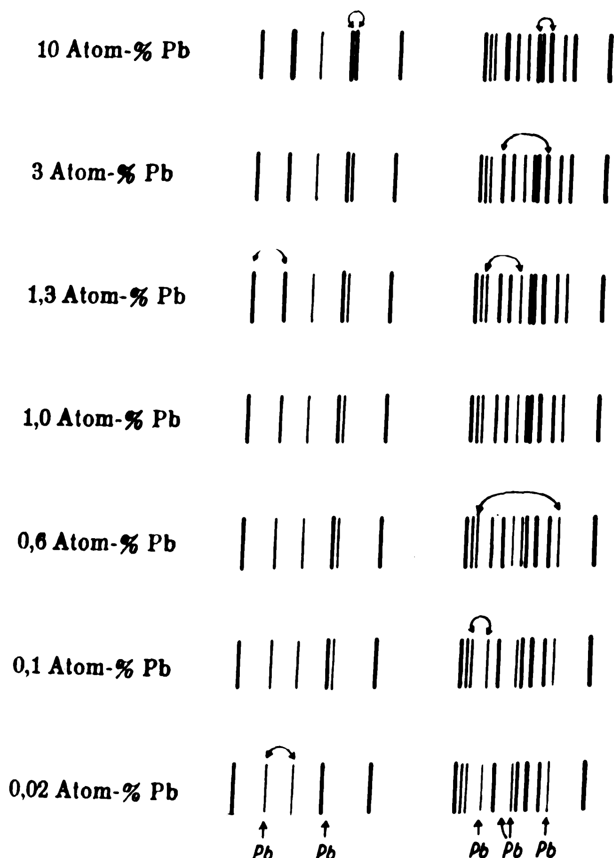


Abb. 4. Spektrogramm verschiedener Legierungen von Pb in Sn nach dem Gerlach-Schweitzer-Verfahren. (Nach der Platte gezeichnet. Die Verbindungsbogen geben die Sn- und Pb-Linie an, die bei dem betreffenden %-Gehalt gleiche Helligkeit zeigen. Alle nicht markierten Linien sind Sn-Linien.)

Für technische Zwecke ist es meist erwünscht, jeden Prozentgehalt innerhalb eines bestimmten Intervalls genau festlegen zu können. Das kann durch eine genaue relative Intensitätsmessung der Linienpaare geschehen, vorausgesetzt, daß die Entladungsbedingungen genügend

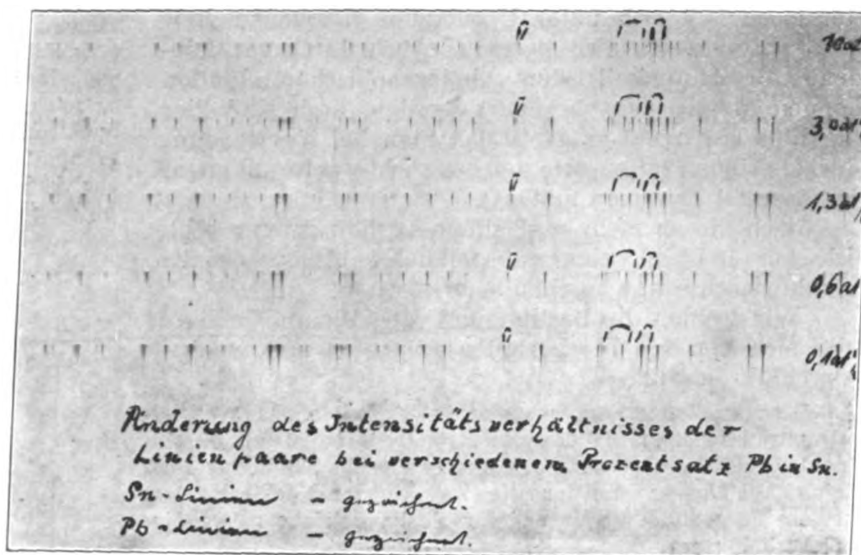


Abb. 5.

konstant sind. Eine solche Photometrierung mit Hilfe des sehr einfach und ohne Zeitverlust zu handhabenden logarithmischen Sektors haben G. Scheibe und A. Neuhäußer durchgeführt.

Mit Hilfe dieser Vorrichtung aufgenommen, erscheinen die Linien verschieden lang, und zwar ist die Länge proportional dem Logarithmus ihrer Intensität. Auf die Verwendung dieser Methode soll weiter unten an Hand eines Beispiels näher eingegangen werden.

Für ein bestimmtes Photometrierverfahren sind die noch erkennbaren Helligkeitsunterschiede zweier Linien eine ganz bestimmte Größe. Die erreichbare Genauigkeit ist also abhängig von der Intensitätsabnahme der Beimengungslinie im Verhältnis zur Intensität der Vergleichslinie der Grundsubstanz bei Abnahme der Konzentration der Beimengung, mit anderen Worten vom

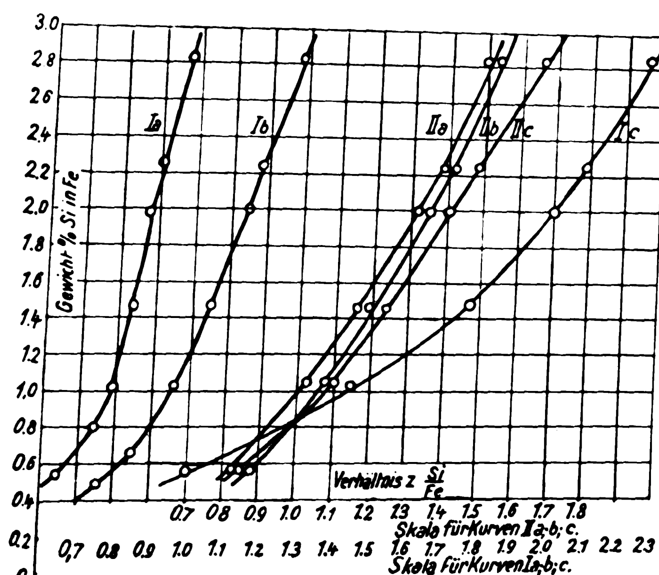


Abb. 6.

Differentialquotienten der Linienintensität nach der Konzentration der Beimengung. Es gibt nun verschiedene Typen von Linienpaaren, solche, die bei Veränderung der Entladungsbedingungen die Neigung der

7) Dieser Punkt ist für das Auge ohne photometrische Hilfsmittel gut zu erkennen.

Kurven stark ändern, und solche, bei denen solche Änderungen kaum auftreten. Als Beispiel seien zwei Eisen-Silicium-Linienpaare mit den Kurven für verschiedene Entladungsbedingungen abgebildet. (Über die Maße der Intensität siehe weiter unten.) Kann man also die Entladungsbedingungen genügend genau reproduzieren, so läßt sich unter Umständen die Genauigkeit der Analysen erheblich steigern. Auch durch verschiedene Beschaffenheit der photographischen Platten können die Kurven verändert werden, doch sind hier die Einflüsse nicht so groß, daß man bei Verwendung der gleichen Plattensorte unerwünschte Schwankungen im Resultat erwarten müßte[8]).

Nach diesen mehr abstrakten Ausführungen möchte ich am Beispiel einer ausgeführten Analyse einige Punkte noch etwas anschaulicher machen.

Wir wählen die Bestimmung von Silicium in Eisen, die sich von 5% bis herunter zu 0,01% und weniger durchführen läßt.

Den Funken erzeugt man am besten mit einem Wechselstromtransformator, da dieser konstanter arbeitet als ein Induktor mit Unterbrecher. Die untenstehende Abbildung zeigt eine Ausführung, die für die Zwecke der Spektralanalyse eigens ausgebildet wurde und für die im Betriebe notwendige Sicherheit sorgt.

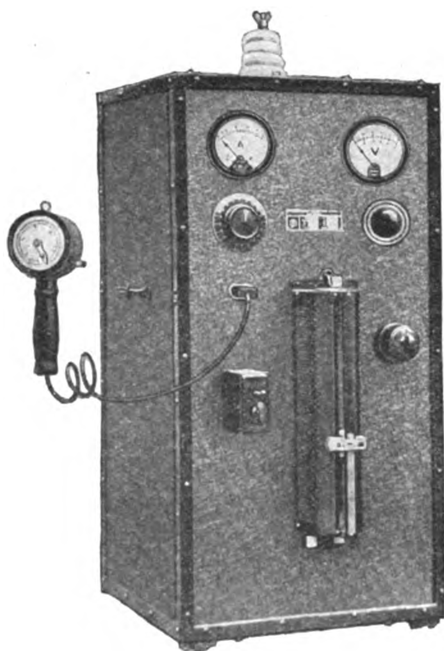


Abb. 7. Funkenerzeuger nach G. Scheibe, gebaut von der Transformatoren- u. Apparate-Fabrik H. Magnus, Nürnberg.

Von hier aus wird der hochgespannte Strom dem Funkenstativ mit den eingespannten Proben zugeführt. Das Stativ muß Einrichtungen besitzen, um die gleichen Abstände der Elektroden und ihre Stellung zur optischen Achse rasch und

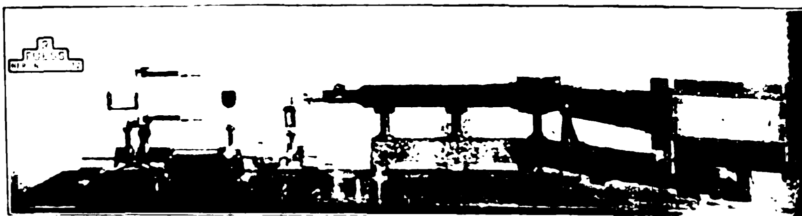


Abb. 8.

sicher wiederherstellen zu können. Diesem Zweck dient ein kleiner Projektionsapparat mit Marke, mit der man das Bild des Funkens immer wieder zur Deckung zu bringen hat. Es folgt dann eine Kondensorlinse und unmittelbar vor dem Spalt des Spektographen der logarithmische Sektor. Der Spektrograph wird mit der Apparatur am besten fest zusammengebaut, um unnötiges Justieren zu vermeiden. — Abb. 8 zeigt die Ausführung von R. Fueß, Berlin-Steglitz.

Zum Auswerten der Platten ist schließlich noch ein Meßtisch notwendig. Dieser soll die noch nasse Platte aufnehmen können, um den durch Trocknen entstehenden Zeitverlust zu vermeiden, ferner soll es möglich sein, die noch nasse Platte mit einer Standardplatte vergleichen zu können, ohne diese zu schädigen. Auf diese Weise können auch in linienreichen Spektren bestimmte Liniengruppen ohne Übung mit Sicherheit erkannt werden. Schließlich muß der Meßtisch die Möglichkeit zur Ausmessung der Linienlänge geben. Die beistehende Abbildung zeigt ein nach unseren Erfahrungen gebautes Modell.

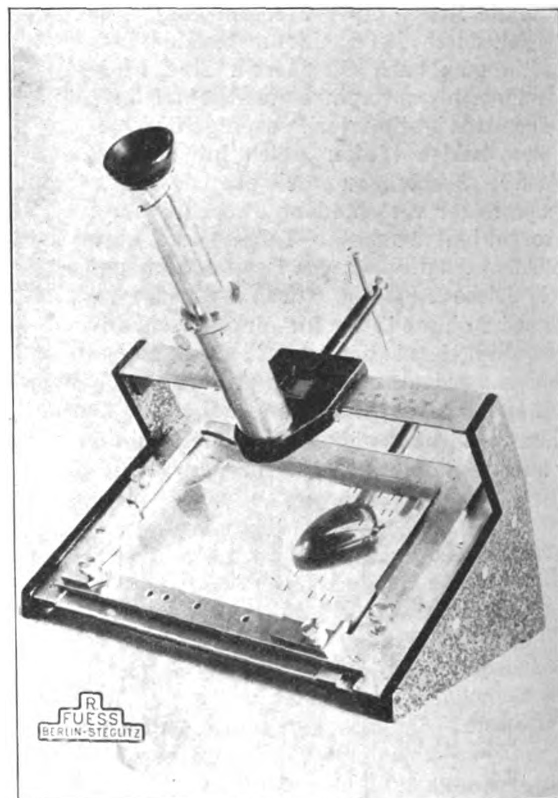


Abb. 9.

Die Analyse geschieht, indem man den Funken zwischen den Proben einige Sekunden übergehen läßt und bei laufendem Sektor eine Aufnahme macht. Man wiederholt diese Aufnahme mit etwas veränderter Belichtungszeit mehrmals, entwickelt und fixiert und kann nun die Platte nach ganz kurzem Wässern auswerten.

Schließlich ist noch einiges über die Eigenschaften des Sektors zu sagen. Der Ausschnitt ist logarithmisch, das heißt die Zeit, die der Spalt der Lichtquelle ausgesetzt ist, nimmt längs seiner Höhe in einer logarithmischen Funktion zu. Die Schwärzung einer photographischen Platte ist nun ebenfalls, wenigstens über ein bestimmtes Intervall in nahe logarithmischer Abhängigkeit von der Belichtungszeit. Daher erscheint die Länge einer Spektrallinie auf der Platte, aufgenommen durch den logarithmischen Sektor, proportional dem Logarithmus ihrer Intensität. Die Differenz der Längen zweier Spektrallinien ist also proportional dem Logarithmus ihres Intensitätsverhältnisses. Der Proportionalitätsfaktor ist von den Eigenschaften der verwendeten Platte abhängig. Man kann nun für eine Anzahl von bekannten Prozentsätzen einer Legierung diese Diffe-

[8]) Vgl. G. Scheibe u. A. Neuhäußer, l. c.

renz der Länge je einer Linie der Grundsubstanz und des zu analysierenden Bestandteils feststellen und eine Eichkurve gewinnen, die jederzeit eine Analyse ermöglicht. Auf gleiche Plattensorte und auch gleiche Belichtungsdauer muß man dabei achten, da die Schwärzungskurve nur in erster Näherung logarithmisch ist. Da sich zeigte, daß die Resultate von der Belichtungszeit, d. h. von der absoluten Länge der Linien etwas abhängig waren, haben wir meist ein anderes Verfahren angewandt. Wir richteten die Belichtungszeit so ein, daß die absolute Länge der Linie der Grundsubstanz immer gleich war, und bildeten das Verhältnis ihrer Länge mit der der Linie der Beimengung. Für diesen Fall war das Verhältnis proportional dem Logarithmus der Intensität. Wir bekamen also, wenn die Intensität einer Linie proportional der Konzentration der betreffenden Substanz war, für die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von der Konzentration eine logarithmische Kurve. Bei einigen der Kurven ist das auch deutlich zu sehen. Um die richtige Linienlänge zu treffen, macht man immer einige Aufnahmen mit etwas veränderten Belichtungszeiten und wählt dann zu der Auswertung das Spektrum, in dem die Länge der fraglichen Eisenlinie dem gewählten Absolutwert am nächsten liegt. Innerhalb eines gewissen Intervalls ist das Verhältnis konstant. Bei diesem Verfahren konnte unter normalen Entladungsbedingungen eine Genauigkeit von etwa ± 5% von dem zu bestimmenden Legierungsbestandteil Silicium erreicht werden.

Ähnliche Kurven fanden wir für Mangan, Nickel und Chrom in Eisen, so daß eine einzige Aufnahme die Bestimmung dieser vier Bestandteile gleichzeitig ermöglicht.

Hierbei ist allerdings zu beachten, daß die Legierungsbestandteile zusammen nicht mehr als etwa 5% im Eisen ausmachen dürfen, denn sonst werden die Eisenlinien in einem Maß geschwächt, das bei der Aufstellung der Kurven nicht außer acht gelassen werden darf.

Das gewählte Beispiel ist auch technisch wichtig. Sowohl bei Grauguß als auch bei Stahlguß noch vor dem Guß den Gehalt an Silicium auf etwa 0,1—0,05% genau zu kennen, ist wesentlich, da bei falschem Siliciumgehalt unter Umständen das Gußstück wertlos ist. An Zeit steht hierfür etwa eine Viertelstunde zur Verfügung. Die chemische Analyse erfordert etwa zwei Stunden. In 15 Minuten läßt sich nun mit der oben angegebenen Spektralmethode die Analyse mit der erforderlichen Genauigkeit durchführen. Natürlich erfordert das Verfahren einige Übung, es ist aber nicht schwerer zu erlernen als eine quantitative chemische Bestimmungsmethode. Es ist durchaus möglich, daß weitere Arbeiten eine erhebliche Vereinfachung und auch Beschleunigung des Verfahrens bringen[9]). Im wesentlichen wird das auch eine Frage der Mittel sein, die dem Forscher zur Verfügung stehen. Denn sind schon gewöhnliche Spektrographen und Photometer keine billigen Instrumente, so ist der Bau von speziellen Versuchszwecken angepaßten Apparaten besonders teuer. Erst nach den entsprechenden Vorarbeiten läßt sich dann eine Apparatur schaffen, die keine besondere Einarbeitung mehr erfordert.

[9]) Es erscheint nach unseren Vorversuchen z. B. möglich, die im roten Spektralgebiet liegenden Linien des Si 6346,7 und 6370,9 zu einer visuellen Bestimmung des Si im Fe heranzuziehen. Zwischen 0,2 und 3% besitzen sie genügende Empfindlichkeit.

Wir haben im vorstehenden die quantitative Bestimmung in ihrer bis jetzt genauesten Form besprochen. Hier kamen bereits alle Punkte zur Sprache, die bei einer mehr qualitativ-quantitativen und nur qualitativen Bestimmung zu beachten sind. Aus den oben über die Anregungsbedingungen angeführten Gründen ist die Empfindlichkeit des Nachweises eines bestimmten Elements je nach der Gegenwart anderer Elemente nicht gleich. So ist Phosphor nach unseren Erfahrungen in Kupfer und Kupferlegierungen noch in $^1/_{1000}$% nachzuweisen, während er in Eisen unter den gewöhnlichen Bedingungen auch in Mengen von 1% kaum zu finden ist. Manche Elemente sind unter den üblichen Bedingungen durch ihr Spektrum überhaupt nicht nachzuweisen, nämlich F, Cl, Br, J, O, N, S, Se. Die oft wichtige Aufgabe des Nachweises kleiner Mengen Oxyd in einer Legierung ist also mit der Spektralanalyse nicht zu lösen.

Man kann auch Lösungen auf in ihnen enthaltene Elemente untersuchen. Zu diesem Zweck werden sie auf einer geeigneten Elektrode im Funken oder Bogen verdampft. Meist wird Kohle verwendet, die wenig Linien aussendet. Natürlich ist das Auftreten der Linien durch die Gegenwart des verdampften Kohlenstoffs beeinflußt, und es lassen sich nur in gleicher Weise aufgenommene Spektren miteinander vergleichen. Die Genauigkeit der Analyse von Lösungen reicht vorläufig nicht an die von Legierungen heran. Der Vorteil einer qualitativen Spektralanalyse ist, daß sämtliche vorhandenen Elemente (mit der obenerwähnten Ausnahme) gleichzeitig gefunden werden, gleichgültig, ob sie etwa analytisch schwer zu trennen sind, und daß die Spektralplatte auch später jederzeit Auskunft zu geben vermag, ohne daß eine neue Analyse vorgenommen werden müßte. Welchen Wert ein solches Dokument bei der Untersuchung von Rohmaterialien hat, liegt auf der Hand. Kennzeichnend für die Emissionsspektralanalyse sind also: außerordentlich geringer Materialverbrauch, von der Größenordnung $^1/_{1000}$ mg, große Empfindlichkeit, bis zu $^1/_{1000}$% und weniger, rasche Ausführbarkeit und bei der Anwendung eines Spektrographen die Gewinnung eines Dokuments. Die Erkennung mehrerer Elemente gleichzeitig, ferner die Möglichkeit, unter Beachtung entsprechender Maßregeln jede qualitative Analyse auch quantitativ auswerten zu können, sind weitere Vorteile.

Zum Schlusse seien eine Reihe rein praktischer Anwendungen angeführt, die diesen Eigenschaften der Methode ihre Entstehung verdanken.

Besonders sind diese in der Industrie der reinen Metalle und ihrer Legierungen zahlreich. Für die Prüfung von Kupfer, Blei, Zink, Aluminium u. a. ist die Methode kaum zu übertreffen, und es ist sehr wahrscheinlich, daß die Kontrolle und Normung von bestimmten extremen Reinheitsgraden bald das schnelle und unbestechliche Spektrogramm verwenden werden. Die für Kupfer so wichtige Freiheit von Wismut, Arsen und Eisen, ebenso die Mengen von Cadmium, Blei und Eisen im Zink, ferner die Feststellung, ob im Magnesium die zulässigen Mengen an Calcium nicht überschritten werden, alles das läßt sich nicht nur feststellen, sondern auch die Menge der Verunreinigungen läßt sich genügend genau bestimmen. Wie man für spezielle Zwecke die Methode sogar in den Händen Ungeübter verwerten kann, zeigt eine Anordnung von Hilger, mit der man durch Erzeugen eines elektrischen Lichtbogens an einem Eisenstück und kurze okulare Beobachtung einen Gehalt an Nickel oder Chrom konstatieren und ein Lager von Schrott rasch

und sicher sortieren kann[10]). Gerlach[11]) zeigte auch, daß bei Blei-Gold-Legierungen das Blei nicht gleichmäßig verteilt ist, sondern vorzugsweise in den Korngrenzen sitzt. Diese Feststellung ist nur möglich durch den außerordentlich geringen Materialverbrauch der Spektralanalyse und läßt sie als Helferin der Metallographie erscheinen.

Auch bei der Aufklärung von Berufskrankheiten ist die Methode bereits herangezogen worden. Blei läßt sich im Blut und Harn bereits feststellen[12]), wenn die übrigen Symptome noch nicht zur Diagnose Bleivergiftung ausreichen.

[10]) F. Twyman, F. Honegger, M. Smith, Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 1929, 196.

[11]) Klostermann, Naturwiss. 14, 1116 [1926].

[12]) Ztschr. Metallkunde 20, 248 [1928].

Aber nicht nur selbständig wird die Methode herangezogen. Zur Kontrolle und zur Befestigung von auf chemischem Wege gewonnenen Resultaten kann sie ebenfalls wertvolle Dienste leisten. Sie kann zur Prüfung der Reinheit von Niederschlägen dienen, oder auch zu ihrer Identifizierung. Geringste Mengen von Niederschlägen und Rückständen sind so noch zu fassen. Die bisherigen Erfolge der Methode berechtigen zu der Hoffnung daß sie sich besonders in der Technik ein rasch steigendes Anwendungsgebiet erobern wird.

Für Unterstützung durch apparative Hilfsmittel, die unserer Arbeit zugute kamen, möchte ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, ferner den Firmen R. Fuess, Berlin-Steglitz, und der Transformatoren- und Apparatefabrik H. Magnus, Nürnberg, meinen besten Dank aussprechen. [A. 122.]

Zum Mechanismus der Enzymwirkung, zugleich Beitrag zur Brotbereitung[1])

Von Dr. F. F. Nord.

Physiologisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 5. Juni 1929.)

In früheren Arbeiten[2]) wurde versucht, sowohl unter Zuhilfenahme der Katalyse als auch auf Grund ökonomischer Betrachtungen zu einer besseren Ausnutzung verschiedener Rohstoffe zu kommen. Das gleiche Ziel haben die vorliegenden, aus theoretischen Überlegungen entstandenen Versuche über verschiedene enzymatische Vorgänge.

Beim Abbau der Kohlenhydrate durch die verschiedenartigsten Enzyme bzw. Mikroorganismen kennen wir die Ausgangsmaterialien und Endprodukte dieser biochemischen Prozesse, stehen aber erst in der Entwicklung einer Periode, die es sich zur Aufgabe gemacht hat, in den Mechanismus dieser Vorgänge biochemisch einzudringen[3]). Ohne daß bisher die Erscheinung eine auch nur annähernd befriedigende Deutung gefunden hätte, ist z. B. durch Harden und Young bzw. Iwanow die Notwendigkeit des Vorhandenseins von phosphorsauren Salzen für die alkoholische Gärung nachgewiesen worden. Für eine spätere Phase der durch Fermente zu bewirkenden Zertrümmerung des Zuckermoleküls ist dann im Jahre 1910 das intermediäre Auftreten von Brenztraubensäure experimentell glaubhaft gemacht worden, nachdem bereits mehrere Jahre vorher Magnus-Levy den Acetaldehyd als ein wahrscheinliches Abbauprodukt des Zuckers bezeichnet hat. Dieser konnte dann tatsächlich durch ein im Laufe des Krieges bekanntgewordenes Verfahren isoliert werden, welches nachher in den Händen zahlreicher Forscher wesentliche analytische Einblicke in die Abbauverhältnisse der Kohlenhydrate durch verschiedene Enzyme und Mikroorganismen gezeitigt hat.

Keiner dieser Autoren hat es aber unternommen, sich von dem für diese Vorgänge unerläßlichen physikalisch-chemischen Mechanismus in der Zelle Rechenschaft zu geben. Wahrscheinlich unter der Voraussetzung, daß die den eigentlichen Abbruch des Zuckermoleküls einleitende Vereinigung der Hexosen mit anorganischen Salzen außerhalb der Zelle stattfindet, hat Paine im Laboratorium von Harden Versuche zur Feststellung der Permeabilität der Hefenzelle für Hexophosphate angestellt. Harden sagt, „the yeast cell is at all events partially permeable to the sodium salt". Höber meint, daß für Salze die Permeabilität nur gering, wenn nicht bloß durch oberflächliche Adsorption vorgetäuscht ist, und schließlich glaubte C. Neuberg aus der Darstellung entnehmen zu können, daß die Zelle für die hexose-di-phosphorsauren Salze „durchaus" permeabel ist.

Im Jahre 1924 haben wiederum Smedley MacLean und Hoffert die Ansicht geäußert, daß die Hexosephosphatmoleküle nicht fähig sind, die Hefenzellwand zu durchdringen, sondern daß Glucose und Phosphatmoleküle getrennt in die Zelle gelangen und sich dort vereinigen. Diese unbewußte Anwendung des Ruhland-Hoffmannschen Satzes, nach dem Verbindungen um so rascher in Pflanzenzellen eindringen sollen, je kleiner ihr Molekularvolumen ist, steht in schroffem Widerspruch zur Regel von Overton und ist dennoch wahrscheinlich, weil der fast unmögliche Nachweis der Hexosephosphate bei durch Hefezellen bewerkstelligten Gärungen mit der reichlichen Hexosephosphatbildung bei zellfreien Gärungen in gutem Einklange steht. Die Zellmembran dürfte für die Iwanowsche Synthease, welche die Veresterung des Zuckers bewirken soll, kaum durchlässig sein. Im Falle unversehrter Hefenzellen entsteht daher im Außenmedium nur eine geringe Menge Hexosediphosphat, für welches die Membran partiell durchlässig ist. Nehmen wir nunmehr an, daß auch die Hefenzellmembran ein dynamisches System darstellt, welches zum Teil mit einer Kupfer-Ferrocyanid-Membran vergleichbar ist und somit intermittierender Koagulation und Peptisation unterliegen kann, dann werden die Vorgänge leichter verständlich und dürften auch durch ein Bestreben zur Aufrechterhaltung des Membrangleichgewichtes im Sinne von Clowes[4]) charakterisiert sein.

Sehr wahrscheinlich wird der größte Teil des Zuckers innerhalb der Zelle, also am Sitz der Gärungsfermente, verestert und dort auch wiederum frei. Wir müssen also in erster Linie eine Vorstellung

[1]) Über den Inhalt der folgenden Arbeit wurde in einem Vortrag vor dem Naturwissenschaftlichen Verein, biologische Fachgruppe, in Graz am 7. Dezember 1928 berichtet.

[2]) F. F. Nord, Ztschr. angew. Chem. 32, 305 [1919]; F. F. Nord u. G. G. Schweitzer, ebenda 38, 21 [1925].

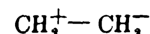
[3]) Vgl. bzgl. der Literatur: F. F. Nord, Chem. Reviews 3, 41 [1926].

[4]) Journ. physical Chem. 20, 407 [1916].

vom Mechanismus des Zuckerzutritts haben. Demgegenüber ist es von sekundärer Bedeutung, ob das Hexosediphosphat über das Hexose-mono-phosphat entsteht; es zerfällt jedenfalls und läßt den Zucker in der leicht spaltbaren Transportform zurück, welche einer Rephosphorylierung nach Meyerhof nicht bedarf[5]). Isochrone Umlagerungen bzw. intermittierende Vorgänge schließen selbstverständlich eine Stapelung irgendeines Zwischenproduktes bei normaler Gärführung aus.

Die Transportform einer Verbindung zeichnet sich hauptsächlich durch ihre Fähigkeit aus, intermittierende Reaktionen in der Zelle zu ermöglichen, oder aber nicht umkehrbare Vorgänge, in welchen die Verwendung eines potentiell höheren Energiegehaltes in Frage kommt, zu fördern. Es war deshalb zu prüfen, ob auch Enzyme der Zellen ihre Reaktionsfähigkeit entsprechend dem jeweiligen Grad ihres kolloidchemischen Zustandes ändern können. Zu diesem Zwecke wurden Zymaselösungen hergestellt, von welchen bisher angenommen wurde, daß sie nach 24 Stunden oder bei 0° in zwei Tagen ihre Wirksamkeit verlieren, was vor allem auf die schädliche Wirkung der Hefenproteasen zurückzuführen sein soll. Dagegen ergaben amerikanische Unterhefen, welche der Gruppe der Saccharomycetaceaen, der zweiten Untergruppe der Hansen-Guilliermond-Einteilung, angehören, Lösungen, die sich bei vollkommener Zellfreiheit als praktisch dauernd haltbar zeigten und außerdem noch eine bemerkenswerte Eigenschaft aufwiesen: ihre Reaktionsfähigkeit, gemessen an der in einer Minute bei der Vergärung von Glucose produzierten Kohlensäure, stieg wahrscheinlich durch Peptisierung dermaßen, daß diese Kohlensäuremenge kurz nach Beendigung der Induktionskraft bis zu 6,6 cm^3 betrug, um nachher bald auf das übliche Maß zurückzufallen. Die durch die Peptisierung bedingte graduelle Steigerung in der Kohlensäureproduktion hört am vierten bis fünften Tage auf, um dann praktisch gleichmäßig zu bleiben. Die sich täglich einstellenden Unterschiede sind natürlich nicht sehr groß. Wir haben deshalb die biologischen Befunde auf physikalischem Wege kontrolliert und gleichzeitig mit den Vergärungen auch die Oberflächenspannung bzw. die Viscosität der Lösungen gemessen, wobei sich ein deutlicher Anstieg der Oberflächenspannung und ein Sinken der Viscosität ergab.

Aus den früher veröffentlichten[6]) Gärkurven war infolge des Maßstabes nicht genau ersichtlich, daß die Spitzenleistungen in der Reaktionsfähigkeit dieser Zymaselösungen nach den ersten Minuten, unabhängig von der kaum veränderten Zuckerkonzentration, auf das übliche Maß zurückfallen. Wir schlossen daraus, daß die im Vergleich mit den sonst gewonnenen Lösungen vielleicht höher oberflächenwirksame Zymasen dem Reaktionsverlauf und den Reaktionsprodukten gegenüber empfindlicher sind, und suchten deshalb nach einem Verfahren, um auf die Aufrechterhaltung der Oberflächenverhältnisse der betreffenden Enzyme günstig einzuwirken. Hierfür scheinen Gase geeignet, von welchen so geringe Mengen erforderlich waren, daß sie bei der Reaktion zwischen Enzymen und Substrat chemisch nicht in Betracht kamen. Die Überlegung stützte sich einerseits auf die Versuche von Sugden, Reed und Wilkins, die die Existenz von zwei verschiedenen Typen von Doppelbindungen experimentell geprüft haben. Auch können bei solchen Verbindungen, wie z. B. dem Äthylen, im Zustande der Adsorption die entgegengesetzten Ladungen



$$CH_2^{+} - CH_2^{-}$$

neutralisiert oder sonst irgendwie verändert werden[7]).

Vermutlich schützt der vorerwähnte Adsorptionsfilm die Enzymoberfläche und hindert nach der Reversion das Reagieren mit dem eigentlichen Substrat durchaus nicht. Wenn also in einer biochemischen Reaktion das ideale Verhältnis zwischen wirksamer und unwirksamer Enzymmenge 1 beträgt, so werden die dem Adsorptionsfilm zugeschriebenen schützenden Eigenschaften wahrscheinlich die Verschiebung des eben erwähnten Quotienten zugunsten der unwirksamen Enzymoberfläche verlangsamen. Von den biologischen Gründen, die für die Verwendung solcher Verbindungen sprachen, sind die Versuche des russischen Botanikers Neljubow[8]), der eine Beeinflussung der horizontalen Nutation von Pflanzenstengeln durch „verdorbene Luft" beobachtet hat, und die Untersuchungen von Weber[9]) zu erwähnen.

Überträgt man diese Erfahrungen auf Enzyme in Hefenzellen selbst unter Anwendung von Äthylen, Acetylen und dgl., so ergibt sich aber ein bemerkenswerter Unterschied. Sowohl bei der ersten als auch bei der Nachgärung war die Dauer der Induktionsperioden bei der Kontrollösung und bei den mit einem Adsorptionsfilm versehenen, besonders rasch gärenden Mazerationssäften aus amerikanischen Unterhefen praktisch gleich, dagegen erwiesen sich bei einer Zellgärung die Induktionsperioden im Vergleich mit der Reaktion, in welcher geschützte Enzyme vorhanden waren, als durchweg kürzer. Bei einer wiederholten Gärung mit derselben Suspension wird dieser Unterschied noch charakteristischer. Besonders scharf lassen sich diese Eigenschaften im Verlauf der Vergärung einer 1%igen Brenztraubensäurelösung in einer 10%igen Hefeaufschlämmung demonstrieren, welcher nach Beendigung der Vergärung der Brenztraubensäure, Verschwinden der Reaktion auf Brenztraubensäure und wiederholtem sorgfältigem Auswaschen der Hefe bzw. Aufschlämmen in der gleichen Menge Wasser, die Vergärung von 1 g Glukose gefolgt war.

Auf Grund dieser Ergebnisse ist zu vermuten, daß sich diese Verbindungen nicht nur auf der Enzymoberfläche adsorbieren lassen, sondern — wie dies u. a. auch bei der Teiggärung oder an der Pflanzenkatalase[10]) bzw. bei der keimenden Gerste[11]) studiert werden konnte — daß sie auch die Zellpermeabilität erhöhen.

Die hierzu weiter erforderlichen, und von Dr. H. Pollet in dankenswerter Weise ausgeführten Backproben wurden vorbereitet durch Beladung der 10%igen Aufschlämmung einer gewöhnlichen Bäckereihefe mit ungereinigtem, durch Überleiten von Alkoholdämpfen über Tonerde bei 300° hergestelltem Äthylengas in mäßigem Strom während der in der Tabelle angegebenen Zeiten. Ihre Ausführung erfolgte nach dem Wiener Verfahren mittels Vorteig. — Der Teig wurde von Hand aus geknetet und durchgestoßen und

[5]) F. F. Nord, Protoplasma 2, 300 [1927].

[6]) F. F. Nord u. Kurt W. Franke, Protoplasma 4, 547 [1928].

[7]) F. F. Nord, Mechanism of Enzyme Action and associated cell Phenomena, Monographie, Baltimore 1929.

[8]) Ber. Botan. Ges. 29, 105 [1911].

[9]) Sitzungsber. Acad. Wien, Abt. I, 125, 189 [1916].

[10]) F. F. Nord u. K. W. Franke, Journ. biol. Chemistry 79, 27 [1928].

[11]) F. F. Nord u. J. Weichherz, Ztschr. physiol. Chem. 183 [1929].

bestand aus 150 g Vorteig, 340 g Mehl, 200 cm³ Wasser, 5 g Hefe, 5 g Salz und 2 g Zucker. Gebacken wurde bei 250°. Die Gesamtgärzeit betrug etwa 4h10', die Backdauer 40'.

Hefe	Wasser-aufnahme	Volumen	Teigbeurteilung		Gebäcksbeurteilung
			Ruselzeit	Gärzeit	
unbeladen	59%	1910 cc	Normal Form 1 Festigkeit 2	etwas leblos Form 3 Festigkeit 3	3
18' beladen	59½%	1990 cc	Normal Form 3 Festigkeit 1	etwas fest Form 1 Festigkeit 1	2
15' beladen	59½%	1970 cc	Normal Form 2 Festigkeit 2	sehr schön Form 2 Festigkeit 2	1
unbeladen	58¼%	1830 cc	Normal 3	bleibt etwas zurück	1
18' beladen	59%	1860 cc	Normal, wird fester 2	schön	2
15' beladen	59%	1840 cc	Normal, wird fester 1	am schönsten	wird im Ofen kleiner 2
unbeladen	57½%	1800 cc	Normal, etwas weich	normal	etwas breit
22' beladen	59%	1880 cc	anfangs breit, kurz u. weich wird < norm.	schön	hoch
18' beladen	59%	1910 cc	anfangs weich u. etw. feucht, wird aber fester	schön und hoch	hoch
15' beladen	59%	1900 cc	anfangs feucht, wird zäh und fest	geht hoch	hoch

Auch aus diesen Versuchen geht in Übereinstimmung mit den früheren Vorversuchen hervor, daß die zymatische Wirkung infolge Erhöhung der Zellpermeabilität erheblich gesteigert werden konnte.

Die Deutung der bisher mitgeteilten Ergebnisse verursachte eine doppelte Schwierigkeit. Einerseits wurde auf Grund der Urversuche von Levy[12]) bzw. Effront[13]) angenommen, daß Abietinsäure auf gärende Hefe „aktivierend" wirkt. Diese Beobachtung wurde einige Jahre später von einer ganzen Reihe von Forschern auf andere Verbindungen übertragen, und ohne der Bezeichnung „Aktivierung" eine irgendwie geartete Definition zu geben, glaubte man zeitweilig, daß gewisse, besonders leicht reduzierbare Substanzen im Bereich der Zymasen liegende enzymatische Reaktionen „aktivieren" können. Es läßt sich nun nicht bestreiten, daß Acetylen und Äthylen sehr einfache, leicht reduzierbare aliphatische Verbindungen sind. Die andere Schwierigkeit lag darin, daß nach Luckhardt und Carter dem Äthylen auch eine narkotische Wirkung zukommt. Sollte also die Reduzierbarkeit einerseits, die narkotische Wirkung andererseits, wenn auch nicht zwangsläufig miteinander verknüpft, aber zumindest getrennt, bei diesen Reaktionen von Bedeutung sein, dann standen wir vor rätselhaften Beobachtungen, zumal wir, und dies hat sich inzwischen bei Anwendung einer anderen Methodik auch bestätigt, bei quantitativer Eintragung dieser Verbindungen in eine Hefenaufschlämmung eine graduelle verschiedene, deutliche Beschleunigung des Reaktionsverlaufes, verglichen mit dem Verlauf einer Reaktion, bei welchem die Zellen diesen Verbindungen nicht ausgesetzt waren, wahrnehmen konnten. Gleichzeitig fanden wir, daß auch die narkotische Wirkung tatsächlich eintrat und die Gärung dementsprechend langsamer vor sich ging. Wurde nunmehr zu dieser Maische, welche natürlich auch das Hauptstoffwechselprodukt der Hefe, den Alkohol, enthält, eine weitere und nachher eine dritte und vierte Zuckermenge hinzugefügt, dann konnte eine fortschreitende Erhaltung der größeren Geschwindigkeit bei derjenigen Gärung beobachtet werden, deren Hefezellen mit den erwähnten Gasen beladen waren.

Auf Grund dieser Beobachtungen war die Möglichkeit einer rascheren Vermehrung der Hefenzellen in Betracht zu ziehen. Um diesen Unsicherheitsfaktor auszuschließen, haben wir bei den einzelnen Gärungen nicht nur Zellzählungen vorgenommen, sondern auch bei Gärungen mit sogenannten Zyminpräparaten, in welchen die Zellen getötet sein sollen, Untersuchungen angestellt. Es konnte aber weder eine erhöhte Zellvermehrung festgestellt werden, noch haben sich die Zyminpräparate grundsätzlich anders verhalten.

Die frühere allgemeine Annahme, daß den Narkoticis eine die Zellpermeabilität verringernde Wirkung zuzuschreiben ist, haben Weber und Hoefler[14]) widerlegt. Wir können deshalb die Erscheinung in der einfachsten Weise erklären, vorausgesetzt natürlich, daß wir, entsprechend der kolloidchemischen Struktur des Plasmas, auch die Hefezelle als ein dynamisches System auffassen.

Die mit den kolloidalen Zymaselösungen ausgeführten Vergärungen gaben nach der Beladung mit Äthylen oder Acetylen am Anfang der Reaktion keine meßbar gesteigerte Kohlensäuremenge, wohl aber geschah das bei denjenigen Reaktionen, welche mit Zellsuspensionen ausgeführt wurden, die entweder auf „unphysiologische" Brenztraubensäure oder auf Glukose selbst einwirkten.

Es wurde von Oskar Loew die Ansicht vertreten, daß die Enzyme kinetisch labile Atomgruppen besitzen, welche infolge dieser Eigenschaft befähigt sind, chemische Reaktionen auch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur hervorzurufen. Diese Auffassung wurde in der letzten Zeit vielleicht wegen ihrer ungünstig heuristischen Formulierung immer mehr und mehr verdrängt, und es wurde bis heute in Übereinstimmung mit Bayliss angenommen, daß, ebenso wie bei den gewöhnlichen heterogenen Reaktionen, die Substrate an der Enzymoberfläche in einer Weise verdichtet werden, die lediglich mit der Adsorption vergleichbar ist. Bei solchen Reaktionen ist die Geschwindigkeit durch die Konzentration des Adsorptionskomplexes, in diesem Fall also des Substratenzymkomplexes, bedingt. Wenn wir diese Auffassung auf unsere Verhältnisse übertragen, dann wird der früher erwähnte Unterschied zwischen einer Zellreaktion und einer Reaktion mit freigelegten Enzymen klar. Im ersten Fall hängt die Konzentration des entstehenden Substratenzymkomplexes vom Grad der Permeabilität ab. Wird sie erhöht, dann kann offenbar an der unendlichen Enzymoberfläche mehr Substrat adsorbiert bzw. in der Zeiteinheit umgesetzt werden. Im Fall frei gelegter Enzyme bzw. kolloidaler Enzymlösungen kann die Oberfläche unter diesen Verhältnissen nicht mehr erhöht werden, und

[12]) Bull. Ass. Sucr. et Dist. 25, 221 [1907].
[13]) Compt. rend. Acad. Science 136, 1556 [1903].
[14]) Jahrb. wiss. Botanik 65, 643 [1926].

daher ist eine Reaktionsbeschleunigung am Anfang auch nicht denkbar.

Ohne auf den inzwischen aufgedeckten feineren Mechanismus[15]) der Permeabilitätserhöhung bzw. der Kinetik der Zellreaktion selbst[16]) hier näher einzugehen, gelangen wir daher zu dem Schluß, daß unter der Einwirkung gewisser Verbindungen sich die Reaktion dadurch beeinflussen läßt, daß die Zellpermeabilität erhöht wird und hierdurch eine erhöhte Konzentration am Enzymsubstratadsorptionskomplex entsteht. Diese Verbindungen sind befähigt, auch in das Zellinnere einzudringen und können auf der Enzymoberfläche selbst adsorbiert werden. Hierdurch entsteht ein in der Haftfestigkeit mit der spezifischen Konstitution einer Verbindung übereinstimmender Adsorptionsfilm, der die Enzymoberfläche vor schädlichen Eingriffen schützen kann (Protektor).

[15]) F. F. Nord u. J. Weichherz, Ztschr. physiol. Chem. 183 [1929].

[16]) F. F. Nord u. J. Weichherz, Ztschr. Elektrochem. 35 [1929] im Druck.

Zusammenfassung:

Die oft beobachtete Erscheinung von Stimulation bzw. Depression, hervorgerufen durch die quantitativ ungleiche Anwendung einer Verbindung, ist einer verhältnismäßig einfachen Deutung zugänglich. Entsprechend der Haftfestigkeit geht das Beladen einer Oberfläche mit einem Adsorptiv so lange vor sich, bis der Adsorptionsfilm und die ungeladene Verbindung miteinander in Gleichgewicht gekommen sind. Bei Zellreaktionen selbst muß die gleichzeitig hervorgerufene Erhöhung der Permeabilität durch eine noch höhere Konzentration nicht beeinflußt werden, sondern entsprechend dem erreichten Gleichgewicht hört die gleichzeitige Adsorption des Substrates an der Enzymoberfläche auf, wodurch die Reaktion selbst aufhört, um erst dann wieder in Gang zu kommen, wenn das eben erwähnte Gleichgewicht gestört wurde und der Adsorptionsfilm eine Reversion erleidet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung der Arbeiten auch an dieser Stelle aufrichtig gedankt.

[A. 108.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über den Nachweis von Schwermetallen mit Hilfe von „Dithizon".

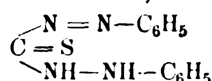
(Diphenyl-thiocarbazon.)

Von Dr. Hellmut Fischer, Berlin-Siemensstadt.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie anläßlich der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Breslau 1929.

(Eingeg. 19. Juni 1929.)

Das Diphenyl-thiocarbazon, welches der Einfachheit



halber mit dem abgekürzten Namen „Dithizon" bezeichnet werden soll, ist ein Derivat des Thioharnstoffs und des Phenylhydrazins. Es besitzt eine Konstitution, die, wie es scheint, außerordentlich zur Bildung fester innerer Komplexverbindungen, insbesondere mit Schwermetallen befähigt ist.

Die koordinationschemische Wirksamkeit des Dithizons ist theoretisch vorläufig noch ungeklärt. Zu vermuten ist, daß die Stickstoffdoppelbindung eine gewisse Bedeutung für die Komplexbildung besitzt. Möglicherweise spielt hierbei auch der Schwefel die Rolle eines Bindegliedes für den Aufbau beständiger Fünfringe[1]). Jedenfalls liefern eine Reihe von Schwermetallen mit dem Dithizon Verbindungen von deutlich innerkomplexer Natur.

Verbindungen, deren Eigenschaften auf den angedeuteten inneren Aufbau hinweisen, entstehen mit einer Reihe von Schwermetallen als Fällungen, wenn man eine alkalische oder ammoniakalische Lösung des Dithizons zu den wässerigen Metallsalzlösungen fügt. Die Niederschläge sind verschieden gefärbt und zeigen nicht die geringste Löslichkeit in Wasser. Typisch für die stark komplexe Natur dieser Verbindungen ist ihre zum Teil sehr leichte Löslichkeit in organischen Solventien, wie z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff usw. Diese Lösungen zeigen lebhafte, oft für manche Metalle charakteristische Färbungen. Für eine Nebenvalenzabsättigung der Metalle in den entsprechenden Dithizonverbindungen spricht vor allem die große Beständigkeit der Körper gegenüber wässerigem Ammoniak. Sie sind darin unlöslich, selbst wenn das Metall, wie z. B. Silber, Kupfer, Zink usw., normalerweise leicht Ammoniak-Additionsverbindungen bildet.

[1]) Den Hinweis auf diese auch auf Grund gefundener Analysenzahlen mögliche Auffassung verdanke ich Herrn Dr. F. Feigl.

Die einzelnen Elemente lassen sich bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit mit dem Dithizon in bestimmte Gruppen einteilen. In dem oben angedeuteten Sinne reagieren mit dem Dithizon vor allem die Elemente der Nebengruppen des periodischen Systems (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1.

Neigung der verschiedenen Elemente zur Komplexbildung mit Dithizon. (Die reaktionsfähigen Elemente fett gedruckt.)

0	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
He	Li		Be		B			C		N		O		F	
Ne	Na		Mg		Al			Si		P		S		Cl	
Ar	K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		**Mn**		**Fe Co Ni**
		Cu		**Zn**		Ga		Ge		As		Se		Br	
Kr	Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo				**Ru Rh Pd**
		Ag		**Cd**		In		**Sn**		Sb		Te		J	
X	Cs		Ba		La		Ce		Ta		W				**Os Ir Pt**
		Au		**Hg**		**Tl?**		**Pb**		Bi		Po			
Em			Ra		Ac		Th				U				

Man kann z. B. in der ersten Gruppe des Systems eine grundsätzliche Verschiedenheit zwischen den Elementen der Hauptgruppe und den Elementen der Nebengruppe in ihrem Verhalten zum Dithizon wahrnehmen. Die Alkalimetalle liefern mit dem Dithizon durchweg leicht wasserlösliche, rotgefärbte Verbindungen. Sie sind in organischen Lösungsmitteln völlig unlöslich und tragen, was Dissoziation und Reaktionen der wässerigen Lösungen anbelangt, den Charakter normaler Salze. Ganz anders verhalten sich hingegen die Metalle Kupfer, Silber und Gold der Nebengruppe. Ihre Verbindungen mit Dithizon lösen sich nicht in Wasser. Die Goldverbindung besitzt eine gelbe, die

Silberverbindung eine rotbraune, das Kupferdithizon eine braunschwarze Farbe. Die oben hervorgehobene Löslichkeit in organischen Solventien ist in dieser Gruppe allerdings nur bei der Kupferverbindung deutlich ausgeprägt. Die Silber- und die Goldverbindung lösen sich selbst hierin nicht. Die erwähnte Unlöslichkeit in wässerigem Ammoniak ist hingegen bei allen drei Verbindungen vorhanden, obwohl bekanntlich gerade Silber und Kupfer sonst leicht wasserlösliche Ammoniakate bilden.

Mit gleicher Deutlichkeit läßt sich das komplexchemische Verhalten gerade der Elemente der Nebengruppen auch in der zweiten Gruppe feststellen. Hier geben Zink, Cadmium und Quecksilber sehr beständige Koordinationsverbindungen mit dem Dithizon. Die Eigenschaften dieser Körper entsprechen den mit Kupfer, Silber und Gold gebildeten. Sie sind violett bis orange, praktisch unlöslich in Wasser, lösen sich dagegen sämtlich sehr leicht in zahlreichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung der Zinkverbindung in Schwefelkohlenstoff ist z. B. purpurrot, die der Cadmiumverbindung himbeerrot, die des zweiwertigen Quecksilbers orangerot gefärbt. Auch in ihrem Verhalten zu wässerigem Ammoniak kommen diese Verbindungen denen der ersten Nebengruppe gleich. Die Erdalkalimetalle liefern dagegen mit dem Dithizon wiederum wasserlösliche salzartige Verbindungen, die sich ganz analog wie die der Alkalimetalle verhalten.

In der dritten Gruppe konnte bei den Elementen der Hauptgruppe, welche sämtlich dreiwertig sind, das Auftreten irgendeiner Reaktion mit dem Dithizon überhaupt nicht beobachtet werden. Ganz allgemein scheinen sich dreiwertige Elemente dem Dithizon gegenüber indifferent zu verhalten. Anscheinend beruht eine schwache Reaktion des Thalliums auf Verunreinigungen der verwendeten Präparate durch Blei. Genauere Untersuchungen hierüber sind noch im Gange. Zur Beurteilung des Verhaltens von Indium- und Galliumverbindungen standen keine reinen Präparate zur Verfügung.

Auch die Elemente der vierten Hauptgruppe zeigen gegenüber dem Dithizon völlige Indifferenz, dagegen reagieren von der Nebengruppe Blei und Zinn wieder unter Bildung von Verbindungen mit typisch komplexen Eigenschaften. In der fünften Gruppe konnte weder in der Haupt- noch in der Nebengruppe eine Reaktionsfähigkeit bemerkt werden. Einen völligen Mangel an Reaktionsvermögen findet man bei den Elementen der nächsten Gruppe. Erst in der siebenten Gruppe bildet das zweiwertige Mangan wieder eine, wenn auch nicht sehr beständige Verbindung von der erwähnten komplexen Natur. Interessant ist weiterhin das Verhalten der achten Gruppe. Hier zeigen anscheinend alle Elemente mehr oder minder große Neigung zu innerer Komplexbildung. Genauer studiert wurden die Verhältnisse beim zweiwertigen Eisen, Kobalt und Nickel, welche wasserunlösliche, dunkelgefärbte Verbindungen liefern, die sich wiederum leicht in organischen Lösungsmitteln mit verschieden violett nuancierten Farben lösen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß das dreiwertige Eisen im Gegensatz zum zweiwertigen nicht reagiert. Bei den Platinmetallen konnten die Verhältnisse mangels genügend reiner Präparate noch nicht genauer untersucht werden, doch scheinen sie, wie gesagt, sämtlich zu reagieren.

Die bemerkenswerte Neigung des Dithizons, mit ganz bestimmten Gruppen von Elementen Komplexverbindungen einzugehen, die sich durch ihre eigenartige Reaktionsfähigkeit von den Verbindungen mit normalen Ionenreaktionen unterscheiden, dürfte gewiß manche Möglichkeit zu einer Auswertung für analytische Zwecke bieten. Besondere analytische Bedeutung ist hierbei vor allem der abnormen Löslichkeit der Mehrzahl dieser Verbindungen in organischen Lösungsmitteln beizumessen. Auch liegen die Verhältnisse für die analytische Verwendung deshalb günstig, weil die genannten Lösungen sehr intensiv gefärbt sind, und weil sie je nach Eigenart des Elementes deutliche Farbunterschiede aufweisen.

Die Farbreaktionen treten beim Schütteln einer äußerst verdünnten Lösung von Dithizon mit Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff mit den wässerigen, annähernd neutralisierten Salzlösungen der reaktionsfähigen Metalle auf. Schwefelkohlenstoff bzw. Tetrachlorkohlenstoff wird bereits von Spuren Dithizon lebhaft grün gefärbt. Schüttelt man nun z. B. die grüne Schwefelkohlenstofflösung mit der Lösung des nachzuweisenden Metallsalzes, so tritt selbst bei Anwesenheit von Spuren desselben sofort ein sehr deutlicher Farbumschlag von Grün in die dem Metall entsprechende Farbe, wie Braun, Orange, Rot, Violett usw., auf. Beispielsweise liefert das zweiwertige Quecksilber einen Umschlag nach Orange, das Kupfer solchen nach Olivbraun und das Zink einen Umschlag nach Purpur.

Auch die Gold- und die Silberverbindung des Dithizons gestatten trotz ihrer erwähnten Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff einen analytisch einwandfreien Nachweis. Bei Ausführung der Schüttelreaktion mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Gold verschwindet die grüne Farbe sofort. An ihrer Stelle beobachtet man in dem nunmehr gelblich gefärbten Schwefelkohlenstoff eine geringe gelbe Ausflockung der unlöslichen Gold-Dithizon-Verbindung. Bei Anwesenheit von Silber tritt an Stelle dessen ein braun-violetter Niederschlag im Schwefelkohlenstoff auf. Beide Reaktionen sind so charakteristisch, daß sie ohne weiteres von allen übrigen Farbreaktionen des Dithizons unterschieden werden können.

Da die Menge des im Schwefelkohlenstoff gelösten Dithizons äußerst gering ist, bleibt der dem nachzuweisenden Metall eigentümliche Farbton bis zu sehr geringen Metallmengen herab unverändert erhalten. Erst wenn das Dithizon seinerseits im Überschuß vorhanden ist, was also erst bei Anwesenheit von Spuren des Fremdmetalls der Fall sein wird, tritt eine weniger gut unterscheidbare Mischfarbe auf.

Die Empfindlichkeit der Farbreaktionen ist so groß, daß man bequem noch Metallmengen von $^1/_{1000}$ mg/cm³ nachweisen kann. Durch Anwendung einer besonders schwach gefärbten Dithizonlösung gelingt auch der Nachweis von noch geringeren Mengen. In solchen Fällen ist allerdings auf Reinheit des verwendeten destillierten Wassers besonderer Wert zu legen. Vielfach ist das käufliche destillierte Wasser durchaus noch schwermetallhaltig, was mit Dithizon festgestellt werden kann. In diesem Fall muß das Wasser nochmals destilliert werden.

Die Identifizierung des nachzuweisenden Metalls gelingt im Zweifelsfalle leicht durch Vergleich des Farbtons der Schwefelkohlenstofflösung mit entsprechenden Standardlösungen. Hierbei drängt sich die wichtige Frage auf, wie sich das Dithizon verhält, wenn mehrere der mit seiner Hilfe nachweisbaren Metalle gleichzeitig vorhanden sind. Hier zeigt sich nun — und das kann man als erheblichen analytischen Vorteil bezeichnen —, daß die Affinität der einzelnen Metalle zum Dithizon durchaus verschieden ist. Die

Bindungsfestigkeit ist anscheinend bei den Komplexverbindungen der Elemente der ersten beiden Gruppen merklich größer als bei allen übrigen. Daher werden diese Metalle bei der Schüttelreaktion vom Dithizon vor anderen bevorzugt, was auch trotz Anwesenheit eines Überschusses der Metalle anderer Gruppen eintritt. Die Schüttelreaktion besitzt daher für manche Metalle eine ganz spezifische Wirksamkeit. Zu ihnen gehören vor allem Gold, Silber, Quecksilber und Kupfer. Gold läßt sich z. B. neben Silber, Blei, Kupfer sowie allen anderen Metallen außer Quecksilber und den Platinmetallen nachweisen. Fast die gleiche Spezifität besitzt der Nachweis des Silbers, den außer den genannten Metallen nur Gold stört. Auch das lebhafte Orangerot der Quecksilberreaktion tritt neben allen Elementen außer den Edelmetallen und Kupfer auf. Das Kupfer ist durch seine ganz charakteristische Braunfärbung selbst in geringster Menge direkt neben allen Elementen, abgesehen von den Edelmetallen und Quecksilber, nachweisbar.

Etwas beschränkter sind die Nachweismöglichkeiten für die Elemente der anderen Gruppen, doch kann z. B. die purpurrote Färbung des Zinks für den Nachweis dieses sonst an Farbreaktionen so armen Elementes oft von Wert sein. Die sehr empfindliche Reaktion läßt sich immerhin noch direkt neben Kobalt, Nickel, Eisen, Blei sowie allen jenen Elementen nachweisen, die mit Dithizon keine Komplexe bilden.

Weitere Möglichkeiten zum direkten Nachweis einzelner Metalle neben anderen sind nun, abgesehen von der angedeuteten Ausnutzung der ganz verschiedenartigen Affinität einzelner Metalle zum Dithizon, auch durch ihr verschiedenartiges Verhalten bei Veränderung der Reaktionsbedingungen gegeben.

Führt man z. B. die Schüttelreaktion aus, wenn vorher die wässerige Metallsalzlösung mit überschüssigem Kaliumcyanid versetzt wurde, so nehmen die Reaktionen größtenteils einen ganz anderen Verlauf. Die normale Färbung tritt nur beim Blei und Zinn auf, versagt dagegen bei sämtlichen anderen Metallen. Der Schwefelkohlenstoff entfärbt sich hierbei, und das Dithizon geht als Kaliumsalz mit gelber Farbe in die wässerige Lösung über. Für Blei und Zinn gewinnt man auf diese Weise eine spezifische Reaktion, welche die rasche Erkennung dieser Metalle neben anderen außerordentlich erleichtern dürfte. Die Ursache für das ganz abweichende Verhalten bei Gegenwart von Kaliumcyanid liegt natürlich in der großen Neigung der meisten Schwermetalle begründet, außerordentlich stabile komplexe Cyanide zu bilden. Dieses Bestreben ist bei den meisten Metallen anscheinend stärker ausgeprägt als die Fähigkeit zur Bildung komplexer Dithizonverbindungen. Bei Blei und Zinn scheint jedoch das Bestreben, sich mit dem Dithizon zu vereinigen, zu überwiegen.

Unterscheidungsmöglichkeiten bietet auch das Arbeiten in rein wässeriger Lösung bei Verwendung des Dithizons in äußerst verdünnter wässeriger alkalischer oder ammoniakalischer Lösung an Stelle der Schwefelkohlenstofflösung. Die Edelmetalle sowie Quecksilber und Kupfer nehmen allerdings auch hier die gleiche bevorzugte Stellung ein. In ihrer Abwesenheit ist diese Ausführungsweise der Reaktion besonders zum Nachweis von Kobalt neben Nickel und anderen Metallen geeignet. Versetzt man eine verdünnte ammoniakalische Kobaltsalzlösung mit einigen Kubikzentimetern einer äußerst verdünnten orangegelben Lösung von Dithizon in wässerigem Ammoniak, so tritt eine intensive Violettrotfärbung auf. Diese Reaktion wird auch in Gegenwart von Nickel gegeben. Die Lösungen müssen dabei zweckmäßig so verdünnt sein, daß das Blau der ammoniakalischen Nickellösung nicht störend hervortritt. Charakteristisch ist auch die Reaktion der sehr verdünnten alkalischen Kobaltsalzlösung mit einer Dithizonlösung in verdünnter Natronlauge. Hierbei entsteht eine Blauviolettfärbung, die nach kurzer Zeit in Grau übergeht. Kobalt ist auf diese Weise selbst in Spuren in den alkalischen Lösungen aller Metallsalze außer den edleren nachweisbar.

Die Möglichkeiten der analytischen Verwendung des Dithizons sind mit dem Gebrauch in der qualitativen Analyse jedenfalls noch nicht erschöpft.

Das Dithizon wird vielleicht bald auch in der quantitativen Analyse teils gravimetrisch, teils colorimetrisch Verwendung finden. Über die Ergebnisse der teilweise zurzeit noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen[2]) wird später zusammenfassend berichtet werden. [A. 112.]

[2]) Vgl. die Methode zur gravimetrischen Bestimmung des Zinks und Trennung vom Mangan mit Hilfe von D., Hellmut Fischer, Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern (II) 4, 167 [1926].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Verein Deutscher Gießereifachleute.

Mitgliederversammlung, Düsseldorf, 8. September 1929.

Vorsitzender: Ing. Fr. Bock, Berlin.

Dr. W. Claus, Berlin: *„Schwindung und Lunkerung — Schwindmaß.“*

Die Ableitung der Schwindung durch Zerlegung in die einzelnen Erscheinungen ist zunächst nur theoretisch, denn in der Praxis treten verschiedene Störungen auf. Die erste Erscheinung ist die Beeinflussung des Erstarrungsvorgangs durch Änderung der Kristallisationsgeschwindigkeit, durch veränderte Abkühlung, durch Änderung der Kernzahlen. Wenn man die Kernzahlbildung durch nasse Formen erhöht, wird man die Lunkerbildung verkleinern können, noch mehr bei Kokillenguß. Die Erhöhung der Kernzahl kann man durch Kokillenguß erreichen und auch eine verdichtende Wirkung erzielen, die den schädlichen Hohlschwindwert im festen Zustand verhindert. Daß eine Verdichtung eintritt, beweist Vortr. durch Angabe der Werte für die lineare Schwindung, die Bauer und Beck erhalten haben. Es treten weiter durch Änderung des Materials der Gußform Änderungen des Gefüges auf. Die mechanischen technologischen Eigenschaften, wie Festigkeit und Dehnung, sind bei Trockenguß und Kokillenguß verschieden. Für Aluminium beträgt die Schwindung im flüssigen Zustand 0,5%, bei der Erstarrung im Schmelzpunkt 6,3% und im festen Zustand 4,4%, d. h. die Schwindung setzt im Schmelzpunkt ein. Man kann die Schwindung und Erstarrung im bestimmten Sinne beeinflussen durch geeignete Wahl der Gießtemperatur, der Gießgeschwindigkeit und der Kokillenbaustoffe und kann so zu Gefügen kommen, die der idealen Walzstruktur gerecht werden. Bei reinem Kupfer beträgt die Schwindung im flüssigen Zustand 2,19%, im Schmelzpunkt 3,2%, im festen Zustand 6,4%. Das Kupfer müßte sich also der Theorie nach beim Schmelzpunkt günstiger verhalten als das Aluminium. Praktisch ist dies jedoch nicht der Fall, und es werden die Schwindungserscheinungen im flüssigen Zustand bei Kupfer und Aluminium gleich sein. Theoretisch muß im festen Zustand das Kupfer ungünstiger schwinden als Aluminium, aber entscheidend ist der Wärmeinhalt, der bei Kupfer geringer ist und den Erstarrungsverlauf begünstigt. Bei reinem Nickel sind ähnliche Erscheinungen wie bei Kupfer zu erwarten. Westgren hat für den flüssigen Zustand des reinsten Eisens eine Schwindung von 0,07% festgestellt, eine Volumkontraktion von 4,4% im Schmelzpunkt und 6,43% im festen Zustand. An Kohlenstoffstählen sind Untersuchungen von Benedicks und Westgren durchgeführt worden. Die Verhältnisse liegen ähnlich

wie bei reinem Eisen für den flüssigen und festen Zustand. Im Übergangszustand fest-flüssig ist eine geringere Kontraktion beobachtet worden. Auch bei Stahl muß man die Phaseneinteilung des Schwindungsvorgangs vornehmen, wenn man der Lunkererscheinung gerecht werden will. Das normale Graugußeisen erleidet beim Erhitzen eine Volumkontraktion, was auf Umwandlung von Graphit in Eisencarbid hindeutet. Bei Eisen und Stahl liegen noch nicht zahlreiche Untersuchungen vor, da die hohen Schmelzpunkte und Arbeitstemperaturen die einwandfreie experimentelle Arbeit erschweren. Bei ternären Nickel-Aluminium-Kupfer-Legierungen und Zinnbronzen wird die Schwindung durch Abschreckwirkungen, Rekristallisationsbedingungen, Gefügeaufbau und Material der Gußformen beeinflußt. Durch geeignete Maßnahmen kann man den störenden Erscheinungen entgegenwirken und insbesondere eine Verdichtung des Metalls herbeiführen, die für alle Legierungen von größter Wichtigkeit ist, die man der Vergütung oder Veredlung zuführen will, wie z. B. viele Elektronlegierungen. Die Schwindungserscheinungen und die damit zusammenhängenden Kristallisationsvorgänge sind für die Presserei und Walzerei von großem Interesse.

In der Aussprache verweist Prof. Osann darauf, daß man zwischen Schwinden, d. h. Verkürzen im festen Zustand, und Schrumpfen Volumverminderung beim Erstarren des flüssigen Metalls unterscheiden sollte. —

Zivil-Ing. H. Reininger, Leipzig: *„Röntgenologische Erkennungsmöglichkeiten von Gußerzeugungsfehlern in Gießereibetrieben.“*

Die Unmöglichkeit, metallische Wandstärken über ein bestimmtes Maß hinaus zu durchdringen, beschränkt die Anwendbarkeit der Röntgendurchleuchtung (Röntgendiaskopie) auf bestimmte Größen für die Prüfung geeigneter Gußteile. Diese Beschränkung verträgt sich nicht mit den hohen Kosten der Prüfung, so daß eine Anschaffung von Röntgenanlagen in Gießereibetrieben bisher nicht gerechtfertigt erschien. Es wurden vom Vortr. Versuche angestellt, die Röntgenprüfung schon gegenüber den Formen und Kernen einzusetzen. Verlockend wirkte dabei die Möglichkeit, innere Kern- und Formfehler (Grobstrukturfehler), die zu Ausschußguß führen, aufzudecken. Durch diese Fehlerfeststellung können die betreffenden Kerne und Formen vor ihrer schädlichen Wirksamkeit früh genug ausgeschieden werden. Wesentlich ist dabei, daß die Kosten der Röntgenprüfung in dem Maße weniger ins Gewicht fallen, in dem Ausschußgußersparnisse erzielbar sind durch genügend frühe Erkennung der andernfalls ausschußbildenden Kerne und Formen. Folgende Kern- und Formzustände wurden röntgenologisch erfaßt: Erkennung der Weite und Lage von Gasabzugskanälen; Nachweis verschieden starken Stampfgrades (Sandverdichtungsgrad); Nachweis von Nähten in unvollkommen gepreßten Kernen; Verteilung des Kernöles; Nachweis des Wassergehaltes; Lage von porösen Kernfüllmassen; unterschiedlicher Trocknungsgrad von Formen und Kernen; Lage von in die Form eingesetzten Kernen; Feststellung, ob im Oberkasten aufgehängte Kerne beim Zulegen der Form im Unterkasten gestreift haben (Nachweis von abgestreiftem Sand); Lage von Kerneisen und Formsandstiften; Erkennung abgebröckelter Kerne und verstampfter Schreckplatten; verschobene Kernstützen in der Form; Nachweis von unvollkommen gesiebtem Sand in Kernen und Formen usw.

Deutsche Maschinentechnische Gesellschaft.

Berlin, 17. September 1929.

Obering. Dr.-Ing. Gompertz, Berlin-Tegel: *„Moderne Kälteanlagen unter besonderer Berücksichtigung der Lebensmitteltransporte.“*

Alle Kälteerzeugung beruht auf einem Kreisprozeß und vollzieht sich entweder in Kompressions- oder Absorptionsmaschinen. Die letzten haben neuerdings wieder stärkere Einführung gefunden. Wenn man mit Hilfe von Kältemaschinen Eis erzeugen will, so würde man zunächst infolge der im Wasser enthaltenen Luft Trübeis bekommen. Um Klareis zu erzeugen, hat man in die einzelnen Gefrierzellen Stangen eingehängt, die während des Vorgangs bewegt wurden, aber vor der endgültigen Bildung des Eisblocks entfernt werden mußten. Dieses umständliche Verfahren hat man neuerdings durch das Einblasen von komprimierter Luft, die das gefrierende Wasser in Wallung hält, ersetzt. Die Kühlwaggons sind doppelwandig und durch Korkschrot und Korksteinplatten isoliert. Die Eisbehälter sind an den Stirnwänden untergebracht. Meist wird an der Versandstelle durch Einblasen von Luft von etwa —7° das Transportgut vorgekühlt, wodurch in etwa vier Stunden die Temperatur auf etwa 3° sinkt. Wird dieses Verfahren nicht befolgt, sondern unmittelbar mit Eis gekühlt, dann beschlagen sich die Nahrungsmittel an der Oberfläche. Neuerdings verwendet man zur Kühlung auch das sogenannte Trockeneis, das ist Kohlensäureschnee. Der Kohlensäureschnee wird unter Druck in Blöcke von je 15 bis 18 kg gepreßt. Die Vorteile des Trockeneises sind, daß es zunächst sofort in Gas übergeht, daß es doppelt soviel Kälte liefert wie Wassereis, räumlich sogar das 2½fache wie Wassereis. Der Preis ist etwa fünfmal so hoch. Trotzdem hat es sich infolge der großen Einsparungen an Verpackung durchaus bewährt, denn man kann Rahmeis mit einem Stückchen Trockeneis einfach als Postpaket versenden. Bei Kühlwaggons mit Trockeneis befindet sich dieses in leicht isolierten Verschlägen an der Decke. Von dort sinkt die Kohlensäure zu Boden und entweicht durch seitliche Öffnungen. Das Verfahren hat den Vorteil, daß man hierbei die Wagen vollpacken kann, während man bei Eiskühlung etwa ein Drittel leer lassen muß. Dazu kommt noch, daß die Kohlensäure den Sauerstoff der Luft aus dem Wagen verdrängt, also das Ranzigwerden von Fetten verhindert, was namentlich für Austern, Hummern von großem Wert ist. Weniger bewährt hat sich das Verfahren für Äpfel, die leicht stockig werden und ein braunes Kerngehäuse erhalten. Ein weiterer großer Vorteil ist auch der, daß man bei diesem Verfahren die kostspieligen Anlagen zur Beschickung der Waggons mit Eis erspart. Aus diesem Grunde hat man auch versucht, die einzelnen Wagen unmittelbar mit Kühlanlagen auszurüsten, oder man hat die Kühlanlagen in einen Maschinenwagen untergebracht, der dann weitere Wagen mit Kälte versorgt. Ein solcher Zug, meist aus sechs Wagen bestehend, ist jedoch nur dann rentabel, wenn alle Wagen voll beladen sind. Hier hat sich neuerdings die Absorptionsmaschine mit schwefliger Säure und Silicagel sehr bewährt. Silicagel nimmt die schweflige Säure sehr gut auf und besitzt pro Gramm oft eine Oberfläche von 450 qm. Kühlschiffe haben für die Hochseefischerei große Bedeutung. Nach dem Ottesen-Verfahren ist es möglich, einen Fisch von 3 kg Gewicht innerhalb drei Stunden völlig durchzufrieren, was früher 30 Stunden dauerte. Ein bisher noch nicht gelöstes Problem ist die Herstellung kleiner Haushaltskältemaschinen.

In der Aussprache teilte Vortr. auf Anfrage noch mit, daß beim Einfrieren von Fischen vor dem Einfrieren und unmittelbar nachher ein Glasieren erforderlich ist, damit nicht etwa die Kiemen fahl werden, weil dann, namentlich in den romanischen Ländern, die Käufer glauben, es mit schlechter Ware zu tun zu haben.

Deutscher Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums.

Berlin, 19. September 1929.

Vorsitzender: Patentanwalt Dr. Mintz.

Rechtsanwalt Dr. Hans Kirchberger, Leipzig: *„Das Wettbewerbsrecht der Gleichnamigen unter Berücksichtigung ausländischen Rechtes.“*

Es ist bekannt, daß das Reichsgericht, im wesentlichen der 2. Zivilsenat, beispielsweise im Falle Malzmann, auf Beseitigung des Familiennamens bzw. auf Löschung aus dem Firmenkataster erkannt hat, während anderseits die Klage der Firma Gebrüder Stollwerck gegen Paul Stollwerck abgewiesen wurde. In einem Vortrage im Jahre 1928 hat Prof. Jsay an gleicher Stelle aus diesem Urteil des Reichsgerichts die Norm abgeleitet, daß niemand einen Namen in eine Firma aufnehmen dürfe, der zu Verwechslungen führe, sofern die Firmenbildung in anderer Weise erfolgen könne. Also darf in einem solchen Fall eine G. m. b. H. in ihren Namen nicht den eines Mitgründers aufnehmen. Vortr. möchte die Norm hier etwas anders fassen. Die Aufnahme eines Familiennamens in eine Firma, der zur Verwechslung mit der alten Firma geeignet erscheint, ist selbst dann unzulässig, wenn man gesetzlich hierzu berechtigt wäre, sofern die Firmenbildung auch anders erfolgen kann. Die Priorität der Verwechslungs-

gefahr ist stark genug, um das Recht auf den Familiennamen zu vernichten, wenn das Recht nicht Pflicht ist. An Hand der Entstehungsgeschichte des § 16 des geltenden Wettbewerbsgesetzes, dessen Vorläufer der § 8 des Wettbewerbsgesetzes vom Mai 1896 ist, zeigt Vortr., daß es nicht Absicht des Gesetzgebers war, die Führung des Namens schlechthin zu verhindern, sondern nur die mißbräuchliche Art der Benutzung. In diesem Sinne war auch die Rechtsprechung seit dem Jahre 1909 bis zum Malzmann-Urteil. Die neuere Rechtsprechung bis zur jüngsten Gegenwart zeigt jedoch eine Abweichung hiervon. Die Norm, die sich aus der alten Rechtsprechung ableiten läßt, wäre etwa die, daß die Benutzung des eigenen Namens als Firma trotz Verwechslungsfähigkeit nicht schlechthin verboten ist. Vortr. untersucht die Frage, ob eine Änderung der Norm erforderlich ist, namentlich mit Rücksicht auf die auf Täuschungsabsicht gegründete sogenannte Strohmannsfirma und behandelt dann die Frage im Spiegel des Auslandsrechts. Vortr. stellte fest, daß weder nach der Entstehungsgeschichte noch nach dem Vergleich mit dem ausländischen Recht die Auffassung des 2. Zivilsenats des Reichsgerichts eine Stütze findet.

11. Vertretertag des Deutschen Akademischen Assistentenverbandes

in Erlangen, 6. bis 8. Oktober 1929.

Ob.-Ing., Dipl.-Ing. Riepe, Berlin, Verbandsvorsitzender, schilderte die Gefahren, die dem Berufsstand der wissenschaftlichen Assistenten drohen. Der Vorsitzende des bayerischen Staatsbeamtenverbandes, Prof. Dr. Leisewitz, München, sagte die Unterstützung des Landesverbandes der Bayerischen Staatsbeamten zu. Es handelt sich hier namentlich um die Lage älterer verdienter Assistenten, die ausnahmsweise länger in ihren Stellungen festgehalten worden sind. Der Vertretertag beschloß, die Staatsregierungen der deutschen Hochschulländer zu bitten, bei Entlassung solcher Assistenten in Notfällen durch Gewährung einer angemessenen Dienstverlängerung oder durch anderweitige Unterbringung im öffentlichen Dienst bzw. anderweitige Versorgung unbillige Härten zu vermeiden. Dem gleichen Zweck dienen die Bestrebungen zur Sicherung der Assistenten beim Chefwechsel. Kündigungen sollen frühestens sechs Monate nach Amtsantritt eines neuen Chefs von diesem ausgehen können.

Aus den zahlreichen übrigen Beratungsgegenständen ist noch die Frage der Angestelltenversicherung hervorzuheben. Die Auffassung ging allgemein dahin, daß die Angestelltenversicherung für wissenschaftliche Assistenten wegen der grundsätzlichen Beschränkung ihrer Dienstzeit untunlich ist.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Fachausschuß für Anstrichtechnik im Verein Deutscher Ingenieure.

Sprechabend des Fachausschusses für Anstrichtechnik im Verein Deutscher Ingenieure gemeinsam mit der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe im Verein deutscher Chemiker am Montag, dem 28. Oktober 1929, 20 Uhr, in Berlin, Ingenieurhaus, Friedrich-Ebert-Str. 27. 1. Prof. Kindscher, Dahlem: *„Einfluß des Farbkörpers auf die streichfertige Farbe."* 2. Obermeister Lohmann, Berlin: *„Anforderungen an den Anstrich im Hochbau."* 3. Vorführung eines Films über Entrosten und Streichen einer großen Abraumbrücke. 4. Aussprache. — Die Teilnahme ist für alle Interessenten kostenlos.

RUNDSCHAU

Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts. Vorsitzender: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. C. Duisberg. Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Stock. Richtlinien für die Erteilung von Stipendien der Justus-Liebig-Gesellschaft. § 1. Der Zweck der Stipendien ist der, jungen, tüchtigen Chemikern nach der Promotion noch ein Jahr weiterer Ausbildung durch Übernahme einer unbezahlten Assistentenstelle zur Ausführung von Forschungsarbeiten an einer deutschen Hochschule zu ermöglichen. — § 2. Es können dementsprechend nur solche Bewerber berücksichtigt werden, die ihr Studium durch das Doktorexamen abgeschlossen, aber sich noch nicht länger als höchstens ein Jahr nach der Promotion chemisch weiter ausgebildet haben, deutsche Reichsangehörige sind und sich als Assistenten bei Dozenten (auch Privatdozenten) der Chemie an deutschen Hochschulen zu betätigen wünschen. Die deutschen Hochschulen in Danzig und Prag werden den reichsdeutschen Hochschulen gleichgestellt, soweit es sich um reichsdeutsche Stipendiaten handelt. In Ausnahmefällen können auch Assistenten von Chemieprofessoren an einem staatlichen reichsdeutschen Technikum Stipendien bewilligt werden, wenn dadurch der Zweck der Stipendienerteilung, die weitere Ausbildung unseres chemischen Nachwuchses, erreicht wird. Auch jungen promovierten Chemikern, die, ohne eine Assistententätigkeit auszuüben, sich zur Erlangung einer Spezialausbildung in Spezialinstituten der Hochschulen betätigen, können Beihilfen gewährt werden. Derartige Beihilfen dürfen aber im Hinblick auf den großen Andrang zu den Stipendien nur in ganz beschränktem Umfange gewährt werden. — § 3. Das Stipendium wird nur für ein Jahr erteilt und darf nur ausnahmsweise in besonders dringenden Fällen um höchstens zwei bis drei Monate verlängert werden. Es beträgt in der Regel 1800,— M. und darf den Höchstbetrag von 2000,— M. nicht überschreiten. Die Auszahlung erfolgt in zehn Monatsraten. Die Ferienmonate April und September scheiden aus. — § 4. Die Gesuche um Bewilligung eines Stipendiums sind an den Vorsitzenden der Gesellschaft zu richten, unter Benutzung der von letzterem erhältlichen Fragebogen. Empfehlungen der Arbeitsleiter und Institutsdirektoren sowie Lebenslauf sind beizufügen, ferner Befürwortung des Gesuches von seiten des Dozenten, bei dem der Gesuchsteller als Assistent tätig ist oder sein will. — § 5. Die Stipendien werden jährlich zu zwei Terminen erteilt, zum 1. Mai und 1. November. Nur die bis zum 1. März bzw. bis zum 1. August eingelaufenen Gesuche werden in dem betreffenden Semester berücksichtigt. Sie werden in Abschrift jedem Mitglied des Stipendienausschusses bis zum 10. März bzw. 10. August zugestellt mit dem Ersuchen, die unseren Mitteln entsprechende Zahl der Bewerber auszuwählen und das Ergebnis bis zum 25. März bzw. 25. August dem Vorsitzenden mitzuteilen. Die mit einfacher Mehrheit ausgewählten Bewerber erhalten die Stipendien. Bei Stimmengleichheit entscheidet der Vorsitzende. — § 6. Wird das Assistentenverhältnis aus irgendeinem Grunde vorzeitig gelöst, so erlischt das Stipendium, und es wird nur noch die für einen angebrochenen Monat fällige Monatsrate bezahlt. Der betreffende Dozent kann nicht beanspruchen, daß der Rest des Stipendiums für einen etwaigen Nachfolger des Liebig-Assistenten reserviert wird. — § 7. Es ist nicht gestattet, einem Dozenten gleichzeitig mehr als einen Liebig-Assistenten zu bewilligen. (78)

William-Küster-Gedächtnis-Stiftung. Ein Ehrenausschuß, welchem die Stuttgarter Herren Bauer, Grube, Kaiser, Kauffmann, Mezger, E. Müller, Reihlen, Schmiedel, Schoder, Schwarz, Simon, Wilke-Dörfurt angehören, erläßt einen Aufruf zur Schaffung einer William-Küster-Gedächtnis-Stiftung. Aus ihrem Erträgnis soll die letzte Wirkungsstätte des Gelehrten durch ein Gedächtniszeichen von Künstlerhand geschmückt und außerdem ein Schatz gesammelt werden, um Studierenden des von William Küster geschaffenen Laboratoriums für organische und pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart Preise für hervorragende wissenschaftliche Leistungen zu verleihen. — Der Stiftung zugedachte Spenden wolle man auf Girokonto 290 76 Dr. F. Schoder, Städt. Girokasse Stuttgart, überweisen. Briefanschrift: Dr. F. Schoder, Stuttgart, Keplerstr. 7, oder Dr. R. Schmiedel, Stuttgart, Postfach 40. (74)

Die Rettung der französischen Seidenindustrie. Schon 1865 war die französische Seidenkultur in der Gefahr, einer Epidemie zu erliegen. Pasteur hat das Problem der Pébrine genannten Krankheit aufgeklärt und eine wirksame Bekämpfungsmethode ausgearbeitet. Nachdem so die Pébrine fast ganz verschwunden ist, wurden vor etwa fünf Jahren die als Grasserie und Flecherie bekannten Krankheiten gefährlich. Die Grasserie genannte Krankheit ähnelt sehr der deutschen „Wipfelkrankheit", die deswegen so heißt, weil alle kranken Raupen auf die Wipfel der Bäume kriechen und dort in großer Zahl sterben. Grasserie hat seinen Namen von dem „gras vers"

(fette Würmer), die leicht geschwollen und mit gelblichen Fleckchen bedeckt sind. Diese verweigern die Nahrung und sterben. Dr. Paillot kam zur Ansicht, daß die Krankheit auf ultramikroskopischen intracellularen Organismen beruht, die die Kerne bestimmter Zellen zerstören. Diese Teilchen wurden nach Prof. Borrel vom Pasteur-Institut Borrellina genannt. Paillot nimmt an, daß die Krankheit von den Schmetterlingen auf die Eier übertragen wird. Zur Ausrottung der Krankheit führte er daher eine scharfe Kontrolle der Eiablage ein. Außerdem sind zu allen Zeiten die Zuchtorte sorgfältigst reinzuhalten und periodisch zu desinfizieren. — Das Problem der Flecherie, an dem schon Pasteur einige Zeit arbeitete, wurde von Paillot wieder aufgenommen, der Flecherie als eine ganze Gruppe von Krankheiten des Verdauungstraktus erkannte. (Science News Letter 16, 173.) (77)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Ernannt wurde: Chemiker Dr. F. Huttner, bisher Oberregierungsapotheker beim Hauptversorgungsamt Würzburg, zum Oberstabsapotheker und Wehrkreisapotheker beim Wehrkreiskommando V in Stuttgart.

Dr. E. Moeller ist von der Industrie- und Handelskammer Kiel als Handelschemiker und Sachverständiger vereidigt worden.

Gestorben sind: Generaldirektor i. R. E. Hüttig, Leiter der Stahlwerk Röchling-Buderus A.-G., Wetzlar, am 14. Oktober. — A. C. Meyer, Ing. und Direktor der Filter- und Leichtstein Kom.-Ges. & Co., Meißen, am 3. Oktober 1929.

Ausland. Direktor F. Plasl, Pilsen, wurde zum Vorsitzenden des Verbandes der tschechoslowakischen Brauereien gewählt.

NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 8.)

Organisch-Chemisches Praktikum. Von Ludwig Orthner und Ludwig Reichel. XVI, 260 Seiten gr. 8°. Mit 61 Abb. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin 1929. Geb. RM. 10,—; brosch. RM. 9,—.

Für die Abfassung eines Organisch-Chemischen Praktikums gibt es prinzipiell zwei Wege. Entweder behandelt man neben dem Präparativen und Methodischen in ausführlicher Weise die theoretischen Grundlagen oder man läßt alle Theorie beiseite und verweist dieserhalb auf Originalliteratur und Lehrbücher. Diese beiden Prinzipien liegen den beiden bewährten organisch-chemischen Praktika der deutschen Literatur von Gattermann-Wieland und von Henle zugrunde. Erscheint die erste Methode besonders geeignet, um den Studenten in einer speziellen theoretischen Schule zu erziehen, so stellt die andere zweifellos weit höhere Anforderungen an Praktikant und Unterrichtsleiter und findet daher bei ersterem erfahrungsgemäß weniger Anklang.

Das neue Buch von Orthner und Reichel nimmt eine Mittelstellung ein. Es bringt in klar abgefaßten systematischen Übersichten nur die wichtigsten theoretischen Grundlagen, aber in ausführlicher, didaktisch wohlgelungener Weise, unter Beiseitelassung alles Speziellen. Das Studium dieser theoretischen Kapitel soll nach Absicht der Verfasser „ohne unnützen Zeitverlust möglich sein". Die theoretischen Abschnitte sind leichtfaßlich geschrieben und setzen nicht viel voraus. Deshalb wird das neue Praktikum, so sehr sein Erscheinen anfangs überraschen mochte, sich überall dort seinen Platz erobern, wo organisch-chemische Kenntnisse und Fertigkeiten in beschränkter Zeit vermittelt werden müssen. Das Buch erscheint mir gerade heute, wo die Laboratorien deutscher Hochschulen im Übermaß mit Lehramtskandidaten überfüllt sind, besonders willkommen, da für diese die bisherigen Praktika zu inhaltsreich und schwierig waren. Referent hat daher am Bonner Chemischen Institut das neue Praktikum bald nach seinem Erscheinen für den Unterricht der Lehramtskandidaten eingeführt und damit gute Resultate erzielt.

Das Praktikum von Orthner und Reichel besitzt aber noch Vorzüge besonderer Art. Zunächst die in keinem Praktikum in dieser Ausführlichkeit gebotene theoretische Behandlung der Arbeitsmethoden auf physikalisch-chemischer Grundlage, die sehr zeitentsprechend ist; dann die biochemischen Präparate, die gerade wieder für den Unterricht der Lehramtskandidaten, unter denen sich zahlreiche Biologen befinden, von besonderer Bedeutung sind, und schließlich die katalytischen Präparate, deren exakte Durchführung, wie die Praxis gezeigt hat, in besonderem Maße erzieherisch wirkt. Eine Vermehrung dieser Beispiele wäre bei einer Neuauflage wünschenswert. Insgesamt werden Vorschriften für 169 Präparate gegeben, so daß eine reichliche Auswahlmöglichkeit geboten ist. Bei den ausführlichen Angaben — Voranstellung der benötigten Stoffmengen in Gramm und Kubikzentimeter — hat der Unterrichtsleiter nur darauf zu achten, daß das Praktikum nicht in eine Kocherei ausartet! Ich entsinne mich diesbezüglich einer Äußerung Joh. Thieles, der aus den Laboratoriumsanleitungen alle Grammangaben verbannt und durch Molverhältnisse ersetzt wissen wollte.

Einige Worte der Anerkennung verdient noch der analytische Teil des Buches. Hier wird mit der historischen Tradition vollkommen gebrochen. Nach dem Vorbild von ter Meulen und Heslinga werden vereinfachte Halbmikro- und Schnellmethoden angegeben, die für Unterricht und Forschung heute am Platze erscheinen und der überlieferten Methodik überlegen sind.

Wir empfehlen allen Kollegen, die Einführbarkeit der neuen Anleitung für das organisch-chemische Praktikum zu prüfen; für den Unterricht der Lehramtskandidaten können wir das Buch bestens empfehlen und halten es hierfür für das zur Zeit geeignetste Praktikum. Die Ausstattung des Buches ist ausgezeichnet und der Preis niedrig bemessen.

H. Rheinboldt. [BB. 219.]

Praktikum der Färberei und Druckerei für die chemisch-technischen Laboratorien der Technischen Hochschulen und Universitäten, für die chemischen Laboratorien höherer Textilfachschulen und zum Gebrauch im Hörsaal bei Ausführung von Vorlesungsversuchen. Von Dr. Kurt Brass, o. Prof. der Deutschen Technischen Hochschule Prag. Zweite, verbesserte Auflage. Verlag J. Springer, Berlin 1929. RM. 5,25.

Das zum Unterrichten von Färberei- und Druckereipraktikanten dienende kleine Werk ist schon in zweiter Auflage erschienen. Entsprechend den heutigen Bedürfnissen, ist in der neuen Auflage weiter auf die verschiedenen Kunstseiden Rücksicht genommen worden. Auch die neuen Produkte der Farbenfabriken, insbesondere die Indigosole, sind in der Schrift berücksichtigt worden, nur vermisse ich den Hinweis, daß gerade diese Produkte eigentliche Druckprodukte sind und daher unbedingt in der Behandlung der Druckverfahren unter „Entwicklungsfarben" hätten Berücksichtigung finden sollen. Für die Bezeichnungen „Schutzdruck" und „Buntschutzdruck" kann ich mich nicht begeistern, und ich bezweifle sehr, daß diese Namen sich für „Reservedruck" und „Buntreservedruck" einbürgern werden. Die ganze Anordnung der kleinen Schrift ist den Bedürfnissen der Laboratoriumpraktikanten sehr gut angepaßt und ist geeignet, einen schönen Überblick über die in Färberei und Zeugdruck üblichen Methoden zu geben. In dieser Hinsicht wird sie sich sicherlich weitere Freunde erwerben.

Haller. [BB. 260.]

Physik. Von Wilhelm H. Westphal. Verlag J. Springer. Berlin 1928. RM. 18,—; geb. RM. 19,60.

Wenn die von Semester zu Semester wiederkehrende Frage gestellt wird, welche Lehrbücher der Physik einem Chemiker zu empfehlen seien, wird künftig auch das vorliegende Werk Westphals genannt werden müssen. Jedes solche Lehrbuch muß ein Kompromiß suchen zwischen der wissenschaftlichen Forderung nach möglichster Exaktheit und der von den Studenten erhobenen nach möglichst leicht verständlicher Darstellung, zwischen dem Wunsche, auch die wichtigsten der neuen Ergebnisse zu bringen, und der Notwendigkeit, vor allem den klassischen Besitzstand in bewährter Weise zu vermitteln. Referent hat den Eindruck gewonnen, daß der Autor des vorliegenden Buches mit sichtlicher pädagogischer Erfahrung eine mittlere Linie eingehalten und dadurch ein sehr brauchbares Unterrichtsmittel geschaffen hat. Vor allem dürfte kaum ein anderes der heute verbreiteten Lehrbücher dem Studenten, der nur eine beschränkte Zeit dem Physikstudium widmen kann, einen so guten Überblick über die modernen Seiten dieser in

so außerordentlich rascher Veränderung und Erweiterung begriffenen Wissenschaft geben. Da das Buch auch in einem sehr angenehm lesbaren Stil geschrieben ist, glauben wir ihm die günstige Prognose stellen zu können, daß es sich dauernd einen Platz als beliebtes Anfängerlehrbuch erobern wird.

An Einzelheiten darf vielleicht bemerkt werden, daß in einem Buch, welches sogar „die neueste Entwicklung der Quantentheorie" bringt und betontermaßen der Molekulartheorie einen bevorzugten Platz einräumt, doch der Versuch gemacht werden sollte, wenigstens den Weg zu skizzieren, auf dem die Loschmidtsche Zahl gewonnen worden ist, statt bloß ihren Wert zu nennen. Die Angabe, daß leuchtende Gase kein kontinuierliches Spektrum liefern, wäre mit Rücksicht auf astrophysikalische Theorien des Leuchtens der Sterne wohl auf Gase unter nicht zu hohem Druck einzuschränken. Von den neuen Elementen Hafnium, Rhenium, Masurium und Illinium ist nur bei den ersten beiden die Isolierung bereits gelungen, und beim Illinium ist sogar die Tatsache seiner Entdeckung noch recht zweifelhaft. In der am Beginn des Buches stehenden sehr zweckmäßigen Übersicht über die wichtigsten physikalischen Konstanten muß es bei der Angabe des elektrischen Elementarquantums statt „Coulomb" „elektrostatische Einheiten" heißen. *F. Paneth.* [BB. 318.]

Die Parfümerieindustrie. Nachschlagebuch für den Parfümeur, Chemiker, Apotheker, Drogist und Seifenfabrikant unter Berücksichtigung der gesamten Literatur und Patente. Von Alfred Wagner, Schriftleiter der Zeitschrift „Die Riechstoffindustrie". Mit 93, in den Text gedruckten Abbildungen. 8°. 596 S. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale). Ohne Jahr. Preis RM. 29,—.

Das vorliegende Werk behandelt in 61 Kapiteln Parfümerie und Kosmetik einschließlich Seifenfabrikation nach technischen und nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten, berücksichtigt ausgiebig die Patent- und Fachliteratur, beschäftigt sich auch mit der Geschichte der Parfümerie und Kosmetik — man sieht, daß der Verfasser die Grenzen ziemlich weit gesteckt hat.

Soweit es sich lediglich um rein technische Dinge aus dem Gebiet der eigentlichen Parfümerie handelt, empfindet man sofort, daß hier ein über reiche praktische Erfahrungen gebietender Fachmann in lebendiger, mehr oder weniger stark subjektiv gefärbter Weise spricht. Auch die zahlreichen Vorschriften zu Parfümerien zeigen durchweg den gewiegten Praktiker, dem auch der ewige stille Kampf zwischen Techniker und Kaufmann nicht fremd ist. Alles in allem darf dieser Teil des Buches als durchaus gelungen bezeichnet werden.

Die Behandlung der kosmetischen Themen und der damit in Verbindung stehenden physiologischen und medizinischen Fragen ist dem Verfasser dagegen weniger geglückt; er gibt im übrigen an einer Stelle selbst ausdrücklich zu, daß er „kein Kosmetiker" sei. Manche ephemere Dinge werden unverdient ausführlich behandelt, wie z. B. auf fast zwei vollen Seiten Zahnpasten aus Kieselsäuregallerte; andererseits geht die grundsätzliche Ablehnung bzw. fast völlige Ausschaltung der sauerstoffhaltigen Zahnpflegemittel wegen der schädlichen Wirkung des Sauerstoffs auf die Speichelfermente zu weit. Die modernen Lippen- und Brauenfärbstifte und dgl. fehlen ganz. Von den farblosen Lichtschutzmitteln wird nur das von Unna mit Recht beanstandete Chinin erwähnt; die zahlreichen neueren Präparate (Oxykumarine, Oxychinolinderivate, Naphtholsulfosäuresalze, Salol u. a. m.) bleiben trotz der zahlreichen darüber vorliegenden Patent- und sonstigen Literatur unerwähnt. Bei den Mitteln gegen Schweiß wird des bewährten Formaldehyds überhaupt nicht gedacht. Wenn medizinische Bäderpräparate und Mittel gegen Frost und aufgesprungene Haut überhaupt aufgenommen wurden, so hätten sie wohl ausführlichere Behandlung verdient. Ob Zahnschmerzmittel grundsätzlich in den Rahmen des Werkes passen, ist zweifelhaft; unangebracht ist in jedem Falle die Aufnahme opiumhaltiger Präparate. Nägel sind nicht „verdickte Oberhaut". „Ephelides" (Überschrift zu Kap. XIII) sind Sommersprossen, nicht Sommersprossenmittel. Und so wäre neben diesen wahllos herausgegriffenen Punkten noch so manches zu erwähnen.

Als wenig glücklich muß ganz allgemein die Behandlung chemischer Themen bezeichnet werden, auch nach Anordnung und Auswahl. Wenn z. B. alle nur irgendwie in Betracht kommenden natürlichen ätherischen Öle auf fast 70 Seiten behandelt wurden, durften die zahlreichen wohlcharakterisierten synthetischen Riechstoffe, wie Cumarin, Piperonal, Vanillin u. a. m., nicht gänzlich unerwähnt bleiben. Bedenklich sind Stellen wie „. . . . Schwefelkohlenstoff, der aber vollständig rein sein muß, andernfalls schwere Explosionen zu befürchten sind". Das Chemische liegt dem Verfasser offenbar wenig.

Sonderbarer Weise werden zwar in einem eigenen Kapitel „die Fachzeitschriften des Parfümeurs" behandelt, über die entsprechende Fachbibliothek verlautet dagegen gar nichts. Im Literaturverzeichnis finden sich u. a. wohl alle möglichen historischen Werke, z. T. aus fernen Jahrhunderten, dagegen wird mancher einschlägiger Werke von Ruf, wie z. B. Truttwins schöner „Chemie der Kosmetik" oder Paschkis' „Kosmetik für Ärzte" überhaupt nicht gedacht.

Bei den vielfach angeführten Patenten wäre vielleicht durchgehend eine stärkere Kritik über Wert oder Unwert angebracht gewesen, wie sie bei einzelnen ja recht treffend geübt wurde.

Ob die breiten historischen Exkurse, die über das ganze Buch verstreut sind, z. T. auch besondere Kapitel einnehmen, in der gewählten Form und Anordnung im Rahmen des vorliegenden Werkes angebracht sind, bleibe dahingestellt. Das gleiche gilt in erhöhtem Maße von dem Inhalt des Kapitels „Toilettengeheimnisse" und insbesondere auch von der ziemlich ausführlichen Polemik gegen eine bestimmte Eau de Cologne-Firma.

Äußerlich wird das Werk durch zahlreiche Druckfehler entstellt; auch der Stil hätte ganz allgemein sehr wohl eine sorgfältigere Feilung vertragen.

Nach alledem würde das Werk bei einer Neuauflage durch Beschränkung auf die reine Technik der Parfümerie entschieden gewinnen. In jedem Falle aber bedarf es einer recht sorgfältigen Überarbeitung. *Zernik.* [BB. 376.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Sitzung des Gebührenausschusses

in Weimar, Hotel Fürstenhof, am 25. September 1929 um 15 Uhr.

Anwesend vom Gebührenausschuß die Herren: Ahrens, Alexander, Fresenius, Haupt, Popp, Rassow, Scharf; als Vertreter des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen: Herr Prof. Dr. Neubauer, Dresden. — Vorsitzender: Herr Fresenius. Schriftführer: Herr Scharf.

I. Es wird die Aufnahme der nachstehenden Position beschlossen:

Obstweinnachweis nach dem Sorbitverfahren:

514 a Vorprüfung mit negativem Erfolg 10,— M.
514 b mit Identifizierung . . . . . . 25,— M.

II. Die von dem Hamburger Chemikerausschuß gestellte Forderung auf Änderung der **Ziffer 5** Abs. 2 der Allgemeinen Bestimmungen des Gebührenverzeichnisses wird von Herrn Ahrens begründet. Der Gebührenausschuß ist nach wie vor der Ansicht, daß die Veröffentlichung von Richtlinien für den Abschluß von Sondervereinbarungen untunlich ist, da dies einer allgemeinen Herabsetzung der Gebühren gleichkommen würde. Um den bei der Handhabung der Ziffer 5 Abs. 2 zutage tretenden Unzulänglichkeiten abzuhelfen, wird vorgeschlagen, die Geschäftsordnung in dem Genehmigungsverfahren seitens der Geschäftsführung des V. d. Ch. in der Weise abzuändern, daß bei Vorlegung von Verträgen zunächst einmal seitens der Geschäftsstelle durch Rückfrage bei dem Antragsteller sowie gegebenenfalls auch anderweitig zu ermitteln versucht wird, ob noch andere Laboratorien an Untersuchungen der fraglichen Art beteiligt sind, und daß, wenn dies der Fall ist, diesen Laboratorien von der Vereinbarung Kenntnis gegeben wird.

Lassen sich solche Laboratorien nicht feststellen, so wird die Genehmigung mit dem Vorbehalt erteilt, daß etwa später noch bekanntwerdenden Laboratorien die Möglichkeit analoger Abmachungen geboten wird. Herr Ahrens erklärt sich mit dieser Regelung namens der Hamburger Kollegen einverstanden.

III. Herr Ahrens schildert die Verhältnisse, die sich auf dem Gebiete der Futter- und Düngemitteluntersuchungen in Hamburg herausgebildet haben.

IV. 1. Es liegen Anträge der Vereinigung sächsischer analytischer Chemiker vor.

1 a. Es wird antragsgemäß beschlossen, die Gebühren in **Ziffer 3** festzusetzen auf 8,— M. je Stunde, mindestens aber 20,— M. Es wird somit für die erste Stunde 20,— M., für zwei Stunden gleichfalls 20,— M., für drei Stunden 24,— M. usw. berechnet.

1 b. Hinsichtlich des Preises für Harnanalysen wird Herr Scharf beauftragt, mit dem Apothekerverein wegen Preisbindung der an diesen Untersuchungen beteiligten Apotheker zu verhandeln und gegebenenfalls eine mäßige Herabsetzung des Preises für Harnanalysen zuzugestehen. Eine wesentliche Ermäßigung kann nach Ansicht des Gebührenausschusses kaum in Frage kommen.

1 c. Für die Bestimmung von **Quecksilber im Harn** und im Auswurf beschließt der Gebührenausschuß die Einfügung neuer Positionen:

1607 a Nachweis von Hg im Harn . . . 25,— M.
1617 b Nachweis von Hg im Sputum . . 25,— M.

1 d. Die Wünsche wegen anderweitiger Regelung der Berechnung von **Probenahmen** erscheinen durch einen von dem Ausschuß des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker am 12. Februar 1929 gefaßten Beschluß erledigt. Dieser Beschluß lautet:

„Sofern durch die Art des Auftrages oder den bekannten Anspruch des Auftraggebers die Annahme geboten erscheint, daß die Probenahme durch den beeidigten Handelschemiker persönlich erwartet wird, so hat dieser die Probenahme zu vollziehen und die tarifmäßigen Gebühren des Vereins deutscher Chemiker zu berechnen.

Ist der Handelschemiker nebenbei auch noch als Probenehmer vereidigt oder auch im Einzelfalle nur als Probenehmer tätig, so kann er nach dem Tarif der Probenehmer berechnen. Er darf jedoch dann in den Attesten keine Angaben machen, welche den Glauben erwecken könnten, daß er die Probenahme in seiner Eigenschaft als beeidigter Handelschemiker gemacht habe.

Wird die Probenahme im Einverständnis mit dem Auftraggeber, oder unter berechtigter Voraussetzung dieses Einverständnisses bei dem Auftraggeber, durch einen Angestellten des beeidigten Handelschemikers bewirkt, so ist auf den Attesten der Name des Probenehmers anzugeben. In diesem Falle können die Gebühren nach dem Tarif der Probenehmer berechnet werden."

Der Gebührenausschuß, dessen Berliner Mitglieder bereits am 12. Februar diesen Beschluß des Verbandes gebilligt hatten, nimmt jetzt den Beschluß ebenfalls einstimmig an.

IV. 2. In Ziffer 9 soll eingefügt werden hinter „Schiedsanalysen": „kontradiktorische Analysen".

Die Verpflichtung, den Auftraggeber bei Annahme eines Eilauftrages von der Verdoppelung der Gebühren gemäß Ziffer 9 in Kenntnis zu setzen, muß der Gebührenausschuß aufrechterhalten. In den Fällen, in denen der Charakter des Auftrages als Eilauftrag ganz unzweifelhaft feststeht, genügt es aber, den Auftrag entsprechend zu bestätigen, ohne daß vor Beginn der Analyse ausdrückliche Zustimmung des Auftraggebers nötig wäre.

Schluß der Sitzung 18 Uhr.

Mitteilungen des Gebührenausschusses.

Betr. Superphosphat.

Laut Mitteilung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen hat die Superphosphatindustrie zum 1. Oktober die Gebühren auf RM. 7,— erhöht, so daß die Gebühren

für Superphosphatbestimmung nunmehr . . RM. 7,—
für Ammoniaksuperphosphat . . . . . . RM. 14,—

betragen.

Betr. Harnanalysen.

Gemäß Beschluß des Gebührenausschusses zu Ziffer 1 b des Protokolls der Sitzung vom 25. September (s. o.) hatte der Unterzeichnete am 16. Okt. eine Unterredung mit dem Geschäftsführer des Deutschen Apothekervereins und Redakteur der Apothekerzeitung Herrn Dr. Meyer. Nach den hier eingezogenen Erkundigungen sind die Apotheker, die sich mit Harnanalysen beschäftigen, durch eine Nachtragstaxe, die einen Auszug aus unserem Gebührenverzeichnis darstellt, über die Analysenpreise gemäß unserem Gebührenverzeichnis verständigt. Herr Dr. Meyer sagte zu, neuerdings diese Tarifsätze gelegentlich der Bekanntgabe der vom Gebührenausschuß beschlossenen Sätze für Hg-Nachweis im Harn und Sputum in Erinnerung zu bringen mit der Aufforderung, daß sich die Apotheker danach richten sollten, da eine Unterbietung in beiderseitigem Interesse selbstverständlich ausgeschlossen sein müßte. Da eine unmittelbare Verpflichtung der Mitglieder des Deutschen Apothekervereins auf unsere Gebührensätze nicht möglich ist, wird der Verein aber seinen Mitgliedern empfehlen, sich mit den jeweils an den einzelnen Orten befindlichen Laboratorien an den Verhandlungstisch zu setzen, um gemeinsame Preise zu vereinbaren. Wir möchten unsererseits die Mitglieder des Vereins, die an Harnanalysen interessiert sind, bitten, unter Hinweis auf die hier geschilderte Aktion des Deutschen Apothekervereins die Initiative zu ergreifen und die in Betracht kommenden Apotheker zu einer gemeinsamen Besprechung einzuladen. Es dürfte nicht schwerfallen, hierbei zu einer Verständigung zu gelangen und die Preise unseres Gebührenverzeichnisses auch auf diesem Gebiete zur allgemeinen Geltung zu bringen. Den besonderen Verhältnissen der Krankenkassen könnte ja selbstverständlich durch Vereinbarung eines Preisnachlasses von 20 bis 25% Rechnung getragen werden. Über die so zustande kommenden Vereinbarungen bittet der Unterzeichnete um Bericht.

Im Auftrage des Gebührenausschusses für chemische Arbeiten:
Dr. Scharf.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKERINNEN

1. Der internationale Akademikerinnenbund schreibt für das akademische Jahr 1930/31 einen Junioren-Studienfreiplatz im Ausland aus. Nur Mitglieder einer seiner Sondergruppen (unter 30 Jahren) mit mindestens einjähriger wissenschaftlicher Tätigkeit in Biologie, Physik oder Mathematik können sich bewerben.

2. Der amerikanische Akademikerinnenbund bietet ebenfalls einen Studienfreiplatz im Ausland für 1930/31 an.

Nur hervorragend geeignete Bewerberinnen mögen ihre nötigen Unterlagen, d. h. Lebenslauf, Zeugnisabschriften und Veröffentlichungen für 1. bis 1. Dezember 1929, für 2. bis 1. November 1929 an Frau Prof. Altmann-Gottheiner, Mannheim, Rennershofstr. 7, richten.

I. A.: Die Schriftführerin: Dr. El. Sauerborn.

AUS DEN FACHGRUPPEN

Fachgruppe für Wasserchemie.

Arbeitsausschuß „Deutsche Einheitsverfahren für Wasseruntersuchung".

Zwecks Berichterstattung über die Ergebnisse der bisherigen Arbeit sowie Beratung über die Fortführung der Arbeiten findet am Montag, den 25. November 1929, pünktlich 9,30 Uhr, in der Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem, Ehrenbergstr. 38—42, eine Sitzung des Arbeitsausschusses „Deutsche Einheitsverfahren für Wasseruntersuchung" mit folgender Tagesordnung statt: 1. Berichte der Referenten über „Trinkwasser", „Brauchwasser" und „Abwässer", mit Diskussion. 2. Stellungnahme zur Frage der Einrichtung eines Referats „Mineralwässer". 3. Beschlußfassung über die weitere Fortführung der Arbeiten und den nächsten Sitzungstermin. 4. Verschiedenes. Anträge aus der Versammlung. — Ende gegen 4 Uhr.

An der Sitzung können alle an den Arbeiten des Ausschusses interessierten Personen teilnehmen. Eine vorherige Anmeldung ist nicht erforderlich.

Berlin und Essen, im Oktober 1929.

Der Vorsitzende: Prof. Dr. Thiesing.
Der Schriftführer: Dr. Bach.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für „Geschäftliche Mitteilungen des Vereins": Prof. Dr. A. Klages, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN • • • GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS:
PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland	RM. 57.—,	Ausland	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„	„ 38.—,	„	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„	„ 28.—,	„	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„	„ 36.—,	„	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„	„ 66.—,	„	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„	„ 84.—,	„	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

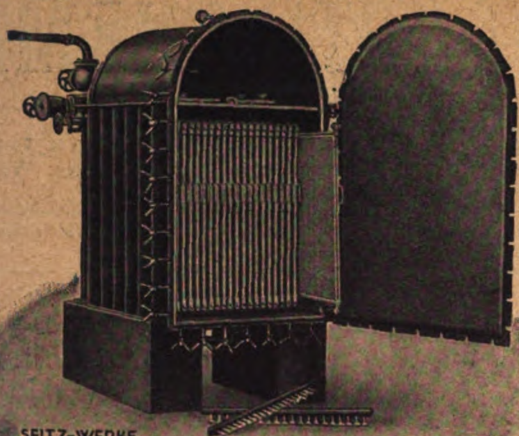
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.

Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 44 — 2. NOVEMBER 1929 • SEITE 1033—1048 — 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:



Seitz'scher Anschwemmfilter mit 30 qm Filterfläche.

Sehr große Mengenleistung! vollständige Suspensionsfreiheit!

bei Flüssigkeiten der chemischen Industrie, wie Laugen, Lösungsmitteln, Wasser usw., mit feinem Gewichts- und volumenmäßig kleinem, aber um so feinerem, fast kolloidalem Trub, liefert der Seitz'sche

Anschwemm-Filter

Hervorragende Klärung · Geringer Platzbedarf · Vollständig geschlossener Bau
Leichte und bequeme Inbetriebsetzung · Sehr schnelle, wenig Arbeitsaufwand erfordernde Reinigung.

U. a. arbeitet der Seitz-Filter bereits mit großem Erfolg in folgenden Betrieben:

Chemische Groß-Industrie:
Kunstseidefabriken, Ammoniakfabriken, Fabriken anorganischer und organischer Salze, Lösungsmittel, Säuren, Lack- und Firnisfabriken, Färbereien, Appreturmittelfabriken, Seifenfabriken, Tintenfabriken, Gerbereien und Lederfabriken, Gelatine- und Leimfabriken, Gerbstoff- und Farbstoffextraktfabriken, Filmfabriken, Filmentwicklungsanstalten und lithographischen Anstalten, Mineralölwerken.

Pharmazeutische Industrie:
Fabriken ätherischer oder alkoholischer Lösungen (Haarwasser, Parfüms usw.) von Pflanzenextrakten, Harzlösungen, flüssiger Seife, pharmazeutischer Lösungen, Tinkturen, Seren.

Nahrungsmittel-Industrie:
Fabriken flüssiger Nahrungs- und Genußmittel, vegetabilischer Öle und der Verwertung industrieller Produkte aus denselben, Zuckerfabriken Preßhefefabriken.

Wasserfiltration:
In vielen chemischen Fabriken, insbesondere Kunstseidefabriken, Fabriken photographischer Produkte, spielt die vollständige Klarheit von Wasser eine große Rolle. Jede suspensierte Verunreinigung im Wasser, auch wenn sie in feinster Form vorliegt, beseitigt der Seitz-Filter in vollendeter Weise.

Kostenanschläge, Ingenieurbesuch und Probefiltration unverbindlich.

SEITZ-WERKE G. M. B. H. / Kreuznach (Rheinl.)

Mit 4 Voll-Automatischen Schleudermaschinen

1800 mm Durchm.
Bauart ter Meer

trocknen wir in einem großen deutschen Kaliwerk

In der Stunde
60000—75000 kg
Chlorkalium

auf 5—7% Feuchtigkeitsgehalt.

1 Mann Bedienung für die ganze Anlage

Verlangen Sie Prospekte.

J. A. MAFFEI A.G., MÜNCHEN

SÄUREFESTES STEINZEUG





Hähne, Schieber, Drosselklappen
In allen Ausführungen

WESTDEUTSCHE STEINZEUG-, CHAMOTTE- & DINAS-WERKE G.M.B.H. EUSKIRCHEN RHLD.

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen durch:
Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Corneliusstrasse 3

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 1033—1048 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 2. November 1929, Nr. 44

Beiträge zur physikalischen Chemie der Fettsäuren.

Von Dr. E. L. Lederer, Hamburg.

(Eingeg. 27. Mai 1929.)

Während die reine Chemie der Fettsäuren recht gut ausgebaut ist, wurde die physikalische Chemie derselben bisher gegenüber jener der Fette ziemlich vernachlässigt. Wohl sind einige der wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften und Konstanten der Fettsäuren untersucht worden, und die Resultate sind verstreut in der Literatur zu finden, doch mangelte es bisher an einer systematischen Zusammenstellung der Ergebnisse. Ich habe daher den Versuch einer solchen Zusammenstellung in einem in diesem Sommer erscheinenden Buch über die Fabrikation der Fettsäuren von Dr. Egon Böhm[1]) unternommen, dessen theoretischen Teil zu verfassen, ich vom Autor ersucht wurde. Infolge des beschränkten Umfangs und der knappen Zeit, die zur Verfügung stand, konnte dieser Versuch nur in großen Zügen und mehr skizzenhaft durchgeführt werden, zumal es sich herausstellte, daß über einige recht wichtige Dinge keine oder keine ausreichenden Untersuchungen vorlagen, die daher zunächst in Angriff genommen werden mußten. Von den Ergebnissen dieser Arbeiten, die zurzeit noch fortgesetzt werden und bei denen ich mich der Unterstützung mehrerer Kollegen in experimenteller Hinsicht zu erfreuen hatte, seien hier einige mitgeteilt[2]).

I. Angriffsvermögen von Fettsäuren gegenüber Metallen.

Die Widerstandsfähigkeit der in der Technik am häufigsten gebrauchten Metalle gegenüber Fettsäuren ist zwar verschiedentlich studiert worden[3]), jedoch nur unter Angabe von mehr oder minder vagen Resultaten und unter Einhaltung nicht reproduzierbarer Bedingungen. Im günstigsten Falle findet man Angaben über vergleichende (prozentuale) Gewichtsverluste verschiedener Metalle, ohne daß die Oberflächengröße der Testobjekte angegeben ist (Marazza), oder bloße Angaben, wie „vollkommen beständig" (Kruppscher V2A-Stahl). Als exakter Maßstab für die Korrosion kann jedoch nur angesehen werden die Gewichtsabnahme in der Stunde, bezogen auf 1 qm Oberfläche des Materials bei bestimmter Temperatur der Fettsäure und einer bestimmten Geschwindigkeit, mit welcher sich Fettsäure und Metall gegeneinander bewegen; denn die Auflösungsgeschwindigkeit ist bekanntlich[4]) bedingt durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Reaktionsproduktes in der Flüssigkeit und durch die Rührgeschwindigkeit.

Es wurden zunächst zwei der wichtigsten Baustoffe für die Fettsäureindustrie, Kupfer und Aluminium, unter den in der Praxis herrschenden Bedingungen geprüft, indem Platten derselben in einen in Betrieb stehenden Fettspaltungsautoklaven, der unter 12 Atm. Druck stand, eingehängt und dort durch einen Monat (128 Chargen zu 8 Stunden = 1024 Stunden) belassen wurden. Gespalten wurde mit Zink und Zinkoxyd, das Material war technische Erdnußölfettsäure, aus der Raffination stammend. Das Kupferblech war an einem Kupferdraht, das Aluminiumblech an einem durch einen Isolator vom kupfernen Autoklaven getrennten Aluminiumdraht aufgehängt, eine Korrosion durch Lokalströme also ausgeschlossen. Beide Metalle ergaben sich bei der Untersuchung als technisch rein.

Die nachstehende Tabelle 1 zeigt[5]) alles Wissenswerte und liefert das Angriffsvermögen dieser technischen Fettsäure bei 188° gegenüber Kupfer zu 0,009 g/qm/St., gegenüber Aluminium 0,042 g/qm/St.

Tabelle 1.
Angriff von Fettsäure gegen Cu und Al im Autoklaven.

Metall	Länge mm	Breite mm	Stärke mm	Urspr. Gew. g	Anfgl. Gehalt an freien Fettsäuren	End- Gehalt an freien Fettsäuren	Endgew. g	Verlust in g	Verlust in %	Angriffsvermögen in g/qm/St.
Cu	200	80	5	708,5	55—63 %	94,8 %	708,2	0,3	0,04	0,009
Al	200	80	5	212,8	55—63 %	94,8 %	211,4	1,4	0,67	0,042

Es mag sein, daß das Aluminium deshalb soviel stärkere Korrosion zeigte als das Kupfer, weil basisches Zinkhydroxyd zugegen war.

Weiter wurde das Angriffsvermögen von technischer Stearinsäure (Schmp. 56°) gegenüber Nickel bei 190° untersucht. Das Nickelblech, dessen Gesamtoberfläche 80 qcm betrug, befand sich durch zwei Stunden in der ruhenden heißen Fettsäure, die in Lösung gegangene Metallmenge wurde colorimetrisch bestimmt. Auf den Quadratmeter und die Stunde umgerechnet ergab sich ein Angriffsvermögen von 0,62 g.

Aus den mitgeteilten Zahlen ergibt sich, daß beim normalen Betrieb in einem Kupferautoklaven (Gesamtoberfläche etwa 16 qm) rund 1,15 g Kupfer in die etwa 2500 kg Fettsäure einer Charge übergehen, was also einem Kupfergehalt der fertigen Fettsäure von bloß 0,00004% entspricht.

II. Einfluß des sichtbaren und ultravioletten Lichtes auf Fettsäuren.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß technische Fettsäuren häufig beim Stehen eine dunklere Färbung annehmen; dies wird gelegentlich auf den Einfluß des Lichtes zurückgeführt. Es wurden daher Parallelversuche angestellt mit einer aus zwei Teilen technischer Stearinsäure und einem Teil technischer Ölsäure zusammengesetzten Fettsäure, welche rein und mit Metallstearaten versetzt, a) im Dunkeln gehalten, b) 8 Stunden dem intensivsten direkten Sonnenlicht (um die Mittagszeit im Mai bei wolkenlosem Himmel) ausgesetzt, c) 2 Stunden etwa in der Entfernung von 40 cm unter eine starke U.-V.-Lampe (künstliche Höhensonne) ge-

[1]) Böhm, Fabrikation der Fettsäuren; Monographien aus dem Gebiete der Fettchemie, herausgegeben von K. H. Bauer, Wissenschaftl. Verlags-Ges. m. b. H., Stuttgart.

[2]) Ausführliche Angaben sollen in einer Reihe von Artikeln gemacht werden, die demnächst in der Seifensiederzeitung erscheinen werden.

[3]) Vgl. Hefter, Technologie der Fette u. Öle, III. Bd., S. 542.

[4]) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, 10. Aufl., S. 659.

[5]) Der Ausführung dieser Betriebsversuche hat sich in freundlicher Weise Herr Dr. Detert, Harburg, unterzogen, dem ich hierfür auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

bracht wurde. Ihre Strahlung an U.-V.-Licht entsprach etwa der vier- bis sechsfachen Stärke des im Sonnenlicht unter günstigsten Umständen enthaltenen U.-V.-Anteils.

Untersucht wurden folgende Metalle: Eisen, Nickel, Kupfer, Mangan, Blei, Zink und Aluminium. Da sich bei einem Zusatz von 0,00004% Metall, entsprechend der obengefundenen Korrosionsgröße des am wenigsten angreifbaren Kupfers, keine Beeinflussung der Färbung zeigte, wurde die zehnfache und dann die tausendfache Menge von Metallen zugesetzt. Die Resultate der Beobachtung sind aus der nachstehenden Übersicht zu ersehen. (Tabelle 2.)

Es zeigte sich also ein nur geringer Einfluß des Lichtes auf die metallhaltigen Fettsäuren, im Gegensatz zu den Ergebnissen, welche Wittka[6]) bei schon geringen Metallspuren in Seifen gefunden hatte.

Tabelle 2.
Einfluß der Bestrahlung auf metallhaltige Fettsäuren.

Gehalt an	Nach 8 St. Sonnenbestrahlung	Nach 2 Std. U.V.-Lampenbestrahlg.
0,00004 bis 0,04 % Mn, Zn, Al u. Pb	unverändert	unverändert
0,04 % Ni	sehr schwach aufgehellt	unverändert
0,0004 % Fe	sehr schwach aufgehellt	sehr schwach aufgehellt
0,0004 % Cu	fast unverändert	fast unverändert
0,04 % Fe	merklich dunkler	merklich dunkler
0,04 % Cu	merklich aufgehellt	schwach aufgehellt
ohne Metall	etwas aufgehellt	unverändert

Erst bei den stärksten Gehalten (0,04%) waren augenfällige Änderungen zu bemerken, und zwar beim Eisen Dunklerfärbung, bei Kupfer Aufhellung, im sichtbaren Licht stärker als im ultravioletten allein.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Verfärbungen der technischen Fettsäuren nach ihrer Herstellung nicht auf den Einfluß des Lichtes zurückgeführt werden können, vielmehr dürften sie wohl zumeist auf der Umwandlung der zunächst entstehenden heller gefärbten Fe(2)-Verbindung in die dunkler gefärbte Fe(3)-Verbindung unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs beruhen. Beim Kupfer allerdings versagt diese Erklärung, da nicht anzunehmen ist, daß hier umgekehrt eine Reduktion des blaugrünen Cu(2)-Salzes in das heller gefärbte Cu(1)-Salz stattfinden sollte.

III. Leitfähigkeit der Fettsäuren (Dissoziation).

Im Zusammenhang mit dem Angriffsvermögen der Fettsäuren auf die Metalle steht ihre elektrische Leitfähigkeit, die auf der Dissoziation beruht. Sie ist bei Zimmertemperatur sehr gering und wird meist als spezifische Leitfähigkeit (reziproker Widerstand in Ohm eines cm-Würfels) in Lösung (gewöhnlich Aceton[7]) aus der Differenz für die Werte der Lösung und des reinen Lösungsmittels bestimmt. Die gefundene Leitfähigkeit ist dann aber abhängig vom verwendeten Lösungsmittel, da ja bekanntlich dessen dissoziierende Kraft mit seiner Dielektrizitätskonstanten zusammenhängt. Außerdem läßt sich in Lösung die Leitfähigkeit wegen der Flüchtigkeit des Lösungsmittels nur bei nicht allzu hohen Temperaturen messen, während von Interesse gerade die Leitfähigkeit (Dissoziation) bei jenen Temperaturen ist, bei denen unter technischen Bedingungen die Fettsäuren auf die Metalle einwirken.

[6]) Wittka, Seifensieder-Ztg. 54, 740 [1927].
[7]) Vgl. Holde, Kohlenwasserstofföle u. Fette, 6. Aufl., S. 521.

Es wurden daher[8]) mit Hilfe der Spiegelgalvanometermethode[9]) die spezifischen Leitfähigkeiten von Caprin-, Myristin-, Palmitinsäure (alle drei Marke „Kahlbaum"), ferner technischer Stearinsäure (Schmelzpunkt 56°) und technischer Ölsäure untersucht. Die Empfindlichkeit der Instrumente war derart, daß Ausschläge erst bei 100° merklich waren und Messungen von einiger Genauigkeit bei 120—130° begannen; sie wurden, um Zersetzungen hintanzuhalten, je nach der Fettsäure bis 170—200° durchgeführt. Die Messungsresultate sind (in verkürzter Form) in der Tabelle 3 wiedergegeben:

Tabelle 3.
Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \cdot 10^{-11}$ von Fettsäuren.

Temperatur:	100°	130°	150°	170°	190°
Caprinsäure . . .	1,5	6,4	14	27	—
Myristinsäure . . .	1,6	4,8	9,2	17	31
Palmitinsäure . . .	1,3	4,2	7,3	15	26
Stearinsäure, techn. .	0,6	3,6	5,0	11	18
Ölsäure, techn. . .	2,8	10	20	38	65

Sie stehen ganz in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, daß in der homologen Reihe die Salze der höheren Säuren stärker hydrolysiert sind, weil die Säuren mit steigender Kohlenstoffatomzahl schwächer werden, ferner, daß die ungesättigten Fettsäuren mit gleicher Kohlenstoffatomzahl wesentlich stärker sind, also besser leiten.

Bei einer graphischen Darstellung der Messungsergebnisse zeigt sich der Logarithmus der Leitfähigkeit in seiner Abhängigkeit von der Temperatur bis etwa 140° nahezu linear, dann aber verläuft er in einer zur Temperaturachse konkaven Kurve, so daß der Zusammenhang zwischen ihm und der Temperatur empirisch in einer quadratischen Formel dargestellt werden kann:

$$\log \lambda = -a + b \cdot t - c \cdot t^2.$$

Die Konstanten a, b und c ergeben sich für die untersuchten Fettsäuren wie folgt:

Fettsäure	a	b	c
Caprinsäure	13,007	0,0274	0,000042
Myristinsäure	13,143	0,0278	0,000042
Palmitinsäure	13,407	0,0281	0,000042
Stearinsäure, techn. . .	13,692	0,0289	0,000042
Ölsäure, techn.	12,843	0,0275	0,000043

Während also die Werte von b und c — das sind die Größen, welche die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bedingen — merklich für die untersuchten Säuren die gleichen sind, ist es naturgemäß a nicht; dieses hängt vielmehr, wie oben nur qualitativ angedeutet, vom Molekulargewicht in einer noch nicht näher erkannten Weise ab.

Die durchschnittliche Größe von b = 0,028 bedeutet, daß der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit von Fettsäuren den vergleichsweise recht hohen Wert von etwa 6,6% besitzt; er ist also noch höher als der von Kohlrausch und Heydweiller für die Dissoziation des chemisch reinen Wassers gefundene.

Entsprechend dem Umstande, daß die Messungen nur im Bereiche von etwa 100—200° durchgeführt wurden, gilt natürlich auch die empirische Formel nur innerhalb dieses Bereiches. Es ist jedoch recht interessant, mit ihrer Hilfe jene Werte der Leitfähigkeit zu berechnen, welche sich unter der Annahme ihrer Gültigkeit beim Schmelz- bzw. Siedepunkt der Fettsäuren

[8]) Unter Mitwirkung von Dr. O. Hartleb im Lichtforschungsinstitut Hamburg-Eppendorf ausgeführt; dem Leiter desselben, Herrn Dr. Dannmeyer, sind wir für die Überlassung der Hilfsmittel zu größtem Dank verpflichtet. Die ausführliche Veröffentlichung der Versuchsresultate soll an anderer Stelle erfolgen.
[9]) Vgl. Holde, l. c. 69.

ergeben würden; man findet dann folgende Leitfähigkeiten:

	$\lambda \cdot 10^{-11}$ beim Schmelzpunkt	$\lambda \cdot 10^{-9}$ beim Siedepunkt
Caprinsäure	0,07	2,1
Myristinsäure	0,16	1,7
Palmitinsäure	0,15	1,9
Stearinsäure, techn.	0,14	1,7
Ölsäure, techn.	0,03	2,8

Es ergibt sich somit das Resultat, daß bei beiden Fundamentalpunkten die Leitfähigkeiten der Fettsäuren annähernd die gleichen sind, so daß der Schluß gestattet ist, daß sie dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gehorchen.

Die Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Fettsäuren werden fortgesetzt. [A. 96.]

Neue Wege der Gaswaschung VI.

Studien über die Zähflüssigkeit von Absorptionsmitteln.

Von Dr.-Ing. L. Piatti, Berlin.

(Eingeg. 21. Juni 1929.)

In den vorangegangenen Arbeiten[1]) wurden die theoretischen Grundlagen für die Waschung von Gasen dargelegt. Es wurde dabei auch gezeigt[2]), in welcher Weise ein Absorptionsmittel gegen schädliche Einflüsse von Verunreinigungen, die in den zu waschenden Gasen enthalten sind, geschützt werden kann, ohne daß dabei der Wirkungsgrad des Verfahrens beeinträchtigt wird. Die mitgeteilten Versuche bezogen sich hauptsächlich darauf, festzustellen, wie in derartigen Fällen vorgegangen werden muß, um eine Zunahme der Zähflüssigkeit des Waschmittels zu verhindern, ohne dabei die Beladungsfähigkeit zu beeinträchtigen.

Praktische Erfahrungen aus einer Reihe verschiedener Anlagen, die nach den Grundsätzen der chemischen Waschung arbeiten, ergaben, daß es für manche Fälle wichtig ist, auch die Temperaturabhängigkeit der Viscosität zu beachten. Von Bedeutung ist dies sowohl bei Auftreten von strenger Kälte als auch bei Tiefkühlung des Absorptionsmittels.

Von den vorgeschlagenen Waschmitteln, deren Wirkung auf der Bildung von Molekülverbindungen beruht, werden gegenwärtig am häufigsten Kresol und Tetralin verwendet. Da die Temperaturkurven der Zähflüssigkeit für diese Stoffe noch nicht vorlagen, wurden vorerst diese Werte bestimmt.

Als Versuchsmaterial wurden technisches Tetralin und Trikresol (Gemisch der drei Isomeren) verwendet, deren Untersuchung folgendes ergab:

Tetralin

$D_{20} = 0,975$

Siedeanalyse:
194/196°*)

200°	7,0%	215°	92,5%
202°	14,0%	220°	95,0%
204°	50,0%	225°	96,7%
206°	76,0%	Rückst.	3,0%
208°	85,0%	V.+G.	0,3%
210°	90,0%		

Kresol

$D_{20} = 1,04$

Siedeanalyse:
194/195°*)

196°	5,0%	202°	96,0%
198°	15,0%	Rückst.	3,5%
200°	90,0%	V.+G.	0,5%

*) Die erste Zahl bedeutet die Temperatur des Siedebeginnes, die zweite die Temperatur, bei welcher der erste überdestillierte Tropfen abfällt.

Die Bestimmung der inneren Reibung wurde in einem Engler-Holde-Viscosimeter von 200 cm³ Meßkolbeninhalt und einem Wasserwert von 51,2 Sekunden vorgenommen und die Ergebnisse in Engler-Graden ausgedrückt.

Die bei Tetralin erhaltenen Werte sind in der Schaulinie I der Abb. 1 eingetragen, während die bei Kresol gefundenen Zahlen sich unter II befinden.

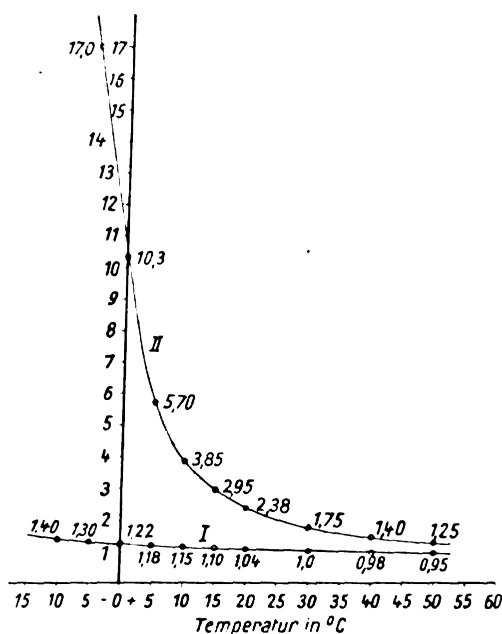


Abb. 1.

Wie die Betrachtung dieser beiden Kurven zeigt, steigt die Zähflüssigkeit des Tetralins mit fallender Temperatur nur sehr wenig an. Anders ist es dagegen bei Kresol. Die Viscosität dieser Flüssigkeit nimmt mit fallender Temperatur bis ungefähr 15° verhältnismäßig wenig zu. Von da an beginnt aber die Kurve rasch anzusteigen und nimmt von etwa 5° an einen fast geradlinigen Verlauf nach aufwärts.

Die Ursache dieser Erscheinungen liegt in der Assoziation der Moleküle. Kresol ist bekanntlich eine stark assoziierte Flüssigkeit. J. Th. Hewitt und Th. F. Winmill[3]) geben als Assoziationsfaktoren der drei Kresole an:

o-Kresol	1,12
m-Kresol	1,48
p-Kresol	1,62

Die Selbstkomplexbildung der Moleküle steigt bei sinkender Temperatur, so daß bei stärkerer Abkühlung die Zähflüssigkeit in besonders hohem Maße zunimmt. Das Tetralin dagegen weist keinerlei Assoziations-

[1]) Ztschr. angew. Chem. 38, 359, 626, 1010, 1161 [1925].
[2]) Ebenda 38, 1161 [1925].
[3]) J. Th. Hewitt u. Th. F. Winmill, Journ. Chem. Soc. 91, 441 [1907].

erscheinungen auf. Über diesen Zusammenhang zwischen Assoziationsgrad und innerer Reibung berichtet O. Faust[4]).

In einer früheren Arbeit[5]) wurde gezeigt, daß zur Spaltung solcher assoziierter Komplexe vorteilhaft

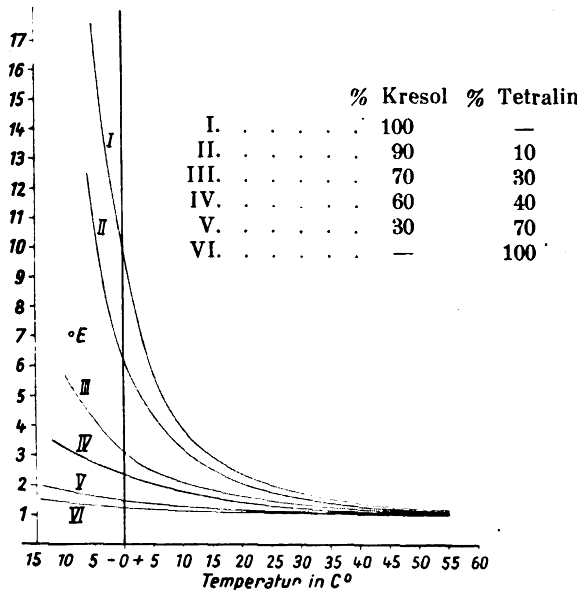


Abb. 2.

Tetralin verwendet werden kann. Es wurde dort über Messungen der Zähflüssigkeit verschiedener Gemische bei einer Temperatur von 20° berichtet.

Um nun die beobachteten Erscheinungen genauer verfolgen zu können, wurden die Temperaturviscositäts-

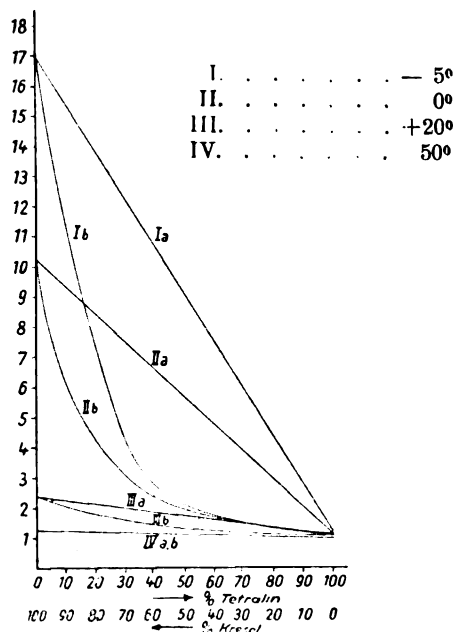


Abb. 3.

kurven verschieden zusammengesetzter Gemische aus Kresol und Tetralin bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 2 wiedergegeben.

Schon eine oberflächliche Betrachtung dieser Kurven lehrt, daß die Viscosität dieser Mischungen durchaus nicht der Mischungsregel folgt. Es ist jedoch bekannt, daß bisher noch kein Gemisch gefunden wurde, dessen Viscosität mit dem berechneten arithmetischen Mittel übereinstimmt[6]).

Aus dem Vergleich der experimentell gefundenen mit den berechneten Werten lassen sich wichtige Schlüsse über die gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Moleküle des Gemisches ziehen. Aus diesem Grunde wurden in Abb. 3 die Ergebnisse der Messungen in anderer Form wiedergegeben.

Es wurden die Temperaturen —5° sowie 0°, 20° und 50° herausgegriffen und die Werte der Zähflüssigkeit der reinen Komponenten bei den betreffenden Temperaturen durch die gerade Linie verbunden, die der Anwendung der Mischungsregel entspricht. Für die gleichen Temperaturen wurden nun die gefundenen Viscositäten eingetragen.

Wenn wir nun die Verhältnisse bei —5° betrachten, sehen wir, daß die gefundene Viscositätskurve in ihrem gesamten Verlauf stets tief unterhalb der errechneten Linie liegt. Es macht sich auch deutlich die Ausbildung eines Minimums bemerkbar. Nach Smiles-Herzog[7]) weist ein solches Verhalten auf den Zerfall assoziierter Moleküle hin. Man sieht also daraus, daß die bei tiefen Temperaturen besonders stark assoziierten Kresolmoleküle durch den Zusatz von Tetralin dissoziiert werden. Infolge der Fähigkeit dieser Flüssigkeit, solche Molekülkomplexe sehr leicht zu zerlegen, machen sich schon geringe, dem Kresol zugesetzte Mengen stark bemerkbar. Beispielsweise ist bei einem Gemisch, das aus 80 Raumteilen Kresol und 20 Raumteilen Tetralin besteht, die Viscosität auf etwas mehr als die Hälfte des theoretischen Wertes gesunken.

Bei einer Temperatur von 0° ist der Unterschied zwischen den berechneten und gefundenen Zähflüssigkeiten schon etwas geringer geworden; trotzdem finden wir eine erhebliche Abweichung. — Wesentlich anders liegen jedoch die Verhältnisse bei höheren Temperaturen; bei 20° sind die beiden Linien schon stark aneinandergerückt, und bei 50° fallen die berechneten Werte mit den gefundenen bereits zusammen. Bei höheren Temperaturen ist demnach ein Einfluß des Tetralins auf die schon stark dissoziierten Kresolmoleküle nicht mehr vorhanden.

Aus diesen Messungen ergibt sich nun, daß zur Spaltung assoziierter Molekülkomplexe mit Vorteil Tetralin verwendet werden kann. Die dabei einzuhaltenden Vorsichtsmaßregeln im Hinblick auf die Veränderung der Beladungsfähigkeit wurden bereits in früheren Arbeiten besprochen. — Man hat jedenfalls mit dem Zusatz von Tetralin ein Mittel zur Hand, die bei Abkühlung vieler Absorptionsflüssigkeiten eintretende Zunahme der inneren Reibung in bestimmtem Maße zu beeinflussen. Welche praktischen Vorteile damit in bezug auf die Pumpenarbeit und die ganze Leistung der Waschanlage verbunden sind, ist bekannt und braucht daher nicht weiter erörtert zu werden. Die in vielen Betrieben übliche Maßnahme, bei strenger Kälte etwas Dampf in die Waschanlage einzublasen und die Absorptionsflüssigkeit heiß auflaufen zu lassen, ist etwas primitiv und bringt verschiedene Nachteile mit sich.

Zweckmäßiger ist es, wie mit vorstehendem gezeigt wurde, für jedes Waschmittel einen geeigneten Stoff auszuwählen, der die innere Reibung in der gewünschten Weise verändert. [A. 107.]

[4]) O. Faust, Ztschr. physikal. Chem. 79, 97 [1912].
[5]) Ztschr. angew. Chem. 38, 1161 ff. [1925].
[6]) Smiles-Herzog, Chem. Konstitution u. phys. Eigenschaften, Dresden u. Leipzig 1914; S. 97.
[7]) l. c. S. 102 ff.

Analytisch-technische Untersuchungen

Leitfähigkeitstitrationen mit visueller Beobachtung: Vorführung einer konduktometrischen Sulfatbestimmung in siedender wässeriger Lösung.

Von Dr. GERHART JANDER, Göttingen.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. am 23. Mai 1929 zu Breslau.

(Eingeg. 1. Juli 1929.)

Inhalt: Nach einer kurzen Besprechung des Verhältnisses der neueren, physikalisch-chemischen Titrierverfahren zu den älteren Methoden werden die Grundlagen der potentiometrischen und der konduktometrischen Maßanalyse kurz zusammengefaßt. Es folgt eine Erörterung des Verhältnisses dieser beiden Verfahren zueinander. Danach wird auf die Entwicklung der Leitfähigkeitstitration zu einer ebenfalls visuellen Methode übergegangen und ihre praktische Anwendbarkeit an dem Beispiel einer Sulfatbestimmung in siedender Lösung gezeigt.

Zu den gewissermaßen klassischen Verfahren der Maßanalyse, welche von Gay-Lussac, Margueritte, Bunsen, Mohr, Volhard und anderen geschaffen worden sind, sind in den letzten Jahrzehnten weitere Methoden hinzugekommen, die auf physikalisch-chemischer Grundlage beruhen: die elektrometrische Maßanalyse und die Leitfähigkeitstitration. Bei der ersten wird die Spannung verfolgt, welche eine passend gewählte, in die Lösung eintauchende Indikatorelektrode während der fortschreitenden Titration gegen die Lösung zeigt; bei der Leitfähigkeitstitration hingegen wird die Änderung der Leitfähigkeit beobachtet, die sich ergibt, wenn zu der zu titrierenden Lösung anteilweise Reagens hinzugesetzt wird. Durch diese beiden Methoden wird der Anwendungsbereich titrimetrischer Bestimmungen beträchtlich erweitert; man bedient sich ihrer natürlich nur dann, wenn die bewährten älteren Verfahren nicht zum Ziele führen oder ein umständlicheres Arbeiten erfordern.

Bei den erwähnten klassischen Methoden wird durch den Indikator der Endpunkt der Titration als einzelner Punkt aus dem Titrationsverlauf herausgegriffen. Bei den beiden physikalisch-chemischen Titrierverfahren jedoch erhält man durch die graphische Darstellung der Spannungs- bzw. Leitfähigkeitsänderungen ein vollständiges Bild des Titrationsverlaufes. Infolgedessen ist nicht selten die Möglichkeit gegeben, mehrere Stoffe gleichzeitig durch eine einzige Titration zu bestimmen.

Vielfach ergänzen sich Konduktometrie und Potentiometrie in glücklicher Weise; es gibt eine ganze Anzahl von Fällen, wo das eine Verfahren zum mindesten besser zum Ziele führt als das andere. So sind z. B. die Bedingungen für die Konduktometrie ungünstig, wenn neben dem zu bestimmenden Ion eine zu große Menge anderer Elektrolyte vorhanden ist, weil hierdurch die Leitfähigkeitsänderungen im Verhältnis zur Gesamtleitfähigkeit zu klein werden können, um hinreichend steile Leitfähigkeitskurven zu ergeben. Die Potentiometrie jedoch arbeitet unter solchen Verhältnissen infolge der Verwendung charakteristischer, nur auf die zu bestimmende Ionenart ansprechender Indikatorelektroden normalerweise noch ausgezeichnet.

Anderseits können z. B. Ammoniak bzw. Ammonsalze wegen der dabei eintretenden Vergiftung der platinierten Platinelektrode potentiometrisch nicht direkt titriert werden; ferner sind sehr schwache Säuren (z. B. Borsäure) und Phenole potentiometrisch schlecht oder nicht mehr titrierbar, konduktometrisch in vielen Fällen dagegen noch recht gut. Für manche Ionenarten, wie Kalium, Erdalkalien, Phosphat, Sulfat usw., gibt es keine Indikatorelektroden, die eine direkte potentiometrische Titration gestatten. Bei manchen Bestimmungen stellt sich auch die Spannung gerade am Äquivalenzpunkt nur langsam ein, so daß sich die Dauer einer Titration in solchen Fällen vergrößert. Man kann zwar, wenn der Anfang eine Potentialkurve festgelegt ist, den Wendepunkt berechnen, doch kommt das für die Praxis nicht in Frage. In gewissen Grenzen ist auch eine graphische Extrapolation möglich, wenn man die Kurve kurz vor und kurz nach dem Wendepunkt festgelegt hat, wo die Bedingungen für eine schnellere Einstellung des Potentials günstiger sind. Dabei ist zu bedenken, daß es sich hierbei um logarithmische Kurven handelt, deren Verlauf extrapoliert werden muß. Bei der Leitfähigkeitstitration braucht der Äquivalenzpunkt nicht selbst gefaßt zu werden, wie üblicherweise bei der Potentiometrie, sondern es wird stets durch Verlängerung zweier gerader Linien auf ihn extrapoliert. Infolgedessen wird die Leitfähigkeitstitration weniger von einer langsamen Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes beeinflußt, da sie den Bereich der langsamen Reaktion in der Nähe des Äquivalenzpunktes überspringen kann. Des weiteren gestattet sie aus ähnlichen Gründen noch eine Reihe von Reaktionen titrimetrisch zu verwenden, bei denen z. B. ein für andersartige Bestimmungsmethoden nicht hinreichend schwerlöslicher Niederschlag entsteht. Hierunter fällt u. a. die Titration des Kaliums in wässeriger Lösung mittels Natriumperchlorat bei einer Temperatur von 0°.

Eine nicht unbedeutende Überlegenheit der Potentiometrie bestand aber darin, daß sie für die entscheidenden Messungen ein mit dem Auge abzulesendes Meßinstrument benutzt und bei der Methode mit gegengeschaltetem Umschlagspotential auch keine besonderen Handhabungen an der Kompensations-Apparatur verlangt. Demgegenüber mußte die Leitfähigkeitstitration mit dem Telephon als Nullinstrument arbeiten, also akustisch messen, was auf die Dauer wenig angenehm ist. Außerdem sind erfahrungsgemäß nicht alle Beobachter in der Lage, das Tonminimum mit der erforderlichen Schärfe zu erkennen. Bereits vorhandene ältere Meßmethoden, die eine visuelle Beobachtung wenigstens des Minimums gestatten, haben sich offenbar nicht in größerem Maße eingeführt. Auch eine visuelle Methode mit Gleichrichtung durch Elektronenröhren scheint sich nicht durchgesetzt zu haben. Die großen Erfolge, die die Potentiometrie gegenüber der Leitfähigkeitstitration gehabt hat, dürften zu einem sehr wesentlichen Teile auf die erwähnte Verschiedenheit der Meßverfahren zurückzuführen sein, so daß sich die Konduktometrie trotz der durch sie gegebenen Möglichkeiten bisher nur wenig eingeführt hat. —

Während der letzten Jahre haben wir uns nun mit visuellen Verfahren der Leitfähigkeitstitration beschäftigt und eine in ihrer Anwendung möglichst einfache Methode zu finden versucht. Wegen der zu geringen Empfindlichkeit der Wechelstrominstrumente mußte zum Zweck der Messung der in der Brückenleitung fließende Strom gleichgerichtet werden, damit ein hochempfindliches Gleichstrominstrument verwandt

werden konnte. Zuerst diente als Gleichrichter ein Kristalldetektor, der sich aber auf die Dauer für das betreffende Meßverfahren wegen seiner wechselnden Empfindlichkeit nicht gut eignete. Es gelang aber, mit Hilfe eines Vakuum-Thermokreuzes eine brauchbare Apparatur zusammenzustellen. Beim Arbeiten nach der visuellen Methode ergibt sich nun ein besonders einfaches Meßverfahren: Die Brückenstellung bleibt nämlich während der Titration — im Gegensatz zu der Telephonmethode — unverändert, nachdem sie zu Anfang passend einreguliert worden ist. Es ändert sich dann die in dem Thermokreuz hervorgerufene Spannung, und das Galvanometer zeigt Ausschläge, deren Größe der Aenderung der Leitfähigkeit parallel läuft. Und zwar sind sie entsprechend der parabolischen Charakteristik des Thermokreuzes proportional dem Quadrat der Leitfähigkeit. Man muß also entweder die Wurzel des auf einer linear geteilten Skala abgelesenen Ausschlages als Proportionalwert der Leitfähigkeit in das Analysendiagramm eintragen, oder eine Teilung benutzen, welche die Wurzelwerte direkt angibt.

Der Meßstrom wird am besten einem Wechselstromnetz entnommen, und zwar mittels eines Anschlußgerätes, dessen wesentliche Teile ein kleiner Transformator und eine Reguliervorrichtung zum Einstellen einer stets gleichen Spannung sind.

Bei der Apparatur mit Synchrongleichrichtung wird der Meßstrom durch einen kleinen Umformer oder Motorgenerator erzeugt, der für den Betrieb an Gleich- oder Wechselstromnetzen der üblichen Spannungen eingerichtet ist[1]). Der Stromverbrauch beträgt nur etwa 100—200 Watt. Auf der Achse des Umformers ist ein Kommutator angebracht, der ein in der Meßleitung liegendes, einfaches Zeigergalvanometer synchron mit den Wechseln des Stromes umpolt. Schwierigkeiten durch die relativ geringe Zahl der Wechsel haben sich bisher nicht ergeben. Die Meßspannung beträgt etwa 6 Volt.

Die Apparatur ist in genügenden Grenzen von Netzschwankungen unabhängig, so daß man auf die zuerst vorgesehene Einrichtung zum Regulieren der Spannung verzichten konnte. —

Die Titration erfolgt, wie bei der Thermokreuzapparatur, bei gleichbleibender, passend gewählter Brückenstellung; die Ausschläge des Galvanometers sind dann der Leitfähigkeit proportional und werden direkt zum Zeichnen der Analysenkurve verwandt. Mit Hilfe der Synchronapparatur kann aber auch das Minimum sehr genau festgelegt werden, und zwar bei entsprechender Bemessung der einzelnen Teile bis zu Widerständen von mehreren hunderttausend Ohm.

Mit Rücksicht auf die verwandten Hilfsmittel kann man vielleicht sagen, daß die mit Thermokreuz und Spiegelgalvanometer arbeitende Apparatur hauptsächlich für wissenschaftliche Untersuchungen in Frage kommt; doch wird man auch dann die Synchrongleichrichtung vorziehen, wenn es sich nicht um Serien von Ausschlagsmessungen handelt, die sich über wesentlich längere Zeit, als sonst bei Titration üblich, erstrecken. —

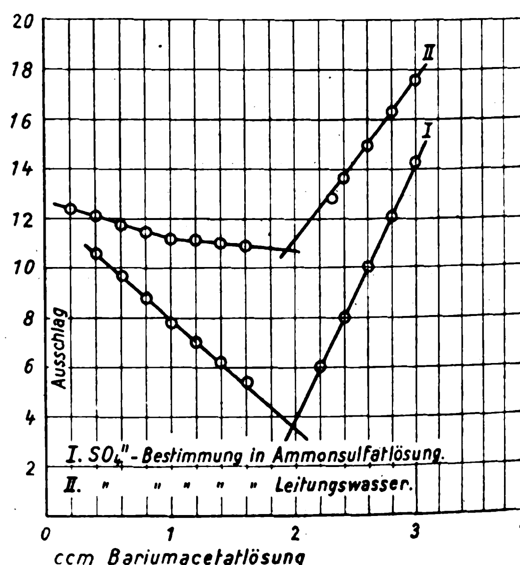
[1]) Diese Apparatur sowie die Thermokreuzapparatur sind vollständig oder in einzelnen Teilen von der Firma Gebr. Ruhstrat, Göttingen, zu beziehen. Beschreibung vgl. Chem. Fabrik 2, 184 [1929]. Ferner: Jander u. Pfundt, „Die visuelle Leitfähigkeitstitration und ihre praktischen Anwendungen", Bd. 26 der Sammlung „Die chemische Analyse", Verlag F. Enke, Stuttgart 1929.

Als Beispiel einer Titration mit der neuen Apparatur, gleichzeitig als Beispiel einer neuen Anwendungsmöglichkeit der Leitfähigkeitstitration überhaupt, wurde die direkte Titration von Sulfaten mittels Bariumacetat in siedender Lösung gezeigt; es stellt sich dabei auch in rein wässeriger Lösung der Endwert der Leitfähigkeit schnell ein, und zwar wird er innerhalb einer Minute erreicht.

Das Leitfähigkeitsgefäß[2]) wird beim Arbeiten mit siedenden Lösungen durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen; die eine Bohrung dient zum Einführen der Bürette, die andere zum Aufsetzen eines kleinen Rückflußkühlers. Die Verbindung der Gefäße mit der Apparatur erfolgt nicht mehr durch offene Quecksilberkontakte, sondern es sind Buchsen eingekittet, damit die Verbindung durch Stecker hergestellt werden kann.

Die Messung des Ausschlages geschieht, nachdem die Flamme unter dem Leitfähigkeitsgefäß für einen Augenblick fortgenommen ist, da sonst die aufsteigenden Dampfblasen ein ruhiges Einstellen des Galvanometers verhindern. Da sich dieses schnell und aperiodisch einstellt, ist die Lösung im Augenblick der Messung praktisch noch auf Siedetemperatur.

Der Verlauf der Leitfähigkeit bei einer Sulfatbestimmung ist aus der beigegebenen Abbildung zu ersehen. Vorbedingung für richtige Ergebnisse ist, daß die titrierte Probe neutral reagiert; in saurer Lösung werden zu niedrige Werte gefunden.



Nach der beschriebenen Methode kann man unter geringstem Zeitaufwand z. B. den Sulfatgehalt von Trink- und Gebrauchswässern bestimmen. Zur Überführung des darin enthaltenen Calciumbicarbonats in das unlösliche neutrale Carbonat und zum Vertreiben der gelösten Kohlensäure muß die Wasserprobe vorher einige Zeit gekocht werden. — Wie ein orientierender Versuch zeigte, rührt der erste, flache Knick der Kurve II von dem Magnesiumgehalt des Wassers her. Das Endergebnis wird dadurch aber nicht beeinflußt.

Nachdem sich die Leitfähigkeitstitration in siedender Lösung bei der Sulfatbestimmung bewährt hat, dürfte es sich durchaus lohnen, sie auch bei anderen Reaktionen zu versuchen, welche man bei Zimmertemperatur bisher nicht konduktometrisch ausnutzen konnte. [A. 117.]

[2]) Vgl. Anm. 1.

Über die Untersuchung von Kakaobutter.

Von Dr. W. SCHMANDT, Berlin.

(Eingeg. 6. August 1929.)

Von den drei handelsüblichen Sorten von Kakaobutter steht in der Bewertung an erster Stelle die Preßbutter, den zweiten Rang nimmt die Extraktionsbutter ein, den dritten die aus Abfällen gewonnene Ware.

Während die letztere in unvermischtem Zustand sich schon durch ihr Aussehen zu erkennen gibt, ist eine Unterscheidung der beiden zuerst genannten Sorten oft sehr schwer, wenn nicht ganz unmöglich. In Gemischen von Kakaobutter mit Abfallbutter ist auch diese vielfach nicht nachzuweisen. Wenn Gemische von Kakaobutter mit gehärteten und anderen fremden Fetten vorliegen, versagen die üblichen Untersuchungsmethoden völlig, man ist lediglich auf die unsichere Sinnenprüfung angewiesen.

Es besteht daher das dringende Verlangen nach einwandfreien und untrüglichen Merkmalen, die eine Unterscheidung der einzelnen Sorten von Kakaobutter ermöglichen und auch einen Zusatz von Fremdfetten erkennen lassen. Hierzu soll die vorliegende Untersuchung einen Beitrag liefern.

Unterscheidung von Kakaobutter, Extraktionsbutter und Abfallbutter.

Unter der Quarzlampe weisen diese drei Sorten in festem oder geschmolzenem Zustand keinerlei bemerkenswerte Unterschiede auf. Sobald man aber die Lösungen dieser Sorten in Petroläther zur Prüfung verwendet, so zeigt eine 2,5%ige Auflösung von Kakaopreßbutter nur einen ganz unbestimmten, graustichigen Farbton, während die entsprechenden Lösungen von Extraktionsbutter und Abfallbutter ein kräftiges Aufleuchten aufweisen, ein Umstand, der auch ihre Feststellung in Fettgemischen ermöglicht.

Arbeitsvorschrift:

Je 0,5 g der zu prüfenden Sorte Kakaobutter werden in ganz gleichen, farblosen und nicht fluorescierenden Probiergläsern mit 20 cm³ reinstem, optisch völlig inaktivem Petroläther in Lösung gebracht und in die Kammer der Quarzlampe gehalten. Es empfiehlt sich, besonders bei den ersten Untersuchungen, zum Vergleich eine in gleicher Weise hergestellte Lösung von reiner Kakaopreßbutter heranzuziehen.

In dieser Weise wurde eine ganze Anzahl von Proben untersucht, die sämtlich als reine Kakaopreßbutter bezeichnet waren und von bekannten einheimischen Firmen stammten. In keinem einzigen Fall konnte ein Aufleuchten wahrgenommen werden. Sobald jedoch kleine Zusätze (es genügt 1%) von Extraktions- oder Abfallbutter gegeben wurden, trat das Leuchten auf.

Das optisch inaktive Verhalten im ultravioletten Licht ist also ein untrügliches Kennzeichen für die Reinheit einer Kakaopreßbutter, und das Auftreten einer Fluorescenz deutet entweder auf Extraktionsware oder auf Gemische hin.

Gelegentlich von Bestimmungen der kritischen Lösungstemperatur von Kakaobutter wurde beobachtet, daß Gemische, die Kakaoabfallbutter enthielten, beim Erwärmen mit reinem Eisessig diesem eine charakteristische Färbung erteilten. Unvermischtes Abfallfett rief natürlich die gleiche Färbung hervor. Zahlreiche weitere Versuche ergaben dann, daß sich durch diese Farbreaktion ein Nachweis von Abfallbutter in Gemischen erbringen läßt.

Arbeitsvorschrift:

Ein Probierglas, das eine Eichmarke trägt, die 2 cm³ Inhalt erkennen läßt, wird aus einer kleinen Bürette mit 1 cm³ reinem Eisessig von 98—99% beschickt, dann bis zur Marke (2 cm³) mit der zu prüfenden, vorher geschmolzenen Kakaobutter gefüllt und mit einem Kork leicht verschlossen. Man bringt das Probierglas in ein mit Glycerin gefülltes, als Heizbad dienendes Becherglas von etwa 200 cm³ Inhalt und erhitzt langsam unter Rühren des Bades. Bei etwa 100° mischen sich Fett und Eisessig beim Schütteln des Probierglases. Man bringt es dann in ein mit Wasser von etwa 50° gefülltes Becherglas und läßt ruhig stehen, bis sich zwei klare, deutlich getrennte Schichten gebildet haben.

Bei Gegenwart von reiner Kakaopreßbutter bleibt der Eisessig farblos, während eine gelbe bis braune Färbung die Anwesenheit von Abfallbutter anzeigt. Diese Erscheinung — am besten gegen einen weißen Hintergrund gesehen — beruht wahrscheinlich darauf, daß die aus Abfällen hergestellte Kakaobutter einen besonderen Farbstoff enthält, der sich im Eisessig löst und beim Entmischen darin zurückbleibt. Die untere Grenze des Nachweises liegt bei 2% Abfallbutter, die aber noch sicher nachweisbar sind. Die Ausführung der Farbreaktion muß genau in der angegebenen Weise erfolgen. Erhitzt man zu hoch, also z. B. über freier Flamme, so findet eine Zerstörung des Farbstoffes statt und die Reaktion mißlingt.

Nachweis von Fremdfetten in Kakaobutter.

Die Änderung der Refraktion von Fetten beim Zusatz von Fremdfetten ist zu klein, um im Abbéschen Refraktometer oder dem empfindlicheren Butter-Refraktometer sich noch bemerkbar zu machen. Dagegen bietet das mit der 2—3fachen Empfindlichkeit des Butter-Refraktometers arbeitende Eintauch-Refraktometer die Möglichkeit, selbst geringe Zusätze von Fremdfetten in Kakaobutter nachzuweisen.

Zu den Messungen diente das Eintauch-Refraktometer von Zeiß, das für diese Versuche mit dem heizbaren Prismenkopf eines Butter-Refraktometers und mit einer Okularblende versehen war. Die Beleuchtung des Instrumentes erfolgte durch eine Natriumflamme. Die bei 40° ausgeführten Messungen ließen sich gut wiederholen. Die Schwankungen bei der einzelnen Probe betrugen nur ± 1/20 Skalenteile.

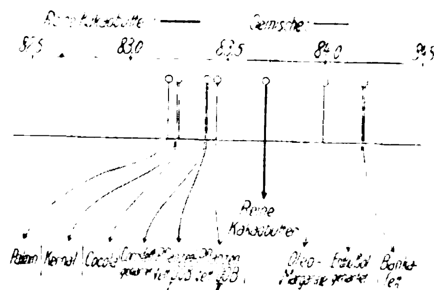
Die Messungen zeigten, daß selbst Zusätze von 2% Fremdfett zur Kakaobutter noch deutlich zu erkennen sind.

Die Refraktometerwerte der von den verschiedensten Seiten stammenden Proben von Kakaopreßbutter lagen selbst in dem empfindlichen Eintauch-Refraktometer nur um 2/10 Skalenteile auseinander. Man wird also die Werte für reine Kakaobutter sehr eng umgrenzen können, ein bei der Prüfung auf Fremdfette sicher wesentlicher Umstand.

Tafel I.

Gemische: Reine Kakaobutter mit je 2% der unten genannten Fremdfette.

Die Zahlen bedeuten Skalenteile des Eintauchrefraktometers. Zusammenfallende Werte sind durch Doppellinien bezeichnet.



werden konnte. Zuerst diente als Gleichrichter ein Kristalldetektor, der sich aber auf die Dauer für das betreffende Meßverfahren wegen seiner wechselnden Empfindlichkeit nicht gut eignete. Es gelang aber, mit Hilfe eines Vakuum-Thermokreuzes eine brauchbare Apparatur zusammenzustellen. Beim Arbeiten nach der visuellen Methode ergibt sich nun ein besonders einfaches Meßverfahren: Die Brückenstellung bleibt nämlich während der Titration — im Gegensatz zu der Telephonmethode — unverändert, nachdem sie zu Anfang passend einreguliert worden ist. Es ändert sich dann die in dem Thermokreuz hervorgerufene Spannung, und das Galvanometer zeigt Ausschläge, deren Größe der Aenderung der Leitfähigkeit parallel läuft. Und zwar sind sie entsprechend der parabolischen Charakteristik des Thermokreuzes proportional dem Quadrat der Leitfähigkeit. Man muß also entweder die Wurzel des auf einer linear geteilten Skala abgelesenen Ausschlages als Proportionalwert der Leitfähigkeit in das Analysendiagramm eintragen, oder eine Teilung benutzen, welche die Wurzelwerte direkt angibt.

Der Meßstrom wird am besten einem Wechselstromnetz entnommen, und zwar mittels eines Anschlußgerätes, dessen wesentliche Teile ein kleiner Transformator und eine Reguliervorrichtung zum Einstellen einer stets gleichen Spannung sind.

Bei der Apparatur mit Synchrongleichrichtung wird der Meßstrom durch einen kleinen Umformer oder Motorgenerator erzeugt, der für den Betrieb an Gleich- oder Wechselstromnetzen der üblichen Spannungen eingerichtet ist[1]). Der Stromverbrauch beträgt nur etwa 100—200 Watt. Auf der Achse des Umformers ist ein Kommutator angebracht, der ein in der Meßleitung liegendes, einfaches Zeigergalvanometer synchron mit den Wechseln des Stromes umpolt. Schwierigkeiten durch die relativ geringe Zahl der Wechsel haben sich bisher nicht ergeben. Die Meßspannung beträgt etwa 6 Volt.

Die Apparatur ist in genügenden Grenzen von Netzschwankungen unabhängig, so daß man auf die zuerst vorgesehene Einrichtung zum Regulieren der Spannung verzichten konnte. —

Die Titration erfolgt, wie bei der Thermokreuzapparatur, bei gleichbleibender, passend gewählter Brückenstellung; die Ausschläge des Galvanometers sind dann der Leitfähigkeit proportional und werden direkt zum Zeichnen der Analysenkurve verwandt. Mit Hilfe der Synchronapparatur kann aber auch das Minimum sehr genau festgelegt werden, und zwar bei entsprechender Bemessung der einzelnen Teile bis zu Widerständen von mehreren hunderttausend Ohm.

Mit Rücksicht auf die verwandten Hilfsmittel kann man vielleicht sagen, daß die mit Thermokreuz und Spiegelgalvanometer arbeitende Apparatur hauptsächlich für wissenschaftliche Untersuchungen in Frage kommt; doch wird man auch dann die Synchrongleichrichtung vorziehen, wenn es sich nicht um Serien von Ausschlagsmessungen handelt, die sich über wesentlich längere Zeit, als sonst bei Titration üblich, erstrecken. —

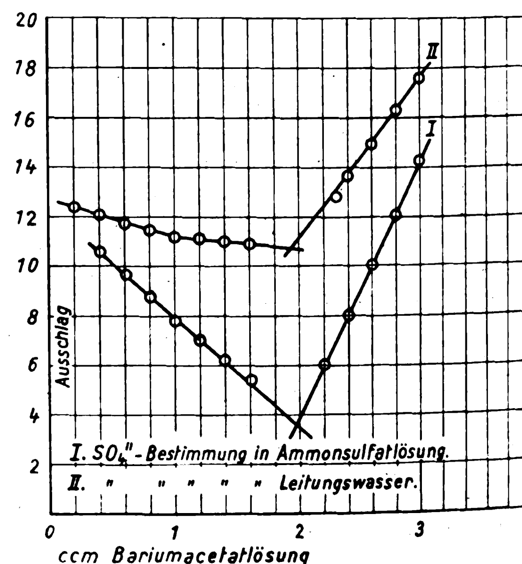
[1]) Diese Apparatur sowie die Thermokreuzapparatur sind vollständig oder in einzelnen Teilen von der Firma Gebr. Ruhstrat, Göttingen, zu beziehen. Beschreibung vgl. Chem. Fabrik 2, 184 [1929]. Ferner: Jander u. Pfundt, „Die visuelle Leitfähigkeitstitration und ihre praktischen Anwendungen", Bd. 26 der Sammlung „Die chemische Analyse", Verlag F. Enke, Stuttgart 1929.

Als Beispiel einer Titration mit der neuen Apparatur, gleichzeitig als Beispiel einer neuen Anwendungsmöglichkeit der Leitfähigkeitstitration überhaupt, wurde die direkte Titration von Sulfaten mittels Bariumacetat in siedender Lösung gezeigt; es stellt sich dabei auch in rein wässeriger Lösung der Endwert der Leitfähigkeit schnell ein, und zwar wird er innerhalb einer Minute erreicht.

Das Leitfähigkeitsgefäß[2]) wird beim Arbeiten mit siedenden Lösungen durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen; die eine Bohrung dient zum Einführen der Bürette, die andere zum Aufsetzen eines kleinen Rückflußkühlers. Die Verbindung der Gefäße mit der Apparatur erfolgt nicht mehr durch offene Quecksilberkontakte, sondern es sind Buchsen eingekittet, damit die Verbindung durch Stecker hergestellt werden kann.

Die Messung des Ausschlages geschieht, nachdem die Flamme unter dem Leitfähigkeitsgefäß für einen Augenblick fortgenommen ist, da sonst die aufsteigenden Dampfblasen ein ruhiges Einstellen des Galvanometers verhindern. Da sich dieses schnell und aperiodisch einstellt, ist die Lösung im Augenblick der Messung praktisch noch auf Siedetemperatur.

Der Verlauf der Leitfähigkeit bei einer Sulfatbestimmung ist aus der beigegebenen Abbildung zu ersehen. Vorbedingung für richtige Ergebnisse ist, daß die titrierte Probe neutral reagiert; in saurer Lösung werden zu niedrige Werte gefunden.



Nach der beschriebenen Methode kann man unter geringstem Zeitaufwand z. B. den Sulfatgehalt von Trink- und Gebrauchswässern bestimmen. Zur Überführung des darin enthaltenen Calciumbicarbonats in das unlösliche neutrale Carbonat und zum Vertreiben der gelösten Kohlensäure muß die Wasserprobe vorher einige Zeit gekocht werden. — Wie ein orientierender Versuch zeigte, rührt der erste, flache Knick der Kurve II von dem Magnesiumgehalt des Wassers her. Das Endergebnis wird dadurch aber nicht beeinflußt.

Nachdem sich die Leitfähigkeitstitration in siedender Lösung bei der Sulfatbestimmung bewährt hat, dürfte es sich durchaus lohnen, sie auch bei anderen Reaktionen zu versuchen, welche man bei Zimmertemperatur bisher nicht konduktometrisch ausnutzen konnte. [A. 117.]

[2]) Vgl. Anm. 1.

Über die Untersuchung von Kakaobutter.

Von Dr. W. SCHMANDT, Berlin.

(Eingeg. 6. August 1929.)

Von den drei handelsüblichen Sorten von Kakaobutter steht in der Bewertung an erster Stelle die Preßbutter, den zweiten Rang nimmt die Extraktionsbutter ein, den dritten die aus Abfällen gewonnene Ware.

Während die letztere in unvermischtem Zustand sich schon durch ihr Aussehen zu erkennen gibt, ist eine Unterscheidung der beiden zuerst genannten Sorten oft sehr schwer, wenn nicht ganz unmöglich. In Gemischen von Kakaobutter mit Abfallbutter ist auch diese vielfach nicht nachzuweisen. Wenn Gemische von Kakaobutter mit gehärteten und anderen fremden Fetten vorliegen, versagen die üblichen Untersuchungsmethoden völlig, man ist lediglich auf die unsichere Sinnenprüfung angewiesen.

Es besteht daher das dringende Verlangen nach einwandfreien und untrüglichen Merkmalen, die eine Unterscheidung der einzelnen Sorten von Kakaobutter ermöglichen und auch einen Zusatz von Fremdfetten erkennen lassen. Hierzu soll die vorliegende Untersuchung einen Beitrag liefern.

Unterscheidung von Kakaobutter, Extraktionsbutter und Abfallbutter.

Unter der Quarzlampe weisen diese drei Sorten in festem oder geschmolzenem Zustand keinerlei bemerkenswerte Unterschiede auf. Sobald man aber die Lösungen dieser Sorten in Petroläther zur Prüfung verwendet, so zeigt eine 2,5%ige Auflösung von Kakaopreßbutter nur einen ganz unbestimmten, graustichigen Farbton, während die entsprechenden Lösungen von Extraktionsbutter und Abfallbutter ein kräftiges Aufleuchten aufweisen, ein Umstand, der auch ihre Feststellung in Fettgemischen ermöglicht.

Arbeitsvorschrift:

Je 0,5 g der zu prüfenden Sorte Kakaobutter werden in ganz gleichen, farblosen und nicht fluorescierenden Probiergläsern mit 20 cm³ reinstem, optisch völlig inaktivem Petroläther in Lösung gebracht und in die Kammer der Quarzlampe gehalten. Es empfiehlt sich, besonders bei den ersten Untersuchungen, zum Vergleich eine in gleicher Weise hergestellte Lösung von reiner Kakaopreßbutter heranzuziehen.

In dieser Weise wurde eine ganze Anzahl von Proben untersucht, die sämtlich als reine Kakaopreßbutter bezeichnet waren und von bekannten einheimischen Firmen stammten. In keinem einzigen Fall konnte ein Aufleuchten wahrgenommen werden. Sobald jedoch kleine Zusätze (es genügt 1%) von Extraktions- oder Abfallbutter gegeben wurden, trat das Leuchten auf.

Das optisch inaktive Verhalten im ultravioletten Licht ist also ein untrügliches Kennzeichen für die Reinheit einer Kakaopreßbutter, und das Auftreten einer Fluorescenz deutet entweder auf Extraktionsware oder auf Gemische hin.

Gelegentlich von Bestimmungen der kritischen Lösungstemperatur von Kakaobutter wurde beobachtet, daß Gemische, die Kakaoabfallbutter enthielten, beim Erwärmen mit reinem Eisessig diesem eine charakteristische Färbung erteilten. Unvermischtes Abfallfett rief natürlich die gleiche Färbung hervor. Zahlreiche weitere Versuche ergaben dann, daß sich durch diese Farbreaktion ein Nachweis von Abfallbutter in Gemischen erbringen läßt.

Arbeitsvorschrift:

Ein Probierglas, das eine Eichmarke trägt, die 2 cm³ Inhalt erkennen läßt, wird aus einer kleinen Bürette mit 1 cm³ reinem Eisessig von 98—99% beschickt, dann bis zur Marke (2 cm³) mit der zu prüfenden, vorher geschmolzenen Kakaobutter gefüllt und mit einem Kork leicht verschlossen. Man bringt das Probierglas in ein mit Glycerin gefülltes, als Heizbad dienendes Becherglas von etwa 200 cm³ Inhalt und erhitzt langsam unter Rühren des Bades. Bei etwa 100° mischen sich Fett und Eisessig beim Schütteln des Probierglases. Man bringt es dann in ein mit Wasser von etwa 50° gefülltes Becherglas und läßt ruhig stehen, bis sich zwei klare, deutlich getrennte Schichten gebildet haben.

Bei Gegenwart von reiner Kakaopreßbutter bleibt der Eisessig farblos, während eine gelbe bis braune Färbung die Anwesenheit von Abfallbutter anzeigt. Diese Erscheinung — am besten gegen einen weißen Hintergrund gesehen — beruht wahrscheinlich darauf, daß die aus Abfällen hergestellte Kakaobutter einen besonderen Farbstoff enthält, der sich im Eisessig löst und beim Entmischen darin zurückbleibt. Die untere Grenze des Nachweises liegt bei 2% Abfallbutter, die aber noch sicher nachweisbar sind. Die Ausführung der Farbreaktion muß genau in der angegebenen Weise erfolgen. Erhitzt man zu hoch, also z. B. über freier Flamme, so findet eine Zerstörung des Farbstoffes statt und die Reaktion mißlingt.

Nachweis von Fremdfetten in Kakaobutter.

Die Änderung der Refraktion von Fetten beim Zusatz von Fremdfetten ist zu klein, um im Abbéschen Refraktometer oder dem empfindlicheren Butter-Refraktometer sich noch bemerkbar zu machen. Dagegen bietet das mit der 2—3fachen Empfindlichkeit des Butter-Refraktometers arbeitende Eintauch-Refraktometer die Möglichkeit, selbst geringe Zusätze von Fremdfetten in Kakaobutter nachzuweisen.

Zu den Messungen diente das Eintauch-Refraktometer von Zeiß, das für diese Versuche mit dem heizbaren Prismenkopf eines Butter-Refraktometers und mit einer Okularblende versehen war. Die Beleuchtung des Instrumentes erfolgte durch eine Natriumflamme. Die bei 40° ausgeführten Messungen ließen sich gut wiederholen. Die Schwankungen bei der einzelnen Probe betrugen nur ± 1/20 Skalenteile.

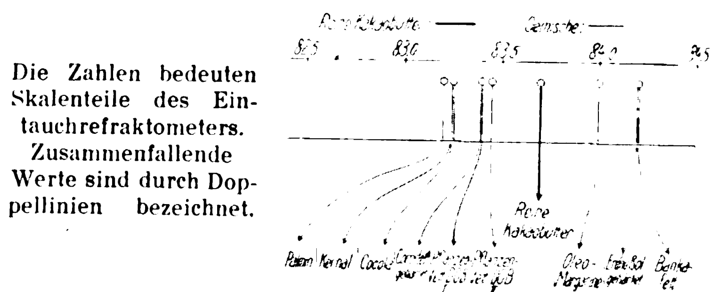
Die Messungen zeigten, daß selbst Zusätze von 2% Fremdfett zur Kakaobutter noch deutlich zu erkennen sind.

Die Refraktometerwerte der von den verschiedensten Seiten stammenden Proben von Kakaopreßbutter lagen selbst in dem empfindlichen Eintauch-Refraktometer nur um 2/10 Skalenteile auseinander. Man wird also die Werte für reine Kakaobutter sehr eng umgrenzen können, ein bei der Prüfung auf Fremdfette sicher wesentlicher Umstand.

Tafel I.

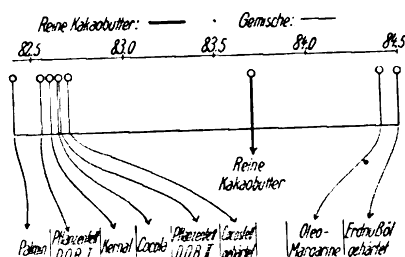
Gemische: Reine Kakaobutter mit je 2% der unten genannten Fremdfette.

Die Zahlen bedeuten Skalenteile des Eintauchrefraktometers. Zusammenfallende Werte sind durch Doppellinien bezeichnet.



Tafel II.

Gemische: Reine Kakaobutter mit je 5% der unten genannten Fremdfette.



Die Zahlen bedeuten Skalenteile des Eintauchrefraktometers. Zusammenfallende Werte sind durch Doppellinien bezeichnet.

Die beiden Tafeln sollen nur einer vorläufigen allgemeinen Orientierung dienen und bedürfen für die Zwecke der Praxis einer Erweiterung und Ergänzung. Sämtliche der angegebenen Prüfungen sind einfach, schnell und mit sehr geringen Mengen von Substanz ausführbar. Das Material zu den Untersuchungen wurde teils vom Verband Deutscher Schokoladenfabrikanten, teils von der Firma Gebr. Stollwerck A.-G. Köln zur Verfügung gestellt, während die Firma Carl Zeiss (Jena) die Ausführung der Messungen mit dem eigens für diese Versuche zusammengestellten Eintauch-Refraktometer mir in ihrem Laboratorium ermöglichte. Allen diesen Firmen spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Zusammenfassung.

1. Kakaobutter, deren 2,5%ige Lösung im Petroläther unter der Quarzlampe nicht aufleuchtet, ist frei von Extraktions- oder Abfallfett.
2. Die Gegenwart von Kakaoabfallbutter läßt sich durch eine Farbreaktion mit Eisessig feststellen, deren Einzelheiten angegeben werden.
3. Das Eintauch-Refraktometer erlaubt, Zusätze zu Kakaobutter von 2% Fremdfett noch sicher zu erkennen. [A. 134.]

Vereinfachte Bestimmung des dreiwertigen Arsens.

Von Prof. Dr. G. Fester, Santa Fé.

(Eingeg. 8. Juli 1929.)

Die Bestimmung des dreiwertigen Arsens in Pflanzenschutzmitteln, besonders im Schweinfurtergrün und ähnlichen Produkten, wird gewöhnlich nach folgender Methode vorgenommen[1]): Das Material wird durch Kochen mit Natronlauge zersetzt, etwa gebildetes fünfwertiges Arsen wird mit Jodwasserstoff reduziert, der Jodüberschuß wird durch Thiosulfat beseitigt und das dreiwertige Arsen wird durch Jodlösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat titriert. Dieses Verfahren ist erstens ziemlich umständlich und zweitens versagt es, wenn das Grün — wie es bei Handelsprodukten häufig zutrifft — neben den Kupferverbindungen auch solche des Calciums enthält. Beispielsweise wurde in solchen Produkten statt des tatsächlichen Gehalts von 38—40% As_2O_3 nur ein solcher von 25—30% gefunden, was beweist, daß das Calciumarsenit durch Kochen mit Natronlauge nur unvollkommen zersetzt wird.

[1]) Vgl. Hollrung, Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten, 3. Aufl. 1923, S. 275. Die Methode ist in den Vereinigten Staaten offiziell vorgeschrieben.

Es wurde deshalb folgende Methode angewendet, die richtige Resultate ergibt und sich außerdem in wenigen Minuten durchführen läßt, was auch für die Betriebskontrolle von großem Vorteil ist: Die Probe wird durch Erhitzen mit Salzsäure gelöst und die Lösung stark mit Wasser verdünnt. Dann wird (ohne zu filtrieren) Ammoniumcarbonatlösung hinzugefügt, bis der kupferhaltige Niederschlag sich wieder gelöst hat. Schließlich wird mit $^n/_{10}$ Jodlösung titriert, bis die blaue Farbe der Lösung eine grünliche Tönung annimmt, was ohne Schwierigkeiten zu erkennen ist. Beispielsweise wurde in einem Pflanzenschutzmittel, das außer Kupferarsenit-acetat in der Hauptsache Calciumsulfat enthielt, ein Gehalt von 39,5% As_2O_3 gefunden; der gleiche Wert ergab sich bei der Arsenbestimmung nach vorheriger Verflüchtigung im Chlorwasserstoffstrom. Ferner wurde der Wert der vereinfachten Methode auch durch Analyse reinen Arseniks festgestellt, wobei 99,9% As_2O_3 gefunden wurden. [A. 129.]

Zum chemischen Nachweis der p-Oxybenzoesäureester.

Gemäß meinen darüber gemachten Angaben[1]) ist dazu u. a. Nickels Reagens geeignet, das nach H. Kreis und J. Studinger zubereitet wird. Einem Wunsche der Herren Prof. Dr. H. Kreis und Dr. J. Studinger entsprechend, trage ich dazu nach, daß diese beiden Herren auch zuerst die Färbung beobachtet haben, welche dieses speziell zum Nachweis von Vanillin dienende Reagens mit den Estern der p-Oxybenzoesäure gibt. Th. Sabalitschka.

[1]) Ztschr. angew. Chem. 42, 939 [1929].

Fortschritte auf dem Gebiete der Mineralöle.

In Nr. 20 dieser Zeitschrift vom 18. Mai 1929 befindet sich in der Abhandlung „Fortschritte auf dem Gebiete der Mineralöle" von Dr. Max Naphtali auf Seite 511 folgender Satz:

„In Europa ist das Verfahren der Destillation in Röhrenkesseln unter der Bezeichnung ‚Stromdestillation' in Rumänien eingeführt worden, wo der Ingenieur Sava eine Anlage nach einem Schema der Dampfkessel- und Gasometerfabrik A.-G. Braunschweig, errichtet hat."

Wir stellen hierzu fest, daß die erwähnte Anlage nicht von der Dampfkessel- und Gasometerfabrik A.-G. Braunschweig, sondern von uns nach unseren eigenen Plänen und ges. gesch. Verfahren für die Steaua Romana in Moinesti errichtet worden ist. C. H. Borrmann & Co., G. m. b. H., Essen, Bau von Anlagen für die chemische Industrie.

Nachschrift.

In seinem Aufsatz in der Allgem. Österreichischen Chemiker- und Techniker-Zeitung 1929, S. 32, erwähnt Dr. A. Flachs die Dampfkessel- und Gasometerfabrik A.-G. Braunschweig. Diese Firma hat Herrn Dr. F. nur die Klischees für die Stromdestillation für seinen Aufsatz zur Verfügung gestellt. Der Text veranlaßte mich zu der Annahme, daß auch die Anlage von dieser Firma herrührte. Das ist also nach vorstehender Mitteilung der Firma Borrmann, Essen, nicht der Fall. Naphtali.

Berichtigung.

In derselben Arbeit muß das Zitat auf Seite 511, Fußnote 16, lauten: Flachs, Allg. österr. Chem. u. Techn. Ztg. 47, 32 statt 52.

Berichtigungen.

In dem Aufsatz: „Über den Parachor usw." in den Heften 34 und 35 des laufenden Jahrgangs. Es muß heißen: S. 850, Anm. 6: Über SO_2 . . . siehe S. 874, rechts (statt S. 12). — S. 851, Tabelle II, Anm. 3: Siehe S. 876, links oben (statt: S. 852). — S. 874, fünfte Zeile von unten, links: Ausführungen

über den mittleren Fehler der Methode (S. 851, rechts) [statt: (S. 6)]. — S. 875, 13. Zeile von unten, rechts: Vgl. noch die Bemerkung links oben . . . (statt: rechts oben). — In der Rubrik „Neue Bücher" S. 141, Zeile 1, rechte Spalte, muß es statt „Schulz, Dr.-Ing. E. h." „Schulz, Dr.-Ing. E. H." heißen. — In dem Aufsatz „Leim und Gelatine" von Prof. Dr. O. Gerngroß auf S. 969 sind die Unterschriften zu den Abbildungen 1 und 2 vertauscht worden.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Wanderversammlung des Vereins Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten.

Dresden, 2. bis 4. September 1929.

Der Vorsitzende, Direktor Dr. Kneisel, Höver/Hannover, erörterte vornehmlich die Frage des Naturzementes. Nach den Bestimmungen des Ausschusses für Eisenbeton vom Jahre 1925 soll nur langsam bindender, den deutschen Normen entsprechender Zement für Beton Verwendung finden. Die Vorschriften wurden ausnahmslos von den deutschen Ländern anerkannt. In jüngster Zeit ist nun der Versuch gemacht worden, diese Normen zu durchlöchern. Der preußische Minister für Volkswohlfahrt hat noch in einem Erlaß vom 30. August 1928 ausdrücklich auf die Unzulässigkeit der Verwendung von Naturzement für Eisenbetonbauten und Betonbauten hingewiesen. Diesem Erlaß folgte jedoch im April 1929 ein zweiter, wonach gegen die Verwendung von Naturzement beim Betonmauerwerk keine Bedenken bestünden. Die einzelnen örtlichen Baupolizeibehörden könnten ausnahmsweise Naturzement zulassen, falls dieser den Normen für Portlandzement entspricht und außerdem für eine entsprechend besonders scharfe Betonkontrolle auf dem Bau vorgesorgt sei. Dieser Erlaß, der ohne Anhörung des Ausschusses erfolgt ist, hat allgemeinen Widerspruch hervorgerufen. Die örtlichen Baupolizeibehörden können die vorgeschriebenen Prüfungen gar nicht durchführen. Im Interesse der öffentlichen Sicherheit hat daher der Ausschuß beim Ministerium den Antrag gestellt, den vorher erwähnten Erlaß so lange außer Kraft zu setzen, bis die nötige Sicherheit gewährleistet sei und die Normen für Naturzement geschaffen worden seien. In der Verwendung von Naturzement oder Naturportlandzement, der aus unregelmäßigen Rohstoffen in primitivster Weise hergestellt werde, ist nur ein technischer Rückschritt zu erblicken. Die Versammlung stimmte diesen Ausführungen durch lebhaften Beifall zu. —

Prof. Dr. Hans Kühl, Berlin-Lichterfelde: *„Die Bedeutung der Mahlfeinheit und der chemischen Zusammensetzung für den Wasserbedarf der Zemente."*

Bei der Normenprüfung werden die Zemente mit einem genau vorgeschriebenen Wasserzusatz geprüft. Schon kleine Abweichungen im Wasserzusatz äußern sich merklich in den Festigkeitszahlen. Vortr. hat eine Reihe von Zementen hergestellt, die verschiedene Zusammensetzung hatten und verschieden gemahlen waren, und an ihnen den Einfluß des Wasserzementfaktors auf die Festigkeit studiert. Zwischen dem Verlauf der Mahlkurven und dem Wasserbedarf der Zemente besteht ein Zusammenhang, der zu einer praktischen Bestätigung der theoretischen Forderung führt, daß der Wasserbedarf für Normalkonsistenz bei gut gebrannten und frisch gemahlenen Portlandzementen unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Zemente ungefähr parallel mit der Mahlfeinheit ansteigen muß. Die Untersuchung der Festigkeitseigenschaften ließ einen Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf das Verhältnis zwischen Festigkeit und Wasserzementfaktor nicht erkennen. Dagegen trat bei allen vier Versuchszementen deutlich ein Zusammenhang zwischen Festigkeitseinbuße mit steigendem Wasserzusatz und Mahlfeinheit zutage, derart, daß die höchsten Festigkeitszahlen nicht bei der feinsten Mahlung, sondern bei den mittleren Mahlungen erhalten wurden. Die Einbuße an Festigkeit bei steigendem Wasserzusatz war bei den gröberen Mahlungen geringer als bei den feinen Mahlungen, und die absolute Höhe der Festigkeitseinbuße schwankte in weiten Grenzen, so daß, auf die Festigkeit bei erdfeuchter Verarbeitung bezogen, die Festigkeitszahlen bei nasser Verarbeitung bis zu 50% gegeneinander differierten. Ist diese Differenz auch nicht ganz so groß, wie sie von Guttmann in einem extremen Fall bei der Betonbereitung beobachtet wurde, so liegt sie doch immerhin in einer ähnlichen Größenordnung, und anscheinend ist die aus Guttmanns Beobachtungen erwachsene Frage, warum Zemente, die gleiche Normenfestigkeit haben, so sehr verschiedene Betonfestigkeit bei nasser Verarbeitung aufweisen können, dahin zu beantworten, daß diese Unterschiede ihre Ursache im Kornaufbau des Zementes haben. Demnach ist es ein Trugschluß, wenn vielfach geglaubt wird, ein Zement entwickle seine besten Eigenschaften, wenn er feiner und immer feiner gemahlen wird. Für die technische Gewinnung wertvollster Zemente kommt es nicht so sehr auf eine feine, als vielmehr auf eine richtige Mahlung an.

In der Aussprache warnte Dr. Goslich davor, Parallelen zwischen dem Verhalten von Rohgips bei der Stuckgipserzeugung und in der Zementmühle zu ziehen. Geheimrat Dr. Schott bezeichnete die Versuche Kühls als außerordentlich wichtig, zweifellos wird durch die Feinheit der Mahlung auch das Wasser durch Oberflächenwirkung stärker festgehalten werden. —

Dr. G. Hegermann, Berlin-Karlshorst: *„Die Prüfung plastischer Mörtel."*

Der Internationale Verband für Materialprüfungen der Technik hat es sich zur Aufgabe gemacht, Richtlinien für ein neues Prüfverfahren eines naß angemachten Mörtels von plastischer Konsistenz auszuarbeiten. Als Probekörper sind Prismen in Aussicht genommen, die auf Biegefestigkeit geprüft werden. Es soll so eine größere Annäherung an die Praxis ermöglicht werden. Das Ergebnis der Arbeiten ist, daß mit der Prüfung plastischer Mörtel keine ausreichende Übereinstimmung in den Prüfungszahlen erreicht werden kann. —

Prof. Dr. Nacken, Frankfurt a. M.: *„Bericht über Forschungsergebnisse."*

Vortr. berichtet über das Auftreten einer bisher in Portlandklinkern nicht beobachteten Komponente. Es handelte sich um eine kristalline Verbindung $CaO . Al_2O_3 . SiO_2$, die heller gefärbt war als die sie umlagernde gelbbraune Masse. Weitere Versuchsreihen sollten der Klärung der Abbindereaktion des Zements dienen. Unter Weglassung des Gipszusatzes wurden die Thermokurven festgestellt, die mit einer besonderen Apparatur aufgenommen wurden. Die Apparatur gestattete genaueste photographische Aufnahme der Kurven. Die Untersuchungen ergaben, daß die Löslichkeit des $Ca(OH)_2$ sehr rasch ansteigt und in Berührung mit Zement wesentlich größer ist, als wenn es für sich allein in Wasser aufgelöst wird. Ebenso steigt auch die Löslichkeit des Gipses in Wasser beim Zusatz von Zement. Vortr. nimmt an, daß sich beim Kalkhydrat ein Schutzkolloid bildet, welches die Löslichkeit erhöht. Für die Erhöhung der Löslichkeit des Gipses sind die Anwesenheit des Halbhydrats und die Korngröße maßgebend. Bei den vergleichenden Untersuchungen gipsfreier und gegipster Zemente ergab sich, daß die Temperatur beim gipsfreien Zement viel schneller ansteigt. Trotzdem ist aber der Verlauf beider Kurven ähnlich. Vergleicht man die Thermokurven mit den Wasserbindungskurven, so zeigt sich bei beiden nach dem ersten kräftigen Anstieg eine Ruheperiode und dann eine zweite Reaktion, die zu einer Erwärmung bis zu 32° nach 15 Stunden führt, wenn es sich um gipsfreien Zement handelt. Es folgten Versuche unter Zusatz verschiedener Salze, Säuren und Basen. Alle Kurven zeigten gleichsam einen rhythmischen Verlauf der Reaktion. Durch ein Studium der Thermokurven ist es häufig möglich, vorauszusagen, wie sich ein Zement verhalten wird. —

Prof. Dr.-Ing. P. Rosin, Dresden: *„Kohlenmühlen und Mahlung."* — Dipl.-Ing. Hans Engel, Stettin: *„Neue Naßverfahren-Zementfabriken in den Vereinigten Staaten."* —

Prof. Dr. F. Krauß, Technische Hochschule Braunschweig: *„Beiträge zur Kenntnis des Abbindevorgangs beim Portlandzement."*

Von den beiden Möglichkeiten, die Aufnahme oder die Abgabe des Wassers zu beobachten, wurde die zweite gewählt. Wie bei den früheren Versuchen des Vortr. über Alaun, wurden Zustandsdiagramme durch isobaren Abbau bei 7 mm Druck aufgenommen und Bildungswärme und Molvolumen berechnet. Nach van 't Hoff soll der Übergang des 2-Hydrats des Calcium-

sulfats bei 107°, der Übergang des Halbhydrats in das lösliche und unlösliche wasserfreie Salz dagegen bei 63° bzw. 93° erfolgen. Diese Annahmen sind unzutreffend. Veranlaßt sind sie dadurch, daß bei der Entwässerung des Gipses Verzögerungserscheinungen auftreten, die ihren Grund in Komplex-, Capillar- oder Kristallisationskräften haben dürften. Baut man nämlich das 2-Hydrat isobar bei 7 mm Druck ab, so stellt sich lange kein Druck ein, bis plötzlich bei 73° ein hoher Druck von etwa 24 mm entsteht. Kühlt man nun das Reaktionsgefäß des Eudiometers auf 0° ab und beginnt den Versuch von neuem, so geht das 2-Hydrat bei 59° in das Halbhydrat über, also bei einer tieferen Temperatur als die völlige Entwässerung, was durchaus normal ist. Bei Versuchen mit Alemannia-Zement mit und ohne Gips ergab sich beim Vergleich der einzelnen Kurven, daß das Zustandsdiagramm des Zements eine gewisse Ähnlichkeit mit der Schmelze von der Zusammensetzung $8CaO . 2SiO_2 . Al_2O_3$ hat. Vortr. vermutet, daß hierin der Schlüssel für die Frage des Abbindens gelegen ist. —

Dr.-Ing. H. Luftschitz, Dresden: „*Chemo-dynamische Vorgänge im Zement.*"

Vortr. hat untersucht, wie sich reine Zemente und Mörtel verhalten, wenn sie sofort nach dem Anmachen unter Wasser gesetzt werden, und wie sie sich verhalten, wenn das gleiche geschieht, nachdem das Abbinden bereits begonnen hat. Die Zemente, die sofort nach dem Anmachen in Wasser gelegt wurden, zeigten in verschiedenen Graden weiße Belege. Der Hochofenzement zerfiel unmittelbar nach dem Einbringen in Leitungswasser. Die nach dem Beginn des Abbindens in Wasser gebrachten Zemente waren so gut wie gar nicht von Salzen bedeckt. Die Festigkeiten der Zemente waren im ersten Fall, also beim sofortigen Einbringen, wesentlich geringer geworden als die derselben Zemente, die erst nach Beginn des Abbindens in Wasser gebracht wurden. Beim Einbringen in destilliertes Wasser vor dem Abbinden war ein Portlandzement sofort zerfallen. Es handelte sich hier um einen sehr hochkalkigen Zement. Die gleiche Versuchsreihe wurde wiederholt mit Zugfestigkeitsproben, also Mischung 1 : 3 mit Normensand. Von diesen Proben hatte beim Einbringen sofort nach dem Anmachen nur ein Schmelzzement gehalten, beim Einbringen bei Beginn des Abbindens waren sämtliche Zugproben ganz geblieben. Der gleiche Versuch mit destilliertem Wasser ergab, daß in diesem Falle die Zugproben von zwei hochwertigen Zementen, die nach Beginn des Abbindens in destilliertes Wasser gebracht wurden, nicht gehalten haben. Es ergibt sich also, daß eine der vier Zementarten, die wir besitzen, unter bestimmten Umständen nicht hält; es hat den Anschein, als spielten Kalkarmut, Kalkreichtum und Konsistenz des Zementgels in einem bestimmten Zeitpunkt bei diesen Erscheinungen eine Rolle. Aus der Zusammenstellung der Zugfestigkeiten der Zemente unter den geschilderten Versuchsumständen ergibt sich, daß die Keimkräfte beim Zement im wesentlichen bereits im Zeitpunkt, wo das Abbinden begonnen hat, sämtlich mobil gemacht sind. Kräfte, die bis zum Beginn des Abbindens nicht angesammelt oder gestört sind, bedingen eine ungeordnete oder geschwächte bzw. verspätete Mobilmachung der inneren Kräfte. Sie bedeuten stets einen Verlust für den zu führenden Hauptstoß zur Erlangung einer hohen Endfestigkeit. Auch Frost wirkt in der Aufmarschzeit der Kolloidkräfte hemmend. Die Salzausscheidungen waren bei den sofort unter Wasser gesetzten Zementen doppelt so groß, wie bei denen, die bei Beginn des Abbindens unter Wasser gebracht wurden. —

Dipl.-Ing. Curt Prüssing, Hemmoor: „*Über Kristallisationskräfte im erhärtenden Portlandzement.*"

Da die Festigkeitsschwankungen nicht nur bei jungen, noch reaktionsfähigen Probekörpern auftreten, sondern auch nach über zwanzig Jahren noch in gleicher Stärke zu finden sind, können sie nicht in Abhängigkeit gebracht werden von Fehlern, die von der Aufbereitung des Zementes herrühren. Da außerdem die Festigkeitsschwankungen in keiner Parallele zum Mischungsverhältnis stehen, kann schon aus diesem Grunde die chemische Zusammensetzung des Zementes für die Schwankungen nicht verantwortlich gemacht werden. Die Festigkeitsschwankungen bei Lagerungswechsel an über zehn bis zwanzig Jahre alten Probekörpern wurden festgestellt. An den Bruchflächen von Reinzementproben, welche einem Lagerungswechsel unterworfen waren, wurden Kristallausscheidungen festgestellt. Die Bruchflächen folgen diesen Kristallflächen. Die Kristalle wurden als Kalkspat angesprochen. Nach diesen Erscheinungen werden die Festigkeitsschwankungen auf Kristallisationskräfte zurückgeführt. Die Kristallisationskraft setzt sich zusammen aus dem Volumendruck, entstehend durch Volumvermehrung bei der Kristallisation, aus dem Reaktionsdruck, entstehend aus der Umsetzung von Wärme in mechanische Arbeit bei exothermen Reaktionen, und dem Kristallisationsdruck. Letzterer wird, den Feststellungen von Correns folgend, als Grenzflächenspannung erklärt. Infolge dieser Erweiterung des Begriffes sind die Festigkeitsschwankungen bei Lagerungswechsel besonders erklärlich, da Grenzflächenspannungen nicht nur an wohlausgebildeten Kristallen, sondern an den Berührungsflächen aller Teilchen auftreten. Die Festigkeitsschwankungen sind damit als physikalische Reaktion der Einzelteilchen auf die Änderung des Feuchtigkeitsgehaltes zurückzuführen. Diese können also nicht in lineare Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Zementes gebracht werden. Ein Rückschluß auf die Raumbeständigkeit des Zementes kann daher aus den Schwankungsbildern nicht gezogen werden. —

An der Aussprache beteiligten sich Prof. Kühl, Dr. Schott, Dr. Hecht und Vortr. Bei aller Zustimmung zu den Ergebnissen des Vortr. meint Prof. Kühl, daß doch auch chemische Reaktionen wirksam sein können. Ohne dies zu bestreiten, erklärt sich doch Vortr. dagegen, daß solche chemischen Vorgänge etwa zur Grundlage der Wertmessung des Zements werden könnten, da erwiesen sei, daß die Festigkeitsrückgänge physikalisch ausreichend erklärt werden können. Die großen Kräfte, die beim Erhärten entstehen, hat Dr. Schott praktisch dienstbar gemacht. Wenn man gebrannten Kalk mit Wasser von 0° mischt und das ganze Gemisch auf unter 0° abkühlt und in starke Rohre füllt, so entstehen marmorartige Gebilde, wobei Rohre, die auf 40 at geprüft waren, zersprangen. —

Direktor Alfred Müller, Kalkberge: „*Beiträge zur Frage des Ofenfutters.*"

Die Untersuchungen des Vortr. haben ergeben, daß Alkalien unter dem Einfluß von Flußspat in das Futter eindringen, und daß umgekehrt Sesquioxyde aus der Schamotte in den Klinker wandern. —

In der anschließenden Aussprache, an der sich Direktor Grimm, Prof. Endel, der Vortr. und Prof. Eitel beteiligten, wies letzterer darauf hin, daß die Eutektika der Fluorverbindungen einen erstaunlich niedrigen Schmelzpunkt bewirken können. —

Prof. Moldenhauer, Köln-Braunsfeld: „*Die Neuwertversicherung.*" —

Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute E. V., Berlin.

Hauptversammlung 1929 in München vom 14. bis 16. September.

Eröffnungsansprache des Vorsitzenden, Generaldirektor Dr. Dr.-Ing. e. h. Heinhold.

Das geschäftsführende Vorstandsmitglied der Gesellschaft, Dr.-Ing. K. Nugel, erstattete den Geschäftsbericht über das verflossene Jahr. Seit der vorjährigen Hauptversammlung hat sich die Mitgliederzahl um 45 auf 1444 erhöht. Die Stellenvermittlung der Gesellschaft konnte wieder eine Anzahl geeigneter Fachleute der Industrie zuführen. Das Gesellschaftsorgan „Metall und Erz" hat auch im verflossenen Jahre eine erfreuliche Entwicklung genommen, ebenso die Bücherei der Gesellschaft. Der Chemiker-Fachausschuß ist mit der Herausgabe einer neuen Auflage der „Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute" beschäftigt. Eine Reihe neuer Analysengänge für die Untersuchung von Metallen und Hüttenmaterialien ist ausgearbeitet und geprüft worden. Ferner hat der Chemiker-Fachausschuß gutachtlich bei den Gehaltsnormungen verschiedener Metalle mitgearbeitet und einen Unterausschuß für Probenahme von Metallen und Verhüttungsmaterialien eingesetzt. — Der Fachausschuß für Erzaufbereitung hat im verflossenen Jahre wieder zweimal getagt und sich mit Fragen der Erzaufbereitung beschäftigt. — Der Hochschulausschuß der Gesellschaft hat sich mit der Frage der Ausbildung der Metallhüttenleute nach der Diplomvorprüfung beschäftigt. — Mit Hilfe des Forschungsfonds werden zur Zeit drei

größere wissenschaftliche Arbeiten ausgeführt. — Ende Mai hielt die Gesellschaft eine Vortragssitzung im Ingenieurhaus in Berlin ab. — An den Normungsarbeiten auf dem Gebiete der Nichteisenmetalle hat die Gesellschaft auch im verflossenen Jahre regen Anteil genommen.

Prof. Dr. K. Wiedenfeld, Leipzig: *„Kapital und Persönlichkeit als Elemente volkswirtschaftlicher Organisation."*

E. I. Kohlmeyer: *„Über den Einfluß der Ofengestaltung auf metallurgische Umsetzungen."*

Der Verlauf metallurgischer Umsetzungen wird entscheidend beeinflußt durch die physikalischen Bedingungen, unter welchen die Stoffe, seien sie fest, flüssig oder gasförmig (auch Luft), miteinander in Berührung gebracht werden. Die größte Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens wird durch das Maximum an Intensität in der Berührung der Stoffe herbeigeführt. An Hand eines Vergleiches der Röstprozesse wird gezeigt, welche verschiedene Wirkung bei festem sulfidischen Erz ein Durchblasen oder Durchsaugen in verschiedener Richtung haben. Die Verflüchtigungsmöglichkeit von Zink und anderen Stoffen bei den gleichen Blaseverhältnissen wird erörtert. Der Harris-Prozeß zeigt, wie durch geeignete Behandlung flüssiger Alkalischmelzen mit flüssigem Blei, statt in bisher umgekehrt ausgeübter Arbeitsweise, die Raffination des Bleies beschleunigt werden kann. Durch Erläuterung einer neuen runden, rotierenden Ofenform beträchtlichen Durchmessers gegenüber der Ofenlänge und mit besonderer Flammenführung werden Wege gewiesen, wie auch andere metallurgische Prozesse intensiver durchgeführt werden könnten. —

Hüttendir. Dr.-Ing. Barth, Hettstedt (Südharz): *„Betriebserfahrungen bei der Verarbeitung von zinkhaltigen Schlacken nach dem Wälzverfahren in Mansfeld."*

Die Mansfelder Wälzanlage mit zwei 60-t-Öfen verarbeitet jährlich etwa 33 000 t zinkhaltige Schachtofenschlacke und stellt daraus jährlich etwa 8000 t Zinkoxyd mit 66% Zink, 8% Blei her. Zu der leichtflüssigen Schlacke wird ein Überschuß an Koks als Ansteifmittel gegeben. Infolge dieses hohen Kokszuschlages von 35 bis 37% arbeiten die Öfen ohne Zusatzfeuerung. Änderungen in der Ofentemperatur sowie Verlegung der Entzinkungszone erfolgt durch Zugregulierung und Änderung der Umdrehungsgeschwindigkeit des Ofens. In den Öfen bilden sich während des Betriebes drei ihrer Natur nach verschiedene Ansätze, davon der erste am Eintragsende, vornehmlich aus entmischter koksarmer Beschickung, der zweite in der Mitte der Trommel, vornehmlich aus metallischem Eisen mit Schwefeleisen und Schlacke durchsetzt, und schließlich der dritte am Austrag der Trommel aus entzinkter und erstarrter Schlacke. Die Bildung der beiden Ansätze am Trommeleintrag und Trommelaustrag ist auf den großen Temperaturunterschied zwischen Mauerwerk und Beschickung zurückzuführen, unterstützt durch Ausseigerungen von Bleikupferstein aus der Schlacke. Der mittlere Ansatz ist entstanden durch Reduktion von Eisen aus der sehr eisenreichen Schlacke sowie durch Umsetzung von Schwefelzink mit diesem Eisen. Die Bildung der Ansätze läßt sich durch geeignete Betriebsführung einschränken, und gebildete Ansätze können entfernt werden.

Die Zinkausbeute der Mansfelder Anlage beträgt zur Zeit 85%. Die Betriebskosten für den Ofenbetrieb belaufen sich auf ungefähr 10 RM. je Tonne durchgesetzte Schlacke. —

Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Otto Ruff: *„Die Grenzen der Trennungsmöglichkeiten gelöster Stoffe durch fraktionierte Fällung."*

Die weite Verbreitung von Trennungen gelöster Stoffe durch fraktionierte Fällung in Natur und Technik rechtfertigt Untersuchungen darüber, wo die Grenzen liegen, bei denen sie noch reine Stoffe zu liefern vermögen. Über das Ergebnis solcher, vor allem aus dem eigenen Laboratorium, berichtet Vortr.

Der Verlauf einer fraktionierten Fällung wird bestimmt vor allem durch die Affinitätsverhältnisse der an der Bildung der Niederschläge beteiligten Molekülarten. Die Verhältnisse finden ihren Ausdruck zuerst in der Verschiedenheit der Löslichkeitsprodukte der genannten Molekülarten und dann in den Bedingungen, welche für die Bildung von Mischkristallen, geschichteten Kristallen, „Adsorptionsverbindungen" nach Balarew und schwer löslichen Doppelsalzen nebst komplexen Salzen gefunden worden sind.

An dem Beispiel der fraktionierten Fällung von Hydroxyden läßt sich zeigen, welche Voraussicht die Kenntnis ihrer Löslichkeitsprodukte ermöglicht, und aus einer Reihe Mischkristall bildender Salze, daß ein Unterschied von zwei bis drei Zehnerpotenzen der Löslichkeitsprodukte unter bestimmten Bedingungen bereits eine befriedigende Trennung gestattet. Bezüglich der geschichteten Kristalle liefern die sogenannten topochemischen Bildungen mannigfache Beispiele, unter denen insbesondere diejenige von MnS/ZnS eingehend studiert worden ist. Die Kenntnis der Bedingungen für die Bildung von Adsorptionsverbindungen hat vor allem Balarew durch eine gründliche Untersuchung der $BaSO_4$-Fällungen gefördert. Er hat Paneths Fällungsregel bestätigt gefunden, derzufolge dasjenige Ion aus der Mutterlauge am stärksten adsorbiert wird, welches mit dem polar entgegengesetzten Ion des Niederschlages die schwerst lösliche Verbindung bildet, und festgestellt, daß die adsorbierte Menge dieses Ions nicht etwa proportional der Konzentration des Ions in der Lösung ansteigt, sondern zu Anfang weit mehr.

Die Bildung der bei fraktionierten Fällungen manchmal gewissermaßen als Zwischenprodukte auftretenden komplexen Salze ist an dem Beispiel basischer Salze in dem System: $Pb(NO_3)_2/AgNO_3$, gefällt mit $Ba(OH)_2$, eingehend untersucht worden; seine Formen erwiesen sich als überaus mannigfaltig. Das $Pb^{\cdot\cdot}$ bildet mit NO_3' und OH' eine Reihe basischer Salze, erst in der Lösung, dann im Niederschlag; in deren Mitte erscheint die Verbindung $PbO.Ag_2O$.

Die Arbeitsbedingungen für eine fraktionierte Fällung, welche an die Grenzen der Trennungsmöglichkeit gelöster Stoffe heranführen sollen, müssen vor allem eine möglichst vollkommene Einstellung des Gleichgewichtes sichern. Wer sie beachtet, wird das Verfahren immer als ein vorzügliches Hilfsmittel zur Reindarstellung schwer löslicher Verbindungen schätzen.

Prof. Dipl.-Ing. Röntgen, Aachen: *„Untersuchungen über den Einfluß von Stromdichte und Temperatur auf die Zinkelektrolyse."*

Man kann die Ausbeute bei der Zinkelektrolyse aus sauren Elektrolyten auffassen als die algebraische Summe der in einer gewissen Zeit elektrolytisch ausgefällten und chemisch aufgelösten Zinkmenge. Es werden demnach alle Faktoren, die die Niederschlagsmenge erhöhen, auf die Ausbeute günstig einwirken, während diejenigen Faktoren, die die Wiederauflösung befördern, die Ausbeute verringern. Bekanntlich steigt mit steigender Stromdichte die Überspannung des Wasserstoffs stärker als die des Zinks und damit theoretisch die Ausbeute; andererseits muß aber mit steigender Stromdichte eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit in dem Elektrolyten einsetzen, damit an der Kathode jederzeit genügende Mengen Zinkionen zum Stromtransport vorhanden sind. Man sollte daher annehmen, daß höhere Temperatur auf die Zinkelektrolyse, insbesondere bei höherer Stromdichte, günstig einwirkt. Mit steigender Temperatur erfolgt aber gleichzeitig eine Steigerung der Korrosionsgeschwindigkeit. Es müßte daher für jede Temperatur ein Optimum der zu benutzenden Dichte geben, dessen Lage im wesentlichen durch die Zusammensetzung des Elektrolyten beeinflußt wird. Untersuchungen haben die Richtigkeit dieser Annahmen bestätigt und gezeigt, daß bei Benutzung reiner Elektrolyten die Erhöhung der Badtemperatur zum Teil eine außerordentliche Steigerung der Ausbeute bewirkt; besonders ausgeprägt tritt dies bei Gegenwart von Kolloiden in Erscheinung. Verunreinigungen des Elektrolyten wirken natürlich durch Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit dem entgegen. —

Prof. Dr.-Ing. Fr. Knoops, Freiberg i. Sa.: *„Die Anwendungen der Elektrowärme in der Nichteisenmetallindustrie."*

Die Anwendungen der Wärmewirkung des elektrischen Stromes, kurz Elektrowärme genannt, sind in der Nichteisenmetallindustrie in Deutschland noch verhältnismäßig wenig verbreitet. Der Grund ist nicht nur in Kapitalknappheit und Strompreisfrage zu suchen, sondern sehr oft in der falschen Ansicht, daß die Elektrowärme für deutsche Verhältnisse zu teuer ist. Um diese Ansicht zu berichtigen, wird das gesamte Gebiet (Schmelzen, Weiterverarbeiten, wie Glühen, Schweißen usw.) behandelt. —

Bergrat Josef Nagelmann, München: *„Über den Bau der bayrischen Zugspitzbahn, insbesondere des 4½ km langen Tunnels zwischen Riffelriß und Platt.“* —

Dipl.-Ing. Dr. K. Stier, München: *„Die ostalpinen Blei-Zinkerz-Vorkommen der Wettersteinkalke, deren regionale Verbreitung, Tektonik, Anreicherung, Genesis und wirtschaftliche Bedeutung.“*

Die Erzvorkommen sind durchweg völlig gesetzmäßig angeordnet und keine blinden Zufallstreffer, deren systematische Verfolgung noch eine gewaltige Steigerung der heutigen Produktion erhoffen läßt und deren Gewinnung, Aufbereitung und Verhüttung dank der modernsten Entwicklung der technischen Hilfsmittel (Flotation, Wälzverfahren) keine Schwierigkeiten mehr bereitet.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Vermittlungsstelle für den technisch-wissenschaftlichen Quellennachweis.

Der Deutsche Verband technisch-wissenschaftlicher Vereine beabsichtigt, eine Vermittlungsstelle für den technisch-wissenschaftlichen Quellennachweis zu gründen, deren Mangel besonders auf dem Gebiete des Ingenieurwesens empfunden wird. Die Vermittlungsstelle wird Anfragen über technisch-wissenschaftliche Literatur den richtigen Kanälen, insbesondere den einschlägigen Fachauskunftsstellen, zuleiten und arbeitet infolgedessen auch mit dem „Chemischen Zentralblatt“ zusammen, dem die Auskunftserteilung und der Quellennachweis für chemische Literatur nach wie vor verbleiben wird. Zur Einführung dieser Vermittlungsstelle hat der Deutsche Verband technisch-wissenschaftlicher Vereine eine außerordentliche Hauptversammlung unter dem Vorsitz von Prof. Dr.-Ing. e. h. G. de Thierry auf den 8. November d. J., 16 Uhr, im großen Saale des Ingenieurhauses einberufen, zu der auch die Behörden, u. a. auch das Reichspatentamt, das über die größte technisch-wissenschaftliche Literatursammlung verfügt, eingeladen sind. Der Eintritt zur Hauptversammlung ist kostenlos.

Tagesordnung: 1. Ber. Ing. A. Schlomann, Berlin: *„Die Errichtung der Vermittlungsstelle für den technisch-wissenschaftlichen Quellennachweis.“* — 2. Dir. Dr. Predeek, Berlin: *„Der technisch-wissenschaftliche Quellennachweis als Bibliotheksproblem.“* — 3. Dr. Pflücke, Berlin: *„Der literarische Quellennachweis der Chemiker.“* — 4. Dr. Köhler, Berlin: *„Die Stellung der industriellen Quellennachweise.“* — 5. Prof. Dr. Bauersfeld, Jena: *Schlußwort.*

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Donnerstags, für „Chem. Fabrik“ Montags.)

Ernannt wurde: Dr. W. Traube, a. o. Prof. der Chemie an der Universität Berlin, zum o. Prof.

Dr. O. Mezger, Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes Stuttgart, wurde ein Lehrauftrag für Chemie und Technologie für Nahrungs- und Genußmittel an der Technischen Hochschule erteilt.

Gestorben sind: Direktor R. Gerth von der Berliner Asphalt-Gesellschaft Kopp & Cie. im Alter von 66 Jahren kürzlich. — Geheimrat Dr. O. Krigar-Menzel, emerit. o. Prof. für theoretische Physik an der Technischen Hochschule Berlin, am 27. Oktober im Alter von 68 Jahren in Berlin-Dahlem. — Dipl.-Ing. E. Strobach, Staßfurt-Leopoldshall, vor kurzem.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

„Spannungen zwischen den Aufgaben und Zielen des Hochschulunterrichts und des Unterrichts an den höheren Lehranstalten in der Mathematik und den Naturwissenschaften.“ Sechs Vorträge, gehalten auf der 90. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Hamburg 1928 von Toeplitz, Bonn, und Lony, Hamburg: Mathematik; Konen, Bonn, und Hillers, Hamburg: Physik; Hückel, Freiburg, und Mannheimer, Mainz: Chemie. Schriften des Deutschen Ausschusses für den mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht, II. Folge, Heft 10. IV u. 63 S. Verlag B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1929.

Für jedes Fach sind die Berichte je eines Hochschullehrers und eines Lehrers einer höheren Schule nebst einer kurzen Wiedergabe der Aussprache zusammengestellt. Ihr Studium sei allen empfohlen, die das Verhältnis zwischen Schule und Hochschule angeht und beschäftigt. Die beiden chemischen Vorträge behandeln „Die Hochschulausbildung der Chemielehrer für höhere Schulen“, von der das Vorwort (Umlauf, Doermer) treffend sagt, daß sie mit der völligen Umgestaltung des Schul-Chemieunterrichts nicht überall Schritt gehalten hat. „Die Behebung der Spannung wird nur möglich sein, wenn der Ausbildung der Lehramtsbewerber der Chemie auf den Hochschulen das Interesse zugewandt wird, das die beiden Referenten zu dieser Frage fordern, und wenn die von ihnen gemachten Vorschläge über Art und Dauer der praktischen und theoretischen Ausbildung der Studierenden wirklich durchgeführt werden. — Auch die Promotion der Chemielehrer ist, namentlich durch die Erweiterung des Verbandsexamens, in einen Spannungszustand geraten.“ Hier auf Einzelheiten einzugehen, würde zu weit führen. Hückel tadelt mit Recht das Vorherrschen der Analyse, das auch heute noch an vielen Hochschulen bei der Ausbildung der Chemie-Schullehrer zu finden ist; desgleichen die zu geringen Anforderungen für die „Unterstufe“, während doch gerade der Anfangsunterricht in der Chemie vom Lehrer besonders viel verlangt. Der in dem Vortrag besprochene Studienplan des Chemischen Instituts der Universität Freiburg geht in seinen Ansprüchen sehr weit, vornehmlich in dem Wunsche, den Lehramtsstudierenden die Ablegung der Verbandsprüfungen und die Promotion zu erleichtern. Mannheimers Forderungen decken sich im wesentlichen mit denen Hückels: möglichste Selbstbetätigung der Studierenden schon auf der Hochschule, Betonung der präparativen und sogen. einführenden Versuche, Seminar-Experimentalvorträge, eine größere selbständige Experimentalarbeit während des Studiums. Die Aussprache drehte sich hauptsächlich um die schwierige Frage der Promotion der chemischen Lehramtsstudierenden, ohne einen Ausweg aus den bestehenden Schwierigkeiten zu finden. So wünschenswert die Promotion in Chemie an und für sich ist, so kann und darf andererseits auf die Verbandsprüfungen (die übrigens nicht, wie Herr Mannheimer in seinem Vortrag meinte, auf die Industrie zurückgehen!) nicht verzichtet werden, wenn man nicht zwei Arten chemischer Doktoren schaffen will.

Von den anderen Vorträgen sei auf Toeplitz' beherzigenswerte Kritik der vielfach üblichen Art des Prüfens hingewiesen. Was Konen über das Zuviel im physikalischen Schulunterricht sagte, gilt auch für andere Fächer: „Es erzeugt in den jungen Leuten . . . die Meinung, schon alles zu wissen; es verführt sie zu einer Unterschätzung des Hochschulunterrichtes und verschließt ihnen den Zugang zur Problematik. So möchte ich glauben, daß durch die Einschränkung des Stoffes, durch die Entwicklung des experimentellen Unterrichtes und durch eine zum festen Besitz gewordene elementare Kenntnis materiell den Wünschen der Hochschule am besten gedient wird.“ Worte, die jeder Chemiehochschullehrer unterschreiben wird! *A. Stock.* [BB. 276.]

Künstliche Verwandlung der Elemente. Von Hans Pettersson. Aus dem Schwedischen übersetzt von Elisabeth Kirsch. Verlag De Gruyter, Berlin 1929. RM. 8,—, geb. RM. 9,—.

Der Autor vorliegender kleiner Schrift ist bekannt als einer der wenigen, die den neuesten Zweig radioaktiver Forschung, die willkürliche Zertrümmerung der Atome, zu ihrem Arbeitsfeld erwählt haben, und der zusammen mit seinen Mitarbeitern im Wiener Institut für Radiumforschung dank seiner großen experimentellen Geschicklichkeit und nie rastenden Energie bedeutende Erfolge erzielt hat. Vor nicht langer Zeit hat er gemeinsam mit G. Kirsch über die wissenschaftlichen Ergebnisse einen zusammenfassenden Überblick in Buchform veröffentlicht[1]). Das vorliegende, zuerst in schwedischer

[1]) H. Pettersson und G. Kirsch: Atomzertrümmerung. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1926.

Sprache erschienene Heft wendet sich an einen weiteren Kreis und dürfte tatsächlich viele dankbare Leser finden; denn während die älteren Themen der Radiumforschung neben der wissenschaftlichen Literatur eine heute nicht mehr überschaubare Fülle populärer Werke ins Leben gerufen haben, ist dieses modernste Arbeitsgebiet, abgesehen von gelegentlichen und meist unzureichenden Artikeln in anderem Rahmen, noch nicht in allgemein faßlicher Form dargeboten worden. Pettersson war zu einem solchen Unternehmen nicht nur durch besondere Sachkenntnis berufen, sondern auch durch ein unverkennbares literarisches Talent, das sich in dieser Schrift vielleicht zum erstenmal ungehemmt entfalten konnte, und wir zweifeln nicht, daß viele mit diesem interessanten Gebiete noch nicht vertraute Leser die fesselnd geschriebenen Kapitel, die durch eine Reihe hübscher Photographien belebt sind, mühelos und mit Genuß studieren werden. *F. Paneth.* [BB. 61.]

Fortschritte der Mikrochemie in ihren verschiedenen Anwendungsgebieten. Von G. Klein und R. Strebinger. Verlag Deuticke, Leipzig 1928. RM. 24,—.

„Die Mikroanalyse gehört überall dort zum unersetzlichen Rüstzeug des Chemikers, wo die Knappheit der Menge und der Zeit es gebieten. Diese Knappheit verallgemeinert sich immer mehr, und daher knüpfe ich daran die Hoffnung, daß die Zeit nicht fern ist, wo kein erfolgreicher Forscher auf dem Gebiet der Chemie ohne diese schöne Kunst sein Auslangen finden wird." Diese Worte, die Fritz Pregl dem Buch zum Geleit mitgibt, kennzeichnen das Ziel, das den Autoren bei der Abfassung vorschwebte; es soll gewissermaßen eine Werbeschrift für die Mikroanalyse sein, und man kann sich eigentlich nur darüber wundern, daß die Autoren die Zahl derer, „welche die mikrochemische Arbeitsweise nicht kennen oder ihr skeptisch gegenüberstehen", noch so hoch einschätzen. Wir glauben, daß die Leistungen von Emich, Pregl und der großen Zahl ihrer jüngeren Mitarbeiter und Schüler den unvergleichlichen Wert mikrochemischer Arbeiten bereits so überzeugend dargetan haben, daß eine Beseitigung von Vorurteilen nicht mehr nötig ist. Damit soll aber keineswegs gesagt werden, daß dieses Buch weniger am Platze wäre, denn die Art der Propaganda, die die Autoren betreiben, ist ja nur die sachliche Darstellung dessen, was mikrochemische Methoden leisten können, und die reichhaltigen, unter diesem Gesichtspunkt zusammengestellten Berichte über sehr verschiedene Anwendungsgebiete werden auch allen schon überzeugten Jüngern der Mikrochemie äußerst willkommen sein. Wir finden Aufsätze über „Quantitative anorganische Mikroanalyse" (Strebinger), „Quantitative organische Mikroanalyse" (Philippi), „Qualitative Analyse durch Mikrokristalloskopie" (Denigés), „Mikrochemie der Minerale" (Kley), „Kolloidchemie und deren Beziehungen zur mikrochemischen Analyse" (Spiegel-Adolf), „Pflanzliche Histochemie" (Klein), „Animale Histochemie" (Patzelt), „Anwendung mikrochemischer Methoden bei der Untersuchung und Erforschung der Heilmittel und Gifte" (Wasicky und Mayrhofer) und schließlich, mehr als zwei Drittel des Buches umfassend, ein sehr übersichtlich gruppiertes Referat über die Fortschritte der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1926 (Benedetti-Pichler).

Da alle diese Beiträge von bekannten Fachleuten verfaßt sind, erübrigt sich jedes weitere Wort der Empfehlung; die Autoren haben sich gewiß durch die Zusammenstellung der wichtigsten Methoden der Mikrochemie in diesem handlichen Band den Dank einer großen Lesergemeinde verdient. *F. Paneth.* [BB. 75.]

Physikalisch-chemisches Praktikum. Von K. Fajans und J. Wüst. 217 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1929. Geh. RM. 12,—; geb. RM. 13,50.

Es ist das Schicksal so manches guten wissenschaftlichen Lehr- oder Hilfsbuches, daß es im Laufe mehrerer Auflagen immer umfangreicher wird; die Handlichkeit leidet darunter, und der Preis wird immer höher. Diese Entwicklung bei dem klassischen „Ostwald-Luther-Drucker" erklärt das Bedürfnis nach kürzer gefaßten und doch didaktisch einwandfreien Anleitungen für das physikalisch-chemische Praktikum. Das vorliegende Werkchen, hervorgegangen aus Unterrichtserfahrungen in Karlsruhe, München, Erlangen und Würzburg, hat das Problem in sehr glücklicher Weise gelöst. Es behandelt Übungsaufgaben aus folgenden Gebieten: 1. Molekulargewichtsbestimmung in Lösungen. 2. Dampfdruck und Destillation von Flüssigkeitsgemischen. 3. Oberflächenspannung. 4. Innere Reibung. 5. Adsorption. 6. Elektrolytkoagulation von Solen. 7. Wasserstoffionenkonzentration. 8. Kalorimetrie. 9. Metallographie. 10. Umwandlung von Radioelementen. 11. Chemische Reaktionskinetik. 12. Refraktometrie. 13. Lichtabsorption. 14. Ultraviolettspektrographie. 15. Elektrische Leitfähigkeit. 16. Überführungszahl. 17. Elektromotorische Kräfte. 18. Elektrochemische Präparate. 19. Bleiakkumulator.

Die Darstellung ist durchweg flüssig und kommt dem Aufklärungsbedürfnis des physikalisch-chemischen Praktikanten weitgehend entgegen. Die Einteilung des Stoffes und die Organisation des Praktikums entspricht der Entwicklung aus der Ostwaldschen und Bredigschen Schule. Alle Übungsaufgaben sind nach eigener praktischer Erprobung ausgewählt.

Das kleine Buch, an dessen Abfassung außer den Herausgebern auch G. Scheibe, Erlangen, besonders beteiligt ist (Kap. 2 und 14), kann aufs wärmste empfohlen werden und wird sich wohl auch außerhalb des süddeutschen Hochschulkreises, für den es zunächst bestimmt ist, viele Freunde erwerben. *A. Koenig.* [BB. 229.]

Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. Von Dr. Hermann Staudinger, o. ö. Professor der Chemie und Direktor des Chemischen Universitätslaboratoriums Freiburg i./Br. Zweite neu bearbeitete Auflage unter Mitarbeit von Dr. Walter Frost, Unterrichtsassistent am chem. Universitätslaboratorium Freiburg i./Br. 144 S. Berlin 1929, Verlag von Julius Springer. RM. 6,60.

Das Erscheinen einer zweiten Auflage von Staudingers Anleitung zur organischen qualitativen Analyse ist wohl der beste Beweis dafür, daß die Bestrebungen des Verfassers, die im Vorwort zur ersten Auflage (1923) zum Ausdruck kamen, sich durchgesetzt haben; sind doch inzwischen auch Übersetzungen in drei fremde Sprachen erschienen bzw. im Stadium der Vorbereitung. Die neue Auflage bringt eine ziemlich durchgreifende Umarbeitung des allgemeinen Teils und eine Vertiefung der theoretischen Grundlagen. Die inzwischen in Freiburg gesammelten Unterrichtserfahrungen haben zu einer weiteren Ausgestaltung der organischen Analyse geführt, und zwar durch Beifügung der von Dr. Frost stammenden Tabellen, welche eine wesentliche Erleichterung bei der Ausführung von Analysen nach dem Staudingerschen Schema bedeuten, wobei sich indessen der Verfasser selbst darüber klar ist, daß derartige Tabellen nicht die Bedeutung der entsprechenden Tabellen in der anorganischen Analyse haben können. Ein etwaiger weiterer Ausbau der Anleitung scheint auch nicht angezeigt zu sein, schon um eine zeitlich zu ausgedehnte Belastung des organischen Praktikums bzw. eine nicht wünschenswerte Beschränkung der präparativer Arbeiten zu vermeiden. *Wedekind.* [BB. 213.]

Membranfilter, Cellafilter und Ultrafeinfilter (Kolloidforschung in Einzeldarstellungen). Von Gerhart Jander und Josef Zakowski. 193 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. RM. 11,50; geb. RM. 13,—.

Bisher hat ein Spezialwerk über die Methoden der Ultrafiltration und ihre praktische Anwendung gefehlt. Bei der vielfältigen theoretischen und praktischen Bedeutung, welche die Ultrafiltration gewonnen hat, ist das erstmalige Erscheinen eines Spezialwerkes sehr zu begrüßen.

Der erste Teil des vorliegenden Buches (Jander) behandelt die Verwendung der im Titel des Buches genannten Filtersorten bei analytisch-chemischen Arbeiten. Der zweite Teil (Zakowski) behandelt in ausgezeichnet klarer und exakter Weise die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Porenweiten von Ultrafiltern. Diese theoretischen Ausführungen haben natürlich für alle Sorten von Ultrafiltern grundlegende Bedeutung und nicht nur für die im Buchtitel angegebenen besonderen Handelsmarken.

Es wäre zu begrüßen gewesen, wenn der praktische Teil des Buches, gerade weil es eine erstmalige zusammenfassende Darstellung des Ultrafiltrationsgebietes ist, auch die Handhabung und Anwendbarkeit anderer Ultrafiltrationsmethoden (nach Bechhold, Wo. Ostwald, Bechhold-König),

außerdem die Verwendung der verschiedenen Filtersorten zum Studium der Gleichgewichte und der Kinetik von kolloidchemischen Reaktionen, die Verwendung von Ultrafiltern im Laboratorium und in der Technik zur Trennung der Kolloide voneinander und von Nichtelektrolyten, die Verwendung zur Abtrennung und Größenabschätzung invisibler Organismen erörtert hätte.

Das Buch wird für jeden, der sich mit kolloidchemischen Fragen beschäftigt, unentbehrlich sein und kann weitesten Kreisen wärmstens empfohlen werden. *H. Karplus.* [BB. 184.]

Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende. Von Prof. Dr. Emil Warburg. Berlin. Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1929. RM. 14,—, RM. 15,80.

Das Warburgsche Lehrbuch der Experimentalphysik ist 1893 in erster Auflage erschienen. Verf. hat jetzt trotz seines hohen Alters die 21. und 22. Auflage selbst herausgegeben und stellenweise einer gründlichen Durcharbeitung unterzogen. Eine Besprechung dieses Buches kann sehr kurz gehalten werden. Der Referent hält das Warburgsche Lehrbuch auch heute noch für das beste Lehrbuch der Experimentalphysik unter den Werken ähnlichen Umfanges. Prägnanz und Klarheit zeichnen die Darstellung aus, und der Lernende hat die Gewähr, daß alles ihm Gebotene wirklich richtig ist. Der Referent hat dies Buch im Laufe seiner akademischen Tätigkeit immer wieder und wieder mit vollster Überzeugung seinen Schülern empfohlen, denn es vermittelt ein großes Tatsachenmaterial in knapper und klarer Form. *R. W. Pohl.* [BB. 198.]

Alchemistische und Chemische Zeichen. Von Lüdy. Verlag der Süddeutschen Apotheker-Zeitung, Stuttgart 1929. RM. 15,—.

Der Hauptwert der vorliegenden Schrift liegt in dem außerordentlich reichhaltigen Material, das der Verfasser aus unzähligen Werken der alchemistischen Periode und der beginnenden Zeit der neueren Chemie gesammelt und in sehr geschickter und zweckmäßiger Form geordnet hat. Der Leser derartiger Bücher wurde bisher nicht selten dadurch in große Verlegenheit gesetzt, daß er in ihnen Zeichen begegnete, die die damaligen Autoren als „allgemein bekannte" ohne weiteres gebrauchten, deren Sinn aber längst völlig vergessen und aus den spärlich vorhandenen Verzeichnissen auch nicht so leicht zu ermitteln ist. In dieser Hinsicht bietet die Lüdysche Zusammenstellung erwünschteste Hilfe, da die Zeichen, einem neuen Grundgedanken gemäß, nach Form und Gestalt in übersichtliche Reihen gebracht und daher rasch aufzufinden und zu enträtseln sind; für die große Mühewaltung wird jeder historisch tätige Leser dem Verfasser Dank zollen. — Minder gelungen ist die geschichtliche Einleitung, die aber der eigentlichen Leistung keinerlei Eintrag tut. *Edmund O. von Lippmann.* [BB. 122.]

The Industrial Development of Searles Lake Brines by John E. Teeple, American Chemical Society, Monograph Series, New York (U. S. A.), 1929. Preis 3,— Doll.

Das Buch gehört der Serie von Veröffentlichungen an, die auf Veranlassung der „American Chemical Society" herausgegeben wird und behandelt die Arbeiten der „American Potash and Chemical Corporation" zur Ausbeutung des Searles Lake in Kalifornien. Er enthält eine gesättigte Lösung von Salzen, darunter Kaliumchlorid und Borax.

Der erste Teil des Buches behandelt diese Salze und die früheren Versuche zu ihrer Gewinnung.

Von ganz besonderem Interesse ist der zweite Teil des Buches, in welchem nicht weniger als 32 Systeme in 60 Diagrammen, aufgebaut aus drei und mehr Salzen, in bezug auf ihre Löslichkeit phasentheoretisch untersucht worden sind. Eingehend behandelt ist das doppelternäre Salzgemisch der neutralen Natrium- und Kaliumsalze, die Chlor-, Kohlen- und Schwefelsäure enthalten. Bei den übrigen Systemen sind die Natriumsalze bevorzugt, so z. B. bei den sauren und neutralen Lösungen der Carbonate, Sulfate und Chloride sowie Carbonate, Borate und Chloride. Von den kaliumhaltigen Lösungen wurden untersucht die sauren und neutralen Lösungen aus Gemischen von Chloriden, Boraten und Sulfaten sowie die daneben Natrium enthaltenden Lösungen der Carbonate und die der Gemische von Chloriden und Boraten. Bei der Darstellung der untersuchten Ergebnisse bedient sich der Verfasser leider nicht der neuen Darstellungsform von Jänecke, sondern der alten nach Löwenherz. Es wäre entschieden zu begrüßen, schon der Einheitlichkeit halber, wenn überhaupt alle Untersuchungen, die sich auf reziproke Salzpaare und noch kompliziertere Salzgemische, wie Doppelternäre, beziehen, in der Jäneckeschen Darstellung erfolgen. Die Zahlenangaben könnten und müßten sogar daneben auch die Angaben in Gramm enthalten. Bei der Ausführung von Untersuchungen ist es nicht schwer, diese Umrechnungen zu machen, was aber eine große Erschwerung bedeutet, wenn dieselbe erst nachträglich gemacht werden muß. Dieses ist aber nötig, um Vergleiche mit anderen Untersuchungen möglich zu machen.

Im übrigen gibt das Buch eine ausgezeichnete Darstellung, die sich auf die Gewinnung der Salze des Searles Lake bezieht, und zeigt, wie es möglich ist, durch zielbewußte technische und wissenschaftliche Arbeit ein schwieriges Problem zu bewältigen. *Jänecke.* [BB. 131.]

Die Klimaten des Erdballs und die chemische Tätigkeit der Pflanzen. Von Prof. Dr. Sergius Ivanow. Aus: Fortschritte der Naturwissenschaftlichen Forschung. Neue Folge, Heft 5. 39 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1929. Geh. RM. 4,—.

Verfasser verwendet eine Untersuchung des Leinöls aus verschiedenen Gegenden Rußlands zur Feststellung eines Zusammenhangs zwischen klimatischen Faktoren und der Bildung von Pflanzenstoffen. Er findet, daß der Gehalt an α- und β-Linolensäuren, die die Trocknungsfähigkeit des Öls bedingen, von Süden nach Norden zunimmt. Diese Erscheinung ist nicht genetisch bedingt, da Übersiedlung Moskauer Leins nach Taschkent, d. h. um 15° nach Süden, und umgekehrt schon im ersten Jahr Anpassung der Ankömmlinge an die lokalen Sorten hinsichtlich der Jodzahl ihres Öls ergab (Moskauer Jodzahl: 176—184, Taschkenter: 154—158). Die höchste Jodzahl zeigte Leinöl aus Archangelsk (64° 30′ n. Br.) mit 195—204. Dieselben Erscheinungen wurden beim Sonnenblumen- und Hanföl beobachtet. Hierauf wird die Folgerung gegründet, daß nur das nördliche Rußland Weltmarkt für leichttrocknende, hochwertige Leinöle werden kann, während wärmere Länder, wie Deutschland, in dieser Hinsicht ungünstigere Verhältnisse aufweisen. *Noack.* [BB. 13.]

Der Hochofenzement. Von Dr. Richard Grün. 4. Auflage. Tonindustrie-Verlag, Berlin 1929. Geh. RM. 3,—; geb. RM. 4,20.

Die neue Auflage des bekannten Werkes unterscheidet sich rein äußerlich von ihren Vorgängerinnen durch ihren größeren Umfang. Dieses Anwachsen des Stoffes ist dadurch bedingt, daß der Verarbeitung des Hochofenzementes zu Mörtel und Beton ein breiterer Raum gewidmet und dadurch das Buch mehr auf die Bedürfnisse des Zementverbrauchers zugeschnitten wurde.

An eine übersichtliche Darstellung der theoretischen Grundlagen und der praktischen Verfahren zur Herstellung von Hochofenzement, bei welcher die neuesten Fortschritte der Zementtechnik im Ofen- und im Mühlenbau Berücksichtigung gefunden haben, schließt sich ein kurzer Abriß der Geschichte, der Prüfungsvorschriften und der Qualitätskontrolle des Hochofenzementes. Eine recht ausführliche Behandlung erfuhren die Eigenschaften des Hochofenzementes; hier interessieren den Chemiker vor allem die Abschnitte über die chemische Zusammensetzung, die Abbindevorgänge, die Festigkeitsentwicklung und die Widerstandsfähigkeit der Hochofenzemente gegen aggressive Flüssigkeiten.

Die Auswertung der Eigenschaften des Hochofenzementes für den Baubetrieb bringt der zweite Teil des Buches; wir finden zunächst Regeln für die Wahl des Mischungsverhältnisses nach dem Verwendungszweck; ihnen folgt eine Wertung der Zuschlagstoffe und eine Beschreibung der Herstellung der verschiedenen Arten von Beton unter besonderer Berücksichtigung der Baukontrolle und der Schutzmaßnahmen für gefährdeten Beton. Die letzten Kapitel sind der Darstellung von Bauwerken aus reinem Hochofenzement oder aus Hochofenzement in Verbindung mit Eisenportlandzement sowie der Tätigkeit des Forschungsinstitutes der Hüttenzementindustrie und seinen Einrichtungen gewidmet.

Das Buch bringt auch für die Verarbeitung anderer Zemente mancherlei nützliche Hinweise; es kann ganz besonders dem praktisch tätigen Baufachmann bestens empfohlen werden.

Hans Kühl. [BB. 197.]

Färberei- und textilchemische Untersuchungen. Von Prof. Dr. P. Heermann. Fünfte, ergänzte und erweiterte Auflage der „Färbereichemischen Untersuchungen" und der „Koloristischen und textilchemischen Untersuchungen". Mit 14 Textabbildungen. 435 Seiten. Verlag Julius Springer, Berlin 1929. Geb. RM. 25,50.

Das bekannte Werk, welches seit seinem Erscheinen sich in den Fachkreisen des In- und Auslandes zahlreiche Freunde erworben hat, bringt in seiner neuen Auflage eine Reihe wesentlicher Ergänzungen und Erweiterungen, die sich infolge der neu gewonnenen Erkenntnisse in Wissenschaft und Praxis als notwendig herausstellten. So wurde u. a. das Gebiet der chemischen Faseruntersuchung neu bearbeitet unter Berücksichtigung der neuzeitlichen Entwicklung der Kunstseideindustrie und der Fortschritte in der Celluloseforschung.

Ebenso wurden die von der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung (Wizöff) festgelegten einheitlichen Untersuchungsmethoden, die Farbechtheitsbestimmung der Echtheitskommission sowie die von den Gerbereifachleuten eingeführten Einheitsmethoden entsprechend berücksichtigt. Als weitere Neuerungen finden wir die Fixanalmethode von de Haën, die Prüfung auf Selbstentzündlichkeit der Oleine, die Indigo- und Hydrosulfitanalyse nach dem Verfahren der I. G. Farbenindustrie, die Untersuchung der Appretur nach Herbig, die Materialprüfung im Quarzlampenlicht und die Farbstoffbestimmungen auf der Faser nach Zänker und Rettberg. Andere Untersuchungsmethoden, wie z. B. die der Diastasepräparate und der neueren Hilfsmittel für die Textilindustrie, wurden der Neuzeit entsprechend erweitert.

Der Zweck des Verfassers, vor allem dem Praktiker eine klare und möglichst erschöpfende Übersicht über alle Untersuchungsmethoden zur Bewertung der Rohstoffe, Hilfsmittel und Erzeugnisse der Textilindustrie zu geben, ist durch das vorliegende Werk zweifellos erreicht, das außerdem durch zahlreiche Quellenangaben, welche die wichtigste deutsche Fachliteratur bis Ende 1928 berücksichtigen, zu weiterem Studium anregt.

Nicht zutreffend erscheint dem Referenten die Angabe auf Seite 106, wonach als bester Identitätsnachweis für Milchsäure die Kristallbildung ihrer Zink- und Kaliumsalze anzusehen sei. Das gilt wohl für das Zinksalz, aber nicht für das sehr zerfließliche Kaliumlactat. Hierfür wäre bei einer neuen Auflage besser das in der Kälte schwer lösliche Magnesiumlactat anzuführen, welches wie das Zinklactat mit 3 Mol. Kristallwasser schön kristallisiert erhalten wird.

Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich, und es wird sich sicher zu den alten Freunden zahlreiche neue hinzuerwerben. Es kann den Fachgenossen bestens empfohlen werden.

A. Sander. [BB. 163.]

The Pyrolysis of carbon compounds. By Charles Dewitt Hurd, associate professor of chemistry, Northwestern University, Evanton, Illinois, U. S. A. 807 S. Book Departement, The chemical Catalog Company, Inc., New York, U. S. A. Preis geb. $ 12,50.

Vorliegende umfangreiche Monographie gehört zu der Reihe der von der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft herausgegebenen wissenschaftlichen und technischen Monographien (bisher sind 49 Bücher dieser Art erschienen).

Die Bezeichnung „Pyrolyse" dürfte den Chemikern, wenigstens in Deutschland, nicht geläufig sein. Verf. sieht sich auch veranlaßt, im ersten Kapitel seines Werkes diesen Namen zu rechtfertigen und den damit umschriebenen Begriff näher zu kennzeichnen: Pyrolyse nennt er die Umwandlung einer chemischen Verbindung in eine oder mehrere andere Substanzen unter dem ausschließlichen Einfluß von Hitze. Hurd gibt zu, daß man derartige Vorgänge meistens als thermische Zersetzungen bezeichnet, betont aber nicht mit Unrecht, daß die Bezeichnung Pyrolyse für den von ihm unter einem Sammelbegriff zu beschreibenden Erscheinungskomplex umfassender ist. Tatsächlich läßt „Thermische Zersetzung" stets die Entstehung von mindestens zwei einfacheren Substanzen erwarten. In den mit „Pyrolyse" gekennzeichneten Begriff will aber Verf. auch die durch Wärme allein hervorgerufenen Umlagerungen sowie die Bildung größerer Moleküle aus kleineren mit hineinnehmen; beide Arten von Änderungen hängen seiner Ansicht nach mit Zersetzungen zusammen. Obwohl das für Umlagerungen nicht immer zutreffend sein dürfte, kann man die Hurdsche Begriffserweiterung dennoch begrüßen, weil der überaus mannigfaltige und anregende Inhalt des Werkes den Beweis bringt, wie nützlich für den organisch-chemischen Forscher die in den einzelnen Körperklassen gesammelten Tatsachen und Betrachtungen — trotz des oft mangelnden einheitlichen Gesichtspunktes — sind. Die Bezeichnung Pyrolyse kann der Referent allerdings nicht als besonders glücklich anerkennen: Die Vorsilbe „Pyro" (Feuer) scheint zu sehr die hohen Hitzegrade zu betonen, zumal der Autor selbst zugibt, daß manche Körper sich schon bei der Temperatur des siedenden Wassers zersetzen, einige sogar bei 0° unbeständig sind usw. „Thermolyse" würde vielleicht schneller erkennen lassen, um was es sich handelt, nämlich um alle Änderungen, die unter Einfluß von Wärme vor sich gehen.

Die häufig auftretende Überlagerung der rein thermolytischen Vorgänge durch katalytische Effekte führt zu einem Verzicht auf systematische Einordnung dieser Einflüsse, weil es meistens schwierig ist, zwischen katalytischen und nichtkatalytischen Begleiterscheinungen zu unterscheiden.

Das umfangreiche und mit großem Fleiß aus der bis 1928 vorliegenden Literatur zusammengetragene Material ist nach dem Muster vieler organischer Hand- bzw. Lehrbücher geordnet. Nach einem sehr lehrreichen Kapitel allgemeiner Natur, in dem die wichtigsten Theorien (Bredt, Haber, Berthelot, Nef, Wieland u. a.) besprochen werden, folgen die Einzelfälle aus dem Gebiete der Kohlenwasserstoffe, Alkylhaloide, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Kohlehydrate, Amine, Säuren, Ester usw. Besondere Kapitel sind dem Harnstoff mit Verwandten, den N-Heterocyklen, den schwefelhaltigen Verbindungen und endlich den Polymerisationen und Depolymerisationen gewidmet. Obwohl absolute Vollständigkeit nicht erstrebt werden sollte und konnte, wird wohl alles, was auf dem gekennzeichneten Gebiete Interesse bieten kann, in dem Hurdschen Werke zu finden sein, und dafür wird jeder organische Chemiker, der mit den hier behandelten Fragen zu tun hat, dem Verfasser Dank wissen.

Die Ausstattung läßt nichts zu wünschen übrig.

Wedekind. [BB. 193.]

Handbuch für gerbereichemische Laboratorien. Von Prof. Dr. phil Ing. Georg Grasser. Dritte, neubearbeitete Auflage. 433 Seiten mit 49 Abbildungen. Verlag Julius Springer, Wien 1929. RM. 29,—.

Die zweite Auflage dieses bekannten Nachschlagewerks war innerhalb weniger Jahre vergriffen, ein guter Beweis dafür, daß das Handbuch einem Bedürfnis der Praxis entspricht. Die dritte, neubearbeitete Auflage sucht den Anforderungen der heutigen Lederfabrikation und dem starken neueren Anstieg der Gerbereichemie Rechnung zu tragen.

Die Anordnung des Stoffes ist im wesentlichen die gleiche geblieben wie bei der zweiten Auflage. Sie umfaßt alles für die Laboratoriumspraxis des Gerbereichemikers Wissenswerte: Untersuchungsmethoden für Rohmaterialien und Hilfsstoffe wie auch für die Fertigprodukte der Lederfabrikation. Neu aufgenommen wurden im allgemeinen Teil einige anorganische Stoffe, ferner eine kurze Beschreibung der Pelz- und Deckfarbstoffe, sowie Nitrocellulose und deren Lösungs- und Weichmachungsmittel. Die Analyse der einzelnen Stoffe wurde jeweils durch neue Methoden ergänzt und durch Tabellenmaterial erweitert. Leider wird bei der Untersuchung der Beizen die für diese Stoffe wichtigste Bestimmung der enzymatischen Wirksamkeit mit einem Hinweis übergangen. Bei den Ölen und Fetten wurden sowohl die bisher üblichen „Einheitsmethoden" wie auch die Methoden der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung („Wizöff") berücksichtigt. Die im Anhang des allgemeinen Teils neu aufgenommene Einführung in die Methoden der colorimetrischen und elektrometrischen Aciditätsmessung läßt die für ein Handbuch, das die Ausführung einer Bestimmung ermöglichen soll, notwendige Klarheit vermissen und enthält einige Unrichtigkeiten. So bedarf insbesondere die Einleitung zum Kapitel „Aciditätsbestimmung" (S. 158) einer Abänderung.

In den Abschnitten des speziellen Teils wurden veraltete Methoden gekürzt behandelt oder durch neue ersetzt. So sind die Abschnitte über qualitative und quantitative Gerbstoffanalyse, über Gerbextrakte und synthetische Gerbstoffe, weiter die Untersuchungsmethoden der Chromgerbbrühen neu bearbeitet. Neu aufgenommen sind ferner die Untersuchung der Rohhaut, die international-offizielle Methode der quantitativen Gerbstoffbestimmung, die Viscosität der Gerbstoffextrakte, einige neuere Säurebestimmungsmethoden, die Bestimmung von Gerbölen in Gerbbrühen sowie die neu vorgeschlagenen Methoden und Apparate der mechanischen Lederanalyse (Nahtfestigkeit, Abnutzbarkeit, Härte, Elastizität, Porosität, Wasserbeständigkeit, Schrumpfungstemperatur, Farbe und Lichtechtheit). Vermißt in diesem letzteren Abschnitt werden die neuen Apparate des Dresdner Forschungsinstituts zur Messung der Luft- und Wasserdurchlässigkeit von Haut und Leder.

Die fast vollständige Anführung der in Betracht kommenden Analysenmethoden, durch die sich das Handbuch von kleineren Werken, z. B. von dem Gerbereichemischen Taschenbuch (Vagda-Kalender) unterscheidet, läßt dem Leser manchmal eine kritische Behandlung der einzelnen Verfahren und stärkeres Hervorheben der gebräuchlichsten Methoden erwünscht erscheinen.

Das Werk wird auch in seiner neuen Auflage ein wertvolles Hilfsmittel aller gerbereichemischen Laboratorien bilden und kann infolge seiner Erweiterungen und Verbesserungen auch dem Besitzer der alten Auflage zur Anschaffung empfohlen werden. *F. Stather.* [BB. 245.]

Der Kampf um den Luftschutz. Von E. Haeuber und G. Gassert. Verlag Deutscher Luftschutz E. V., Berlin 1929. RM. 3,—.

In der Broschüre, die vornehmlich die „bautechnische" Frage des passiven Luftschutzes behandelt, wird zunächst das Problem selbst und vor allem die Notwendigkeit, den Luftschutzgedanken in das Volk zu tragen, erörtert. Es wird in klarer Weise gezeigt, daß die Rüstungen der Siegerstaaten, insbesondere auf dem Gebiet des Flugwesens, unbedingt einen Luftschutz der Zivilbevölkerung notwendig machen. Die Formen, in denen sich die Verfasser die Verwirklichung des Luftschutzgedankens denken, dürften kaum ungeteilten Beifall finden. Die Autoren treten für eine „Anpassung des Städtebaus an die heutige Methode der Kriegführung" ein. Sie erblicken sie in der „Auflockerung der Siedlungen". Daß eine solche erstrebenswert ist, ist klar. Doch ist m. E. dieser Weg, einen brauchbaren Luftschutz für die Zivilbevölkerung zu schaffen, zur Zeit nicht gangbar. Die Baureform wird sich zunächst u. a. auf den Einbau gassicherer Räume in die bereits bestehenden Bauten beschränken müssen, wobei die verschiedenen Gefahrenzonen zu berücksichtigen sind. Der Hauptwert des Buches liegt darin, daß die Notwendigkeit des zivilen Gasschutzes und die Notwendigkeit eingehender Versuche auf diesem Gebiete auf experimenteller Grundlage überzeugend dargelegt wird. Erst nach Durchführung dieser Versuche kann die Einführug der zweckmäßigsten Ausführungsformen diskutiert werden. Die Broschüre bringt als Hauptabschnitt eine nahezu lückenlose Reihe von Zitaten aus der deutschen Presse auf diesem Gebiete. *Wirth.* [BB. 220.]

Was muß jeder von der Einkommensteuer wissen? Von Albert Alliman. Verlag Eichler & Co., Leipzig 1929. Preis brosch. RM. 2,80.

Handbücher über Steuerangelegenheiten sind in den letzten Jahren so viele erschienen und darunter auch eine Anzahl besonders für den Laien völlig unbrauchbarer Arbeiten, daß man berechtigt ist, mit einem gewissen Vorurteil an eine derartige Neuerscheinung heranzugehen. Doch wird man von dem vorliegenden Büchlein angenehm überrascht sein. Es ist für den Laien in steuerlichen Fragen geschrieben und füllt eine hier bestehende Lücke vortrefflich aus. Der Verfasser geht ganz neue Wege und versteht es ausgezeichnet, den trockenen Stoff schmackhaft zu machen, indem er aus dem Gesetz alle wesentlichen Punkte herausschält, sie auf die kurze Form einer Frage bringt und in klaren, allgemeinverständlichen Worten eine erschöpfende Antwort gibt.

Wenn man daran denkt, daß von den Finanzämtern auf Grund der Buchprüfungen in einem Jahre über 100 Mill. RM. Mehrsteuern festgesetzt worden sind, und über 260 Mill. RM. an Strafen für Steuerhinterziehungen, so kann jedem Steuerpflichtigen nur angeraten werden, sich mit dem großen Gebiet der Einkommensteuer etwas eingehender als bisher üblich zu befassen. Alliman hat hierzu einen gangbaren Weg gewiesen. Besonders wertvoll sind auch seine Hinweise auf steuerfreie Einkünfte, abzugsfähige Ausgaben, Steuerermäßigungen, Steuererlaß und Steuererstattung. Der Text wird durch praktische Beispiele vortrefflich unterstrichen. Auch zur Nachprüfung der Steuerbescheide leistet das Buch gute Dienste. *Effenberger.* [BB. 226.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark. Sitzung am Montag, dem 23. September 1929, 20 Uhr, im „Haus der Technik", Friedrichstr. 110—112. Vorsitzender: Prof. Dr. K. Arndt. Schriftführer: Dr. A. Buß. Teilnehmerzahl: über 350. Vor der Sitzung im Vortragssaal der A. E. G. hatten sich um 19 Uhr die Mitglieder mit ihren Damen und Gästen zu einem Rundgang durch die sehr interessanten Ausstellungsräume eingefunden. Eine größere Anzahl von Führern erläuterte die vielen auch für den Chemiker sehr wichtigen Apparate, die fast alle in Betrieb vorgeführt wurden.

Dr. Ernst Brüche: *„Der spezifische Einfluß der Gasmolekeln auf langsame Elektronen und seine Verwertung zur Lösung atomchemischer Fragen*[1]*)."*

Der Film „Das selbsttätige Kraftwerk" zeigte die vollkommen selbsttätige Regelung des Kohlebedarfs, der Luftzufuhr usw. eines Kraftwerkes, entsprechend dem Strombedarf, ohne jede menschliche Einmischung. — Zum Schluß wurde auf der Bühne des Vortragssaales eine moderne Bühnenbeleuchtung gezeigt.

Rheinischer Bezirksverein. Bericht über die Besichtigung der „Müllverwertung" in Köln-Niehl, am 21. September 1929. Zur Besichtigung dieser in Europa bisher einzigen Anlage hatten sich nahezu 90 Teilnehmer eingefunden. Unter sachkundiger Führung ging es in den Betrieb.

Die Anfuhr des Mülls geschieht in geschlossenen Großraumwagen, die Entleerung erfolgt automatisch in einer geschlossenen Halle ohne jede Staubentwicklung. Der Weitertransport vollzieht sich auf mechanisch bewegten Bändern. Zunächst wird das sogenannte „Feinmüll" abgesiebt, um in eine besondere Aufbereitungsanlage zu wandern. Weiter wird das Grobmüll durch große Magnetscheider von allen Eisenteilen wie Konservendosen, Rasierklingen usw. befreit und kommt dann durch ein Becherwerk in einen großen Bunker. Von hier wird nach Bedarf für die eigentliche Müllverbrennung entnommen. Die Verbrennung findet in zwei großen Kesselaggregaten statt, die nur im Sommer infolge des feuchten Gemüseabfalls einer geringen Kohlenstaubzusatzfeuerung bedürfen. Bei der Verbrennung hinterbleibt die Schlacke, die zur Verwitterung an freier Luft auf große Halden geworfen wird, um einige Wochen später gemahlen und unter Zusatz von Zement nach einer Art Brikettierungsverfahren zu Mauersteinen, Schwemmsteinen, Kanalbausteinen großer Festigkeit gepreßt zu werden. Bemerkenswert ist, daß bei dem Verbrennungsprozeß über den eigenen Kraftbedarf ein täglicher Überschuß von etwa 30 000 Kilowatt erzielt wird, der dem städtischen Elektrizitätswerk zugeführt wird.

Das oben erwähnte, vorher abgesiebte „Feinmüll" wird in einer besonderen Kohlenstaub-Trommelofenfeuerung geschmolzen. Je nach der angewandten Temperatur erhält man entweder ein gießbares Material, das zu basaltartigen Pflastersteinen ausgegossen wird, oder eine Schmelzmasse, die zusammen mit flüssiger Bitumenmasse im Straßenoberbau erfolgreich Anwendung gefunden hat. Jedoch sind die Versuche auf diesem Gebiet noch keineswegs abgeschlossen.

Die Besichtigung dieser in allen Teilen wirklich modernen und großzügigen, mit einem Kostenaufwand von 10 Millionen Mark errichteten Anlage der Stadt Köln hinterließ bei allen Teilnehmern einen ausgezeichneten Eindruck.

Nachsitzung im Parkhaus der Messe mit 30 Teilnehmern.

[1]) Erscheint im Wortlaut in dieser Zeitschrift.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für „Geschäftliche Mitteilungen des Vereins": Prof. Dr. A. Klages, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—,	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 45 — 9. NOVEMBER 1929 * SEITE 1049—1068 — 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

KILIAN

Automatische Komprimiermaschinen „Original-Doppelpresser“ für Tabletten aller Art für alle Industrien

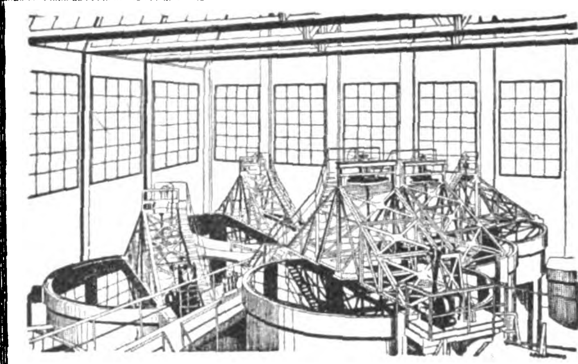


Automatische Füll- und Dosiermaschinen für pulverförmige und feinkörnige Produkte

Leistungsfähig — Zuverlässig und genau — Einfach

FRITZ KILIAN, BERLIN-HOHENSCHÖNHAUSEN, Goeckestr. 32-36

DORRCO



DORR-ANLAGEN

FÜR ALLE NASS-CHEMISCHEN VERFAHREN

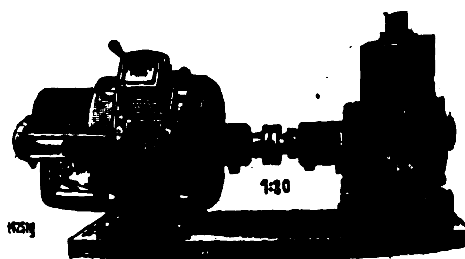
DORR GESELLSCHAFT m.b.H.

BERLIN, W 62 + KIELGANSTR 1

Pfeiffer's Hochvakuumpumpen D. R. P.

Saugleistung **0,3—250 cbm** per Stunde, Vakua bis 1/1000000 mm Hg

Öl-Prüfapparate
Funkeninduktoren
Photometer
Diffusionspumpen aus Stahl



250 cbm/St. – 0,02 mm Hg

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 2

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen [illegible] durch
Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, [illegible]strasse

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 1049—1068 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 15 | 9. November 1929, Nr. 45

Zur Hundertjahrfeier des Chemischen Zentralblattes.

Von Prof. Dr. RICHARD WILLSTÄTTER, München

(Eingeg. 14. Oktober 1929.)

Das „Chemische Zentralblatt", das seit dem Jahre 1897 von der Deutschen Chemischen Gesellschaft herausgegeben wird, steht vor der Vollendung seines Jubiläumsjahrgangs. Im kommenden Januar werden nämlich hundert Jahre abgelaufen sein, seitdem im Verlage von Leopold Voß in Leipzig das erste Heft des „Pharmaceutischen Centralblatts" erschienen ist. Der erste Redakteur war der Physiker G. Th. Fechner. Er war damals 28jährig und hatte schon Biots vierbändiges Lehrbuch der Experimentalphysik und Thénards sechsbändiges Lehrbuch der theoretischen und praktischen Chemie deutsch herausgegeben; später hat er sich als Naturphilosoph einen großen Namen gemacht. Im Vorwort stellte Fechner, dessen Name übrigens in der Zeitschrift ungenannt blieb, „eine vollständige und schnelle Mitteilung aller neuen für den Pharmaceuten wichtigen und interessanten Tatsachen" in Aussicht. Die pharmazeutische Wissenschaft hatte in jener Zeit einen ansehnlichen Stand. Den Beruf des Chemikers kannte man noch kaum in Deutschland, und es gab keine Grenze und keinen Unterschied an Rang und Leistung zwischen der Pharmazie und der Chemie. Die beiden Wissenschaften traten ähnlich verschwistert auf wie, namentlich lange Zeit in Frankreich, Physik und Chemie. Waren doch auch „Liebigs Annalen der Chemie" in ihrem Geburtsjahr 1832: „Annalen der Pharmacie, eine Vereinigung des Archivs des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland Bd. 40 und des Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik Bd. 37".

Anfangs halbmonatlich, bald wöchentlich erscheinend, wuchs die Zeitschrift rasch mit der Wissenschaft, über die sie referierte, so daß sie, zwanzigjährig, ihren Namen in „Chemisch-Pharmaceutisches Centralblatt" und sechs Jahre später in „Chemisches Centralblatt" umändern durfte. Von der Gründung an haben sich ohne Unterbrechung ihre Redakteure durch Sorgfalt, Pflichttreue und Selbstlosigkeit ausgezeichnet. Ihre Namen sind:

- Gustav Theodor Fechner (1830—1834),
- Christian Albert Weinlig (1835—1844),
- Richard Buchheim (1845—1847),
- J. A. L. Wilhelm Knop (1848—1862),
- Rudolf Arendt (1862—1902),
- Albert Hesse (1902—1923),
- Maximilian Pflücke und Ernst Behrle (1923—1928),
- Maximilian Pflücke (seit 1928).

Ihrer überwiegenden Amtsdauer entsprechend vermochten Arendt und später Hesse auf die Entwicklung des Zentralblatts den größten Einfluß auszuüben. Arendt hat das Zentralblatt zu einem „vollständigen Repertorium der reinen und angewandten Chemie" entwickelt, Hesse hat den technischen Teil und die Patentreferate ausgestaltet, Pflücke und Behrle haben die Berichterstattung auf weitere Grenzgebiete der Chemie ausgedehnt und die Registrierung mit dem Formelsystem ausgebaut. Das Zentralblatt gehört seit 33 Jahren zu den literarischen Unternehmungen der Deutschen Chemischen Gesellschaft, die jetzt von ihrem Generalsekretär, Herrn W. Marckwald, betreut werden. In den schweren Jahren der Kriegsfolgezeit hat unsere Gesellschaft für ihre literarischen Arbeiten bedeutende Unterstützung bei der „Adolf Baeyer-Gesellschaft zur Förderung der chemischen Literatur" gefunden, die von Industriellen und Gelehrten, nämlich von den Vertretern der chemischen Vereinigungen Deutschlands, im Jahre 1920 zugleich mit der „Emil Fischer-Gesellschaft zur Förderung der chemischen Forschung" und nach dem Vorbild der etwas älteren Schwestergesellschaft, der „Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts" gegründet worden ist. Die Hilfe der Adolf Baeyer-Gesellschaft, deren Vorsitz seit der Gründung Herr C. Bosch führt, ist nicht nur materieller Art. Sie beruht nicht nur auf den großen Mitteln und der Opferwilligkeit unserer Industrie; noch mehr wird dadurch erreicht, daß die Führer unserer Industrie ihren Weitblick, ihren Optimismus und ihre Tatkraft mit der gelehrten und der literarischen Arbeit verbinden, die unsere Chemische Gesellschaft, unsere Hochschulen und unsere Forschungsinstitute leisten.

In den hundert Jahrgängen des „Chemischen Zentralblatts" spiegelt sich die gesamte, nicht die nationale, sondern die internationale Entwicklung der Chemie im Zeitraum von drei Menschenaltern wider. Es ist eine kurze Zeitspanne in der Geschichte des Menschengeschlechts, eine Zeitspanne von wenig Inhalt und Fortschritt in der Entwicklung der Religionen, der Ethik, der Philosophie, der Künste, der allgemeinen Politik. Aber es ist ein Zeitraum von sich steigernder und türmender Entwicklung und von wolkenkratzendem Bauen auf allen den Gebieten des Forschens und Schaffens, wo jeder einzelne Mensch, um weiter zu schauen und weiter zu reichen, auf die Schultern des Vordermanns klimmt und den Schüler auf seine eigenen hebt. Ein Jahrhundert hat den Stand der Naturwissenschaften und Technik mehr gefördert als ein dutzendefacher Zeitraum die menschliche Kultur gehoben hat.

Im Anbeginn dieser Zeitspanne von hundert Jahren sehen wir die Morgenröte der organischen Chemie anbrechen; wir sehen die ersten Radikale Form gewinnen, und wir entdecken in den Formeln des Methans und des Benzols die Sternbilder, nach denen sich das Struktursystem der organisch-chemischen Welt orientiert. Anilin und Phenol, langsam auch das Benzol sehen wir aus dem Steinkohlenteer auftauchen und die Grundlage bilden, auf der sich die chemische Großindustrie entwickelt. Die Analyse dringt zu den Kohlehydraten und Eiweißstoffen vor und zum Chlorophyll, zu Hormonen und Vitaminen. Die Synthese erobert die Schmuckstücke der Natur und folgt den Launen des Pflanzenlebens. Der anorganischen Chemie schafft das periodische System einen Rahmen, den weitere dreißig Elemente ausfüllen, bis er sich zum natürlichen System vertieft und vollendet. Die physikalische Chemie stellt den Zusammenhang, die Einheit von Physik und Chemie wieder her, die von der einseitigen Ausdehnung der organischen Chemie unter-

brochen war. Mit der Entdeckung des Radiums bricht eine neue Aera der Naturforschung an. Nicht mehr das Atom ist letzte Einheit der Materie; sein Zerfall, seine Zerlegung, seine Struktur stellen die Forschungsaufgaben, in denen Chemie und Physik zusammenwirken.

Eine unermeßliche Summe von Tatsachen ist in den knappen Referaten des Zentralblatts zusammengedrängt. Sind es nur trockene Referate? Lassen sie uns nicht hinter den Formeln und Konstanten die Menschen ahnen, die um sie gekämpft und gelitten und gejubelt haben? Die literarischen Denkmäler, die in diesen hundert Jahrgängen des Zentralblatts errichtet sind, halten unsere dankbare Erinnerung an die Forscher wach, die wir verehrt und bewundert haben: an Berzelius, Faraday, Mitscherlich, Bunsen, Schönbein, Pasteur, Liebig und Wöhler, Berthelot, Kekulé, Grieß, Hofmann. Mendelejeff und L. Meyer, Baeyer und E. Fischer, V. Meyer, Curtius, Lord Rayleigh, P. Curie, Moissan, van't Hoff, Werner, Arrhenius und an viele andere Entdecker und Meister.

Zu solchem Rückblick auf das gelehrte Schaffen und auf die sorgfältige Wiedergabe, Verbreitung und Speicherung der Ergebnisse veranlaßt das Jubiläum einer derart wichtigen und gemeinnützigen Institution, wie das „Chemische Zentralblatt" eine ist. Am besten werden wir die Feier begehen, wenn wir versuchen, durch Kritik und Anregungen zur künftigen Entwicklung beizutragen. Dem Unternehmen, das uns allen dient, sollten wir auch alle zu dienen suchen. Die bestehenden und künftigen Sorgen und Schwierigkeiten beruhen auf einem einzigen Umstand, auf dem gewaltigen Anschwellen der chemischen Literatur, der originalen und der referierenden. Dieses aber ist eine Folgeerscheinung der unaufhaltsamen, durch den Weltkrieg noch schärfer angespornten Entwicklung der chemischen Industrie in Deutschland und in fast allen anderen Staaten. Die Industrie unterhält eine Armee von wissenschaftlich geschulten, technisch tätigen Chemikern. Den Nachwuchs bilden die Tausende von Studierenden, die zu den Hochschulen strömen. Schon die Ausbildung eines großen Teiles ist, anders als bei den Medizinern, mit wissenschaftlicher Leistung verbunden. Für den Unterricht dienen an unseren Hochschulen die in verschiedene Abteilungen gegliederten allgemeinen chemischen Laboratorien, die von Speziallaboratorien ergänzt werden. Da die Lehrer der Hochschulen in Deutschland seit jeher mit zu vielfältigen Bürden des Amtes belastet sind, wird unsere Wettbewerbsfähigkeit in der Wissenschaft durch Institute für reine Forschung unterstützt. Die Masseneinrichtungen des chemischen Unterrichts mit dem oft fabrikmäßigen Betriebe wissenschaftlicher Arbeit sind infolge der Ausbreitung der chemischen Industrie ins Leben gerufen worden, sie beruhen auf der Bedeutung, welche die Chemie für die Wirtschaft und für die Wohlfahrt der Völker gewonnen hat. Wie stand es zur Zeit, als das Zentralblatt geschaffen wurde? In Deutschland gründete vor wenig mehr als hundert Jahren J. Liebig, beeinflußt durch seine Pariser Eindrücke und Erfahrungen, eine Schule der organischen Chemie an der Universität Gießen. Dahin strömten die jungen Chemiker aus allen Ländern, und sie verbreiteten Liebigs Anregungen in allen Ländern. Bei seiner Berufung nach München verpflanzte Liebig dahin sein Unterrichtslaboratorium nicht. Noch blühte dann in Heidelberg die Schule Bunsens, wo analytische Methodik gepflegt wurde. Aber für organische Chemie gab es wieder für längere Zeit keinen Unterricht in Deutschland. Als Baeyer von der flämischen Universität Gent, an der Kekulé lehrte, in seine Vaterstadt Berlin zurückkehrte, um sich zu habilitieren und über Harnsäure und Indigo zu arbeiten, fand er keinen Arbeitsplatz, keinen in Berlin, und keinen sonst in Deutschland. Wenn wir heute allein an deutschen Hochschulen und in Verbindung mit ihnen über mehr als hundert chemische Laboratorien mit Tausenden von Arbeitsplätzen verfügen, so kommt dies nicht daher, daß unsere Unterrichtsminister die Chemie mehr lieben als die Botanik, sondern es ergab sich aus der wirtschaftlichen Bedeutung, welche Synthesen wie die von Alizarin und Indigo, von Triphenylmethan- und Azofarbstoffen, von Antipyrin und Salvarsan gewannen. Für jedes Teilgebiet gilt dasselbe wie für das ganze Fach. Noch im Jahre 1920 stritt ein großer Führer unserer Industrie, der mich im Laboratorium besuchte, gegen die Bedeutung und gegen den Anteil, den ich in meinem Institut der physikalischen Chemie einräumte, mit den Worten: „Wir müssen Stoffe exportieren, keine Theorien". Aber schon damals hatte doch die Habersche Ammoniaksynthese erwiesen, in welchem Maße die physikalische Chemie helfen kann, Stoffe zu schaffen. Laboratorien und Lehrstühle für physikalische Chemie werden errichtet, wenn die Entwicklung der Industrie es verlangt. Hoffentlich wird die Entwicklung der Industrie es auch verlangen, daß wir Laboratorien für physiologische Chemie und Lehrstühle dafür in Deutschland bekommen, wovon unsere medizinischen Fakultäten so wenig wissen wollen.

Das Anwachsen der wissenschaftlichen Produktion gleichlaufend mit dem der chemischen Industrie läßt sich durch die Zahlen und den Umfang der Referate im „Chemischen Zentralblatt" gemäß nachstehendem Vergleich einigermaßen veranschaulichen, nicht genau oder vollständig freilich, denn die Referate sind kürzer, der Druck ist enger, der Spiegel höher und breiter geworden.

1830. 403 Referate, 544 Seiten; Sachregister 10 Seiten.
1897. 5689 Referate, davon 846 Patentreferate, 2461 Seiten; Sachregister 138 Seiten.
1928. 36 424 Referate, davon 12 631 Patentreferate, 5920 Seiten (ohne Register); Sach- und Formelregister 1031 Seiten.

Das Autorenregister des ersten Jahrgangs führte 231 Namen auf 3 Seiten auf, das vom ersten Halbjahr 1897 verzeichnete 5686 auf 89 Seiten, im ersten Halbjahr 1928 stieg die Zahl auf rund 15 900 Namen und 542 Seiten. Auf einen einzigen Namen (I. G. Farbenindustrie A.-G.) entfallen in diesem Halbjahr 840 Referate.

Drei Kennzeichen und Anforderungen für die Brauchbarkeit und Güte des „Chemischen Zentralblatts" gab und gibt es: Pünktlichkeit, Genauigkeit, Vollständigkeit. Musterhaft ist die Pünktlichkeit des Zentralblatts im Erscheinen der wöchentlichen Hefte, in der Fertigstellung aller Register, in der Kürze der Zeitspanne zwischen dem Erscheinen der Abhandlungen und der Referate. Es hat in den schwersten Jahren des Krieges und der Revolution und der Ruhrbesetzung und der Inflation, in den Zeiten, da es an Papier, an Druckerschwärze, an Kohle fehlte, keine Ausnahme, keine Störung, keine Verzögerung gegeben. Die Vollständigkeit, die G. Th. Fechner von der ersten Nummer an erstrebte, ist immer mehr und zu einem merkwürdigen Grade erreicht worden. Sind es doch im vorigen Jahre 549 Zeitschriften gewesen, über die erschöpfend referiert

worden ist. Zwischen Vollständigkeit und Genauigkeit läßt sich keine Grenze ziehen. Die Genauigkeit des Zentralblatts ist zufriedenstellend, aber hinsichtlich dieser Anforderung allein erscheint eine Steigerung möglich. Um als genau zu gelten, muß ein Referat den wesentlichen Gehalt einer Abhandlung an Tatsachen und an Anschauungen richtig wiedergeben. Für die Beurteilung muß der Redakteur, nicht der Autor zuständig sein. Ein weiser Redakteur wird so fortschrittlich und so optimistisch sein, daß er auch mangelhaft gestützte neue Anschauungen nicht unberücksichtigt läßt. Es ist ein Verdienst, den Wert neuer Beobachtungen vor Anderen zu erkennen, ein größeres Verdienst, den Wert neuer Gedanken vor Anderen zu verstehen. In den hundert Jahren, auf die wir zurückblicken, namentlich in der älteren Zeit, hat das Zentralblatt viel vollständiger und genauer über Tatsachen als über Theorien berichtet. Von L. Meyers Abhandlung „Die Natur der chemischen Elemente als Funktion ihrer Atomgewichte" (Ann. d. Chem., VII. Suppl., S. 354 [1870]) und von Mendelejoff „Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente" (Ann. d. Chem., VIII. Suppl., S. 133 [1871]) hat das Zentralblatt nur die Titel angeführt. Die beiden Abhandlungen von Kekulé „Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs" (Ann. d. Chem. 106, S. 129 [1858]) und „Untersuchungen über aromatische Verbindungen" (Ann. d. Chem. 137, S. 129 [1866] scheint das Zentralblatt nicht referiert zu haben. Herr Redakteur Pflücke hat sich freundlichst bemüht, aber vergebens, mir die Referate herauszusuchen. Ganz anders wurde Tatsächliches berücksichtigt. Auch eine so knappe Beobachtung wie die von Wöhler über Calciumcarbid ist wiedergegeben, die Acetylensynthese von Berthelot genau referiert worden. Die Genauigkeit, die Güte eines Referats ist schwerer zu erreichen als die Vollständigkeit der Literaturstellen. Man kommt hier an die Grenzen der Organisation. Die Referate im „Chemischen Zentralblatt" und in den „British Chemical Abstracts" und in den „Chemical Abstracts" der American Chemical Society und in der „Analyse des travaux Français et Étrangers" der Société Chimique de France sind ungleichmäßig. Viele Referate sind besser und sind besser geschrieben als die Originalarbeiten, es gibt aber auch ungenaue Referate, fehlerhafte, fahrlässige, entstellende. Die Unterschiede zwischen vier Referaten einer und derselben Arbeit sind oft außerordentlich. Man benutzt manchmal am besten alle vier Referate, aber schöner wäre es, es gäbe nur ein Referat, ein tadelloses.

Die Arbeit des Referenten ist wichtig und verantwortungsvoll. Er bedarf voller Vertiefung und unbedenklichen Zeitaufwands, um sinngemäß und gut zu referieren. Er muß wohl jede Zeile lesen, und er soll auch zwischen den Zeilen lesen. Berzelius ist Vorbild eines Referenten; Ostwalds Referate waren zu subjektiv. Beide aber waren Kritiker, nicht nur Referenten. Kritik zu üben, ist freilich nicht Aufgabe des Zentralblatts. Am besten, der Redakteur selbst schriebe einen kleinen Teil der Referate auf den verschiedenen Gebieten als Vorbild und Norm. Für den Referenten gilt dasselbe wie für den Autor: Die wissenschaftliche Abhandlung muß so geschrieben sein, daß es dem Verfasser zur Zeit der Abfassung auf keine Weise möglich wäre, sie besser zu schreiben. Das Referat muß so erstattet sein, daß es dem Referenten unmöglich wäre, es zu verbessern. Der Einfluß der Referate auf den Fortschritt der Wissenschaft ist sehr groß. Es wäre besser, und es ist wirklich anzustreben, daß jedes Referat überprüft und von einem zweiten Referenten gegengezeichnet wird. Anonyme Referate sollte es nicht geben.

Das „Chemische Zentralblatt" wird weiter anschwellen. Das erste Halbjahr 1929 umfaßt 3501 Seiten, das Sachregister eines Jahrgangs ist ein dicker Band. Jeder Chemiker und jeder vorgerückte Studierende der Chemie sollte allwöchentlich die neue Nummer des Zentralblatts durchsehen. Für den Chemiker, der die Hochschule verläßt und der, von der rasch fortschreitenden Wissenschaft abgeschlossen, im Fabrikdienst steht, gibt es kaum ein anderes Mittel, sich vor Veralten und Spezialisieren und Stumpfwerden zu retten, als das Zentralblatt selbst zu abonnieren und es regelmäßig zu benutzen. Aber unter den Chemikern einer großen Fabrik, wie viele sind Abonnenten des Zentralblatts? Und in unseren großen Hochschulinstituten mit Hunderten von wissenschaftlichen Arbeitern, wie viele Exemplare des Zentralblatts gibt es in ihnen? Wieviel Exemplare haben die zahlreichen Gelehrten in einem Forschungsinstitut abonniert, z. B. im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem? Diese Zahl will ich gerne schätzen, aber publizieren will ich sie nicht.

Es wird trotz entgegenstehender gewichtiger Bedenken immerhin Erwägung verdienen, ob wir nicht künftig einmal das Zentralblatt in einzelne, vielleicht sogar in vier Abteilungen zerlegen und den Bezug der einzelnen Teile ermöglichen sollten? Die Abteilungen könnten etwa umfassen: I. Reine Chemie; II. Physikalische Chemie; III. Biochemie; IV. Angewandte Chemie mit Patentliteratur. Man könnte auch gliedern in I. Physikalische und anorganische Chemie; II. Organische Chemie; III. und IV. wie oben. Oder man könnte auch nur reine und angewandte Chemie trennen. Die Meinung eines Einzelnen soll und darf für die Fortentwicklung der Zeitschrift nicht maßgebend sein, aber sie mag Andere und Erfahrenere anregen, ihren Rat beizusteuern.

Die Maßnahme der Teilung könnte dazu beitragen, daß ein verschwenderischer Gebrauch zurückgedämmt würde: die Herstellung mehrerer und sogar zahlreicher Referate über die nämliche Arbeit in verschiedenen Zeitschriften und Jahresberichten. In der Chemie ist es damit viel besser geworden, aber in den Grenzgebieten versagt bisher die Rationalisierung. Wir hatten bis Ende 1896 neben dem „Chemischen Zentralblatt" unsere Referate in den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft". Im Jahre 1919 übernahm das Zentralblatt auch den Referatenteil der „Zeitschrift für angewandte Chemie". Die „Chemiker-Zeitung" hat, abgesehen von den Fortschrittsberichten, noch ihre eigene „Chemisch-technische Übersicht, Berichte über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie". Es wird in Deutschland wenige Mediziner geben, die Abonnenten des „Chemischen Zentralblatts" sind. Aber eine Abteilung „Biochemie" fände wohl bei Physiologen und Medizinern einen ansehnlichen Leserkreis. Außer den rasch erscheinenden Einzelreferaten gibt es zusammenfassende Übersichten und Fortschrittsberichte in der „Zeitschrift für angewandte Chemie", in der „Chemiker-Zeitung", in verschiedenen anderen Fachzeitschriften, in Jahresberichten und Jahrbüchern. Diese Zusammenfassungen sind desto mehr berechtigt und nützlich, je besser sie die Ergebnisse, nach Arbeitsgebieten und Problemen geordnet, in Zusammenhang bringen und kritisch darstellen. Vorbildlich scheinen mir dafür,

außer dem nicht mehr fortgeführten „Jahrbuch der Chemie" von R. Meyer die rasch erscheinenden und in knappe Form gebrachten „Anual Reports on the Progress of Chimistry" zu sein, die von der englischen Chemischen Gesellschaft zur Ergänzung ihrer Referatenzeitschrift herausgegeben werden; 25 Bände sind erschienen.

Wenn es gelingt, das Mehrfachreferieren in Deutschland weiter einzuschränken, so bleibt noch die bedeutendere und schwierigere Frage ungelöst, ob nicht und wie die nebeneinander bestehenden und miteinander wetteifernden Referatenzeitschriften unserer Wissenschaft in den verschiedenen Ländern in Zukunft miteinander Fühlung nehmen und mehr und mehr zusammenarbeiten sollen. Die größten und wichtigsten von den gleichartigen Referatenzeitschriften sind die der deutschen, englischen, französischen und nordamerikanischen chemischen Gesellschaften; dazu ist vor kurzem ein japanisches „Chemisches Centralblatt" gekommen, das Herr Prof. R. Majima ins Leben gerufen hat.

Die „British Chemical Abstracts" erscheinen in Großquartformat in zwei Sektionen, A, Pure Chemistry, monatlich, B, Applied Chemistry, halbmonatlich. Der Index, für beide Sektionen gemeinsam, umfaßte 1928 für die Autorennamen 274 und für das Sachregister etwa 300 Seiten.

Die American Chemical Society veröffentlicht halbmonatlich „Chemical Abstracts"; diese Zeitschrift wird gegenwärtig von einem Herausgeber, drei Mitherausgebern, 46 Hilfsredakteuren und 388 weiteren Referenten hergestellt. Das zweite Septemberheft ds. J. erreicht Seite 4596. Das Autorenregister des letzten Jahres erforderte 574 Seiten, das Sach- und das Formelregister 1170 Seiten.

Die Société Chimique de France veröffentlicht mit staatlicher Unterstützung ihr monatliches „Bulletin"; einen Teil der Hefte bildet die Referatenabteilung. In dem zuletzt erschienenen Heft, dem vom Juli, wird Seite 1004 des Referatenteils von 1929 erreicht. Die Referate dieses Heftes beziehen sich auf Arbeiten des vorigen und des laufenden Jahres. Für 1928 ist ein Autorenregister des Bulletin erschienen, das für Originalarbeiten und Referate 150 Seiten umfaßt.

Die Referate dienen der Wissenschaft ohne Abhängigkeit, ohne Rücksicht auf nationale Gesichtspunkte oder auf Sonderinteressen. Die Wissenschaft ist international, davon sind wir alle erfüllt. Jeder Fortschritt der Erkenntnis hat gleiches Gewicht, gleichviel von wem und von wo er stammt. Jeder Fortschritt der Erkenntnis soll Allen in gleichem Maße zugute kommen. Dies ist unsere Überzeugung und unser Bestreben. Aber in der Wirklichkeit sind wir von internationaler Geltung der Wissenschaft, wie wir sie anstreben, noch weit entfernt. „Auch internationale Vereinigungen", bemerkte ich in meiner Präsidentenrede in der Generalversammlung der Deutschen Chemischen Gesellschaft im Jahre 1926, „können nicht davor schützen, daß die Landesgrenzen und Sprachgrenzen natürliche Schranken darstellen, die von der fortschreitenden wissenschaftlichen Erkenntnis und Methodik nicht rasch genug und nicht ohne Abschwächung überwunden werden." Die Sprachgrenzen, sogar die Landesgrenzen sind gewaltige Barrieren für die Ausbreitung der Wissenschaft. Die Wirkung der Entdeckungen und neuen Erkenntnisse ist häufig von dem Einfluß abhängig, den die Persönlichkeit des Urhebers ausübt, und sie schwächt sich in merkwürdigem Maße mit der Entfernung ab, davon abgesehen, daß sie sich vom gesprochenen Wort zur Abhandlung, von dieser zum Referat abgeschwächt hat. Blicken wir vom Jubiläum des Zentralblatts auf die beiden anderen Hundertjahrfeiern der Gegenwart, die für Kekulé und für Schützenberger, so fragt es sich, ob August Kekulé, dessen Gedanken in unserer verbreitetsten Zeitschrift veröffentlicht wurden, etwa die Chemie in Frankreich in demselben Maße befruchtet hat wie in Deutschland. Genauer, Kekulé, damals noch immer Professor in Gent, hatte seine „Hypothese über die Konstitution der aromatischen Verbindungen" früher als in Liebigs Annalen schon im Bulletin de la Société Chimique de Paris (vom 27. Jan. 1865) veröffentlicht. Aber sogar noch nach Kekulés Tod hat ein wichtiger Teil der chemischen Lehrbücher in Frankreich jene alten Formeln organischer Verbindungen (mit C = 6 und O = 8) gelehrt, die wir im Nachbarland vierzig Jahre zuvor dank Kekulé durch die heute geltenden und strukturell gedeuteten ersetzt hatten. Und hat Paul Schützenbergers Lebensarbeit dieselbe Bedeutung für die Chemie in Deutschland oder z. B. in den Vereinigten Staaten wie für unsere Fachgenossen in Paris? Kommen denn die verbesserten Arbeitsweisen in gleichem Maße den verschiedenen Ländern zustatten? Wie spiegeln sich in einem „Guide pour les manipulations de Chimie biologique" heute die Arbeitsmethoden für Chlorophyll und den Blutfarbstoff und für Fermente? Die internationalen Zusammenkünfte können dies ein wenig verbessern, freilich nur wenig, denn es besteht die Gefahr, daß sie große Jahrmärkte werden, vor deren Gedränge wir älteren und weltfremden Gelehrten Scheu haben. Auf ihnen wird eine laute Stimme mehr wirken als ein tiefer Gedanke. Notwendig aber ist vermehrter Austausch von Gedanken, Anschauungen und Methoden. Dieser Austausch wird auch beim besten Willen aller Einsichtigen nur gelingen, wenn wir alle in Deutschland, Frankreich, England, Amerika und in den anderen Ländern den Fremdsprachen mehr Aufmerksamkeit und Fleiß zuwenden. Es ist schwer genug für den Chemiker, aber unerläßlich.

Solang die Referate in den referierenden Organen der verschiedenen Länder so ungleich ausfallen wie in vielen Fällen heute, haben sie Wert nebeneinander. Je besser die Referate werden, desto ähnlicher einander. Die amerikanischen Abstracts beziehen schon einen Teil ihrer Referate von den British Chemical Abstracts. Dies ist ein beginnendes Zusammenwirken, das in Zukunft in allen Ländern systematisch ausgestaltet werden muß. Wenn aber dieselben Referate in den verschiedenen Zeitschriften verbreitet werden sollen, dann ist es wünschenswert, daß sie nicht nur von einem einzigen Referenten fertiggestellt werden. Die Verantwortung sollte geteilt, die Sicherheit vermehrt werden. Die weitere Entwicklung der immer mehr anwachsenden referierenden Unternehmungen wird so zu erwarten und so zu leiten sein, daß jede einzelne von ihnen streben wird, immer besser zu referieren, Pünktlichkeit, Genauigkeit, Vollständigkeit soweit als möglich zu steigern. Dadurch werden die referierenden Zeitschriften der verschiedenen, miteinander befreundeten Chemischen Gesellschaften einander immer mehr und mehr ähnlich werden. Die unabhängige Herstellung der Referate in mehreren Sprachen und mehrerer Referate in einer Sprache wird dadurch zu einem Absurdum werden. Und so mögen die referierenden Zeitschriften in zunehmendem Maße miteinander und füreinander arbeiten, bis sie sich einst, unterstützt durch Beschleunigung des Postverkehrs in den nächsten Jahrzehnten, zu einer gemeinsamen Unternehmung mit Ausgaben in verschiedenen Sprachen verschmelzen werden. [A. 158.]

Normierung der chemisch-wissenschaftlichen Literatur.

Von Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam-Wildpark.

(Eingeg. 11. Oktober 1929.)

Ausgehend von dem am 18. Mai 1917 durch den Verein Deutscher Ingenieure gegründeten Normalienausschuß für den allgemeinen Maschinenbau entwickelte sich der Aufgabenkreis der Normung über das Fachgebiet des Maschinenbaus hinaus in wenigen Monaten derart, daß bereits im Dezember 1917 der Normenausschuß der Deutschen Industrie gegründet werden konnte, aus dem dann schließlich der Deutsche Normenausschuß entstand. Unter reger Anteilnahme der technischen Fachkreise wurde bisher eine umfangreiche Normungsarbeit auf den verschiedensten Gebieten der Technik geleistet, deren Ergebnisse in den sogenannten Deutschen Industrienormen [Kennzeichen: DIN] festgelegt wurden.

Auch auf internationaler Grundlage entwickeln sich diese Arbeiten seit dem Jahre 1928 infolge der Gründung der International Federation of National Standardizing Associations [ISA][1]) in erfolgversprechender Weise.

Auf dem Gebiete der Literatur, gleichgültig, ob es Buch- oder Zeitschriftenliteratur ist, besteht für den fachkundigen Benutzer schon seit langem die Erkenntnis, daß auch hier die ordnende Hand einer Normung Ersprießliches leisten könnte. Diesem Spezialwunsch hat der Deutsche Normenausschuß durch Schaffung des Fachnormenausschusses für Bibliothekswesen unter dem Vorsitz des Generaldirektors der Preußischen Staatsbibliothek, Geheimrat Prof. Dr. Krüß, Rechnung getragen. Dieser Fachnormenausschuß hat sich neben anderen rein bibliothekarischen Fragen zur Aufgabe gemacht, die das Buch- und Zeitschriftenwesen betreffenden Normungsfragen zu bearbeiten, wie z. B.: Vereinheitlichung der Buch- und Zeitschriftenformate, Aufstellung von Normen für Bücherregale und Magazine, Einführung des Dezimalklassifikationssystems bei der Katalogisierung in Bibliotheken, Ausarbeitung einheitlicher Vorschriften für das Zitieren von Zeitschriften, Festlegung einheitlicher Regeln für die alphabetische Anordnung in Autorenverzeichnissen, Adreßbüchern usw., einheitliche Transkription fremder Sprachen usw. Die Vorarbeiten werden wieder von vier Arbeitsausschüssen durchgeführt, die folgende Gebiete bearbeiten:

1. Die Normung von Zeitschriftenformaten,
2. Normung der Zeitschriftengestaltung (Ordnungsmerkmale, Abkürzung von Zeitschriftentiteln),
3. Normung der Bibliotheksvordrucke,
4. Dezimalklassifikation.

Vertreter der wichtigsten wissenschaftlichen und technischen Körperschaften, Redakteure von Referatenorganen usw. werden zu diesen Arbeitsausschüssen, dessen Mitglieder überwiegend Bibliothekare sind, zur Mitwirkung herangezogen.

Gleiche Ziele verfolgen die Bestrebungen des Ausschusses für Technisches Schrifttum beim Deutschen Verband Technisch-Wissenschaftlicher Vereine E. V. Berlin, der, um Doppelarbeit zu vermeiden, sich in den jeweiligen Fragen mit den betreffenden obengenannten Ausschüssen zu einer gemeinschaftsarbeit zusammenfindet.

Was die Formatnormung von Zeitschriften betrifft, so haben die Vorteile wohl mehr für die Bibliotheken als für den Leser Bedeutung und liegen hauptsächlich darin, daß die Aufbewahrung sowohl der Zeitschriften als auch der Separatabdrucke räumlich rationeller wird, daß man Aufsätze leichter aus einer Zeitschrift in die andere übernehmen kann; auch die Versendung genormter Zeitschriften würde sich beim Postzeitungsamt einfacher gestalten.

Ein einheitliches Zeitschriftenformat ist also für Bibliotheken ohne Zweifel von großer Bedeutung. Dieser Gedanke ist nicht nur von Bibliothekaren immer wieder geäußert worden, sondern auch Naturwissenschaftler von großem Range (Wilhelm Ostwald, Frau Curie) haben sich mit dieser Frage der Formatnormierung beschäftigt. Im Gegensatz zu der schnellen Einführung der Papier-DIN-Formate, die ja bekannt und im wesentlichen auf das Entgegenkommen der Behörden zurückzuführen ist, hat die Einführung einheitlicher Zeitschriftenformate bei Verlegern großen Widerstand gefunden, da die Umstellung eines Zeitschriftenformats zweifellos mit großen Kosten verbunden ist. Nach Prinzhorn[2]) haben sich heute jedoch schon etwa 300 technische und wirtschaftliche Zeitschriften auf ein Einheitsformat umgestellt.

Für den Chemiker, der Zeitschriften sucht, ist das Problem der einheitlichen Zeitschriftenabkürzungen von großer Bedeutung. Von den verschiedensten Seiten, von Verbänden, wissenschaftlichen und technischen Körperschaften und auch von Einzelpersonen ist auf die Wichtigkeit einer Abkürzungsnorm von Zeitschriften immer wieder hingewiesen worden. Chemiker, Mediziner und Ingenieure sind bei ihrer Literatursammelarbeit in der ständig anwachsenden Fachliteratur oft auf mystisch anmutende Literaturzitate gestoßen und haben kostbare Zeit vergeuden müssen, um die betreffende Originalarbeit überhaupt ausfindig zu machen. Diese Unklarheit in den bisher geübten Zitierformen ist so groß, daß sie W. Rust[3]) veranlaßt haben, ein „Verzeichnis unklarer Titelkürzungen deutscher und ausländischer Zeitschriften herauszugeben. Dieses Buch zeigt, was in dieser Hinsicht dem Leser von Zeitschriften zugemutet wird.

Für das Gebiet der Naturwissenschaften besteht ebenfalls noch keine einheitliche Regelung der Zeitschriftenabkürzungen. Versuche, zu einer Abkürzungsnormung bzw. zu einem System für Abkürzungen zu gelangen, sind von der Vereinigung der Deutschen Medizinischen Fachpresse durch Herausgabe der „Periodica medica", ein Verzeichnis der Titelabkürzungen der Medizin und ihrer Grenzgebiete, sowie auf dem Gebiete der Chemie vom „Chemischen Zentralblatt" gemacht worden. Die vom Chemischen Zentralblatt eingeführten Abkürzungen haben sich seit Jahrzehnten in der chemischen Literatur gut bewährt und noch keine Veranlassung zu Mißverständnissen bei den Fachgenossen gegeben. Schließlich hat R. J. Meyer, der Redakteur

[1]) W. Hellmich, Internationaler Bund der nationalen Normenvereinigungen, Forsch. u. Fortschr. 5, 315/16 [1929].

[2]) Prinzhorn, Zentralblatt für Bibliothekswesen 45, 522—33 [1928].

[3]) Otto Harrassowitz, Leipzig 1927.

von Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, im Vorwort des Bandes „Edelgase" die Schwierigkeiten der Zeitschriftenzitierung erörtert und Regeln zur Bildung einheitlicher Zitate für die Handbuchliteratur aufgestellt. Eine sehr umfassende Vorarbeit in der Frage der Zeitschriftenabkürzungen ist von den Engländern geleistet worden, die in der „World List of scientific Periodicals"[4]) 25 000 naturwissenschaftliche, medizinische, technische und wirtschaftliche Zeitschriften zusammengestellt und Kürzungsvorschläge nach einem einheitlichen Verfahren gemacht haben. Diese Vorschläge haben sie zum Zwecke einer internationalen Annahme der „Internationalen Kommission für geistige Zusammenarbeit" empfohlen.

Der Fachnormenausschuß für Bibliothekswesen hat in seiner Arbeitsgruppe für Zeitschriftengestaltung die genannten Abkürzungsverfahren verglichen und hat in der DIN-Vornorm 1502 in enger Anlehnung an die „World List" Grundsätze für das Zitieren wissenschaftlicher Zeitschriften zusammengestellt. Voraussichtlich werden Vertreter des Fachnormenausschusses und der „World List" in nächster Zeit zu einer Gemeinschaftsarbeit zusammentreten, so daß eine Einigung in der Regelung der Abkürzungsverfahren in Zeitschriften wohl bald erzielt werden dürfte.

Damit wird die Abkürzungsfrage jedoch nicht erschöpft sein. Anforderungen, die an ein Zitat einer periodisch erscheinenden Zeitschrift gestellt werden, sind grundsätzlich anders, als die an ein Literaturzitat in Handbüchern. Bei den Zeitschriften muß die Abkürzung so gewählt werden, daß ohne Schwierigkeiten dem fachkundigen Leser die eindeutige Rekonstruktion des vollständigen Titels der Zeitschrift möglich ist. Bei den Handbüchern kann die Abkürzung kurz gestaltet werden in Form eines charakteristischen Sigels z. B.: A. für Liebigs Annalen der Chemie, B. für Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Soc. für Journal of the Chemical Society, London usw., da sich die Zitate von nur etwa 200 bis 300 Zeitschriften in einem Handbuch ständig wiederholen werden und im Bedarfsfalle die Abkürzungstabelle unschwer eingesehen werden kann. Dementsprechend sind auch in der Praxis für Buch- und Zeitschriftenliteratur zwei Arten von Abkürzungen bisher im Gebrauch.

Zur Erleichterung der Zeitschriftenverwaltung und als Unterlage zum Zitieren hat der Fachnormenausschuß für Bibliothekswesen in seiner DIN-Vornorm 1501 eine Zitierleiste (Ordnungsleiste), die auf die erste Umschlagsseite jeder Zeitschrift gesetzt werden soll, vorgeschlagen. Diese Zitierleiste soll als wesentliche Angaben Band, Jahrgang, Heft, Seitenzahl, Ort und Erscheinungsdatum und schließlich die genormten Zeitschriftenabkürzungen enthalten, etwa in der Weise:

Biochem. Z. Bd. 212	**Nr. 4/6**	**Seite 241—491 Berlin 11.9.1929**

Durch die Angabe der genormten Zeitschriftenabkürzungen auf jedem Zeitschriftenumschlag wird die Einführung einer einheitlichen Kürzungsform wesentlich unterstützt. Einige deutsche Verleger haben in dieser Hinsicht schon Pionierarbeit geleistet. Auch für die Buchliteratur wäre eine solche Angabe der Zitierabkürzung sehr praktisch.

Die Behandlung der Einführung des Dezimalklassifikationssystems als Ordnungsgrundlage für die Katalogisierung in Betriebsbibliotheken ist eine rein bibliothekarische Angelegenheit und kann hier nur in Verbindung mit der Tatsache Erwähnung finden, daß einige chemische Zeitschriften, z. B. Chemisch Weekblad, Chimie et Industrie, La Revue des Produits chimiques und Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas die Indexnummer des auf Grund des Dewey-Systems vom Institut International de Bibliographie de Bruxelles im Manuel du répertoire bibliographique universel niedergelegte DK-System an den Kopf ihrer Abhandlungen und Buchbesprechungen setzen. Zweifellos sind mit dem DK-System auf dem Gebiete der Elektrotechnik recht gute Erfahrungen gemacht worden.

Bei der Dezimalklassifikation braucht man in der Tat nur bis zehn zählen zu können. Sie teilt nämlich das gesamte Gebiet des menschlichen Wissens in zehn große Gruppen, die durch eine einziffrige Zahl bezeichnet werden, z. B.: 5. Naturwissenschaften, 6. angewandte Wissenschaften. Die Unterteilungen ergeben sich wiederum durch Anfügung der Zahlen 0 bis 9 an die Hauptgruppen. So ist 51 Mathematik, 53 Physik, 54 Chemie und so fort. Ein Beispiel möge das System erläutern[5]): Das belgische Patent Nr. 198 453 mit der Überschrift „Production de dérivés halogénés de l'indigo" wird durch die Ziffer 667.211.53 gekennzeichnet, deren Erklärung folgt: 667.2 Färberei, 667.21 Farbstoffe, 667.211 natürliche organische Farbstoffe, 667.211.5 aus Blättern, Blüten oder Körnern stammende Farbstoffe und schließlich 667.211.53 Indigo.

In den Rahmen der Frage der Normierung in der chemischen Literatur gehört auch die Erwähnung der Merkblätter für technisch-wissenschaftliche Veröffentlichungen, die vom Deutschen Verband Technisch-Wissenschaftlicher Vereine herausgegeben sind. Diese bezwecken, den Verkehr zwischen Autor und Redaktion zu erleichtern. Sie geben Anweisungen zum korrekten Anfertigen eines Manuskriptes und Anregungen über die Zitierform in den Abhandlungen usw. Der Leitsatz, daß jeder Abhandlung „eine kurze Inhaltsübersicht und eine Zusammenfassung beigegeben werden soll, um Zweck und Ergebnisse der Arbeit in knapper Form darzulegen", wird in vielen Zeitschriften bereits angewandt. So hat z. B. die Zeitschrift „Chemische Fabrik" einen kurzen Vorblick unter dem Titel eingeführt. Die Zusammenfassung der Arbeit wäre zweckmäßig so zu gestalten, daß sie in den Referatenorganen nach Möglichkeit ohne weiteres Verwendung finden könnte.

Ein für die Registerbearbeitung von Referatenorganen notwendiger Hinweis wäre hier die Forderung nach einer gleichmäßigen Angabe aller Vornamen des Autors, besonders bei Namen häufigen Vorkommens, wie „Müller" und „Schulze", weil nur dadurch eine einwandfreie Registrierung gewährleistet werden kann. Auch die Angabe des Wohnortes des Verfassers einer Abhandlung erscheint mir sowohl in der Originalarbeit als auch im Referat von Wichtigkeit, denn diese einfache Angabe kann unter Umständen viel Zeitersparnis bedeuten, falls man mit dem Autor in Verbindung treten will.

An dieser Stelle sei auch auf die häufig vorkommende Nachlässigkeit der Autoren hingewiesen, die darin besteht, daß bei laufenden Mitteilungen nicht auf die letztvorhergehende Mitteilung verwiesen wird. Bei der Literatursammelarbeit erwächst dadurch eine große Nachschlagetätigkeit. Es ist deshalb von sehr

[4]) Publ. 1900—21, 2 Bände, Oxford Univ. Press 1927.

[5]) J. Hanauer, Dezimalklassifikation und Chemie, Chem.-Ztg. 45, 389. Einheitliche Registrierung der Aufsätze, Ztschr. angew. Chem. 40, 1036—37 [15. Sept. 1927].

großem Nutzen, wenn die Redaktionen und Autoren auf diese wichtigen Formalitäten hingewiesen werden.

Am Schlusse dieser Ausführung sei noch auf die Frage der in wissenschaftlichen Abhandlungen anzuwendenden Rechtschreibung eingegangen. Auf dem Gebiete der Chemie haben die meisten Fachzeitschriften die allgemein in Deutschland übliche Rechtschreibung nach Duden im Gebrauch. Dem internationalen Charakter der Wissenschaft entsprechend, hat jedoch der Verein Deutscher Ingenieure unter Mitwirkung von Fachverbänden und hervorragenden Fachleuten im Jahre 1907 eine von Hubert Jansen vorgeschlagene und bearbeitete Rechtschreibung der naturwissenschaftlichen und technischen Fremdwörter herausgegeben. Diese Jansensche sogenannte wissenschaftliche Rechtschreibung hat die Deutsche Chemische Gesellschaft allen von ihr herausgegebenen Werken zugrunde gelegt: den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Beilsteins Handbuch der organischen Chemie und dem Chemischen Zentralblatt.

Ein Beispiel zeigt am besten den Unterschied der Jansonschen und Dudenschen Orthographie. So wird nach Jansen: „Calcium", „Cer", „Cyan", nach Duden „Kalzium", „Zer", „Zyan" geschrieben, also eine erhebliche Abweichung von der Schreibweise in englischer, französischer und italienischer Sprache. Das Jansonsche Werk ist „durch äußerst mühsame und zeitraubende Verhandlungen und Arbeiten zustande gekommen, um der die Sammlung und Übersicht des wissenschaftlichen Materials empfindlichst schädigenden Zersplitterung in der wissenschaftlichen Orthographie ein Ende zu machen". Hervorragende Vertreter der Rechtschreibung, des Verlagsbuchhandels, des Buchdrucks, der Naturwissenschaften und technischen Publizistik, wichtiger Vereine und Behörden haben sich an der Arbeit mitbeteiligt. Es wäre zu begrüßen, wenn auf diesem Wege weitergearbeitet und diese Orthographie in der chemischen Fachliteratur als allgemeine Grundlage eingeführt würde. [A. 155.]

Zur Nomenklatur der organischen Chemie.

Von Prof. Dr. B. Prager, Berlin.

(Eingeg. 3. Oktober 1929.)

Die Nomenklatur der organischen Verbindungen wird mitunter als das Sorgenkind der Chemie bezeichnet. In der Tat hat sie im Verhältnis zu der glänzenden Entwicklung der organischen Chemie nur mäßige Fortschritte aufzuweisen. Mängel, die seit Jahrzehnten empfunden werden, bestehen auch heute. Vielleicht kann man ohne Übertreibung sagen, daß es einem Meister unserer Wissenschaft eher gelingen wird, ein ihm vorschwebendes noch so kompliziertes Strukturgebilde durch Synthese zu verwirklichen, als ihm einen deutlichen und bequemen Namen mit auf den Weg zu geben. Bedenkt man, wieviel Mühe schon auf die Verbesserung unserer Nomenklatur verwendet worden ist, so drängt sich die Frage auf, ob hier nicht unüberwindliche Schwierigkeiten vorhanden sind. So wenig erfreulich eine derartige Erkenntnis auch wäre, so hätte sie doch den Nutzen, von zukünftigen aussichtslosen Bemühungen abzuhalten und zu bescheidener Begrenzung der Ziele zu mahnen.

Bevor auf die Mängel der Nomenklatur im einzelnen eingegangen wird, sei — als auf ihre letzte Ursache — auf die große Zahl der zu benennenden Objekte hingewiesen. Es sind zur Zeit weit über 200 000 organische Verbindungen als bekannt anzunehmen. Von ihnen haben nur einige Tausend eingebürgerte Trivialnamen (wie Anilin, Salicylsäure), die sich bequem gebrauchen lassen, aber über die Konstitution nichts aussagen. Häufig stammen sie aus der Zeit, als die Konstitution der Verbindungen noch nicht aufgeklärt war, und selbstverständlich werden auch in Zukunft neu aufgefundene Stoffe von vorläufig unbekanntem Bau mit Trivialnamen belegt werden. Es kann aber keine Rede davon sein, die Masse der bekannten Verbindungen auf diese Weise benennen zu wollen; für sie kommt keine Benennungsart in Betracht als die Bildung eines Namens, der die Konstitution so genau wie nur möglich zum Ausdruck bringt bzw. die konstitutive Beziehung zu einfacheren, mit Trivialnamen belegten Verbindungen erkennen läßt. Diese „rationellen" bzw. „halbrationellen" Namen sind es auch, welche vorwiegend die Schwierigkeiten hervorrufen, von denen im folgenden die Rede sein wird.

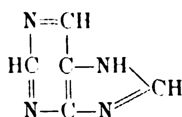
Bei gerechter Beurteilung wird man zunächst anerkennen, daß die Nomenklatur, wie sie sich bisher entwickelt hat, immerhin eine Kunstsprache von beträchtlicher Leistungsfähigkeit darstellt. Namen wie α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylamid für $C_6H_5.CH(OH).CHBr.CO.NH.C_2H_5$ oder N-Methyl-N-äthyl-N'-[$\alpha.\delta$-diamino-caproyl]-hydrazin für $(CH_3)(C_2H_5)N.NH.CO.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$ können doch noch als leicht zu deuten und in Sprache und Schrift praktisch verwendbar gelten. Es ist ein recht großer Teil der Verbindungen, der mit Namen von etwa solcher Länge und Deutlichkeit gekennzeichnet werden kann. Bei kompliziert gebauten Verbindungen ändert sich nun aber das Bild. Hier werden die rationellen Namen nicht nur übermäßig lang, sondern sie müssen auch mit so vielen und verschiedenartigen Ziffern, Buchstaben, Indizes, Präfixen usw. ausgestattet werden, daß die Rückübersetzung in eine Strukturformel ohne spezialistische Vertrautheit mit der betreffenden Verbindungsklasse nicht immer möglich ist. Schon in den 1886 zu festlicher Gelegenheit herausgegebenen „Berichten der durstigen chemischen Gesellschaft" ist in sehr witziger Art über diese Namenungeheuer gespottet worden. Allein, wie so häufig, der Spott ist leichter als die Abhilfe. Wohl ist es möglich, neue Prinzipien der Benennung zu ersinnen; man kann aber schon vorher gewiß sein, daß sie nur in den einfacheren Fällen zu befriedigenden Resultaten führen werden; denn eine große Menge von Einzelheiten, die nun einmal an einem komplizierteren Gebilde auszudrücken ist, wird immer nur durch eine entsprechende Zahl von Namensbestandteilen zu bezeichnen sein.

Man darf nicht glauben, daß das Problem zu lösen sein müsse, weil die Sprache des täglichen Lebens, die sich ja doch mit einer unendlichen Zahl von Dingen zu beschäftigen hat, ohne Wortungeheuer auszukommen vermag. Das Verfahren der Alltagssprache wäre für die wissenschaftlichen Bedürfnisse ganz unzureichend. Fast jedes ihrer Worte ist vieldeutig und erhält nur aus dem Zusammenhang den jeweils genügend bestimmten Sinn. Mit dem Worte „Glas" kann beispielsweise die

chemische Zusammensetzung, in anderem Zusammenhang vielleicht ein physikalischer Erstarrungszustand von chemisch ganz verschiedenen Verbindungen gemeint sein; bei wieder anderer Gelegenheit, etwa bei einem Gespräch im Theater, kann ein Opernglas, in einer Gastwirtschaft ein Trinkglas gemeint sein usf. Auf die genaue Beschreibung des jeweils gemeinten Objektes, etwa nach Form, Größe, kann in solchem Zusammenhang im allgemeinen verzichtet werden. Sobald sich die Notwendigkeit ergibt, eine Sache genauer zu bestimmen, werden auch die Bezeichnungen des praktischen Lebens lang und schwerfällig. Es sei an den Namen „Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands" erinnert. Bei sehr genauen Begriffsbestimmungen, so bei Abfassung von Verträgen, müssen manche Worte, etwa Liquidationserlös, Gewinnanteil, Schadenersatz, durch besondere Anmerkungen erläutert werden. Trotzdem wird dauernd ein Heer von Juristen in Bewegung gesetzt — zu Zeiten sogar ein Heer von Soldaten —, weil die Parteien den Vertragsinhalt verschieden auffassen oder aufzufassen vorgeben.

Wozu aber — könnte ferner eingewendet werden — bildet man schwerfällige rationelle Namen, wenn ihre Deutung doch nicht ohne weitere Studien möglich ist? In der Tat wird man sich in manchen Zusammenhängen durch Anführung einer Strukturformel besser als durch einen Namen verständlich machen können. Dennoch ist die Bildung der Namen in anderen Fällen unentbehrlich, etwa bei sprachlicher Behandlung des Strukturunterschiedes zweier ähnlich gebauter Verbindungen, bei systematischen Zusammenstellungen von Derivaten u. dgl. Hier ist dann eine Notiz über die Bedeutung von Ziffern und anderen Kennzeichnungen als Erläuterung am Platze.

Wir kommen also zu dem Resultat, daß eine völlige Ausmerzung der Namenungeheuer nie zu erreichen sein wird. Nun ist aber, wie die Erfahrung lehrt, dafür gesorgt, daß diese Ungeheuer sich nicht ins Ungemessene vermehren. Wird nämlich die Nachkommen- oder Vetternschaft eines solchen Wesens zu groß, so stellt sich gewöhnlich zur rechten Zeit ein Trivialname ein. Wie schwierig würden die vielen der Harnsäure nahestehenden, synthetisch hergestellten Verbindungen, die sich von dem Stammkern



ableiten, zu benennen sein, wenn man für diesen Stammkern nicht den Trivialnamen Purin zur Verfügung hätte, sondern ihn mit Kunstnamen, wie etwa Methenyl-4,5-diamino-pyrimidin oder auch 4,5-[Imidazolo-4′,5′]-pyrimidin bezeichnen müßte. In anderen Fällen erhält eine Verbindung von komplizierter Struktur eine besondere technische oder pharmazeutische Bedeutung und wird deshalb mit einem handlichen Trivialnamen (z. B. Indanthren) belegt, der mitunter eine geeignete Grundlage zur Benennung von Derivaten bietet. Es muß aber betont werden, daß man sich in der wissenschaftlichen Chemie bei der Einführung von Trivialnamen durchaus eine Beschränkung auferlegen muß. Aus einem Trivialnamen kann eben die Struktur einer Verbindung nicht abgelesen werden, und die übermäßige Vermehrung solcher Namen würde also die Anforderung an das Gedächtnis der Chemiker immer weiter steigern und die Verständlichkeit der chemischen Abhandlungen erschweren. Insbesondere sollten in der wissenschaftlichen Chemie möglichst nur wirkliche Stammverbindungen, nicht aber beliebige Derivate ohne zwingenden Grund mit nichtrationellen Namen belegt werden. Die Einführung der Bezeichnung Tetralin an Stelle von Tetrahydronaphthalin läßt sich durch die technische Bedeutung dieser Verbindung rechtfertigen und bietet ja auch als Grundlage zur Benennung nahestehender Derivate den Vorteil der Kürze. Wenn aber bei anderen Abkömmlingen abermals Sonderbenennungen vorgenommen werden und Namen wie Tetralacylchlorid (statt Tetrahydronaphthoylmethylchlorid $C_{10}H_{11}.CO.CH_2Cl$), Tetroylpropionsäure (statt Tetrahydronaphthoylpropionsäure) gebildet werden, so wird der Vorteil der Kürze durch die Gefahr der Erschwerung des Verständnisses aufgehoben. Es ist ja trotzdem möglich, am Anfang eines Vortrages oder auch einer Abhandlung solche Namensverkürzungen zwecks Erleichterung des sprachlichen Ausdrucks anzukündigen. Aber diese Verkürzungen sollten auf den Gebrauch ad hoc beschränkt bleiben und weder in zukünftigen Abhandlungen als bereits bekannt vorausgesetzt, noch bei Bearbeitung der Literatur in Sammelwerken berücksichtigt werden. Werke der letzten Art können ja auf die vollständig ausgebildeten rationellen Namen doch in keinem Fall verzichten, und so würde sich nur eine überflüssige Vermehrung der meist ohnedies allzu reichlich vorhandenen Namen ergeben.

Haben wir uns bisher mit der Schwerfälligkeit der organischen Nomenklatur beschäftigt, so müssen wir nun den Fall ihres gänzlichen Versagens ins Auge fassen. Nicht allzu oft, aber doch immer wieder werden Gebilde hergestellt, die auf dem üblichen Wege rationell nicht benennbar sind. In gewissem Sinne können diese Fälle als wissenschaftlich besonders wichtig betrachtet werden. Denn die Unbenennbarkeit kann sehr wohl mit dem bisherigen Fehlen analoger Verbindungen, d. h. mit der nun erfolgten wesentlichen Ausweitung der wissenschaftlichen Erfahrung zu erklären sein. Gerechterweise kann man hier der Nomenklatur keinen Vorwurf machen. Zu beseitigen wird diese Unvollkommenheit auch nie sein, weil der Weg der Entwicklung einer Wissenschaft nicht vorausgesehen werden kann. Neu auftretende Bedürfnisse werden von den Forschern, die ihre Ergebnisse bekanntzumachen wünschen, so gut es gelingt, befriedigt werden müssen, und dies kann unmöglich immer in solcher Weise geschehen, wie es vielleicht in späterer Zeit vom Standpunkt abermals erweiterter Erfahrung erwünscht sein würde. Die ungleichartige, ja inkonsequente Gestaltung der Nomenklatur erklärt sich so. Auch hier besteht ein Parallelismus mit den natürlichen Sprachen, die ja in langen Zeiträumen nach Bedürfnissen und Gewohnheiten sich entwickelt haben und, wie jede Grammatik lehrt, alles eher als konsequent aufgebaut sind. Man denke an die vielleicht philologisch erklärbaren aber heute doch willkürlich anmutenden Geschlechtsbezeichnungen wie der Hammer, die Zange, das Beil oder an die inkonsequent gebauten Zahlwörter wie hundertfünfundzwanzig statt hundertzwanzigfünf. In der organischen Chemie wird man zwar auf nachträgliche Regulierungen nicht ganz zu verzichten brauchen. Aber der wirklich folgerichtigen Durchführung steht unter Umständen die Notwendigkeit entgegen, auf die vorhandene Literatur Rücksicht zu nehmen. Es geht nicht an, große und wichtige Teile der Literatur durch Einführung ganz veränderter Namen schwer benutzbar zu machen.

Viel mehr als das Versagen — es mutet paradox an — hat die allzu große Mannigfaltigkeit der Benennbarkeit

der organischen Verbindungen Schwierigkeiten gezeitigt. Die Verbindung $CH_3 . CO . CH_2 . CH(OH) . CH_3$ kann z. B. die Bezeichnungen Pentanol-(4)-on-(2), δ-Oxy-β-oxo-pentan, Methyl-[β-oxy-propyl]-keton, Methyl-acetonyl-carbinol und noch Varianten von diesen erhalten. Hierzu kommt, daß die Kennzeichnung durch Buchstaben und Ziffern auch in anderem Sinne möglich ist, so daß die beiden ersten Namen auch in den Formen Pentanol-(2)-on-(4) und β-Oxy-δ-oxo-pentan erscheinen können. Überhaupt bereitet die Vielfältigkeit der Bezifferungsmöglichkeiten in ähnlicher Weise Schwierigkeiten wie die der Benennung; sie ist in gewissem Sinne ein Spezialfall von dieser. Auf einige Besonderheiten des Bezifferungsproblems soll aber bei dieser Gelegenheit hingewiesen werden. Eigentlich sind es nicht die Strukturformeln, sondern die diesen gegebenen Namen, auf die sich die Stellungsbezeichnungen beziehen. Wenn man der oben angeführten Verbindung den Namen Pentanol-(4)-on-(2) gibt, so würde das Chlorderivat $CH_3 . CO . CH_2 . CH(OH) . CH_2Cl$ den Namen 5-Chlor-pentanol-(4)-on-(2) erhalten. Diese Stellung des Chlors kann aber natürlich nicht durch die Ziffer 5 ausgedrückt werden, wenn man die Verbindung als Chlorderivat des Methyl-[β-oxy-propyl]-ketons kennzeichnen will; man kann sie dann nur Methyl-[γ-chlor-β-oxy-propyl]-keton nennen; denn mit einem Namen wie 5-Chlor-[methyl-β-oxy-propyl-keton] wäre natürlich gar nichts anzufangen. Das Problem der Bezifferung kann also nicht gesondert, sondern nur in Einheit mit dem Nomenklaturproblem behandelt werden. Aber auch auf einen und denselben Namen können, wie oben erwähnt, noch verschiedene Bezifferungsarten Anwendung finden. Die hierdurch bedingte Willkür ist so lange harmlos, als jede der möglichen Bezifferungsvarianten schließlich doch zum selben Formelbilde führt, wie im obigen Beispiel des Pentanolons. Verhängnisvoll aber ist die Doppelbezifferung bei Namen wie Inden, Cumaron, Kresol. Hier ist durch die verschiedenartige Wahl des Ausgangspunktes der Bezifferung seitens der verschiedenen Autoren eine rechte Schwierigkeit entstanden.

Die Vielfältigkeit der Benennungen und mitunter auch der Bezifferungen hat nun zur Folge, daß eine und dieselbe Verbindung an den verschiedenen Stellen der Literatur unter ganz verschiedenen Bezeichnungen erwähnt wird. Man sieht leicht ein, daß mit den verschiedenen Namen sich sehr gut die verschiedenen Beziehungen der Verbindung zu anderen Verbindungen ausdrücken lassen, und für die sprachliche Darlegung chemischer Gedanken ist der Reichtum des Ausdruckes von großem Vorteil. Allein bei der Herstellung von Registern macht es die größten Schwierigkeiten, alle über eine Verbindung vorliegenden Angaben unter einem Namen zusammenzubringen; und wenn dies mit beträchtlichem Arbeitsaufwand auch gelungen ist, so bleibt die Auswahl eines der vielen vorkommenden Namen als Registernamen doch willkürlich, und ein Benutzer des Registers wird von vornherein nicht wissen können, unter welchem Stichwort er zu suchen hat. Es ist auch nicht daran zu denken, etwa unter jedem möglichen Namen eine Verweisung auf den Registernamen anzubringen; dazu ist die Zahl der Möglichkeiten viel zu groß. Diese Schwierigkeit der Namensflut hat den ersten Anstoß zum Versuch einer Reform der Nomenklatur gegeben. Der im Jahre 1892 in Genf versammelte Internationale Kongreß zur Regelung der chemischen Nomenklatur faßte den Plan, eine rationelle Nomenklatur zu schaffen, die jeder Verbindung einen sozusagen offiziellen Registernamen erteilen sollte. Diese „Genfer Nomenklatur" ist einigermaßen vollständig nur für die acyclischen Verbindungen ausgearbeitet worden. Das ihr zugrunde liegende Gedankenwerk muß auch heute noch als höchst sinnreich bewundert werden. Auch hat sie für manche Körperklassen, besonders die ungesättigten Verbindungen (etwa die Methylheptenone), überhaupt erst die Möglichkeit genauer Bezeichnungen geboten, und sie ist hier als sprachliches Hilfsmittel nicht zu entbehren. In manchen anderen Fällen sind die Genfer Namen weniger bequem als andere Bildungen. Der Gedankenbau des Genfer Nomenklaturprinzips ist aber so logisch gefügt, daß sich Veränderungen an der einen Stelle kaum ausführen lassen, ohne daß sie sich an einer anderen störend auswirken.

Bei aller Anerkennung der Genfer Geistesarbeit ist nun aber festzustellen, daß diese Nomenklatur ihren eigentlichen Zweck nicht erfüllt hat. Sie ist als Registernomenklatur nicht zur Einführung gelangt, auch nicht in der Beschränkung auf die acyclischen Verbindungen. Die Gründe hierfür sind bereits im Jahre 1898 in einer Abhandlung von P. Jacobson und R. Stelzner[1]) überzeugend klargelegt worden. Sie zeigten, daß der Nutzen einer jeden offiziellen Registernomenklatur, selbst wenn ihre Ausarbeitung vollendet wäre, nicht der Erwartung entsprechen könnte. Sie würde, von andern Nachteilen abgesehen, viel zu große Anforderungen an die Kenntnisse der Registerbenutzer stellen. Es wird dem praktisch arbeitenden Chemiker immer näher liegen, wenn er sich über Weinsäure unterrichten will, diesen Namen im Register aufzuschlagen, als sich erst einen Registernamen wie Butandioldisäure zu konstruieren.

Heute hat das Problem der Registernomenklatur überdies eine andere Gestalt erhalten. Die Hauptschwierigkeit ist durch die Einführung bzw. den Ausbau der zuerst von M. M. Richter im Jahre 1884 angewandten Formelregistrierung gelöst worden; denn diese erfüllt alle Anforderungen, die man hinsichtlich einer bequemen und verläßlichen Orientierung durch Register stellen kann. Sie dürfte für die zukünftige Entwicklung der organischen Chemie immer größere Bedeutung gewinnen, und deshalb soll hier auf das Nomenklaturproblem, soweit es auch für die Formelregistrierung noch besteht, etwas näher eingegangen werden. In den meisten Fällen wird man in einem Formelregister, selbst wenn es ein Gesamtregister über eine längere Literaturperiode darstellt, unter einer und derselben Bruttoformel keine derartig große Zahl von Isomeren zusammengeordnet finden, daß eine Durchsicht der ganzen Gruppe nennenswerte Mühe machen könnte. Zur Kennzeichnung der einzelnen Individuen sollten vor allem die etwa vorhandenen wohlbekannten Trivialnamen dienen. Wo diese fehlen, wird man möglichst übersichtliche rationelle Namen bilden. Erscheint die Ausdeutung von diesen irgendwie schwierig, so kann der rationelle Name einfach durch die Strukturformel in möglichst einzeiliger Schreibweise ersetzt werden. Oft wird auch statt eines umständlichen rationellen Namens eine genetische Kennzeichnung wie etwa „Azoverbindung aus diazotiertem Dianisidin und Oxalessigester" am Platze sein. Als letzte Möglichkeit einer bequemen Kennzeichnung bleibt schließlich die Zusammenstellung komplizierterer Strukturformeln von schwer zu benennenden Verbindungen auf besonderen Seiten des Registers. Wird jede solche Formel mit einer Nummer versehen, so kann jede solche Verbindung in der Gruppe ihrer Isomeren durch die Angabe „Formel Nr. . . . auf Seite . . ." bequem

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 3368.

bezeichnet werden. Auch an den Stellen, wo die Zahl der Isomeren sehr groß wird (sie kann die Hundert übersteigen) werden sich die meisten Individuen nach diesen Verfahren leicht kennzeichnen lassen. Wo Isomere nur durch Stellungsziffern in sonst gleichlautenden Namen unterschieden werden müssen, wird man nötigenfalls die gewählte Bezifferungsart ebenfalls durch Hinweis auf eine mit der gewählten Stellungsbezeichnung ausgestattete Strukturformel deutlich zu machen haben.

Nach dem Vorangehenden werden wir mit gewissen Schwierigkeiten der Nomenklatur, für die sich eine Lösung nicht erhoffen läßt, nur durch Umgehung fertig werden können. Das heißt aber nicht, daß wir uns zu einem Gehenlassen in Nomenklaturfragen verstehen dürfen.

Auf der Tagung der Internationalen Association der chemischen Gesellschaften, die im Jahre 1911 in Paris stattfand, legte P. Jacobson zur Kennzeichnung der Aufgaben bezüglich der organischen Nomenklatur die folgenden Thesen vor: I. „Von einer durchgreifenden Reform der Nomenklatur, welche eine vollkommene Einheitlichkeit der Benennung und Bezifferung erstrebt, soll Abstand genommen werden. Denn sie würde — vorausgesetzt, daß sie überhaupt durchführbar wäre — eine Änderung fast sämtlicher gebräuchlicher Namen und damit eine bedeutende Erschwerung des Verständnisses der Nomenklatur in den verschiedenen Epochen zur unvermeidlichen Folge haben." — II. „Die Bestrebungen zur Verbesserung der Nomenklatur sollen sich vielmehr unter Wahrung des historischen Charakters unserer Nomenklatur hauptsächlich darauf richten: a) in solchen Fällen, wo die gegenwärtig geltenden Gebräuche zu Mißverständnissen führen können, die unzweckmäßigen Vorschläge auszumerzen, die zweckmäßigen zu empfehlen; b) in solchen Fällen, wo ein Bedürfnis zur Vereinfachung der Nomenklatur vorliegt, zweckmäßige Vorschläge zu machen; c) die Redaktionen der Zeitschriften nachdrücklich darauf hinzuweisen, daß es ihre Pflicht ist, die von ihnen zum Abdruck gebrachten Manuskripte auf korrekte Anwendung der Nomenklatur zu prüfen." — III. „Die Weiterentwicklung der Nomenklatur wird auch in Zukunft vornehmlich von den Forschern erwartet, deren Ergebnisse neue Bedürfnisse auftreten lassen. Aber die Einsetzung eines Internationalen Ausschusses erscheint erwünscht, dem die Autoren ihre neuen Vorschläge vor der Publikation zur Begutachtung und zur Prüfung auf die Verwendbarkeit in den verschiedenen Sprachen einsenden könnten. Dieser Ausschuß müßte eine Geschäftsordnung erhalten, die eine wenig umständliche und wenig zeitraubende Erledigung der einlaufenden Anfragen gewährleistet. Er müßte aus Mitgliedern zusammengesetzt sein, welche durch literarische Erfahrung besonders befähigt sind, die Konsequenzen neuer Vorschläge zu übersehen."

Demgemäß sollte eine systematische Revision und Ergänzung der bestehenden Nomenklaturgebräuche für das ganze Gebiet der organischen Chemie vorgenommen werden. In mehrjähriger Arbeit wurden die von verschiedenen nationalen chemischen Gesellschaften eingehenden Berichte geprüft, und für September 1914 war wiederum in Paris eine Zusammenkunft vorgesehen, der von Jacobson sorgfältig vorbereitete „Materialien" zur Beschlußfassung vorgelegt werden sollten. Durch den Krieg sind diese Bemühungen internationaler Zusammenarbeit zunichte gemacht worden. Im Jahre 1919 hat sich dann die Internationale Association der chemischen Gesellschaften aufgelöst, und es wurde unter Ausschluß der den Mittelmächten angehörenden Gesellschaften eine „Union internationale de chimie pure et appliquée" gegründet. Diese hat sich neben anderen Gegenständen auch die Reform der chemischen Nomenklatur zur Aufgabe gemacht. Seitens der Deutschen Chemischen Gesellschaft wurde im Jahre 1924 eine deutsche Nomenklaturkommission ins Leben gerufen[2]). In absehbarer Zeit dürfte wohl mit der Wiederherstellung der internationalen Zusammenarbeit zu rechnen sein. Vorläufig aber werden die Bemühungen um Verbesserungen auf dem Gebiete der chemischen Nomenklatur von zwei Seiten betrieben.

Die deutsche Kommission für organische Nomenklatur hat in ihrer Sitzung vom April 1926 der Tatsache Rechnung getragen, daß seitens der Deutschen Chemischen Gesellschaft die großen Sammelwerke der chemischen Literatur herausgegeben werden und daß deren Redaktionen an der Regulierung der Nomenklatur nicht nur besonders interessiert sind, sondern dazu auch das vollständigste Material zur Verfügung haben und alle Maßnahmen in ihrer praktischen Auswirkung am ehesten übersehen können. Für die Herstellung der im Laufe der Jahre herausgegebenen Werke (das Beilstein-Handbuch, die Stelznerschen Literaturregister, die Register des Chemischen Zentralblatts) mußte die Arbeit einer Revision der Nomenklaturgebräuche bereits zu einem beträchtlichen Teil geleistet werden. Den Fachgenossen ist Gelegenheit geboten, die getroffenen Maßnahmen zu erproben und geeignetenfalls danach zu verfahren. In jedem Fall wird die bereits getane Arbeit einmal die Grundlage für spätere Festsetzungen bilden können.

Die Nomenklaturkommission der Union erstrebt eine Reform der Genfer Nomenklatur besonders in dem Sinne, daß Namensformen, die sich nicht haben einbürgern können, durch bequemere ersetzt werden sollen. Ferner beschäftigte sich die Kommission mit Anregungen zur Nomenklatur und zur Bezifferung von Ringsystemen, die von A. M. Patterson auf Grund seiner Erfahrungen bei der Herstellung der Register der Chemical Abstracts gegeben wurden. Es soll hierbei erwähnt werden, daß Herr Patterson sich seit langer Zeit um die Wiederherstellung der internationalen Zusammenarbeit bemüht hat. Nicht nur auf schriftlichem Wege, sondern auch durch persönlichen Besuch im Hofmannhause, suchte er die Fühlung mit den in den Redaktionen der Deutschen Chemischen Gesellschaft tätigen Fachgenossen aufrecht zu erhalten und sich über deren Meinung in den einzelnen Fragen zu unterrichten. Auf diese Weise ist auch bei manchen Entscheidungen der Union auf die gleichsam inoffiziell bekanntgewordene Ansicht der Bearbeiter der deutschen Sammelwerke Rücksicht genommen worden. Auch Herr A. F. Holleman, der Präsident der von der Union eingesetzten Kommission für organische Nomenklatur, hat sich über die auf einer Tagung zu beratenden Fragen im Hofmannhause mit Redaktionsmitgliedern persönlich ausgesprochen.

Man darf wohl annehmen, daß nach Wiederherstellung internationaler Zusammenarbeit in den Grundanschauungen über die notwendige Beschränkung in den Zielen keine starken Gegensätze bestehen werden. Es wird sich dann auch zeigen, ob für mancherlei Einzelfragen die in den deutschen Sammelwerken gewählten Wege auch im fremdsprachigen Gebiete als gangbar anzusehen sind. In manchen anderen Fragen werden durch die wiederhergestellte Gemeinschaftsarbeit Lösungen gefunden werden, die bei der Weiterarbeit an den deutschen Werken noch benutzt werden können.

[2]) Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, Abt. A, 56 [1924].

Wer die chemische Literatur seit vielen Jahren verfolgt hat, wird übrigens den Eindruck haben, daß eigentliche Fehlbildungen bei den Namen in den Abhandlungen seltener geworden sind. So wenig das seit so langer Zeit betriebene Reformwerk zu einem Abschluß gelangt ist, so hat doch schon die bisherige Bemühung sich dahin ausgewirkt, daß die Autoren und offenbar vor allem die Schriftleiter der verschiedenen Zeitschriften auf die Gestaltung der Namen Sorgfalt verwenden. Hoffentlich gelingt es im Laufe der Zeit, noch manche notwendige Verbesserung zu erreichen.

[A. 154.]

Zur Nomenklatur der anorganischen Chemie.

Von Prof. Dr. R. J. Meyer, Berlin.

(Eingeg. 16. Oktober 1929.)

Das System der anorganischen Chemie ist in seinen Grundzügen verhältnismäßig einfach und in keiner Weise zu vergleichen mit der unermeßlichen Mannigfaltigkeit des Gebäudes der organischen Chemie. Infolgedessen ist auch die Frage der Benennung anorganischer Verbindungen ein ungleich einfacheres Problem.

Sieht man von den Namen der chemischen Elemente ab, die meist entweder uralter Tradition entstammen, so daß ihr Ursprung sich in manchen Fällen im Dunkel fernster Vergangenheit verliert, oder die von den Entdeckern mehr oder weniger willkürlich gewählt wurden, so hat es die anorganisch-chemische Nomenklatur im wesentlichen mit der Benennung von „Salzen" zu tun, wenn wir diesen Ausdruck im weitesten Sinne des Wortes verstehen[1]). Die historische Betrachtung zeigt demgemäß, daß es die Erkenntnis von der dualistischen Konstitution anorganischer Verbindungen gewesen ist, die zuerst gegen Ende des 18. Jahrhunderts zur Schaffung einer rationellen chemischen Sprache geführt hat. Die Anfänge solcher Bemühungen gehen auf den berühmten Torbern Bergman zurück, der um 1770 in seinen „Meditationes de systemate fossilium naturali" ein Nomenklatursystem entwickelte, das schon Keime der modernen Bezeichnungsweise enthält, wenn es auch noch reichlich mit den Trivialnamen der Phlogistik durchsetzt ist[2]).

Als Begründer einer im höheren Sinne wissenschaftlichen Nomenklatur muß Guyton de Morveau[3]) gelten, dessen Vorschläge den Kern der Beschlüsse bildeten, die die erste Nomenklatur-Kommission, von deren Tätigkeit wir Kenntnis haben, unter dem Vorsitz von Lavoisier im Jahre 1787 gefaßt hat. Wir nehmen heute mit Erstaunen wahr, welcher eindringlichen und psychologisch vertieften Erörterung es damals bedurfte, um diesen außerordentlichen wissenschaftlichen Fortschritt zu begründen[4]), wenn wir uns der nach Inhalt und Form vollendeten Einleitung erinnern, die Lavoisier seinem berühmten Traité élémentaire de Chimie vom Jahre 1789 vorausgeschickt hat. — Das damals begründete System findet sich in unserer modernen anorganischen Nomenklatur grundsätzlich wenig verändert erhalten, wenn auch die stetig fortschreitende Entwicklung der Wissenschaft den ursprünglich engen Rahmen erweitert und ihn mit einem wesentlich reicheren Inhalt erfüllt hat. Dieser Prozeß vollzog sich unter dem Einflusse der vielen einzelnen Forscher aller Länder, die zur Mehrung des Besitzstandes der Wissenschaft beigetragen haben, und es ist als ein gutes Zeichen der unserer chemischen Sprache innewohnenden Logik anzusehen, daß das Zusammenwirken so vieler Köpfe immerhin zu einem im internationalen Verkehr brauchbaren Verständigungsmittel geführt hat. Andererseits konnte es bei der im Laufe der Zeiten verwickelter werdenden Natur der zu lösenden Aufgaben nicht ausbleiben, daß sich voneinander abweichende, teils auch fehlerhafte oder unzweckmäßige Gebräuche einschlichen, so daß schließlich das Bedürfnis nach einer einheitlichen Regelung solcher Fragen ein dringendes wurde. Über die Bemühungen zur Erreichung dieses erstrebenswerten Zieles auf Grund internationaler Beratungen vor dem Kriege ist in dem vorstehenden Artikel von B. Prager berichtet worden. Im folgenden sollen aus der Gesamtheit der Fragen, mit denen sich die anorganische Abteilung der Deutschen Nomenklatur-Kommission beschäftigt hat, mit Auslassung vieler Einzelheiten nur einige Punkte von allgemeiner Bedeutung kurz erörtert werden[5]).

Allgemeine Grundsätze.

Namen und Formeln. Die Aufgabe eines Ausschusses, der sich mit der Reform der anorganischen Nomenklatur zu beschäftigen hat, muß es sein, sein Arbeitsgebiet zunächst in der Weise zu begrenzen, daß er sich nicht mit begrifflichen Definationen befaßt, sondern sich tatsächlich auf Fragen der Namengebung beschränkt, und zwar derart, daß er die für den wissenschaftlichen Gebrauch üblichen Bezeichnungen kritisch prüft, eine Entscheidung im Sinne einer rationellen Nomenklatur trifft und im Notfalle neue Bezeichnungen einführt. Hierbei erhebt sich vor allem die Frage, was unter einem „rationellen" Namen zu verstehen sei. In der organischen Chemie muß notwendigerweise der Name die Konstitution auf das feinste widerspiegeln, weil bei der überwältigenden Fülle der möglichen Isomerien nur durch weitgehende Individualisierung der chemischen Sprache eine eindeutige Bezeichnung möglich ist. Der Name wird dadurch zum getreuen Abbild der Formel. Anders in der anorganischen Chemie, in der Strukturfragen im Sinne der klassischen Valenztheorie die Nomenklatur höchstens auf dem Gebiete der Komplexverbindungen einigermaßen beeinflussen und Isomeriefragen nur

[1]) Die Klassen der homöopolar und der heteropolar konstituierten Verbindungen, die vorläufig nicht scharf gegeneinander abgegrenzt werden können, unterliegen in bezug auf ihre Nomenklatur den gleichen Grundsätzen.

[2]) Alkali fossile salitum = NaCl; Alkali vegetabile vitriolatum = K_2SO_4; Alkali volatile nitratum = NH_4NO_3.

[3]) Guyton de Morveau, Journ. Physique 19, 310, 382 [1782]; Ann. Chim. Phys. (1) 25, 205 [1798]. — Méthode de nomenclature chimique proposée par de Morveau, Lavoisier, Berthollet et de Fourcroy, Paris 1787.

[4]) Die Ausbildung eines Systems der chemischen Nomenklatur war natürlich für die neue antiphlogistische Wissenschaft um so mehr eine Lebensfrage, als es damals noch keine chemischen Formeln gab.

[5]) Vorläufige Veröffentlichungen über die Arbeiten der Kommission: R. J. Meyer u. A. Rosenheim, Die Vorschläge der Deutschen Nomenklaturkommission für anorganische Chemie (Ztschr. angew. Chem. 38, 713 [1925]). R. J. Meyer: Die Deutsche Nomenklaturkommission (Naturwiss. 14, 269 [1926]).

eine untergeordnete Rolle spielen. Wir haben es hier mit einem verhältnismäßig einfachen System zu tun, das meist eine charakteristische Namengebung gestattet, die sich seltener auf einzelne Verbindungen als vielmehr wesentlich auf eine durchaus begrenzte Anzahl von Verbindungsklassen erstreckt. Man kann diesen Sachverhalt auch so ausdrücken: Im System der anorganischen Chemie bildet die chemische Formel, mehr oder weniger aufgelöst, den vollkommensten, eindeutigsten und meist auch den kürzesten Ausdruck der Zusammensetzung einer Verbindung; hieraus ergibt sich, daß zu ihrer Kennzeichnung im Texte von Abhandlungen und in Büchern die Formel vorwiegend benutzt werden sollte, ein Gebrauch, der nebenbei auch noch den Vorteil vollkommener internationaler Verständlichkeit hat. Dies gilt vor allem für die einfacheren Fälle. Natürlich besteht, unbeachtet einer solchen Bevorzugung der Formel, die Notwendigkeit, insbesondere für den mündlichen Vortrag und auch für Stichworte und Überschriften in Büchern und Abhandlungen, vielleicht auch für Zwecke der Registrierung, rationelle Namen zur Verfügung zu haben[6]); aber diese sollten nicht unnötig belastet werden. Es ist zum Beispiel durchaus zwecklos, im Namen unter allen Umständen die stöchiometrischen Zahlen und konstitutiven Feinheiten zum Ausdruck bringen zu wollen, weil ein Blick auf die Formel ohne weiteres ein anschauliches Bild dieser Verhältnisse vermittelt. Es wird also zum Beispiel in den meisten Fällen genügen, Eisenchlorid und Kaliumplatinchlorid zu schreiben und zu sprechen, wenn man nicht etwa im Interesse einer vergleichenden Betrachtung besonderen Wert auf die verfeinerten Bezeichnungen: Eisentrichlorid bzw. Dikalium-hexachloroplateat (nach A. Werners Nomenklatur) legt.

2. Trivialnamen und veraltete Namen. Von frühester Zeit her haben sich eine große Anzahl von Trivialnamen und populären Bezeichnungen erhalten, die auch heute noch durchaus üblich sind und sich insbesondere in der hüttenmännischen, technischen und pharmazeutischen Praxis, aber teilweise auch im wissenschaftlichen Sprachgebrauch eingelebt haben. Es wäre verfehlt und ein erfolgloses Bemühen, wollte man Bezeichnungen wie Ätznatron, Ätzkalk, Glätte, Borax, Salmiak, Mennige, Blutlaugensalz[7]), Eisenvitriol, Alaun usw. ausmerzen, ja es wäre nicht einmal wünschenswert, wenn solche volkstümlichen, allgemein verständlichen und aus dem innersten Leben der Praxis hervorgegangenen Bezeichnungen verschwänden. Anders steht es allerdings mit veralteten Namen der Technik, die den höheren Anspruch erheben, die chemische Zusammensetzung wiederzugeben. Sollte zum Beispiel die Kaliindustrie nicht auf die unzeitgemäße, dem Ohr des modernen Chemikers unerfreulich klingende Bildung: „Schwefelsaure Kalimagnesia" verzichten können? Muß der Analytiker auch heute noch von „Phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia" sprechen, und ist die Sorglosigkeit zu rechtfertigen, mit der in technischen Abhandlungen und in Patentschriften nach verschiedenen Grundsätzen gebildete Nomenklaturen, wie etwa „Schwefelsaures Ammoniak" und „Ammoniumsulfat", in buntem Wechsel durcheinandergeworfen werden[8])?

Einzelne Gebiete.

Es ist schon einleitend ausgesprochen worden, daß die anorganischen Verbindungen in ihrer überwiegenden Anzahl durch ihre heteropolare Konstitution gekennzeichnet sind, und daß die chemische Nomenklatur von der Erkenntnis dieser Tatsache ihren Ausgangspunkt genommen hat. Die Grundsätze, die man für die Benennung dieser Hauptgruppe festlegt, lassen sich dann auch unschwer auf die homöopolaren Verbindungen übertragen, wenn man auf eine Charakterisierung der speziellen Bindungsweise der Atome bei der Namengebung, wenigstens bei den einfachen binären Verbindungen, verzichtet. Von diesem Standpunkte aus ergibt sich ein System der anorganischen Chemie nach Verbindungen erster und höherer Ordnung oder nach einfachen und komplexen Verbindungen. Diese Einteilung rührt von Berzelius her, dem wir die erste fruchtbare Erweiterung der Nomenklatur des Lavoisier verdanken; sie ist dann gegen Ende des vorigen Jahrhunderts von Alfred Werner wieder aufgenommen worden. Die Erweiterung der klassischen Valenztheorie durch den neuen Begriff der koordinativen Bindung hat zu einem einheitlichen System des gesamten großen Gebietes der Komplexverbindungen geführt und damit auch zu einer einheitlichen Nomenklatur dieser Gruppe.

Verbindungen erster Ordnung. Zu ihnen rechnen wir alle einfachen binären Verbindungen, in deren Molekel sich nur Hauptvalenzen betätigen, die also durch die klassische Valenzlehre eindeutig beschrieben werden können[9]).

Über die Benennung der einfachen Salze ist wenig zu sagen. Die deutsche Nomenklatur wird, ebenso wie die englische und skandinavische, den positiven Bestandteil dem negativeren voranstellen, wobei in bisher üblicher Weise das Anion durch die Endsilben at, it, id usw. gekennzeichnet wird: Natriumchlorid, Natriumsulfid, Kupfersulfat, Lithiumhydrid, Bornitrid. Die Anwendung veralteter Bezeichnungen, wie schwefelsaures Eisenoxyd, phosphorsaures Kali usw. sollte jedoch vermieden werden. Diese Bezeichnungsweisen, die in den Ländern germanischen Sprachstammes als Überbleibsel der bekanntlich von Berzelius hartnäckig verteidigten Anschauung zurückgeblieben sind, nach der die Sauerstoffsalze „durch Vereinigung einer Sauerstoffbasis mit einer Sauerstoffsäure" und nicht wie die Halogenosalze als Verbindungen „eines einfachen Körpers mit einem zusammengesetzten Atom"[10]) entstehen, könnte heute ohne Schaden auch aus der technischen Literatur verschwinden.

Wichtiger erscheint eine endgültige Regelung der Kennzeichnung der Valenzzahl im Namen. Es ist hier kaum noch erforderlich, auf die Verwirrung hinzuweisen, die auf diesem Gebiet herrscht, nachdem bereits

[6]) Wenn F. Ephraim (Chem.-Ztg. 44, 165 [1920]) den Standpunkt vertritt, eine Nomenklatur anorganischer Verbindungen sei überhaupt entbehrlich, so wird man ihm hierin schwerlich folgen können.

[7]) Wenig erfreulich und vollkommen unnötig sind dagegen die besonders in Handelslisten vielfach üblichen Bezeichnungen „gelbblausaures und rotblausaures Kali".

[8]) Daß auch in den Kreisen der chemischen Industrie das Bestreben nach einer vernünftigen und einheitlichen Namengebung lebendig ist, beweisen die ausgezeichneten Veröffentlichungen des Vereins Deutscher Kalkwerke E. V. Siehe z. B. die Schrift: „Kalkbenennungen" von Johann Schimpf, Kalkverlag G. m. b. H., Berlin 1926.

[9]) Wenn A. Werner die Sauerstoffsäuren und ihre Salze, z. B. $H_2(SO_4)$ und $Na_2(SO_4)$ schon zu den Verbindungen höherer Ordnung, also zu den echten Komplexen, rechnet, so ist das im Sinne seiner Systematik durchaus konsequent, kommt aber für die Frage ihrer Nomenklatur nicht in Betracht.

[10]) Berzelius, Lehrbuch, 5. Aufl., Bd. 3, S. 1 ff. [1845]

ein sehr erheblicher Teil der literarisch tätigen Fachgenossen den Vorschlag der Deutschen Nomenklaturkommission angenommen und bewährt gefunden hat: die Wertigkeit des kationischen Bestandteils in den Fällen, in denen sie im Namen zum Ausdruck gebracht werden soll, durch eine römische Zahl zu kennzeichnen. Also: Eisen(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid, Zinn(IV)-chlorid, Mangan(II)-oxyd, Mangan(II, III)-oxyd, Mangan(III)-oxyd, Mangan(VI)-oxyd, Mangan(VII)-oxyd usw. Man wird nicht leugnen können, daß diese zuerst von A. Stock[11]) vorgeschlagene Lösung der Frage wegen ihrer Einfachheit und Eindeutigkeit den Vorzug vor den älteren Gepflogenheiten verdient, die zwischen Ferro- und Ferri-, Chlorür und Chlorid, Oxydul- und Oxydsulfat schwankten. Man darf mit Genugtuung feststellen, daß im Text und in den Sachregistern des „Chemischen Zentralblattes" die vorgeschlagene Neuerung aufgenommen und mit Erfolg durchgeführt worden ist, und daß auch moderne Lehrbücher sich mit ihr zu befreunden beginnen[12]). Zu ihren Gunsten darf schließlich auch angeführt werden, daß das Ausland die internationale Anwendbarkeit dieses einfachen Prinzips anerkannt hat. So lesen wir in dem von der Nomenklaturkommission der „Union" herausgegebenen Bericht, daß sich der deutsche Vorschlag ohne Schwierigkeit auf die französische und englische Sprache übertragen läßt, und daß Bezeichnungen wie Chlorure de fer(II), gesprochen: Chlorure de fer deux oder Chlorure d'or(III), ferner Mercury(I)-, Mercury(II)-chloride dort empfohlen werden[13]). Mit der allgemeinen Annahme dieses Prinzips der Valenzbezeichnung würde, wenigstens für die Verbindungen erster Ordnung, die von A. Werner eingeführte Kennzeichnung der acht Wertigkeitsstufen durch die Suffixe a, o, i, e, an, on, in, en, die sich bisher auch in Deutschland nicht recht einbürgern konnte, in Fortfall kommen. Wie wir dem obenerwähnten ausländischen Nomenklaturbericht entnehmen, wäre eine internationale Annahme solcher vokalischen Suffixe wegen grammatikalischer Schwierigkeiten und vor allem wegen des verschiedenen phonetischen Wertes der Vokale in den verschiedenen Sprachen niemals zu erwarten. Es braucht wohl kaum noch einmal darauf hingewiesen zu werden, daß hier keinesfalls ein Zwang ausgeübt werden soll, die Valenzwahl etwa in allen Fällen anzuwenden. Abgesehen davon, daß die Wertigkeitszahl nicht selten unbekannt oder strittig ist, soll sie nur da Verwendung finden, wo eine Gegenüberstellung oder ein Vergleich verschiedener Wertigkeitsstufen beabsichtigt wird, ein Fall, der in Kapitelüberschriften von Hand- und Lehrbüchern bei der Registrierung und ganz besonders auch beim mündlichen Vortrage häufig genug in Frage kommt. — Andererseits ist es klar, daß, wenn man die römische Ziffer für die Valenzzahl in Anspruch nimmt, man für die Kennzeichnung der stöchiometrischen Verhältnisse, soweit sie im Namen zum Ausdruck kommen sollen, nicht ebenfalls Ziffern — etwa arabische — benutzen darf. Es empfiehlt sich deshalb in solchen Fällen, wie es bisher schon vielfach Gebrauch war, die griechischen Zahlworte zu verwenden, also Mangandioxyd, Molybdänpentoxyd, Schwefeltrioxyd, Osmiumtetroxyd, Bleidisulfat, Zinntetrachlorid, Wolframhexafluorid zu schreiben und zu sprechen. Übertragen wir diese Bezeichnungsweise beispielsweise auf die Benennung der Stickstoffoxyde, die bisher eine einheitliche und rationelle Nomenklatur vermissen lassen, so erhalten wir folgende Namen: N_2O = Distickstoffoxyd, N_2O_3 = Distickstofftrioxyd, NO = Stickstoffmonoxyd, NO_2 = Stickstoffdioxyd, N_2O_4 = Distickstofftetroxyd, N_2O_5 = Distickstoffpentoxyd. Bezeichnungen wie Stickstoffoxydul, Stickstoffsesquioxyd, Salpetrigsäureanhydrid fallen hiermit fort.

Wir verfügen also über zwei Möglichkeiten, die Zusammensetzung einer Verbindung im Namen zum Ausdruck zu bringen: entweder durch Einfügung der Wertigkeitszahl als römische Ziffer oder durch Kennzeichnung der stöchiometrischen Verhältnisse durch das griechische Zahlwort. Von der einen oder anderen wird man je nach Bedürfnis Gebrauch machen, wenn man sich nicht einfacher auf die Wiedergabe der chemischen Formel beschränken kann oder will.

Verbindungen höherer Ordnung (Molekülverbindungen). Wir rechnen zu dieser Klasse vor allem die großen Gruppen der Salze mit Hydratwasser (Kristallwasser), die Doppelsalze in weitestem Sinne des Wortes (Komplexsalze) und die Ammine, also alle die Verbindungsklassen, deren Konstitution durch die Betätigung von Nebenvalenzen (koordinative Bindung) gekennzeichnet ist. Für dieses ganze Gebiet hat zuerst A. Werner eine einheitliche Vorstellung und eine umfassende Systematik geschaffen, die auch zu einer durchaus logischen Nomenklatur geführt hat. Sie hat bei den deutschen Fachgenossen, die auf die Chemie der Komplexe durch ihre Arbeiten einen maßgebenden Einfluß ausgeübt haben, fast durchweg Anerkennung gefunden. Die deutsche Nomenklaturkommission ist sich dessen bewußt gewesen, daß sie hier ein wertvolles Erbe zu hüten hatte; sie möchte deshalb die Wernersche Nomenklatur der Komplexverbindungen bestehen lassen, daneben aber noch einen Abänderungsvorschlag zur Diskussion stellen, der es ermöglicht, die Valenzbezeichnung in Einklang mit der für die Verbindungen erster Ordnung empfohlenen zu bringen. Tatsächlich macht dies bei komplexen Kationen keine Schwierigkeiten, denn wir können z. B. für die Verbindung $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ an Stelle des Wernerschen Namens: Hexamminkobaltichlorid ohne Eingriff in das System die Bezeichnung Hexammin-Kobalt(III)-chlorid setzen, ebenso etwa für $[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2$ statt Dichlorotetramminplatechlorid Dichlorotetrammin-Platin(IV)-chlorid schreiben und sprechen. Nicht so einfach dagegen ist die Übertragung dieses Prinzips auf die komplexen Anionen, deren Säurenatur nach Werner durch die Endsilbe „at" gekennzeichnet wird, wodurch der nahe Zusammenhang zwischen ihnen und den einfachen Sauerstoffsäuren treffend zum Ausdruck kommt. Diese Beziehung mag durch die folgende Zusammenstellung verdeutlicht werden:

1. Halogenosalze:

$R_2[PtCl_6]$	$R_2[SnCl_6]$	$R[AuCl_4]$
Hexachloroplateat	Hexachlorostanneat	Tetrachloroauriat

2. Übergangsglieder:

$R_2[PtCl_3(OH)_3]$	$R_2[SnCl_3(OH)_3]$	$R[AuCl_3(OH)]$
Trichlorotrihydroxoplateat	Trichlorotrihydroxostanneat	Trichlorohydroxoauriat

3. Hydroxosalze:

$R_2[Pt(OH)_6]$	$R_2[Sn(OH)_6]$	$R[Au(OH)_4]$
Hexahydroxoplateat	Hexahydroxostanneat	Tetrahydroxoauriat

entsprechend Kaliumsulfat, Kaliumchlorat usw.

[11]) A. Stock, Ztschr. angew. Chem. 32, 373 [1919].

[12]) Dies gilt z. B. von dem vortrefflichen und weit verbreiteten Lehrbuch der Anorganischen Chemie von Karl A. Hofmann.

[13]) Nicht uninteressant ist es, aus diesem Bericht zu erfahren, daß die tschechische chemische Sprache bereits seit langer Zeit ein System anwendet, in dem durch konventionelle Wortendungen das Sauerstoffverhältnis Me : O ausgedrückt wird.

Wenn man in diesen Namen die Wernerschen Suffixe: „e“ (vierwertig) und „i“ (dreiwertig) durch die römischen Zahlen ersetzen will, so muß die Endung „at“ preisgegeben werden, weil sie sich dann sprachlich nicht mehr halten läßt[14]), und man kommt zu den Bezeichnungen: Hexachloro-Platin(IV), Hexahydroxo-Zinn(IV), Trichlorohydroxo-Gold(III). Die deutsche Kommission möchte eine solche Bezeichnungsweise, obwohl sie an Ausdrucksfähigkeit der Wernerschen nachsteht, in zweiter Linie zur Beachtung empfehlen, in der Erwartung, daß in diesem Falle das Urteil der an solchen Fragen interessierten Fachgenossen eine endgültige Entscheidung herbeiführen wird. Es sei hierbei noch einmal erwähnt, daß die von Werner eingeführten vokalischen Suffixe einer internationalen Verbreitung seines Systems hinderlich sind.

Daß auf dem Gebiete der Komplexverbindungen solche konstitutiv entwickelten Namen für die wissenschaftliche Erörterung und Klarlegung der zahlreichen interessanten, ja vielfach grundlegenden Beziehungen, die uns das Studium dieser Körperklasse erschlossen hat, ein Bedürfnis sind, wird kaum geleugnet werden können. Dieses große und wichtige Kapitel der anorganischen Chemie zeigt in bezug auf die Vielgestaltigkeit und die elastische Wandelbarkeit der ihm zugehörenden Verbindungen eine gewisse Ähnlichkeit mit der organischen Chemie, und so muß dementsprechend auch die Namengebung bunter, ausdrucksvoller und plastischer sein als sonst. Aber auch hier muß dem Mißverständnis vorgebeugt werden, als sollten diese „Strukturnamen“ unter allen Umständen in Schrift und Wort Anwendung finden. Man wird sich keineswegs dem Vorwurf chemischer Rückständigkeit aussetzen, wenn man in den Fällen, in denen es auf die Betonung konstitutiver Feinheiten nicht ankommt, die einfacheren Bezeichnungen benutzt: Kaliumplatinchlorid[15]), Kaliumeisencyanid[16]), Kaliumstannat, Kaliumchlorostannat usw.

Es lag nicht im Plane dieser Skizze, einen einigermaßen erschöpfenden Überblick über die Probleme zu geben, mit denen sich eine Reform der anorganisch-chemischen Nomenklatur etwa zu beschäftigen hat. Sie soll nur dazu dienen, für einige wichtigere Fragen, die hier nur gestreift werden konnten, Interesse zu erwecken und ein kritisches Urteil anzuregen; denn schließlich sind alle die vielen Fachgenossen, die den Vorschlägen einer Nomenklaturkommission zum Leben verhelfen sollen, die berufensten Richter in dieser Sache. Ein ausführlicher Bericht der deutschen Nomenklaturkommission ist in Vorbereitung; er wird Anfang nächsten Jahres erscheinen. [A. 162.]

[14]) Die Bildung Zinn(IV)-at dürfte schwerlich Beifall finden.

[15]) Kalium-Platin(II)-chlorid, K_2PtCl_4 und Kalium-Platin-(IV)-chlorid, K_2PtCl_6, dagegen nicht: Kaliumplatinchlorür oder „Plato“- und „Platichlorid“.

[16]) Kalium-Eisen(II)-cyanid, $K_4Fe(CN)_6$, und Kalium-Eisen-(III)-cyanid, $K_3Fe(CN)_6$, dagegen nicht: „Ferro“- und „Ferricyankalium“.

Die chemischen Zeitschriften des Auslands.

Von Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam-Wildpark.

(Eingeg. 18. Oktober 1929.)

Der Aufforderung der Redaktion, eine informatorische Skizze über die wichtigsten ausländischen Zeitschriften auf dem Gebiete der reinen und angewandten Chemie zu schreiben, bin ich mit einem gewissen Bedenken nachgekommen, da bei einem kurzen Aufsatze die Gefahr besteht, daß nur allgemein Bekanntes geboten wird. Es liegen jedoch bei den Lesern der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ die Interessenbrennpunkte auf Spezialgebieten, so daß auch eine nur kurze Übersicht erwünscht sein kann. Meine Aufgabe wird also sein, darzustellen: „Welche chemischen Zeitschriften entsprechen im Auslande unseren folgenden Zeitschriften: „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“, „Justus Liebigs Annalen der Chemie“, „Zeitschrift für angewandte Chemie“, „Die Chemische Industrie“, „Die Chemische Fabrik“, „Chemiker-Zeitung“ und dem Referatenorgan „Chemisches Zentralblatt“. Die Länder mögen in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt werden: In

Amerika (U. S. A.)

gibt die American Chemical Society seit ihrem Gründungsjahr 1876 die den „Berichten“ entsprechende Zeitschrift, das „Journal of the American Chemical Society“ heraus, das monatlich im Umfang von etwa 300 Seiten erscheint. Es enthält die wissenschaftlichen Arbeiten amerikanischer Chemiker auf dem Gebiete sowohl der allgemeinen, physikalischen und anorganischen als auch der organischen und biologischen Chemie. Außerdem bringt es am Schlusse eines jeden Heftes in einer Abteilung „New Books“ Besprechungen von wertvollen chemischen Büchern des In- und Auslandes auf den angegebenen Gebieten. Redaktionell fällt die prägnante Einteilung der Arbeiten, die durch die Wahl einer geeigneten Drucktype sehr wirksam unterstützt wird, sowie die Beigabe einer knappen und übersichtlichen Zusammenfassung am Schlusse jeder Arbeit auf. 1893 nahm diese Zeitschrift das „Journal of Analytical and Applied Chemistry“, 1914 Ira Remsens wertvolles „American Chemical Journal“ in sich auf.

Übersichtlichen, von ersten Fachwissenschaftlern geschriebenen Fortschrittsberichten gewidmet ist die von der nämlichen Gesellschaft 1924 gegründete Zeitschrift „Chemical Reviews“. Ein für den Chemiker sehr wertvolles Informationsorgan.

Der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ entspricht in Amerika ein Journal derselben Gesellschaft mit dem Titel „Industrial and Engineering Chemistry“. Es bringt die wertvollsten Arbeiten amerikanischer industrieller Chemiker. Obwohl erst 1909 begründet, hat es heute auf dem Gebiete der angewandten Chemie Weltgeltung. Ursprünglich nannte sich diese Monatszeitschrift „Journal of Industrial and Engineering Chemistry“. Die Fortschritte der technischen Chemie und chemischen Industrie spiegeln sich hier nicht nur in den einzelnen guten Originalarbeiten wieder, sondern das Journal bringt auch von Zeit zu Zeit Sammelnummern, sogenannte „Symposien“, die von allen Seiten ganze Sondergebiete, wie z. B. „Chemie der Brennstoffe“ usw., in Beiträgen aus der Feder erster Fachgrößen beleuchten. Diese Spezialnummern, die für die Gesellschaft natürlich ein schönes Annoncengeschäft bedeuten, sind für den Fabrikchemiker zur schnellen Orientierung über die Hauptprobleme auf einem Spezialgebiet von außerordentlichem Wert. Es wäre zu

wünschen, wenn auch die „Zeitschrift für angewandte Chemie" sich zu solchen gelegentlichen Sonderheften, etwa: die Chemie des Zements, Chemie der Brennstoffe usw., entschließen würde. Auch Tagesfragen berücksichtigt das Journal, so brachte es vor kurzem eine kleine Mitteilung über die Reise des „Graf Zeppelin". Eine sehr bemerkenswerte Einrichtung hat die Zeitschrift in ihrem Abschnitt American Contemporaries, in dem von Fachgenossen der Lebenslauf lebender bekannter Chemiker unter eingehender Würdigung ihrer Verdienste um Wissenschaft und Technik unter Beigabe eines Bildes wiedergegeben wird. In Deutschland geschieht das nicht in diesem Maße, es ist das hier nur üblich anläßlich eines Geburtstages in hohem Alter. Auch die Jahresübersichten und Mitteilungen aus der Feder der Herausgeber sind zu erwähnen, sie vertiefen zweifellos den Konnex zwischen Leser und Zeitschrift. Ausgezeichnete Besprechungen technisch-chemischer Bücher, gute Marktberichte, Notizen allgemein wirtschaftlicher Art usw. bilden den Abschluß eines jeden Heftes. Seit Januar 1929 erscheint in Format und Aufmachung dieses Journals eine „Analytical Edition", die vierteljährlich über analytische Verfahren und Apparate berichtet. Auch analytische Fragen betreffende Komiteeberichte sind berücksichtigt. Diese Beilage dürfte dem Analytiker sehr willkommen sein. Das seit 1923 zweimal monatlich erscheinende Blatt „News Edition of Industrial and Engineering" enthält nur kurze Vormitteilungen über chemische Ereignisse, auch Briefe aus dem Ausland, die einen Überblick über die chemischen Fortschritte und Begebenheiten des betreffenden Landes geben (die deutschen Briefe sind von Prof. Roth, Cöthen, von der „Chemiker-Zeitung" verfaßt), ferner Gesellschaftsmitteilungen. Es dient schließlich dem Stellennachweis für den Chemiker.

Die Rubber Division of the American Chemical Society gibt seit 1929 ein Journal heraus, das heißt „Rubber Chemistry and Technology", das hier nur genannt sei deshalb, um zu zeigen, wie systematisch und praktisch der Amerikaner in Behandlung literarischer Fragen vorgeht. Dieses vierteljährlich erscheinende Journal bietet dem Kautschukchemiker alles Wissenswerte aus der chemischen Weltliteratur: 1. Die gesammelten Referate aus den „Chemical Abstracts", es wird dabei der stehengelassene Satz der Referate der „Chemical Abstracts" benutzt. 2. Arbeiten des In- und Auslandes von größerer Bedeutung ungekürzt bzw. in vollständiger Übersetzung, gute und vollständige Buchbesprechungen. Es erscheint diese Art sehr zweckmäßig für die Auswertung des Materials eines Zentralreferatenorgans für Spezialzweige der Chemie. Zu erwähnen wäre noch das für den Industriechemiker wichtige Journal, genannt „Chemical & Metallurgical Engineering", das mehrfach seinen Namen gewechselt hat: 1902 gegründet als „Electrochemical Industry", 1905 Electrochemical & Metallurgical Industry", 1910 „Metallurgical & Chemical Engineering". Das Hauptinteressengebiet erstreckte sich anfangs nur auf die Elektrochemie und Elektrometallurgie, in letzter Zeit mehr und mehr auch auf die chemische Industrie. Auf jedem Heft ist vermerkt: For the Production Man in the Chemical Engineering or Process Industries interested in heavy, fine and electro-chemicals, cement, lime, ceramics, cellulose, coal products, explosives, fertilizers, glass, leather, paint, varnish, oils, pulp, paper, petroleum, rubber, soap, sugar and similar products. Also fast die ganze technische Chemie. Es wird mehr die wirtschaftliche und technologische Seite dieser Industriezweige behandelt und verfolgt. Es enthält ausgezeichnete statistische Angaben und andere wertvolle Informationen für den Industriechemiker. Die redaktionelle Aufmachung und Inhaltsgebung ist vorbildlich für ein Industriejournal. So instruktiv und bildlich eindrucksvoll sind nationalökonomische Arbeiten wohl in keinem chemisch-technischen Journal gegeben. Originell sind die verschiedenen Methoden, Aufgaben und Inhalt der einzelnen Arbeiten dem Leser klar vor Augen zu führen. Das „Industrial and Engineering Chemistry" versucht in ähnlicher Weise übrigens, die schnelle Orientierung dem Leser durch ins Auge springende (verschiedene Druckanordnung in Fettdruck) Zusammenfassungen zu unterstützen. Die Aufmachung des „Chemical & Metallurgical Engineering" läßt sich durch die Beigabe eines recht stattlichen Annoncenteiles erklären. Zu erwähnen wäre vielleicht noch das reine Handelsjournal „Chemicals". — Das Hauptreferatenorgan sind in Amerika die von der American Chemical Society herausgegebenen „Chemical Abstracts", die 1907 aus dem Referatenteil des „Journal of the American Chemical Society" entstanden und von W. A. Noyes nach dem Vorbilde des Zentralblattes in ähnlicher Weise geschaffen wurden.

Belgien.

Hier sind zu nennen das „Bulletin de la Classe des Sciences, Académie Royale de Belgique" sowie das „Bulletin de la Société Chimique de Belgique", das vereint mit dem „Bulletin de la Fédération des Industries Chimiques de Belgique" erscheint.

Dänemark.

Hier kommen folgende Zeitschriften in Frage: „Comptes-rendus des Travaux du Laboratoire Carlsberg" und „Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser" und „Biologiske Meddelelser".

In **England**

ist vor allem das den „Berichten" entsprechende „Journal of the Chemical Society, London" zu nennen, das von der englisch-chemischen Gesellschaft herausgegeben wird. Es erscheint monatlich und bringt sehr bedeutende Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie. Diese Zeitschrift ist eins der wichtigsten Journale der Weltliteratur für den Chemiker. Die redaktionelle Aufmachung des Journals ist den hohen wissenschaftlichen Tendenzen der Gesellschaft entsprechend sehr gediegen. Der „Zeitschrift für angewandte Chemie" dürfte in England das für den Chemiker sehr wertvolle „Journal of the Society of Chemical Industry, Chemistry & Industry" entsprechen. Es ist außerdem das offizielle Organ der Institution of Chemical Engineers, of the Coke Oven Managers' Association, and of the Federal Council of Pure and Applied Chemistry und zerfällt in drei Teile: 1. einen wirtschaftlichen Teil: Chemistry & Industry, 2. einen chemisch-technischen Teil: Transactions, und 3. einen Referatenteil: British Chemical Abstracts, Abt. B. Angewandte Chemie. Der wirtschaftliche Teil bringt ausgezeichnete redaktionelle Aufsätze, die aktuelle chemische Fragen von hoher Warte beleuchten, zusammenfassende wirtschaftliche Berichte, Sitzungsübersichten und Berichte der Chemical Society, Personalnotizen,

Buchbesprechungen, Handelsmitteilungen und Patentlisten. Die Transactions bringen wichtige chemisch-technische Arbeiten englischer Chemiker. Der dritte Teil enthält die Referate über das Gebiet der technischen Chemie, der besonders die Patentliteratur berücksichtigt. Derselbe wird gemeinsam mit dem Teil A „Pure Chemistry" von dem „Bureau of Chemical Abstracts" herausgegeben. Beide Referatenteile zusammen entsprechen dem „Chemischen Zentralblatt" (vgl. auch S. 1052). In England werden also die Referate über die reine und angewandte Chemie getrennt verausgabt, jedoch von einer Stelle aus bearbeitet. Die „British Chemical Abstracts" tauschen mit den „Chemical Abstracts" Referate aus, jedoch scheint deren Prozentsatz sehr gering zu sein. Gerade in Amerika und England, die in einer Sprache veröffentlichen, wäre eine solche Zentralisierung sehr weitgehend durchzuführen. Man hat jedoch beim Lesen der beiden Referatenorgane den Eindruck, daß sich der Übernahme von Referaten sachliche Schwierigkeiten entgegenstellen. Andernfalls wäre es denkbar, daß eine Arbeitsteilung bei gleichsprachigen Ländern schließlich erreicht werden könnte. Zur Zeit wird in dieser Hinsicht zu hohem Prozentsatz eine doppelte Arbeit geleistet. Das britische Referatenorgan bringt hinsichtlich der Wiedergabe wissenschaftlicher und technischer Arbeiten zum überwiegenden Maße ausgezeichnete Referate. Es wäre weiterhin für den Industriechemiker das Journal „Industrial Chemist and Chemical Manufacturer" zu erwähnen, das chemisch-technologische Abhandlungen bringt und der „Chemischen Fabrik" etwa entsprechend technisch-wirtschaftliche Fragen eingehend behandelt. Zu nennen wäre schließlich „The Chemical Age", das wöchentlich erscheint und neben Berichten über Vorträge in Gesellschaftstagungen chemische Tagesfragen sowie wirtschaftliche Fragen in gedrängter Form behandelt. Es bringt noch Referate über englische Patente und Marktberichte.

Finnland.

„Finska Kemistsamfundets Meddelanden."

In

Frankreich

entspricht den deutschen „Berichten" das „Bulletin de la Société Chimique de France". Mit diesem Journal ist vereint das französische Referatenorgan der französisch-chemischen Gesellschaft unter dem Titel „Analyse des Travaux Français et Étrangèrs". In knappen Referaten wird die Literatur der allgemeinen, organischen, biologischen und analytischen Chemie behandelt. Neben dem „Bulletin de la Société Chimique de France" bestehen in Frankreich noch eine große Anzahl hochwichtiger Zeitschriften, die auf dem Gebiete der reinen Chemie die bedeutendsten Forschungsergebnisse französischer Chemiker in ihren Abhandlungen zur Veröffentlichung bringen. Da sind vor allem, unseren „Annalen" entsprechend, die „Annales de Chimie", die älteste chemische Zeitschrift der Weltliteratur, erstes Erscheinungsjahr 1789, von 1816 bis 1914 unter dem Namen „Annales de Chimie et de Physique", und die „Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences" (seit 1776). Diese geben in ihren kurzen Mitteilungen ein gutes Bild der Entwicklung der Naturwissenschaften wieder. Die Chemie hat an diesen Veröffentlichungen nicht geringen Anteil. In diesem Zusammenhange müßte wohl auch das „Journal de Pharmacie et de Chimie" genannt werden, das seit dem Jahre 1809 erscheint und eine beträchtliche Anzahl Arbeiten von rein chemischem Interesse bringt. Für den technischen Chemiker wird in Frankreich die Zeitschrift „Chimie & Industrie" herausgegeben, eine monatlich erscheinende Zeitschrift, die in ausgezeichneter Aufmachung chemisch-technische Originalabhandlungen und einen ausgedehnten technischen Referatenteil enthält, der in apparativer Hinsicht nicht mit Abbildungen spart und redaktionell sehr eigenartig angeordnet ist. Die chemische Literatur ist weitgehend berücksichtigt. Dieser Teil enthält auch ein Kapitel „Organisation économique", der wirtschaftliche Übersichten bringt, Organisationsfragen, wie z. B. die Organisation einer modernen technischen Bücherei, Fragen der Gesetzgebung auf den chemischen Gebieten und schließlich einen reichhaltigen wirtschaftlichen Informationsteil sowie zahlreiche Buchbesprechungen bietet. Nach den Buchbesprechungen werden auch — was bemerkenswert ist — neue Kataloge, die für den Chemiker von Wichtigkeit sind, usw. erwähnt. An anderer Stelle (S. 1054) ist darauf hingewiesen worden, daß in diesem Referatenteil in ausgiebiger Weise das Dezimalklassifikationssystem angewandt wird. Es sind noch zu nennen: „Industrie Chimique", ein vorzugsweise technisch-wirtschaftliches Journal, das auch rein technische Übersichtsarbeiten bringt und einen Referatenteil enthält, der den Interessen der chemischen Großindustrie dient, sowie „Revue des Produits Chimiques" und „La Revue de Chimie Industrielle et le Moniteur Scientifique Quesneville réunis Industries", auch das letztere Journal hat einen chemisch-technischen Referatenteil.

In

Holland

kommt vor allen Dingen das unseren „Berichten" entsprechende Journal „Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas" (seit 1882) in Frage, ferner „Verslag van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam" (seit 1853) und ihre englische Ausgabe, die „Proceedings". Das „Chemisch Weekblad", eine Publikation der Nederlandschen Chemischen Vereeniging (seit 1903), enthält seit 1920 neben rein chemischen auch technisch-chemische Arbeiten. Es bringt Handelsnotizen und Rückblicke und entspricht in dieser Hinsicht der „Zeitschrift für angewandte Chemie".

In

Italien

nimmt die seit 1871 erscheinende „Gazzetta Chimica Italiana" die Stelle der „Berichte" ein. Sie wird herausgegeben von der Associazione Italiana di Chimica. Daneben erscheinen noch die „Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei (Roma), Rendiconti, etwa unseren „Sitzungsberichten" entsprechend, die auch eine große Anzahl chemisch wichtiger italienischer Arbeiten bringen. Von den technischen Zeitschriften müssen noch genannt werden: „Giornale di Chimica Industriale ed Applicata", das ebenfalls von der Associazione Italiana di Chimica veröffentlicht wird. Es bringt chemisch-technische Arbeiten sowie einen Referatenteil und enthält außerdem noch Sitzungsberichte und wirtschaftliche Notizen, die italienische Chemiker interessieren, sowie einen guten Buchbesprechungsteil. Weiter die „Annali di Chimica Applicata", ein kleines wertvolles Journal, das 1914 gegründet wurde und zeitweise mit dem soeben genannten italienischen Journal verschmolzen war.

Für

Japan

kommen folgende Zeitschriften in Frage: 1. „Journal of the Chemical Society of Japan“ (Nippon Kwagaku Kwaishi, seit 1921, früher „Journal of the Tokyo Chemical Society“) in japanischer Sprache und 2. das „Bulletin of the Chemical Society of Japan“, enthält Originalabhandlungen in englischer, französischer und deutscher Sprache und Referate (seit 1926); 3. The „Journal of the Society of Chemical Industry“, Japan (Kogyo Kwagaku Zasshi), das für den technischen Chemiker in zwei Teilen erscheint (japanisch und deutsch-englisch-französisch), 4. The „Chemical Technology“, der „Chemischen Fabrik“ entsprechend, nur in japanischer Sprache. In letzter Zeit ist auch ein Referatenorgan entsprechend dem „Chemischen Zentralblatt“ in Japan gegründet worden.

Österreich.

Hier sind zu nennen die „Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften Wien“ und die „Monatshefte für Chemie“, die die gleichen Abhandlungen veröffentlichten. Außerdem sei auf die „Österreichische Chemiker-Zeitung“ und die Zeitschrift „Mikrochemie“, die vor kurzem eine sehr hübsche Pregl-Festschrift herausgab, hingewiesen.

In

Polen

erscheinen 1. das „Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres“ (vorzugsweise deutsch, auch französisch usw.); 2. „Roczniki Chemji“, Organ der Polnischen Chemischen Gesellschaft (seit 1921) (französische Inhaltsangabe); 3. das die technische und wirtschaftliche Chemie betreffende Journal „Przemysl Chemiczny“ derselben Gesellschaft in polnischer Sprache (deutsche usw. Zusammenfassungen).

Für

Rumänien

1. das Buletinul Societątei de Chimie din România“ (hauptsächlich französisch); 2. „Buletinul Societątii de Stiintę din Cluj“ (Bulletin de la Société des Sciences de Cluj, Roumanie) (französisch); 3. „Buletinul de Chimie Pura şi Aplicatã, Societãtea Românã de Ştiinte Bucuresti“ (französisch), enthält wichtige Originalarbeiten.

Schwierig liegt die Frage bei den chemischen Zeitschriften

Rußlands.

Für den deutschen Chemiker kommen hier wohl nur die Übersetzungen oder die ausführlichen Referate wegen der großen Sprachschwierigkeiten in Frage. Für Japan gilt dasselbe. Beide wirtschaftlich und wissenschaftlich aufstrebenden Länder haben eine ausgedehnte wissenschaftliche Literatur und bemühen sich, durch Zusammenfassungen und Übersetzungen in englischer, französischer und deutscher Sprache in ihren Journalen auch den ausländischen Fachgenossen auf diesem Wege ihre Arbeiten zugänglich zu machen. In Rußland verkennt man keineswegs die Schwierigkeiten, die durch die russische Sprache der Aufnahme der infolge des Weltkrieges zerrissenen Beziehungen zwischen den Wissenschaftlern der Sowjet-Union und des Auslandes sich entgegenstellen; Forscher und Gelehrter leiden besonders unter dieser Tatsache. Zur Förderung des Gedankenaustausches russischer Wissenschaftler mit denen anderer Länder ist vor kurzem von der „Gesellschaft für kulturelle Verbindung der Sowjet-Union mit dem Auslande“ eine „Sektion für Chemie“ gegründet worden, deren Vorsitzender das Akademiemitglied W. N. Ipatjew ist, und an deren Organisation andere namhafte Chemiker wie A. E. Tschitschibabin und S. L. Iwanow, der wissenschaftliche Sekretär der Sektion, usw. sich beteiligen. Diese Sektion hat unter anderen wichtigen Aufbauarbeiten die Aufgabe, „die bibliographische Berichterstattung über russische chemische Arbeiten in ausländischen Publikationen und über die ausländischen Arbeiten in den Sowjet-Publikationen zu fördern“. Das ist nur zu begrüßen, da die russische Literatur in jeder Hinsicht ein Sorgenkind der Berichterstattung in allen Ländern ist, was besonders bei den Transkriptionen der russischen Namen in den internationalen Referatenorganen klar zutage tritt. So wird z. B. „Tschitschibabin“ in englisch „Chichibabin“, in französisch „Čičibabin“ geschrieben. Die russische chemische Zeitschriftenliteratur ist keineswegs klein. In dem Rahmen dieser Abhandlung ist zu erwähnen, 1. das den deutschen „Berichten“ entsprechende „Journal der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft, Leningrad“, ein Organ, das die wichtigsten Arbeiten russischer Chemiker veröffentlicht, und zwar nur in russischer Sprache. Es ist bereits 1869 gegründet worden. Die Hefte, die übrigens seit 1929 ihr Antlitz geändert haben, enthalten jedesmal eine Inhaltsangabe in französischer Sprache. 2. Das von derselben Gesellschaft herausgegebene „Journal für angewandte Chemie“ (deutsche Übersetzung des Titels), das neben russischen Originalarbeiten technischen Inhalts bibliographische Notizen und Gesellschaftsprotokolle enthält. Es dient den Interessen des Industriechemikers, gleichwie die folgende Zeitschrift „Journal of the Chemical Industry“ (englischer Titel), die von dem Rat der Vertreter der chemischen Industrie beim Volkswirtschaftsrat der Sowjet-Union herausgegeben wird. Dieses Journal entspricht einerseits hinsichtlich der wirtschaftlichen Abhandlungen der „Chemischen Industrie“, andererseits bezüglich seiner technischen Abhandlungen aus der Fabrikpraxis sowie seines Referatenteils der „Chemischen Fabrik“. Die Zeitschrift, deren 6. Band jetzt vorliegt, ist nur in russischer Sprache veröffentlicht. Weiter ist zu nennen das „Bulletin de l'Académie des Sciences de l'Union des Républiques Soviétiques Socialistes“, das unseren „Akademieberichten“ entspricht. Es veröffentlicht wissenschaftliche chemische Arbeiten in russischer, französischer und deutscher Sprache. Schließlich sei das „Ukrainische chemische Journal“ vermerkt, das teilweise in kleinrussischer Sprache seine Abhandlungen veröffentlicht und einen gesonderten wissenschaftlichen und technischen Teil bringt. Das Verständnis der Arbeiten in kleinrussischer Sprache ist für den nichtrussischen Fachgenossen ganz besonders schwierig.

Für

Schweden

sind zu nennen „Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi“, weiter die sehr wichtige Zeitschrift „Meddelanden från K. Vetenskappaakademien Nobelinstitut“, die seit 1905 herausgegeben wird. Außerdem die technisch-chemische „Teknisk Tidskrift“ für den Industriechemiker.

In der

Schweiz

sind die den „Berichten“ analoge „Helvetica Chimica Acta“, das Organ der Société Suisse de Chimie, ein sehr wertvolles Journal von Weltgeltung, das Arbeiten in deutscher, französischer, italienischer und gelegentlich auch in englischer Sprache her-

ausgibt, also ein wahrhaft internationales Organ ist. Für den technischen Chemiker besteht ein Journal „Technik und Industrie und Schweizer Chemiker-Zeitung".

Spanien.

„Anales de la Sociedad Espanola de Fisica y Quimica", das chemische Hauptjournal Spaniens. „Quimica e Industria", Organ der Cámara Nacional de Industrias químicas, wirtschaftliche Fragen behandelnd.

Für die **Tschechoslowakei** dürfte für den Chemiker das seit 1929 erscheinende Journal „Collection des Travaux chimiques de Tchécoslovaquie", dessen wertvolle Veröffentlichungen in französischer und englischer Sprache herausgegeben werden, zweitens „Publikations de la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk" (französisch) zu nennen sein.

In **Ungarn** ist zu nennen „Magyar Chemiai Folyóirat", die Monatsberichte, herausgegeben von der Ungarischen Königlichen Naturforscher-Gesellschaft. Außerdem bringen sehr viel wichtige chemische Arbeiten die „Berichte der ungarischen pharmazeutischen Gesellschaft", die auch einen Referatenteil enthalten.

Diese kurze Übersicht kann natürlich keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen. Bei äußerster Raumbeschränkung mußte manches treffliche Journal unerwähnt bleiben, besonders nach den Grenzgebieten, z. B. der physikalischen Chemie usw. hin. Für denjenigen, der sich in der chemischen Literatur eingehender orientieren will, sei auf die Broschüre von dem Engländer F. A. Mason „An Introduction to the Literature of Chemistry for senior students and Research chemists" (erschienen Oxford 1925, 41 Seiten) hingewiesen. Ferner haben E. J. Crane und Austin M. Patterson, der jetzige und der vorherige Herausgeber der „Chemical Abstracts", in ihrem Buch[1]) „A Guide to the Literature of Chemistry" ihre langjährigen Erfahrungen in dankenswerter Weise dem literarisch interessierten Chemiker nutzbar gemacht. [A. 163.]

[1]) 1927 herausgegeben.

Die papierene Sintflut.

Von Direktor H. Degener, Berlin.

(Eingeg. 24. Oktober 1929.)

Die Erscheinung der „papierenen Sintflut" ist unter diesem Titel im Jahre 1927 von Prof. Oppenheimer[1]) behandelt worden. An diesem beklagenswerten Zustand hat sich bisher nichts gebessert.

Im Gegenteil, neben der Zahl der Tageszeitungen wächst auch die der Fachzeitschriften in der ganzen Welt (nach einer englischen Bibliographie gibt es bereits 25000 wissenschaftliche Zeitschriften), und besonders schlimm sieht es auf unserem eigenen Gebiet aus. Das „Chemische Zentralblatt" ist gezwungen, bereits jetzt ungefähr 1000 Zeitschriften zu bearbeiten. Die „Chemical Abstracts" referieren sogar schon rund 1500 periodische Erscheinungen, darunter rund 300 biologische und medizinische. Relativ (und wohl auch absolut) die höchste Zahl entfällt auf deutschsprachige Zeitschriften.

Diese beängstigende Produktivität kann ihre Ursache zum Teil wohl in dem Anwachsen der wissenschaftlichen Arbeit (im weitesten Sinne) haben, zum größeren Teil aber sind außerwissenschaftliche Gründe maßgebend. Diese sollen hier kritisch kurz betrachtet werden.

Eine Durchsicht unserer Zeitschriften bestätigt zunächst, daß vieles veröffentlicht wird, was nur wenig oder überhaupt nicht auf wissenschaftlichen Wert Anspruch erheben kann. Sehr ungünstig auf das Anschwellen der Literatur wirkt sich natürlich der große Umfang vieler Arbeiten aus, der u. a. verteuernd auf die Herstellung und Bezugspreise und hemmend auf den Absatz wirkt, und man sollte beachten, daß auch vom Ausland dauernd Klagen über die Breite deutscher Abhandlungen und die Preise kommen. Weiterhin ist es ein grober Mißbrauch, wenn ein und dasselbe Thema für den gleichen Leserkreis mehrmals ausgewertet wird. Die Zahl der Doppelpublikationen wächst erschreckend, und es ist bedauerlich, daß selbst namhafte Autoren über denselben Gegenstand für den gleichen Leserkreis an mehreren Stellen schreiben (oft sogar ohne jede Änderung). Die Redaktion des „Chemischen Zentralblattes" sollte hierüber einmal eine Statistik anstellen. Ebenso schlimm ist es, wenn eine Arbeit, die sich in einer Abhandlung erledigen ließe, in kleine Fortsetzungsartikel zerlegt wird, wobei unvermeidliches Beiwerk zu wiederholen ist.

Für die Schriftleitung ist es an sich nicht leicht, sich vor Dubletten und Serienartikeln in allen Fällen zu schützen. Zwar ließe sich durch strenge Maßregeln und Vorschriften, die die Redaktionen den Autoren auferlegen, noch manches bessern[2]). Auch wäre vielleicht eine Arbeitsgemeinschaft der Schriftleitungen möglich, die sich durch geeignete Maßnahmen über die von Zeitschrift zu Zeitschrift wandernden Manuskripte verständigen könnten, ähnlich wie Verleger es einmal vor vielen Jahren durchführten.

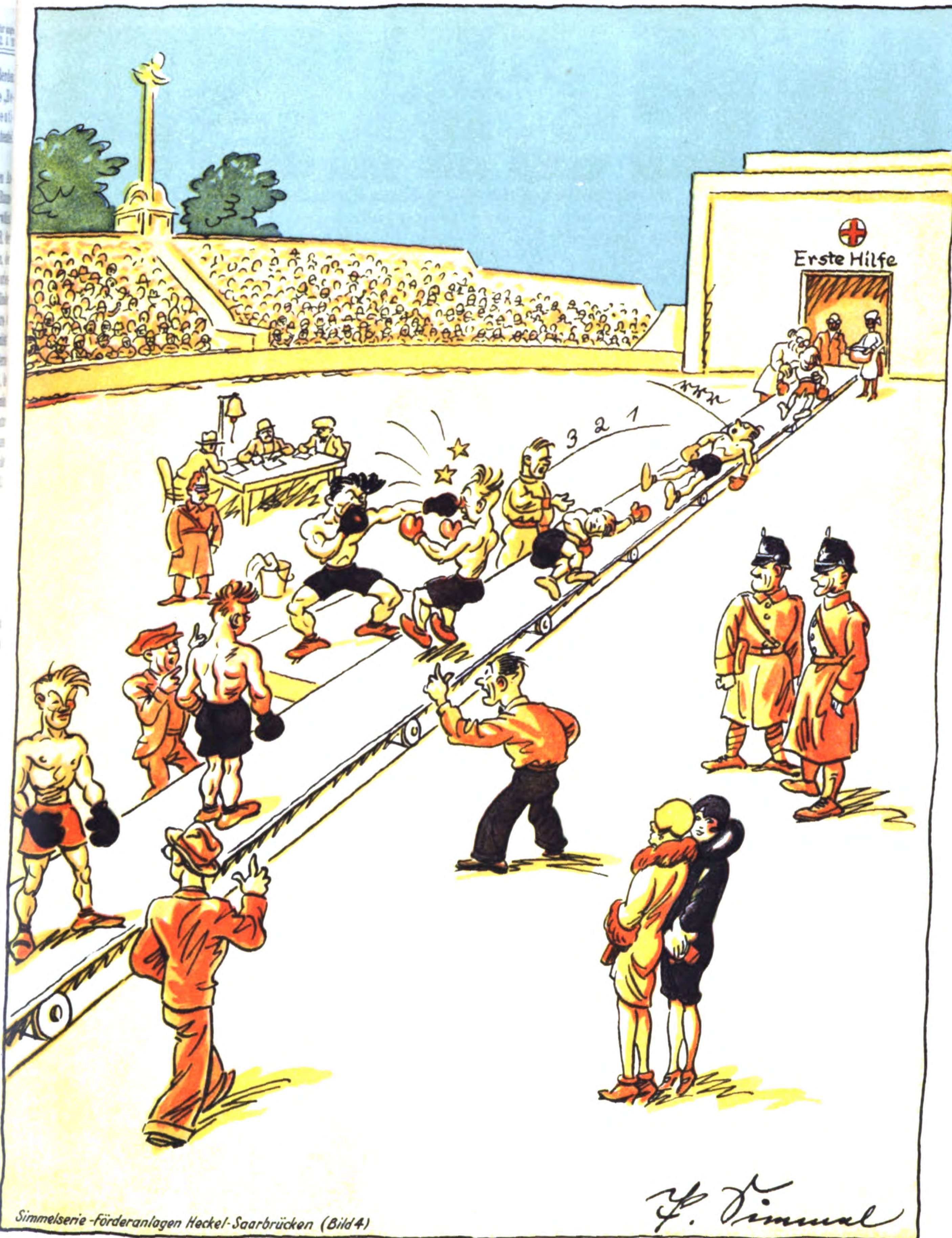
Leider werden aber noch sehr viele derjenigen Arbeiten, welche die Redaktionen unserer angesehenen Zeitschriften aus den vorerwähnten Gründen zurückweisen, doch anderswo aufgenommen. Immer wieder finden sich nicht beratene oder schlecht beratene Verleger, die nicht nur ihr eigenes Geld, sondern auch das ihrer Abonnenten und Inserenten in Zeitschriften investieren, welche nur die Abladestätte solcher „Abgelehnter" bilden.

Genügt dieser „Abfluß" nicht, so werden auch noch Autoren und Artikel besonders geworben, und so entstehen viele Beiträge, die ohne solche falsche Geschäftstüchtigkeit nie geschrieben worden wären. Leider lassen sich sogar Autoren von Ruf in Unkenntnis der Gepflogenheiten und des Ansehens der betreffenden Zeitschriften zur Mitarbeiterschaft verleiten. Sie dienen diesen Zeitschriften nur als Aushängeschild und tragen nur dazu bei, deren kümmerliches Dasein zu verlängern.

Ebenso erstaunlich ist es, wie wenig Kritik ein großer Teil der Abonnenten übt, ohne deren Hilfe solche wirklich entbehrlichen Zeitschriften überhaupt nicht existieren könnten, und wie viel Inserenten es

[1]) Chem.-Ztg. 51, 229 u. folg. [1927].

[2]) Vgl. die ausgezeichneten Vorschläge des „Merkblattes für Technisch-wissenschaftliche Veröffentlichungen", Deutscher Verband technisch-wissenschaftlicher Vereine, Berlin NW 7, Ingenieurhaus. (Kostenlos durch die Schriftleitung dieser Zeitschrift erhältlich.)

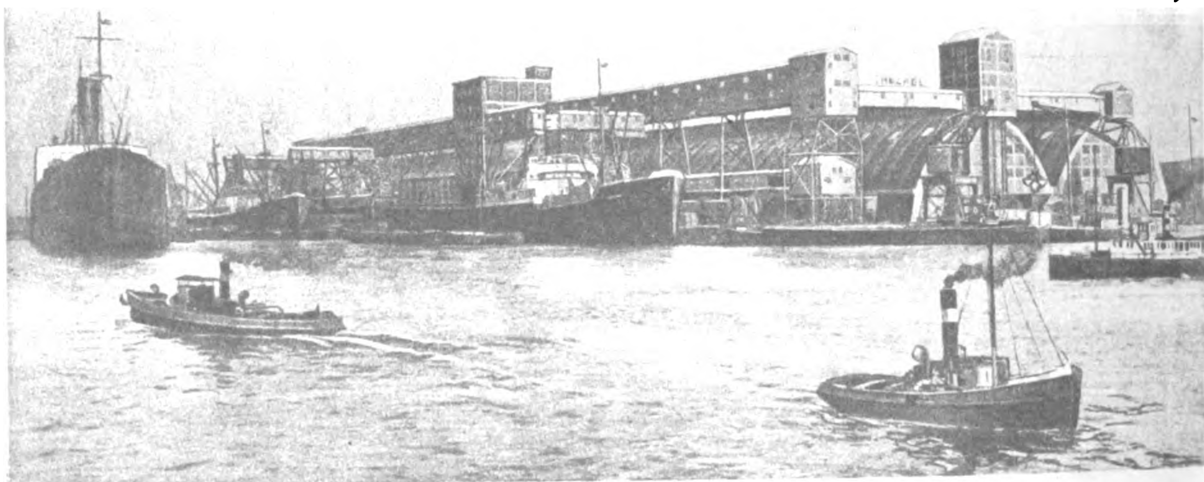


Der Boxweltmeister und seine Titel-Anwärter auf dem Transportband Heckel.

Bitte wenden!

HECKEL

Gesellschaft für Förderanlagen Ernst Heckel m.b.H., Saarbrücken, Essen, Berlin, Paris, London, Charleroi, Madrid.



Gesamtansicht der Kali-Umschlaganlage im Hafen von Antwerpen.

Wir bauten die erste Kali-Umschlaganlage der Welt für 900 t Stundenleistung in Antwerpen

Maschinelles Entladen von Rheinschiffen. Speichern und Entspeichern von 6 verschiedenen Kalisorten in zwei Lagerhallen von über 100000 Tonnen Fassungsvermögen. Leistungsfähige Einsackungsanlagen. Neuartige Stapel- und Rückverladeanlagen für Kalisäcke. Schnelles Beladen von Ozeandampfern mit losem Salz und schweren Kalisäcken.

Betriebssicheres Zusammenarbeiten von 52 verschiedenen Fördereinrichtungen: 35 Transportbänder von ca. 4,5 Kilometern Gurtlänge, darunter 13 Gurtförderer von je 125 m Förderlänge, 5 Elevatoren von je 30 m Förderhöhe, 6 fahr- und schwenkbare Salzkratzer, Desintegratoren, Absackwaagen, Wandertische zum Zunähen der gefüllten Kalisäcke während des Transportes usw.

3 fahrbare Verladebrücken von 20 m Höhe mit Förder- und Wiegevorrichtungen. Selbsttätige Fernaufzeichnung der verladenen Materialmengen.

Die Anlage steht seit 1927 in Betrieb und arbeitet zur vollen Zufriedenheit der Besteller. (Beschreibung siehe V. D. J. Zeitschrift 1928 Nr. 43.)

Transport- und Verladeanlagen Heckel haben Weltruf!

Wir bauen seit Jahrzehnten in allen Weltteilen große Transport- und Verladeanlagen unter mannigfacher Verwendung unserer Haupterzeugnisse: **Drahtseilbahnen, Seil- und Kettenförderungen sowie Nahförderer aller Art.** Viele Unternehmen verdanken ihre Rentabilität der glücklichen Lösung schwieriger technischer Probleme durch unsere erfahrenen Fachingenieure.

Besonders bemerkenswert in der Entwicklung von Umschlaganlagen für Massengüter ist die oben abgebildete Speicher- und Verladeanlage Antwerpen — die erste ihrer Art in der Welt — die wir nach regem Gedankenaustausch mit unseren fachkundigen Bestellern erbaut haben. Die Lösung dieser schwierigen Aufgabe ist derart gelungen, daß sie in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht bahnbrechend für das Speichern und Rückverladen von Schüttgütern ist. Der beste Beweis darf wohl darin erblickt werden, daß uns in der Folge bedeutende Unternehmen mit der Projektierung und Ausführung von Anlagen dieser Art betraut haben.

Überall, wo Schüttgüter in großen Mengen bewegt werden müssen, finden solche Anlagen mit Vorteil Verwendung. Wir können auf Grund unserer reichen Erfahrungen jedem Interessenten wertvolle Ratschläge geben und stellen unsere Mitarbeit jederzeit gern zur Verfügung.

Transport-
Anlagen
bei Heckel
anfragen!

Kunstdruck Eschebach

noch immer gibt, die sich nicht überlegen, daß sie denselben Leserkreis, bei dem ihre Anzeigen wirken sollen, schon mit der Insertion in angeseheneren und meistens auch viel verbreiteteren Zeitschriften erreichen.

Natürlich ist es unvermeidlich, daß bei der zunehmenden Spezialisierung der chemischen Wissenschaft Spezialblätter entstehen. Warum aber auch hier wieder Dubletten? Das „Chemische Zentralblatt" bearbeitet 38 deutsche Zeitschriften der allgemeinen und physikalischen Chemie, 5 der anorganischen Chemie, 16 der Mineralchemie und Geologie, 11 der organischen Chemie, 52 der Biochemie, 13 der Pharmazie, 9 der analytischen Chemie und 173 der angewandten Chemie.

Die führenden und machtvollen technischen und wissenschaftlichen Gesellschaften sollten ernstlich die Frage prüfen, ob man nicht das gesamte Gebiet der Chemie analog der Einteilung des Zentralblattes in eine zweckmäßige Anzahl von Teilgebieten zerlegen könnte und Förderung nur einer oder einigen Spezialzeitschriften des betreffenden Gebietes angedeihen lassen könnte.

Die Verbindung mit den Nachbargebieten, die „Dach-Zeitschrift" der gesamten Chemie, sollte vor allem das „Chemische Zentralblatt" sein, das ja über die gesamte wissenschaftlich-technische und chemische Produktion der Welt rasch orientiert. Da es jede Fachzeitschrift ergänzt, gleichviel, ob sie der theoretischen oder der angewandten Wissenschaft oder der Technik dient, könnte der Chemiker auf manche der kleinen spezialistischen Blätter, deren Inhalt ihn doch nur gelegentlich interessiert, verzichten und würde Zeit, Geld und Arbeitskraft sparen.

Mit einer stark anwachsenden Auflage des „Chemischen Zentralblattes" könnte der Bezugspreis bedeutend gesenkt werden und die Zentralblatt-Redaktion noch mehr als bisher ihre Arbeit ausbauen (Berücksichtigung weiterer bearbeitungswerten Zeitschriften, gelegentlich auch längere Referate). Nicht vermehrt zu werden braucht m. E. die Gesamtzahl der Referate. Im Gegenteil, vielleicht könnte man nach Verständigung mit den „Chemical Abstracts" die schon jetzt geübte Kritik bei der Referierung von Beiträgen verschärfen, und vielleicht wäre es dann auch möglich, im Laufe der Zeit die Zeitschriften schärfer auszusieben.

Das Zentralblatt arbeitet schon jetzt so gut, daß wohl manche Zeitschrift auf einen eigenen Referatenteil als Anhang verzichten könnte. Wird diese Rubrik nicht mit besonderer Sorgfalt und entsprechenden Kosten bearbeitet, so bleibt die Auswahl des Gebotenen oft dem Zufall überlassen und häufig sind die Referate unzuverlässig, veraltet, oft auch nur Wiederholungen, der Leser erhält nur einen lückenhaften Überblick, die Papierflut wächst.

Sie wird vermehrt durch die zahllosen „Hauszeitschriften", „Mitteilungen" der Institute usw., die immer noch selbständig erscheinen. Für sie dürfte es meistens genügen, wenn sie, auf einfachstem mechanischen Wege vervielfältigt, in kleinsten Auflagen nur für die Angehörigen und evtl. Austausch erscheinen. Über ihren Inhalt wären — mit zwei Exemplaren für die Bibliothek der Deutschen Chemischen Gesellschaft — knappe Autorreferate dem „Zentralblatt" zuzusenden, das diese mit entsprechendem Kennzeichen aufnehmen und dadurch alle Interessenten darauf hinweisen könnte. Schon jetzt besteht die Möglichkeit, Manuskripte, die nicht zum Druck kommen, zu deponieren und sich auch dadurch die Priorität zu sichern. Baut man diese Einrichtung aus, indem man ein kurzes, zu kennzeichnendes Referat darüber dem „Zentralblatt" zur Verfügung stellt (ohne Aufnahmezwang), so wäre sicher dem Interesse des Verfassers und der Wissenschaft Genüge getan.

Daß die derzeitigen Zustände einer Sintflut gleichen, bedarf keines Beweises mehr. Nur wenige sind imstande — nur noch im Hauptberuf —, sich durch die Flut des bedruckten Papiers hindurchzuarbeiten.

Der Ruf nach Konzentration ertönt allgemein. Die Ursachen der Erscheinung glauben wir aufgezeigt zu haben. Aber wird man Abhilfe schaffen können?

Das Nächstliegende wäre ein Mahnruf an die Autoren; aber er wird leider ziemlich unbefolgt verhallen.

Am meisten werden immer noch die Schriftleitungen dagegen tun können. Sie müssen ganz im Sinne der Richtlinien des Verbandes Technisch-Wissenschaftlicher Vereine (oder der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft oder der Denkschrift der 90 Mediziner vom Juli 1927 [Abderhalden u. a.]) mit unnachsichtlicher Strenge ihres Amtes walten.

Von den Verlegern soll hier nicht gesprochen werden. Die Tatsachen zeigen leider, daß viele von ihnen unbelehrbar sind und sich immer wieder neue der gleichen Art finden.

Den Lesern sei geraten, Selbstschutz zu üben, ihre Zeitschriften kritisch zu betrachten und nicht durch Abonnement Blätter zu stützen, die nach unwissenschaftlichen Gesichtspunkten geleitet werden.

Auch den Inserenten sei „Konzentration" empfohlen. Es ist besser, bei einigen Zeitschriften mehr anzuwenden, als durch Zersplitterung den Etat zu schwächen, unbedeutenden Blättern zu einem dürftigen Dasein zu verhelfen und dadurch den anderen die zur kraftvollen Entwicklung nötige Nahrung zu entziehen.

Eine wirtschaftlich stark gemachte, gut durchorganisierte Fachpresse wird ihren Aufgaben am besten dienen können und stets die beste Verbindung zwischen Wissenschaft und Wirtschaft bilden; weniger Zeitschriften, und diese nur mit inhaltlich wertvollen, gut durchredigierten Beiträgen sind sicher ökonomischer und der Belehrung und dem Fortschritt nützlicher als die jetzige Sintflut. [A. 164.]

Nachwort der Schriftleitung.

Die Redaktion der „Berichte" pflegt „Zur gefl. Beachtung für die Herren Mitarbeiter" eine Druckschrift zu versenden, aus welcher einige Sätze herausgegriffen seien:

„Die Redaktion ist verpflichtet, auf möglichste Kürze der in den Berichten erscheinenden Abhandlungen und besonders darauf zu achten, daß die Formelbilder, Kurvenzeichnungen, Tabellen und Beobachtungsdaten nicht zu viel Raum einnehmen .... Die Redaktion ist berechtigt, die eingesandten Mitteilungen in diesem Sinne abzuändern, selbst wenn dadurch der Abdruck verzögert werden sollte. Auch darf sie Manuskripte zurücksenden, deren äußere Form bereits voraussehen läßt, daß die Drucklegung erhebliche Schwierigkeiten und entsprechende Zuschlagsgebühren verursachen würde .... Bei Abhandlungen, deren Inhalt bereits in Dissertationen wiedergegeben ist, werden die Autoren dringend gebeten, von dem meist überaus weitschweifigen Text der Dissertationen völlig abzusehen und unabhängig davon eine möglichst kurze, dem Charakter der „Berichte" angepaßte Form für die Wiedergabe des Tatsachenmaterials zu suchen."

In dieser Art geht es weiter in im ganzen neun Druckseiten (auf rotem Papier).

Weniger ausführlich, aber dafür um so energischer äußert sich in jedem Hefte (auf der inneren Seite des Umschlages) der Redakteur der „Annalen", indem er den „Herren Mit-

arbeitern" zunächst rein akademisch sagt: „Eine wissenschaftliche Zeitschrift kann bei gleichen Herstellungskosten ihren Lesern um so mehr bringen, je knapper die einzelnen Beiträge in der Abfassung gehalten sind", um dann mit erfrischender Deutlichkeit fortzufahren: „Kürze der Darstellung ist dem Verständnis förderlicher als ungehemmte Weitschweifigkeit." Und weiter: „Die Schriftleitung behält sich vor, Manuskripte, die den angedeuteten Grundsätzen entgegenlaufen, dem Autor zur Kürzung zurückzusenden. Abhandlungen, deren Inhalt, wenn auch nur teilweise, schon an anderer Stelle veröffentlicht worden ist oder veröffentlicht werden soll, werden nicht aufgenommen."

Die Schriftleitung der „Zeitschrift für angewandte Chemie" schließt sich diesen Ausführungen an. Sie hat sie allerdings bisher als „ungeschriebenes Gesetz" betrachtet und davon abgesehen, den Autoren eine ähnliche Geschäftsordnung zu übermitteln. Vielleicht ist sie in der Durchführung öfters zu milde verfahren, der Verleger mahnt aber jetzt im vorstehenden Beitrag zu „unnachsichtlicher Strenge". Das ist zwar für ihn leicht, denn er bekommt nicht die Briefe der beleidigten Autoren, denen zart angedeutet werden mußte, daß taciteische Kürze an Stelle „ungehemmter Weitschweifigkeit" zu treten hat, aber der Verleger hat recht. Darum stellt sich die Schriftleitung der „Angewandten" auf den Standpunkt der „Berichte", der „Annalen" und des „Merkblattes für technisch-wissenschaftliche Veröffentlichungen"[1]), an dem sie selbst mitgearbeitet hat, und hofft, mit der Durchführung dieser Leitsätze der papierenen Sintflut steuern zu können.

[1]) Vgl. Fußnote [2]) Seite 1066.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Deutsche Glastechnische Gesellschaft.

12. Glastechnische Tagung in Berlin, 14. bis 16. November 1929, Ingenieurhaus, NW 7, Friedrich-Ebert-Str. 27 (13 Vorträge; Schau „Ofenbaustoffe" in den Vorräumen zum großen Vortragssaal des Ingenieurhauses).

RUNDSCHAU

Literarischer Quellennachweis für den Chemiker.

Das Sammeln von Literaturmaterial bereitet infolge des ständigen Anwachsens der Fachliteratur und infolge der allzu karg bemessenen Literaturfonds der Laboratorien, Institute und Fabriken meist sehr große Schwierigkeiten. Ganz besonders leiden die Ingenieure unter diesem Übelstand und suchen Abhilfe zu schaffen. Eine der wichtigsten Fragen, die der Deutsche Verband Technisch-Wissenschaftlicher Vereine in seinem Ausschuß für technisches Schrifttum in allerletzter Zeit bearbeitete, war daher die Schaffung einer Vermittlungsstelle für die bestehenden literarischen Sammelstellen auf dem Gebiete der Wissenschaft und Technik. Einer Anregung des Dipl.-Ing. Janički, Zürich, zufolge, hat der Ausschuß eine Rundfrage im deutschen Sprachgebiet bei technisch-wissenschaftlichen Vereinen, wirtschaftlichen Spitzenverbänden, Industriefirmen und gemeinnützigen Organisationen veranstaltet, um die bestehenden Quellennachweise für den Ingenieur zu erfassen. Janički[1]) hat diese Anregungen auch weiteren Kreisen in seiner Abhandlung „Internationaler Quellennachweis für wissenschaftlich-technisches Schrifttum" in der Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure bekanntgegeben. Auch in der chemischen Fachliteratur sind derartige Anregungen zur Auswertung wissenschaftlich-technischer Literatur gegeben worden: einerseits in dem bekannten vortrefflichen Buch von Wilhelm Ostwald, „Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft", 1919, andererseits in der Chem.-Ztg. 50, 641 u. 681, letztere von Stadlinger. In diesen Anregungen wird der Vorschlag gemacht, der Bibliothek des Reichspatentamtes eine solche Auskunftei anzugliedern bzw. das Chemische Zentralblatt in dieser Richtung auszubauen[2]). Der Deutsche Verband technisch-wissenschaftlicher Vereine hat sich ja bereits im April 1919 mit der Schaffung einer technischen Hauptbücherei als einer notwendigen Forderung für die Wiederaufrichtung des Wirtschaftslebens befaßt.

Bei den Besprechungen, die in dem Ausschuß für technisches Schrifttum unter reger Beteiligung der an diesen literarischen Fragen interessierten Fachkreise stattfanden, zeigte sich, daß der Chemiker in den ausgezeichneten literarischen Organisationen, die die Deutsche chemische Gesellschaft mit Unterstützung der „Adolf Baeyer-Gesellschaft" geschaffen hat, Hilfsmittel bei seiner Literatursammelarbeit zur Seite hat, wie sie keine andere wissenschaftliche Disziplin aufweist. Die großangelegten Sammelwerke wie Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie und Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, die Literaturregister der Organischen Chemie und die Generalregister des Chemischen Zentralblatts geben dem Chemiker die Möglichkeit, sich schnell und vollständig seine nötige Literatur zu beschaffen. Jedoch war durch die Neueinrichtung ganzjähriger Sachregister des Chemischen Zentralblattes insofern eine Lücke entstanden, als es immerhin einige Schwierigkeiten bereitet, sich über den Literaturstoff des laufenden Jahres vor Ausgabe der Jahressachregister zu orientieren. Aus diesem Grunde gibt die Redaktion des Chemischen Zentralblattes **Auskünfte über die chemische Literatur,** insbesondere des letzten Jahres, soweit sie im Chemischen Zentralblatt berücksichtigt wird, gegen Erhebung der dem entstehenden Zeitaufwand entsprechenden Unkosten. (90)

[1]) Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72, 471—474 [1928].

[2]) Vgl. auch H. Kretzschmar, Ztschr. angew. Chem. 39, 1334 [1926].

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

"A German-English Dictionary for Chemists". Von Austin M. Patterson. 343 Seiten. Herausgegeben von John Wiley & Sons, New York 1924.

„Wörterbuch der Chemie." Von Willy H. Thurow. Verlag Dr. Arthur Tetzlaff, Berlin-Schöneberg 1929.

Das erste von den beiden genannten Wörterbüchern ist von dem bekannten amerikanischen Chemiker Austin M. Patterson, dem früheren Herausgeber der Chemical Abstracts, herausgegeben. Der Name des Autors bürgt für die Güte dieses Nachschlagebuches. Patterson hat es auf amerikanische Ansprüche hin zugeschnitten. So finden wir z. B. noch Hinweise von „Theer" auf „Teer", von „Theil" auf „Teil" und „That" siehe „Tat". Auch für den deutschen Benutzer ist dieses handliche Wörterbuch von Wert, da es bei Übersetzungen aus dem deutschen in den englischen Text gute Dienste leisten kann. Es wäre zu wünschen, daß bald eine Neubearbeitung dieses Fachwörterbuches vorgenommen würde, damit auch die in letzter Zeit sehr stark in den Vordergrund getretenen physikalisch-chemischen Begriffe Aufnahme finden. Zweifellos haben wir auf dem Gebiete der Chemie so gut wie kein einwandfreies Wörterbuch, und das vorliegende füllt eine Lücke der Wörterbuchliteratur aus. Die Ausstattung ist hervorzuheben, und die Anordnung ist äußerst praktisch.

Das Wörterbuch von Willy H. Thurow ist noch spezieller auf die Chemie zugeschnitten. Die mühevolle Arbeit, die sich Verf. bei der Herstellung des Manuskriptes gegeben hat, ist anzuerkennen. Jedoch erscheint mir der Hinweis angebracht, daß die Wörterbücher möglichst die aktuelle Terminologie benutzen sollten. So mutet es z. B. sonderbar an, wenn auf Seite 186 „Pharmacology" mit „Apothekerwissenschaft bzw. Arzneimittelkunde, Arzneiwarenkunde" übersetzt wird. Dieses dürfte doch weit fehlgegriffen sein. Auch das Wort „Abies oil" auf Seite 1 mit „Abiesöl" wiederzugeben, sowie „Blast furnace" mit „Blaseofen" kann nicht als korrekt bezeichnet werden. Der Referent könnte nach dieser Richtung noch mehr anführen. Das in Taschenformat recht handlich ausgestattete Wörterbuch dürfte unter den Chemikern auch trotz der erwähnten Beanstandungen Anklang finden. *M. Pflücke.* [BB. 101, 297.]

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für „Geschäftliche Mitteilungen des Vereins": Prof. Dr. A. Klages, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 * TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN * POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—,	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 46 **16. NOVEMBER 1929 * SEITE 1069—1084** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Neue bestens bewährte Hilfsmittel für das Laboratorium

Analysenwaage
mit Drehgewicht und neuartiger Luftdämpfung
Liste Nr. 115

Wasserbäder
Tiegeldreiecke, Tiegelzangen aus nichtrostendem Stahl
Liste Nr. 117

Schlämm-apparat
nach Schulze-Harkort zur Bestimmung des Feinheitsgrades keramischer und anderer Stoffe
Liste Nr. 107

Saugflasche
zur quantitativen Analyse nach Kühl
Liste Nr. 116

Ampullenfüller „Steril"
zur keimfreien, schnellen Füllung von Ampullen
Liste Nr. 108

Chlortestkoffer
mit allen Geräten zur Kontrolle des gechlorten Trinkwassers
Liste Nr. 114

Zusendung der angeführten Sonderlisten erfolgt bereitwilligst.

Bartsch, Quilitz & Co.
Berlin NW 40

MAUSER

VERPACKUNGSGEFÄSSE

FÄSSER UND TROMMELN
MIT ABNEHMBAREM DECKEL

LEICHTE UND SCHWERE
SPUNDFÄSSER

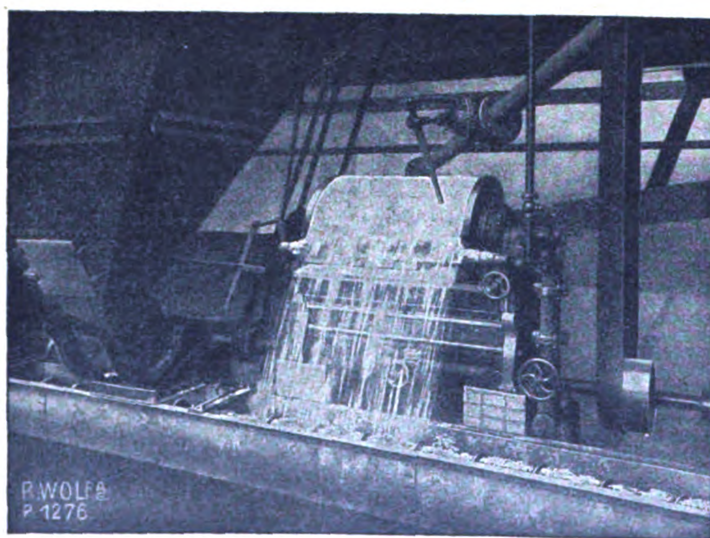
TROMMELN
MIT BÖRDELVERSCHLUSS FÜR
CARBID, SODA, ÄTZNATRON USW.

SCHUTZKÖRBE
FÜR SÄUREBALLONS

KANNEN · BÜTTEN
FÜR KLEINEISENZEUG USW.

MAUSER WERKE KÖLN G.M.B.H.
KÖLN-EHRENFELD
MAUSER WERKE WALDECK G.M.B.H.
WALDECK (KASSEL)

Säurefest —



ist das R. Wolf-Zellenfilter
ein unentbehrlicher Apparat in der chemischen Industrie geworden.

Material: Gußeisen gummiert, Schmiedeeisen homogen verbleit, aus Silumin, Holz oder Kupfer. Verlangen Sie den Besuch eines unserer Filter-Sachverständigen.



MASCHINENFABRIK BUCKAU R. WOLF A.-G.
MAGDEBURG

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen durch:
Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Corneliusstrasse 3

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 1069—1084 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 16. November 1929, Nr. 46

Richard Zsigmondy zum Gedächtnis.

Von Prof. Dr. LOTTERMOSER, Dresden.

(Eingeg. 25. Oktober 1929.)

Als der Verfasser vor 4½ Jahren in dieser Zeitschrift Zsigmondy seine Glückwünsche zum 60. Geburtstage darbrachte, da ahnte wohl niemand, wie bald er von uns scheiden sollte.

Die physikalische und besonders die Kolloidchemie, die sich ja immer mehr zu einem Spezialgebiete der physikalischen Chemie entwickelt hat, erleidet durch Zsigmondys Ableben einen schweren und unersetzlichen Verlust, kann man ihn doch zu den Klassikern dieses Wissenszweiges, zu den großen Führern rechnen, da er die Dinge des Geschehens von einer höheren Warte aus zu überblicken vermochte.

Zsigmondy wurde am 1. April 1865 in Wien geboren, wo er auch seine Kindheit, Schulzeit und die ersten Studienjahre verlebte. Später studierte er in München, war nach seiner im Jahre 1889 zum Dr. phil. erfolgten Promotion etwa ein Jahr (1891 bis 1892) bei Prof. Kundt in Berlin als Privatassistent tätig und habilitierte sich sodann 1893 in Graz, wo er bis zum Jahre 1897 verblieb. Von dort trat er als wissenschaftlicher Mitarbeiter in das Glaswerk Schott und Gen. ein und beschäftigte sich vornehmlich mit gefärbten und getrübten Gläsern. Einen Mann wie Zsigmondy konnte aber auf die Dauer eine Einspannung in industrielle Dienste nicht befriedigen, ihn trieb es bald wieder zu rein wissenschaftlicher Betätigung. Schon 1900 trat er deshalb aus der Firma aus. Offenbar ergaben sich aber bereits während der Beschäftigung mit den gefärbten Gläsern die Beobachtungen, die nun in den Jahren 1900—1907, in denen Zsigmondy in Jena eine äußerst erfolgreiche Tätigkeit als Privatgelehrter entfaltete, zu den klassischen Arbeiten über das Ultramikroskop, das kolloide Gold und den Cassiusschen Goldpurpur führen sollten. Diese Resultate fanden ihren Niederschlag einesteils in zahlreichen Publikationen und Vorträgen und in seinem ersten größeren Werke „Zur Erkenntnis der Kolloide". Die Jenaer Zeit war aber nicht nur in wissenschaftlicher Hinsicht glücklich, Zsigmondy führte dort auch seine Gattin, die Tochter des pathologischen Anatomen, Prof. Müller, heim. In richtiger Würdigung der jungen Wissenschaft hatte die Deutsche Bunsengesellschaft für ihre Hauptversammlung in Dresden 1906 um ein Referat über einige Kapitel der Kolloidchemie gebeten und damit Zsigmondy, Siedentopf und den Verf. dieser Zeilen betraut. Der Verf. war deshalb zur Abgrenzung der einzelnen Vorträge nach Jena gefahren und hatte somit den Gewinn, in unmittelbare wissenschaftliche Berührung mit Zsigmondy zu kommen. Er konnte die außerordentliche Konzentrationsfähigkeit Zsigmondys bewundern, der, wenn er mit wissenschaftlichen Dingen beschäftigt war, von keinem äußeren Eindruck mehr berührt wurde. Zsigmondy arbeitete damals gerade an seiner Keimmethode zur Gewinnung kolloiden Goldes, und der Verf. hatte die große Freude, mit ihm zusammen durch einige zu diesem Zwecke angestellte Versuche die Keimwirkung des kolloiden Goldes für silbersalzhaltige Reduktionsmischungen zu erweisen. Diese Untersuchungen waren natürlich nur durch die Erfindung des Prinzips des Ultramikroskops durch Zsigmondy möglich, welche durch die Mitarbeit Siedentopfs, eines Physikers der Zeiss-Werke, zur praktischen Konstruktion des Ultramikroskops führte. Dieses Prinzip kann mit Recht als ein Ei des Kolumbus bezeichnet werden, beruht es doch darauf, daß das Sonnenstäubchenphänomen, der Tyndall-Effekt, seine Kombination mit dem Mikroskop fand. Damals hatte man noch keine Ahnung, welche weittragende Bedeutung das Ultramikroskop erlangen sollte, doch kann gleich hier vorweggenommen werden, daß mit vollstem Recht Zsigmondys Verdienste in dieser Beziehung, die viel später ihre Erweiterung fanden durch Konstruktion des Immersionsultramikroskops, bei dem der zu untersuchende Flüssigkeitstropfen als Immersion zwischen Beleuchtungs- und dem dazu rechtwinklig angebrachten Beoachtungsobjektiv benutzt wird, durch Verleihung des Nobelpreises für Chemie des Jahres 1925 gewürdigt wurden. Ist doch das Ultramikroskop das Instrument, mittels dessen durch Th. Svedberg und Perrin, die anderen beiden Nobelpreisträger des Jahres 1925, das Rätsel von der Struktur der Materie weitgehend lösten. Weiter beschäftigte Zsigmondy in Jena die Erscheinung der Schutzwirkung, für die er nicht nur in der Goldzahl einen quantitativen Ausdruck fand, sondern deren neugewonnene Erkenntnis er auch für medizinische Zwecke auszunutzen verstand: Noch heute spielt die Goldsolreaktion des Liquor cerebrospinalis eine wichtige Rolle.

Seine rege und bahnbrechende wissenschaftliche Tätigkeit in Jena fand dadurch ihre Anerkennung, daß man Zsigmondy Ende des Jahres 1907 nach Göttingen auf den Lehrstuhl für anorganische Chemie zunächst als außerordentlichen Professor berief, eine Stellung, die er 1908 antrat. Nun hatte Zsigmondy eine seiner Bedeutung würdige Stätte gefunden, sein weitverbreiteter wissenschaftlicher Ruf führte ihm eine Menge Mitarbeiter zu, von denen bereits eine Anzahl wieder forschend und lehrend tätig ist. In Göttingen beschäftigten Zsigmondy Probleme wie Ultrafiltration, und hierzu die mit Bachmann konstruierten Ultrafilter (Membran- und Ultrafeinfilter) und Ultrafiltrationsapparate, und mit diesem Hilfsmittel unter Mitarbeit vor allem von Wintgen die Studien über die Konstitution von Oxydsolen, des kolloiden Goldes und anderer Sole, ferner Arbeiten über den Feinbau verschiedener Gele, vor allem der Kieselsäure- und der Seifengele, die zu einer Theorie der Gele führten.

Seine reiche Erfahrung legte er in seinem Lehrbuch der Kolloidchemie nieder, welches 1912 in erster Auflage erschien und bereits 1925 für die fünfte, stark erweiterte Auflage vollkommen umgearbeitet werden mußte. Es ist ein Buch, an dem man überall den klaren, die Materie beherrschenden Blick des Meisters erkennt. Weiter leitete er die Herausgabe von Monographien der Kolloidchemie, zu denen er selbst mit Thiessen die Schrift über das kolloide Gold verfaßte, den Stoff, dem

er selbst einen so großen Teil seiner Lebensarbeit gewidmet hatte.

Diese intensive wissenschaftliche Tätigkeit in Göttingen sollte auch nicht ohne äußere Anerkennung bleiben. Im Jahre 1919 wurde Zsigmondy zum ordentlichen Professor an seiner bisherigen Wirkungsstätte ernannt, die Kolloidgesellschaft verlieh ihm als dem ersten für seine Verdienste um die Kolloidwissenschaft den Laura-Leonhard-Preis des Jahres 1923, und drei Fakultäten promovierten ihn zu ihrem Ehrendoktor.

Neben seiner wissenschaftlichen Tätigkeit besaß Zsigmondy eine ausgesprochene Liebe zur Natur und einen hohen künstlerischen Sinn. Die eine Eigenschaft führte ihn zur Erwerbung einer Besitzung bei Terlago in Südtirol, die ihm trotz Übergang des Landes in italienischen Besitz erhalten geblieben war. Dort suchte und fand er im Kreise seiner Familie Erholung und Kräftigung zu weiterer, anstrengender wissenschaftlicher Arbeit. Dort suchte er auch Heilung von seinem schweren Leiden, die ihm leider nicht beschieden sein sollte. Sein künstlerischer Blick ließ ihn die Dinge nicht nur von abstrakt wissenschaftlichen Gesichtspunkten aus ansehen, sondern sie oft mit künstlerischen Vorstellungen verbinden, so daß sie auch für den Außenstehenden plastische Gestalt annahmen.

Alles in allem war Zsigmondy die Idealgestalt eines Gelehrten, der viel zu früh der Wissenschaft entrissen wurde.

Er war ein feingebildeter, liebenswürdiger Mann, der zwar sich nicht jedem rückhaltlos anschloß, der aber im Kreise gleichgestimmter Menschen und Kollegen im höchsten Maße anregend und angeregt sich geben konnte, und an denen, die er einmal schätzen gelernt hatte, mit Treue festhielt. Jedem, der näher mit ihm in Berührung zu kommen das Glück hatte, wird seine Persönlichkeit unvergeßlich bleiben. [A. 166.]

Aufbau und chemische Widerstandsfähigkeit des Betons*).

Von Dr. Richard Grün.

Direktor des Forschungsinstitutes der Hüttenzementindustrie, Düsseldorf.

Inhalt: A. Aufbau des Betons. I. Chemische Zusammensetzung der Bindemittel. II. Chemischer Aufbau des Betons. III. Gefügebeschaffenheit des Betons. — B. Chemische Widerstandsfähigkeit des Betons. I. Einwirkung von Basen. II. Einwirkung von Säuren. III. Einwirkung von Salzen. — C. Schutz des Betons.

Eing. 19. Juni 1929.

Beton ist ein künstliches Gestein, welches in immer steigendem Umfange verwendet wird, um Industrie- und Werksbauten zu errichten und die Naturgesteine zu vertreten. Seinem Wesen nach besteht Beton aus Kiessand oder Splitt, also aus gebrochenem Naturstein, welcher durch wasserhaltige Silicate verkittet wird.

Der große Vorteil des Betons gegenüber dem Naturstein ist nicht nur die Tatsache, daß er als gußfähiges, schnell erhärtendes Material in eine beliebige Form gebracht werden kann, sondern vor allen Dingen auch der Umstand, daß man Eisen zur Aufnahme der Zugspannungen in ihn einzulegen vermag. Auf diese Weise erreicht der so entstehende Eisenbeton unvergleichlich viel höhere Zugfestigkeiten als der beste Naturstein.

Daß Natursteine verwittern und besonders in der schwefligsäurehaltigen Luft der modernen Großstadt rasch zerstört werden, ist bekannt. Weniger bekannt ist, daß auch der Beton seine Feinde hat. Im allgemeinen kann Beton als widerstandsfähiger betrachtet werden als viele Natursteine, dennoch ist es notwendig, die Feinde des Betons zu erkennen, um sie bekämpfen zu können, zumal in neuerer Zeit Beton in großem Umfange für den Bau chemischer Fabriken, für Fundierungen von Bauwerken in aggressiven Wässern usw. verwendet wird.

A. Aufbau des Betons.

Maßgebend für die Widerstandsfähigkeit des Betons sowohl in bezug auf Dichte, Zug- und Druckfestigkeit als auch in bezug auf seine chemische Widerstandsfähigkeit ist sein Aufbau. An diesem Aufbau beteiligt ist die chemische Zusammensetzung des Bindemittels, welches die Zuschlagstoffe verkittet, die chemische Zusammensetzung dieser Zuschlagstoffe und schließlich die Gefügebeschaffenheit des fertigen Betons. Über die chemischen Zusammensetzung der Zuschlagstoffe ist wenig zu sagen. Meistens wird Kies verwendet, der bekanntlich aus dem sehr widerstandsfähigen und harten Quarz besteht, bisweilen auch Splitt von Basalt, Gneis oder Granit. Die Zuschlagstoffe müssen in physikalischer und chemischer Beziehung widerstandfähig sein, da von dem fertigen Beton keine höhere Widerstandsfähigkeit verlangt werden kann, als sie die Zuschlagstoffe, die ja ungefähr 80% des ganzen Betons ausmachen, aufweisen. Weit wichtiger als die Zuschlagstoffe, von denen eine erhebliche Widerstandsfähigkeit in jeder Beziehung vorausgesetzt wird und auch infolge richtiger Auswahl meistens vorhanden ist, ist die chemische Zusammensetzung des Bindemittels.

I. Chemische Zusammensetzung der Bindemittel.

Will man über die chemische Widerstandsfähigkeit der Bindemittel, besonders in bezug auf chemische Einwirkungen, ein Bild bekommen, so muß man sich selbstverständlich zunächst mit der chemischen Zusammensetzung des unverarbeiteten Bindemittels beschäftigen. Es gibt zur Zeit drei große Gruppen von Zementen, nämlich Portlandzement, Hüttenzement und Tonerdezement. Alle diese Bindemittel bestehen aus Kalk, Kieselsäure und Tonerde. Sie unterscheiden sich zunächst durch die prozentuale Verteilung dieser drei Komponenten, weiter durch die Aufbereitungsweise, also durch den physikalischen Formzustand. In dem Dreistoffsystem Kalk-Kieselsäure-Tonerde (Abb. 1) sind die einzelnen Felder, welche für die drei Zementarten in Betracht kommen, übersichtlich eingezeichnet. Es

Abb. 1. Dreistoffsystem Kalk-Kieselsäure-Tonerde mit Eintragung der Felder für die einzelnen, technisch wichtigen Stoffe.

*) Vorgetragen auf der Gautagung des Vereins deutscher Chemiker in Krefeld am 9. Juni 1929; vgl. diese Ztschr. S. 744.

geht aus der nahen Benachbarung der Felder zunächst hervor, daß die hydraulisch erhärtenden Verbindungen, die im Dreistoffsystem vorkommen, in der linken Ecke bis zu der 50er Linie für Kalk liegen. Verbindungen, die wesentlich unter 50% Kalk enthalten, können demgemäß offenbar nicht mehr hydraulisch erhärten. Möglich ist es, die Kieselsäure durch Tonerde zu ersetzen. Man kommt so vom Portlandzement zu dem hochhydraulischen Tonerdezement, der ganz besonders hohe Anfangsfestigkeiten hat. Es seien nun die einzelnen Zementarten in ihrem chemischen Aufbau kurz

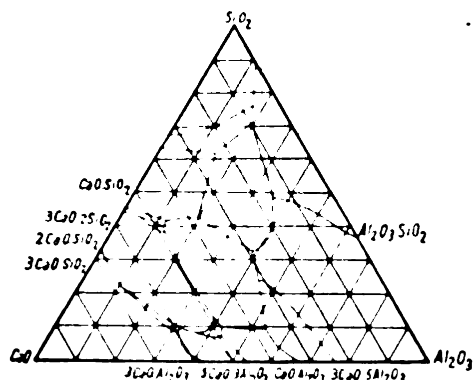


Abb. 2. Dreistoffsystem Kalk-Kieselsäure-Tonerde mit Eintragung der Felder für die einzelnen chemischen Verbindungen (nach Rankin-Wright).

besprochen. In Abb. 2 sind die Felder für die verschiedenen Verbindungen, die sich im Dreistoffsystem bilden können, eingezeichnet. Es zeigt sich bei Betrachtung der Lage der einzelnen Bindemittel zu diesen Feldern folgendes:

a) P o r t l a n d z e m e n t. Der Portlandzement würde seiner Lage im Dreistoffsystem nach in der Hauptsache aus Tricalcium- und Bicalciumsilicat, außerdem aus etwas Tricalciumaluminat bestehen, wenn es sich bei ihm um ein Schmelzerzeugnis handelte. Da aber der Portlandzement ein Sinterprodukt ist, also nicht bis zum Schmelzen erhitzt wird, können in ihm nicht die aus dem Dreistoffsystem zu folgernden Bodenkörper auskristallisieren, und die Bildung noch anderer Produkte erscheint sehr wohl möglich, beispielsweise die einer Verbindung $8CaO . Al_2O_3 . 2SiO_2$, die von J ä n e c k e entdeckt und rein dargestellt wurde. Gleichgültig, ob der eben erwähnte Jäneckeit oder das von den Amerikanern nachgewiesene Tricalciumsilicat einen Hauptbestandteil des Portlandzementes bildet, soviel ist sicher, daß es sich bei Portlandzement um ein sehr hochkalkiges Produkt handelt, denn 65%, also zwei Drittel, des Portlandzementes bestehen aus CaO.

b) H ü t t e n z e m e n t e. Der Hüttenzement ist ein Mischzement aus Portlandzementklinker und Hochofenschlacke. Es gibt zwei Hüttenzemente, und zwar Eisenportlandzement und Hochofenzement. Der Eisenportlandzement enthält 70% Portlandzement und 30% Hochofenschlacke, beim Hochofenzement ist das Verhältnis ungefähr umgekehrt. Da die Hochofenschlacke weiter gegen die Kieselsäureecke zu liegt als der Portlandzement, also kalkärmer ist, haben die Hüttenzemente einen geringeren Kalkgehalt als die Portlandzemente. Die Hochofenschlacke selbst hat nur latent hydraulische Eigenschaften, vermag also nicht beim Vermahlen und Anmachen mit Wasser hydraulisch zu erhärten, infolgedessen muß ihr zur Weckung der hydraulischen Eigenschaften Portlandzementklinker zugesetzt werden, wie das auch bei der Herstellung der Hüttenzemente geschieht. Da die Hüttenzemente eine Mischung aus Portlandzement und einer Puzzolane darstellen, zeigen sie im allgemeinen eine größere Widerstandsfähigkeit gegen manche aggressiven Einwirkungen, da erfahrungsgemäß die hochkalkigen Portlandzemente durch Zusetzen einer kalkärmeren Puzzolane, die einen Teil des Kalkes aufnimmt, widerstandsfähiger gemacht werden.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind die Hochofenschlacken, wie ihre Lage im Dreistoffsystem zeigt, Bicalciumsilicate und Calciumaluminiumsilicate, u. a. Melilithe. Im langsam erkalteten Zustande, wenn also diese Verbindungen sich kristallinisch ausgeschieden haben, haben die Hochofenschlacken keine hydraulischen Eigenschaften mehr. Sie zeigen diese nur, wenn sie schnell abgekühlt werden. Hierdurch werden sie in Gläser übergeführt, welche keinerlei kristallinische Struktur zeigen. Offenbar liegen die eben genannten Verbindungen in diesen Gläsern nicht vor, sondern es handelt sich bei ihnen um feste Lösungen, die bei Zutritt eines Katalysators, wie Kalk, Gips oder dergleichen noch weiter zu reagieren und auf diese Weise die Erhärtung herbeizuführen vermögen.

c) T o n e r d e z e m e n t. Die bereits in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts von W i n k l e r entdeckte hydraulische Eigenschaften der Kalkaluminate wird neuerdings durch Herstellung der Tonerdezemente nutzbar gemacht. Die Tonerdezemente bestehen aus Calciumaluminat und Tricalciumpenta-aluminat, die im Tonerdezement in kristallisiertem Formzustand vorliegen.

II. Chemischer Aufbau des Betons.

Will man den chemischen Aufbau des Betons betrachten, so ist es natürlich wichtig, zu wissen, was beim Anmachen eines Zementes mit Wasser, also bei dessen Hydratation, erfolgt. Genau sind die diesbezüglichen Verhältnisse noch nicht bekannt, man weiß nur, daß bei der Hydratation des Portlandzementes ein Abbau hochkalkiger Silicate zu niedrigkalkigen Silicaten erfolgt, während beim Erhärten des Tonerdezementes ein Aufbau hochkalkiger Aluminate aus tiefkalkigen Aluminaten eintritt. Bei dem ersteren Prozeß scheidet sich Kalk, bei dem letzten Tonerde ab. Die Erhärtung selbst wird offenbar herbeigeführt in erster Linie durch Gele, die sich bei diesen Hydratationsvorgängen abscheiden und welche beim Austrocknen erhärten. Auch Kristallisationsvorgänge spielen im späteren Verlauf der Erhärtung offenbar eine Rolle. Es ist sehr schwer, die diesbezüglichen Verhältnisse in Formeln zu fassen, dennoch habe ich eine derartige Fassung versucht, um dem Chemiker einen Begriff zu geben von den Vorgängen, die sich beim Ab- bzw. Aufbau der einzelnen Verbindungen abspielen. In der F o r m e l t a b e l l e auf Seite 1072 sind die einzelnen chemischen Reaktionen, wie sie sich abspielen können, wiedergegeben. Die Formeln machen keinen Anspruch auf Richtigkeit, sie sollen nur darstellen, was ungefähr bei der Hydratisierung der drei verschiedenen Bindemittelarten vor sich geht.

a) P o r t l a n d z e m e n t. Die Formel zeigt, daß aus Tricalciumsilicat sich unter Einwirkung des Wassers Monocalcium-hydrosilicat unter Abscheidung von Calciumhydroxyd bildet. Tatsächlich läßt sich freies Calciumhydroxyd nachweisen. Auch das bisweilen vorhandene Bicalciumsilicat kann in gleicher Weise zu Monocalciumsilicat zersetzt werden. Die Zersetzung des Jäneckeits zeigt Formel 3, sie wird besonders für tonerdereiche Zemente in Frage kommen. Es bildet sich nicht nur Calciumsilicat, sondern auch Tricalciumaluminat, das für die Erhärtung des unten besprochenen Tonerdezementes eine Rolle spielt.

Chemische Reaktionen, die zur Erhärtung der verschiedenen Zementarten führen.

a) Portlandzement . .	1. $3\,CaO \cdot SiO_2 + 4^1/_2\,H_2O = CaO \cdot SiO_2 \cdot 2^1/_2 H_2O + 2Ca(OH)_2$ 2. $2\,CaO \cdot SiO_2 + 3^1/_2\,H_2O = CaO \cdot SiO_2 \cdot 2^1/_2 H_2O + Ca(OH)_2$ 3. $8\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + 20\,H_2O = 2\,(CaO \cdot SiO_2 \cdot 2^1/_2 H_2O) + 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12\,H_2O + 3\,Ca\,(OH)_2$
b) Hüttenzement . .	1. $3\,CaO \cdot SiO_2 + 4^1/_2 H_2O = CaO \cdot SiO_2 \cdot 2^1/_2 H_2O + 2\,Ca\,(OH)_2$ 2. $2\,CaO \cdot SiO_2 + 4^1/_2 H_2O = CaO \cdot SiO_2\ 2^1/_2 H_2O + Ca\,(OH)_2$ 3. $8\,CaO \cdot Al_2O_3\ 2\,SiO_2 + 20\,H_2O = 2\,(CaO \cdot SiO_2\ 2^1/_2 H_2O) + 3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12\,H_2O + 3\,Ca\,(HO)_2$ 4. $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3 + 4\,Ca\,(OH)_2 + 32\,H_2O = 3\,(3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12 H_2O)$
c) Tonerdezement	5. $3\,CaO \cdot 5\,Al_2O_3 + 24\,H_2O = 3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12\,H_2O + 8\,Al\,(OH)_3$ 6. $3\,(CaO \cdot Al_2O_3) + 18\,H_2O = 3\,CaO\ Al_2O_3 \cdot 12\,H_2O + 4\,Al\,(OH)_3$

b) Hüttenzement. Bei Hüttenzement treten, da er ja Portlandzementklinker enthält, zunächst natürlich die gleichen Reaktionen ein wie bei Portlandzement. Wichtig ist, daß hier der frei werdende Kalk teilweise wieder gebunden wird. Eine Möglichkeit dieser Bindung ist in Formel 4 dargestellt, die auch wieder typisch ist für besonders tonerdereiche Schlacken, die bekanntlich zu sehr hohen Festigkeiten führen. Selbstverständlich ist mit diesen wenigen Formeln der ganze Erhärtungsvorgang nicht erschöpft, zumal sich die Gelbildung, die eine große Rolle bei der Erhärtung spielt, schwer in Formeln fassen läßt.

c) Tonerdezement. Wir haben bereits beim Hüttenzement gesehen, daß neben einem Abbau hochkalkiger Silicate auch ein Aufbau hochkalkiger Aluminate stattfinden kann. Dieser Aufbau hochkalkiger Aluminate spielt bei der Erhärtung des Tonerdezementes eine ausschlaggebende Rolle insofern, als sich aus den ihn zusammenhaltenden niedrigkalkigen Aluminaten das höchstkalkige Aluminat, das Trikalciumaluminat bildet.

Wenn auch über die vorliegenden Probleme schon außerordentlich viel geforscht worden ist, so ist es bis jetzt noch nicht möglich, die eben in Formeln wiedergegebenen Reaktionen in ihrem vollen Umfange als richtig nachzuweisen, die Formeln haben deshalb nur bedingte Bedeutung, um dem Chemiker wenigstens einen Begriff der Vorgänge, die sich abspielen, geben zu können.

III. Gefügebeschaffenheit des Betons.

Außer der chemischen Zusammensetzung spielt natürlich die Gefügebeschaffenheit des Betons insofern eine große Rolle, als poröser Beton geringere Widerstandskraft gegen mechanische, physikalische oder chemische Beanspruchungen haben wird als dichter Beton. Den Dünnschliff eines dichten Mörtels gibt Abb. 3 wieder. Man sieht hier deutlich die einzelnen Sandkörnchen liegen, die zusammengehalten sind durch den abgebundenen Zement. Zur Herstellung dieses Mörtels wurde Hochofenzement verwendet. Die einzelnen Schlackenstückchen sind auf dieser Abbildung deutlich zu sehen. Es hat hier also ein völliger Aufschluß der im Zement mitverarbeiteten Hochofenschlacke noch nicht stattgefunden. Eine Feststellung der verwendeten Zementart ist in diesem Falle also durch Erkennung der Schlacke möglich gewesen.



Abb. 3. Dünnschliff von Mörtel aus Hochofenzement.

Zur Gefügebeschaffenheit des Betons trägt zunächst natürlich die Art des gewählten Zuschlages bei, von dem verlangt werden muß, daß er in den richtigen Korngrößenverhältnissen abgestuft ist, damit Hohlräume im Innern des Betons nicht entstehen, denn von einem Beton, der salzwasserbeständig sein soll, muß ganz besonders große Dichtigkeit verlangt werden. Außer dem Aufbau des Betons bezüglich Zementgehalt und Zuschlagsart spielt auch die Verarbeitungsweise des Betongemisches eine große Rolle.

Man unterscheidet drei verschiedene Betonarten, nämlich Stampf-, Guß- und plastischen Beton.

a) Stampfbeton. Der Stampfbeton gibt weitaus die höchsten Festigkeiten, führt aber meistens nicht zu einem so dichten Gefüge wie der plastische Beton. Man sollte deshalb den Stampfbeton, der aus einem bis zur Erdfeuchte benetzten Gemisch von Kies, Sand und Zement hergestellt wird, nur dann verwenden, wenn es sich um besonders hohe Festigkeiten, dagegen nicht um eine große Wasserdichtigkeit des Betons handeln soll.

b) Plastischer Beton. Plastischen Beton verwendet man stets dann, wenn es sich um Eisenbeton handelt, da ein erdfeuchter Beton nicht in die engen Zwischenräume der Eisenarmierungen verteilt werden kann.

c) Gußbeton. Für besonders große Bauwerke eignet sich der Gußbeton, dem so viel Wasser zugesetzt wird, daß er an Ort und Stelle fließt.

B. Chemische Widerstandsfähigkeit des Betons.

Die chemische Widerstandsfähigkeit des Betons hängt naturgemäß nicht nur ab von dessen Gefüge, sondern auch von der einwirkenden Lösung. Diese Lösung wird um so intensiver mitwirken, je größer ihre chemische Verwandtschaft zu dem verwendeten Bindemittel ist. In folgender Tabelle sind die Prozentgehalte der verschiedenen Bindemittel an denjenigen

Die für die Salzwasserbeständigkeit der Zemente wichtigen %-Gehalte an Calciumoxyd und Tonerde der verschiedenen Zementarten und die hauptsächlichsten Reaktionen die zur Erhärtung führen.

Zementart	%-Gehalt an Kalk (CaO)	%-Gehalt an Tonerde (Al_2O_3)	Erhärtung durch Bildung wasserhaltiger	Nebenreaktion
Portlandzement .	65	7	kalkarmer Silicate	Entstehung von freiem Kalk
Eisenportlandzement	58	9	kalkarmer Silicate	Der entstehende freie Kalk wird durch den Puzzolangehalt gebunden
Hochofenzement .	52	15	kalkarmer Silicate und kalkreicher Aluminate	Der entstehende freie Kalk wird durch den Puzzolangehalt gebunden
Tonerdeschmelzzement	45	40	kalkreicher Aluminate	Entstehung von Tonerdehydrat, das den Beton dichtet und fest macht

Stoffen, die für die chemische Widerstandsfähigkeit in erster Linie in Betracht kommen, nämlich an Kalk und Tonerde, dargestellt. Einheitlich ist allen Zementen der hohe Kalkgehalt von 45% bei Tonerdezement, bis zu 65% bei Portlandzement. Demgemäß werden alle Bindemittel als stark basische Körper von Säuren leicht zerstört. Basen dagegen werden ihnen nichts oder nicht viel anhaben können, während sich die Salze verschieden verhalten.

I. Einwirkung von Basen.

Natronlauge als sehr starke Base vermag den Beton wohl zu schädigen, die Schädigungen sind aber gering und spielen in der Praxis kaum eine Rolle. Von Ammoniak wurden schon wiederholt in der Literatur Schädigungen behauptet, im Laboratorium konnten sie aber nicht nachgewiesen werden. Andererseits hat sich auch Beton in der Praxis gegen Ammoniak sehr gut bewährt. Es hat sich bei den beschriebenen Zerstörungen offenbar um Verunreinigungen im Ammoniakwasser gehandelt, z. B. um Sulfate.

II. Einwirkung von Säuren.

Die in der Natur oder in der Praxis vorkommenden Säuren und Salze sind im folgenden zusammengestellt.

Häufig vorkommende Verbindungen, die Beton schädigen können.

Säuren			Salze		
Schwefelsäure . .	H_2SO_4	Moorwasser	Sulfate schwefels. Salze . .	$-SO_4$	Grundwasser
Schweflige Säure . .	H_2SO_3	Rauchgase			Meerwasser
Schwefelwasserstoff	H_2S	Siele	Ammonsalz . . .	$NH_4^{\cdot}-$	Kunstdünger
Kohlensäure	CO_2	Grundwasser	Magnes.-Salz . .	$Mg^{\cdot\cdot}-$	Boden (Dolomit)
Essigsäure .	CH_3COOH	Futtertröge			
Milchsäure .	$CH_3CHOH\,COOH$	Grünfuttersilos	Fette Oele	$C_{11}H_{33}COO'$	Pflanzen- u. Tierfett
Zucker . .	$C_6H_{12}O_6$	Konservenfabr.	Huminsaure Salze	—	Moor

Die Schwefelsäure kommt in Mooren, die schweflige Säure in Rauchgasen, Schwefelwasserstoff in Sielen vor. Der letztere ist verhältnismäßig wenig schädlich, vermag sich aber bekanntlich zu oxydieren, und die aggresiven Lösungen nehmen dann die Schädlichkeit der schwefligen Säure an.

Kohlensäure wirkt nur in wässeriger Lösung schädlich. Essigsäure und Milchsäure kommen in Grünfuttersilos oder in Fabriken vor. Zucker, der hier als Säure aufgefaßt wird, da er mit Kalk Saccharat bildet, hat wiederholt in Konserven- und Konfitürenfabriken große Schädigungen verursacht.

III. Einwirkung von Salzen.

Wichtiger als die Säuren sind in der Natur die Salze, besonders die Sulfate, die bekanntlich im Meerwasser und im Grundwasser vorkommen, und sehr unangenehme Treiberscheinungen hervorrufen. Die Ammonsalze sind besonders schädlich, da das schwache Ammoniak durch den freien Kalk des Betons vertrieben wird, wodurch sich dann der Kalk in Gips, Calciumchlorid oder dergleichen verwandelt und so zur Zerstörung des Betons führt.

Ferner spielen bei Betonzerstörungen in gewissen Böden die Magnesiumsalze eine erhebliche Rolle, da auch sie auf bis jetzt noch nicht ganz aufgeklärte Art Treiben des Betons hervorzurufen vermögen.

Außer den Salzen, die in der Natur von Wichtigkeit sind, spielen selbstverständlich in der chemischen Fabrik zahlreiche andere Salze eine wichtige Rolle. Auf die zu diesem Thema gehörenden Einzelheiten kann im



Abb. 4. Durch freie Schwefelsäure angeätzte Rohre aus einem Moor.



Abb. 5. Durch schweflige Säure aus Rauchgasen beschädigte Tunneldecke.



Abb. 7. Betonrohre mit und ohne Schutzanstrich nach $MgSO_4$-Einwirkung.

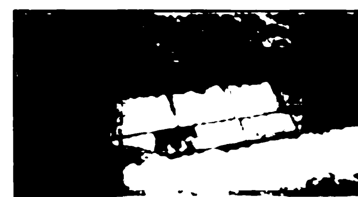


Abb. 6. Plattenbelag, durch sulfathaltiges Wasser zerstört.

Rahmen dieses Vortrages natürlich nicht eingegangen werden[1]). Einige interessante Bilder aus der Praxis seien aber dennoch wiedergegeben (Abb. 4, 5 und 6):

C. Schutz.

Selbstverständlich kann der Beton gegen alle aggressiven Einflüsse, die ihn zu treffen vermögen, in entsprechender Weise geschützt werden. Zunächst, wie bisher geschildert wurde, durch den inneren Aufbau, d. h. durch Wahl zweckmäßiger Bindemittel und Herstellung dichten Gefüges. Außerdem durch Ableitung der schädlichen Flüssigkeiten und durch Schutzanstrich oder Bitumenummantelung. Die günstige Wirkung gut aufgebrachten Schutzanstriches ist in Abb. 7 zu sehen. Hier sind zwei Rohre abgebildet, von denen das linke gestrichen ist, das rechte dagegen nicht, und die ungefähr bis zu 30 cm Höhe in Magnesiumsulfat gestanden haben. Während das rechte Rohr nach sechs Wochen zerstört war, befindet sich das gestrichene Rohr bereits zwei Jahre in der Magnesiumsulfatlösung, ohne zerstört worden zu sein.

Eine große Rolle spielt schließlich noch die Ableitung der schädlichen Einwirkungen vom Beton. In

[1]) Die diesbezüglichen Verhältnisse sowie die einzelnen Salze sind in dem Buch „Der Beton", Verlag von Jul. Springer, Berlin 1927, ausführlich behandelt.

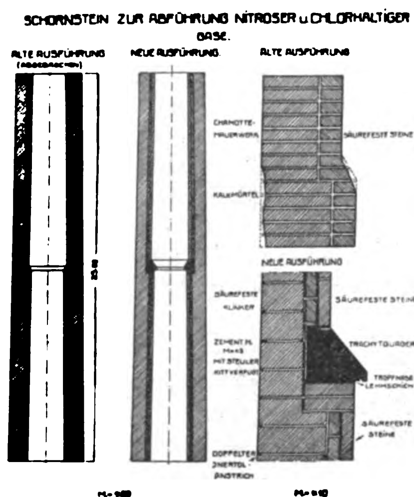


Abb. 8. Beispiel des Schutzes von Beton durch zweckmäßige Konstruktion.

dieser Beziehung wird noch viel zu wenig vorsichtig gearbeitet. Es ist mit verhältnismäßig geringen Mitteln möglich, den Beton vor dem Zutritt der aggressiven Lösungen zu schützen und auf diese Weise zu Bauwerken zu kommen, die selbst sehr starken aggressiven Einflüssen widerstehen. (Vergl. Abb. 8.)

Werden alle in vorstehenden Ausführungen geschilderten Schutzmaßnahmen[1]) in zweckmäßiger Weise angewendet sowohl bei Herstellung des Bauwerkes als auch bei dessen Verwendung, so kann mit Betonbauwerken gerechnet werden, die auch unter den schwierigsten Verhältnissen eine außerordentlich lange Lebensdauer haben. [A. 110.]

[1]) R. Grün, Über Betonschutz, Bauing. 1929, 18, 19. — Flüssigkeiten als Betonzerstörer und die Möglichkeiten des Betonschutzes, Korrosion u. Metallschutz 1928, 4. — Zerstörung von Beton und Betonschutz durch Anstriche, Tonind.-Ztg. 1929, 19, 39, 40. — Ursachen und Bekämpfung der Betonzerstörungen, Betonwerk 1929, 31, 32.

Fortschritte auf dem Gebiet des Mottenschutzes durch „Eulan neu".

Von Dr. Hermann Stötter, Leverkusen.

(Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau, 23. Mai 1929.)

(Eingeg. 15. Juni 1929.)

Der in der Technik tätige Wissenschaftler ist bei einer öffentlichen Besprechung seiner Arbeiten häufig gezwungen, auf wichtige wirtschaftliche Interessen Rücksicht zu nehmen, und muß sich damit begnügen, Ursache und Wirkung seiner Arbeiten so zu schildern, daß zwar der Charakter des Neuen klar gefaßt wird, die gezogenen Grenzen aber nicht überschritten werden. Wenn daher in den nachfolgenden Ausführungen manchmal eine Lücke entsteht und insbesondere die Zusammensetzung von „Eulan neu" nicht mitgeteilt werden kann, so gibt doch die Darstellung in ihrer Gesamtheit ein umfassendes Bild, wie sich aus der alten, im Haushalt vorgenommenen Mottenbekämpfung am einzelnen Stück allmählich die Fabrikation der mottenechten Eulanwolle im großen entwickelt hat.

Noch bis vor kurzem erfolgte die chemische Bekämpfung des Mottenschadens ausschließlich durch leicht flüchtige, stark riechende Körper, von denen die bekanntesten Naphthalin, Campher, Globol sind, und deren Wirkungsweise darin besteht, daß sich um die zu schützende Ware eine Hülle betäubender Naphthalin-, Campher-, Globoldämpfe bildet, welche die Motten entweder fernhalten oder aber betäuben bzw. töten. Dieser Schutz hält natürlich nur so lange an, bis diese Substanzen verdampft sind, d. h. alle diese flüchtigen Mottenschutzmittel waren nur vorübergehend im geschlossenen Raum wirksam. Da die Wolle in ihrer ganzen Lebensdauer von der Rohwolle bis zum Verschleiß ihrer Fertigfabrikate durch Mottenschaden gefährdet ist, genügen diese flüchtigen Mottenmittel bei einem relativ großen Aufwand an Zeit und Arbeit in der Anwendung nicht. Das alte Verfahren war also verbesserungsbedürftig, und hier setzen unsere Arbeiten ein, angefangen zunächst unter dem Gesichtspunkt, diese im Einzelhaushalt gebrauchten, vorübergehend wirksamen Mottenmittel durch dauernd wirksame zu ersetzen.

Es lag ihnen die Beobachtung zugrunde, daß nicht jede gefärbte Wolle sich dem Mottenfraß gegenüber gleich verhält, wie man z. B. recht gut bei Teppichen sehen kann, indem die Mottenraupen häufig ganz bestimmte Farbmuster zuerst zerstören und erst, nachdem diese Wolle vollkommen aufgefressen ist, die anders gefärbte angreifen. Das ganze Bild eines solchen Teppichs zeigt, daß zweifellos auch nicht flüchtige organische Verbindungen eine, wenn auch recht beschränkte, Schutzwirkung gegen den Schädling besitzen. Am besten läßt sich das zeigen am Beispiel des Martiusgelb, das, in bestimmten Konzentrationen angewandt, Wolle vor Mottenschäden schützt. Daß es nicht etwa die Gelbfärbung ist, welche die Schädlinge vom Fraß abhält, sondern daß die Wirkung in der chemischen Konstitution des Martiusgelb zu suchen ist, zeigt eine Gegenüberstellung verschiedener Ausfärbungen von Martiusgelb, Chinolingelb und Auramin. Chinolingelb und Auramin werden ungefähr gleich stark gefressen. Martiusgelb macht, in bestimmten Prozentsätzen ausgefärbt, die Wolle mottenecht.

Die Wirkungsweise des Martiusgelb muß eine ganz andere sein als etwa die der bisher als Mottenmittel gebrauchten Verbindungen organischer Natur, des Camphers, Naphthalins usw., deren Schutzwirkung, wie schon ausgeführt, auf ihrer leichten Flüchtigkeit beruhte. Es genügt nicht etwa, Martiusgelb wie Naphthalin auf die Wolle an irgendeiner Stelle aufzustreuen, um das ganze Stück zu schützen, vielmehr muß der Farbstoff durch Ausfärben gleichmäßig auf die Wolle gebracht werden, jedes Wollfäserchen muß mit Martiusgelb beladen sein, nur dann ist die Schutzwirkung vorhanden. Setzen wir ein mit Martiusgelb gefärbtes Wolläppchen zusammen mit einem ungefärbten dem Mottenfraß aus, so wird das ungefärbte genau so zerstört, wie wenn wir es allein geprüft hätten, und nur das mit Martiusgelb gefärbte bleibt unbeschädigt.

Wir haben hier also einen Körper von ganz anderer Wirkungsweise vorliegen, als sie den anderen Mottenmitteln eigen ist, und diese Schutzwirkung dauert so lange, bis wir den Farbstoff künstlich wieder entfernen, z. B. durch Wäsche. Wir haben also im Martiusgelb das Beispiel eines dauernd wirksamen Mottenmittels.

Man könnte sich nun zur Aufgabe machen, andere mottenechte Farbstoffe herzustellen, doch ist dieser Weg nicht gangbar. Die Wirksamkeit einer Substanz gegen die Mottenraupe ist abhängig von einer bestimmten Konzentration dieser Substanz, die Menge des angewandten Farbstoffes wird aber bestimmt durch den gewünschten Farbton.

Martiusgelb ist das 2,4-dinitro-α-naphthol, und es war naheliegend, Verbindungen zu prüfen, die ähnlich aufgebaut sind. Eine Arbeit der amerikanischen Textilchemiker Jackson und Wassel[1]) bestätigt unsere Beobachtung, daß eine Anhäufung von Oxy- bzw. Nitrogruppen, z. B. in 1,2-dioxynaphthalin oder Nitronaphthalinen zwar die Giftigkeit für den Menschen erhöht, als Mottenmittel aber wirkungslos ist.

Versuche, eine bessere Dauerwirkung auf der Grundlage des bekannten Mottenmittels Naphthalin oder des sehr wirksamen Para-dichlorbenzols dadurch zu erreichen, daß man durch Chlorieren des Naphthalins oder Kondensation desselben mit Formaldehyd zum Dinaphthylmethan schwerer flüchtige Moleküle konstruiert, wie in einem englischen bzw. deutschen Patent vorgeschlagen worden ist, gehen von einem falschen Gedanken aus. Da die Wirksamkeit des Naphthalins als Mottenmittel auf seiner Flüchtigkeit beruht, muß jede Verminderung dieser Flüchtigkeit zwangsläufig zu der Entwertung der Substanz als Mottenmittel führen.

Ich möchte unsere früheren Arbeiten nur kurz streifen. Umfangreiche, vergleichende Versuche, die ziemlich alle nur greifbaren Verbindungen anorganischer und organischer Natur umfaßten, führten zunächst zur Erkenntnis, daß manche anorganische Salze und Säuren aus wässeriger Lösung, in gleichmäßiger Verteilung auf die Wolle gebracht, einen guten Schutz gegen Mottenschaden gewähren, und daß diese Schutzwirkung — da es sich um praktisch nicht flüchtige Verbindungen handelt — dauernd ist. Als besonders wirksam erwiesen sich einige Barium-, Uran-, Lithium-, Cersalze und von Säuren: Antimonwolframsäure, Phosphorwolframsäure, Titanfluorwasserstoffsäure, aber auch einige einfachere Säuren, wie Borsäure, zeigten einige Wirksamkeit. Wie schon oft, wurden unsere Beobachtungen durch Arbeiten anderer Textilchemiker bestätigt, und in einem englischen Patent werden z. B. ölsaure Uran- bzw. Cersalze als Imprägnierstoffe für die Tuchindustrie zum Mottenschutz empfohlen.

Hier wird aber schon die Schwäche aller auf ähnlicher Grundlage aufgebauten Mottenschutzmittel genannt. Diese Körper sind reine Imprägniermittel ohne Haftfestigkeit und Verwandtschaft zur Faser, und sie spülen sich entweder mit Wasser, besonders in Gegenwart von Alkali, leicht wieder ab, oder wir müssen schon einen besonderen Fixierprozeß, wie wir ihn ja vom Wasserdichtmachen her kennen, also Imprägnieren mit Salzlösungen, nachträgliches Fixieren, als schwer oder unlösliche Verbindungen einführen. Ein solches Verfahren würde aber für die Technik zu umständlich werden und ließe sich bei manchen Fabrikaten, z. B. feinen Garnen, gar nicht ausführen. Die leichte Anwendbarkeit in der Technik hatte sich aber als unbedingt erforderlich erwiesen, da das Arbeiten mit wasserlöslichen Mottenmitteln Fachkenntnisse erfordert, über die der Privathaushalt nicht verfügt.

Wir gelangten zu der Überzeugung, daß der Fortschritt nicht zu erreichen war in der Herstellung eines neuen Mottenmittels als Ersatz für die alten, daß vielmehr die Aufgabe lauten mußte: „Herstellung der mottenechten Wolle in der Fabrikation". Unsere Arbeiten in den letzten drei Jahren gingen also dahin, ein Färbereihilfsprodukt herzustellen, das in einfachster Weise es ermöglicht, in der Fabrikation die Wolle mottenecht zu erhalten. Es bedurfte des Aufbaues ganz neuer Verbindungen, um diese Aufgabe zu lösen.

[1]) Ind. Engin. Chem. 19, 1175 [1927].

Als ersten derartigen Körper brachten wir vor etwa zwei Jahren das heute überholte Eulan RHF heraus, das aus saurem Farbbad mit dem Farbstoff fast quantitativ aus der Färbeflotte auf die Wolle zieht, die Wolle mottenecht macht und spülecht, aber nicht seifenecht, auf der Wolle haftet.

In den letzten Jahren ist uns ein weiterer Schritt vorwärts gelungen, wir konnten ein Eulan herstellen, das eine vorzügliche Dauerwirkung gegen Mottenfraß mit den Eigenschaften eines guten Farbstoffes vereinigt, und das wir, weil es das erste waschechte Mottenschutzmittel darstellt, also ganz neuartige Eigenschaften besitzt, Eulan neu nannten.

Die Anwendung erfolgt beim Färben der Wolle daher wie beim Eulan RHF in einem schon bestehenden Fabrikationsgang der Wolle, so daß die Eulanbehandlung sich ohne weiteres dem bisherigen Arbeitsgang einfügt. „Eulan neu" ist ein weißes, in heißem Wasser lösliches Pulver, das aus essigsaurem, ameisensaurem, schwefelsaurem Bad fast restlos auf die Wolle zieht. Färben wir einmal mit und einmal ohne 3% Eulan neu aus und untersuchen die so gefärbten Wollabschnitte auf Mottenfraß, so werden nur die ohne Eulanzusatz ausgefärbten Abschnitte gefressen. Werden nun in den erschöpften Flotten Nachzüge ausgefärbt, so werden alle Nachzüge, auch der im ursprünglichen Eulanbad ausgefärbte, gleichmäßig zerstört, denn Eulan neu ist wie der Farbstoff vollkommen ausgezogen, der Nachzug kann also nicht mehr vor Mottenfraß geschützt sein.

Das Aufziehen des Eulan neu auf die Wolle beginnt bei einer Temperatur von etwa 60°, wir können also in Fällen, in denen es unbedingt notwendig erscheint, ausnahmsweise schon bei niedriger Temperatur als der des kochenden Farbbades, etwa bei 70—80°, arbeiten. Wie aber auch der Farbstoff seine Eigenschaften nur dann voll entwickelt, wenn wir ihn unter den günstigsten Bedingungen ausfärben, so muß auch für Eulan neu die Anwendung im sauren Farbbad bei 90—95° die Norm bleiben, damit es in der besten Form auf die Wolle fixiert wird.

Beim Färben mit Chromierungsfarbstoffen färbt man mit Eulan neu in der üblichen Weise aus, das nachträgliche Chromieren ist ohne Einfluß, da Eulan neu chromierecht ist. Eulan neu ist, wie schon erwähnt, waschecht. Wir haben, um die Waschechtheit von Eulan neu zu prüfen, je zwei Stränge Zephirgarn ausgefärbt mit Echtlichtgelb 3G bzw. Säurechromgelb 3GL mit und ohne 3% Eulan neu. Die Stränge wurden dann geteilt und nebeneinander, immer ein unbehandelter und ein mit Eulan gefärbter, bei 40° in einer Lösung von 5 g Lux-Seifenflocken bzw. 5 g Persil bzw. 5 g Marseiller Seife und 5 g Soda im Liter gewaschen, dann wurden die Strängchen eine halbe Stunde gespült und bei 80° getrocknet, Proben für die Mottenprüfung genommen und die Stränge in gleicher Weise ein zweites Mal gewaschen und Proben genommen usf. und so zehnmal verfahren. Noch nach der zehnten Wäsche ist die Wirksamkeit des Eulan neu erhalten, der unbehandelte Wollstrang aber wird von den Mottenraupen zerstört. Fast noch besser wird die Waschechtheit und Dauerwirkung von Eulan neu veranschaulicht durch folgenden Versuch:

Wollappen wurden mit und ohne 3% Eulan neu ausgefärbt in den verschiedensten Tönen. Die Lappen wurden mehrere Stunden gespült und Abschnitte auf Mottenechtheit geprüft. Je ein Abschnitt des unbehandelten und mit Eulan gefärbten Lappens wurde zwei Stunden bei 30° in einer Lösung von 20 g Marseiller Seife im Liter behandelt, und auch diese Abschnitte nach mehr-

ständigem Spülen und Trocknen wie oben geprüft. Zwei weitere Abschnitte, unbehandelt und eulanisiert, wurden bei 40° in einer Lösung von 50 g Marseiller Seife und 5 g Soda im Liter zweieinhalb Stunden behandelt und nach dem Spülen und Trocknen zur Mottenprüfung gegeben. In allen Fällen blieb die Schutzwirkung von Eulan neu erhalten.

Diese gute Waschechtheit und Walkechtheit von Eulan neu ermöglicht die Anwendung dieses Produktes nicht nur in der Garnfärberei, sondern auch beim Färben in der Wolle. Eine Wollpartie, die chromgefärbt wurde unter Zusatz von 3% Eulan neu, behielt den ganzen Verarbeitungsprozeß zum Garn, zur Rohware, bis zum fertigen Stück, einem schweren Mantelstoff, ihre Mottenechtheit. Wir konnten am fertigen Mantelstoff durch quantitative Bestimmung 2,6% Eulan neu auf der Faser nachweisen, d. h. Eulan neu hat, da wir ja bei der Bestimmung die Appretur mit berücksichtigen müssen, den ganzen Fabrikationsprozeß fast ohne Verlust überdauert.

In gleicher Weise in der Wolle mit Eulan neu behandelter schwerer Mantelstoff war nach dem Wasserdichtmachen in tadelloser Qualität mottenecht. Ob in der Wolle oder im Garn, auf dem Apparat oder der Kufe gefärbt, wir können in jedem Farbton und in der besten Qualität ohne jeden Zeitverlust und besondere Arbeitsleistung heute jede Quantität Wolle mottenecht herstellen. Die Wirksamkeit von Eulan neu ist aber nicht beschränkt auf die Verhütung des Mottenschadens, trotzdem gerade diese Eigenschaft der Eulanwolle wegen der allgemeinen Verbreitung des Schädlings die wichtigste ist.

Wir haben umfangreiche Versuche unternommen mit einem besonders in Japan heimischen Wollschädling, dem Attagenus japonicus, der dort viel größeren Schaden anrichtet als die Motte, und konnten feststellen, daß Eulan neu eine ganz hervorragende Schutzwirkung gegen diesen Käfer besitzt. Auch gegen einen anderen Wollschädling, den man bei uns als Teppichkäfer, Museumskäfer antrifft, eine Anthrenusart, hat sich die Eulanwolle, wie vergleichende Versuche ergeben haben, als vollkommen widerstandsfähig erwiesen. Gerade diese Arbeiten erfordern außerordentlich viel Geduld und Sorgfalt, da wir hier zum Teil mit Tiermaterial arbeiten, das unter anderen klimatischen Bedingungen zu leben gewohnt ist, dessen günstigste Lebensbedingungen, deren Aufzucht wir erst kennenlernen müssen, bevor wir die Schutzwirkung unserer Eulane von Fall zu Fall prüfen können.

Es ist ein ganz neues Gebiet gewesen, dessen Bearbeitung die I. G.-Farbenindustrie vor etwa acht Jahren angeschnitten hat, mit den ersten Versuchen, dauernd wirksame Mottenmittel herzustellen. Die Arbeiten haben uns im Weiterverlauf zur Fabrikation der Eulanwolle geführt, die sich in einfachster Form ohne besonderen Aufwand an Zeit und Arbeit herstellen läßt. Da diese Eulanwolle während ihres ganzen Verschleißes ihre Schutzwirkung gegen Mottenfraß behält und darüber hinaus sich auch gegen andere Wollschädlinge hervorragend bewährt hat, bedeutet die Behandlung der Wolle mit Eulan neu einen weiteren Fortschritt auf dem Gebiete der Veredelung unserer Rohstoffe. [A. 104.]

Die Polytherme des Systems $MgSO_4$—Na_2SO_4—H_2O zwischen 0° und 100°.

(Eine Ergänzung zu der Zusammenfassung von Dr. W. Froehlich[1]) auf Grund neuerer experimenteller Befunde.)

Von Dr. W. Schröder.

Anorganisches und elektrochemisches Institut der Techn. Hochschule Aachen.

(Eingeg. 9. Juli 1929.)

Über die Gesamtpolytherme des reziproken Salzpaares Mg-Na_2-SO_4-$(NO_3)_2$ zwischen 0° und 100° ist von mir auf der diesjährigen Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau berichtet worden. Bei dieser Gelegenheit habe ich auch die von mir aufgestellte Polytherme des Randsystems Mg-Na_2-SO_4-H_2O in der Darstellungsweise nach Jänecke gezeigt[2]). Dieses ternäre System bildet den Gegenstand der Untersuchungen zahlreicher älterer Forscher. Zur vergleichenden Kritik habe ich damals nur die jüngste Arbeit von Blasdale und Robson[3]) herangezogen, da diese beiden Forscher, fußend auf eingehenden eigenen Untersuchungen, allerdings auch unter Zuhilfenahme zahlreicher Werte aus älteren Arbeiten, auch die Polytherme des Systems erneut aufgestellt haben. Vor kurzem erschien nunmehr eine Abhandlung von Froehlich[1]), welche ohne neue experimentelle Belege, lediglich auf Grund einer kritischen Sichtung des vorhandenen Versuchsmaterials, abermals versucht, die Polytherme des Systems endgültig sicherzustellen. Bei dieser Auswahl dient ihm als einziges Kriterium für die Zuverlässigkeit der Werte ihre jeweilige Lage zu der Kurve, welche die meisten der neueren umfaßt. Da aber in der hier benutzten Art der graphischen Darstellung nur das Mischungsverhältnis der einzelnen wasserfreien Salze in den an beiden Salzen gesättigten Lösungen zum Ausdruck kommt, so bleiben bei diesem Vorgehen die für eine Beurteilung der verschiedenen Ergebnisse viel eindeutigeren Verdünnungswerte unberücksichtigt. Das von Froehlich konstruierte Temperaturdiagramm deckt sich im wesentlichen mit dem von Blasdale und Robson gegebenen, so daß ich dieses auch hier zum Vergleiche verwende. — Den von Froehlich für 0° bis 100° zusammengetragenen 56 fremden Zweisalzpunkten (=2-P.), denen sich 8 weitere aus der Arbeit von Benrath[4]) zugesellen, kann ich 11 neue hinzufügen, die aus eigenen experimentellen Untersuchungen stammen. Die 5 2-P. für 74,6° erhielt ich bei der eingehenden Bearbeitung der entsprechenden Isotherme des oben genannten reziproken Salzpaares. Diese Arbeit[5]) scheint von Froehlich übersehen worden zu sein. Über die von mir mit besonderer Sorgfalt sichergestellte Isotherme des Sulfatsystems für 63° wird demnächst an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden. In dem beigefügten Diagramme, in welches die Vergleichspolytherme gestrichelt, die von mir konstruierte ausgezogen eingezeichnet sind, habe ich die von Blasdale und Robson gefundenen Werte durch Kreuzchen, die meinigen durch Kreischen und die aus älteren Arbeiten entnommenen 2-P. durch kleine Dreiecke gekennzeichnet. Während die 11 neuen Punkte sehr gut zu den 8 von Benrath angeführten passen, fallen sie jedoch wie diese fast sämtlich wieder

[1]) W. Froehlich, Ztschr. angew. Chem. **42**, 660 [1929].

[2]) W. Schröder, Ztschr. angew. Chem. **42**, 598 [1929].

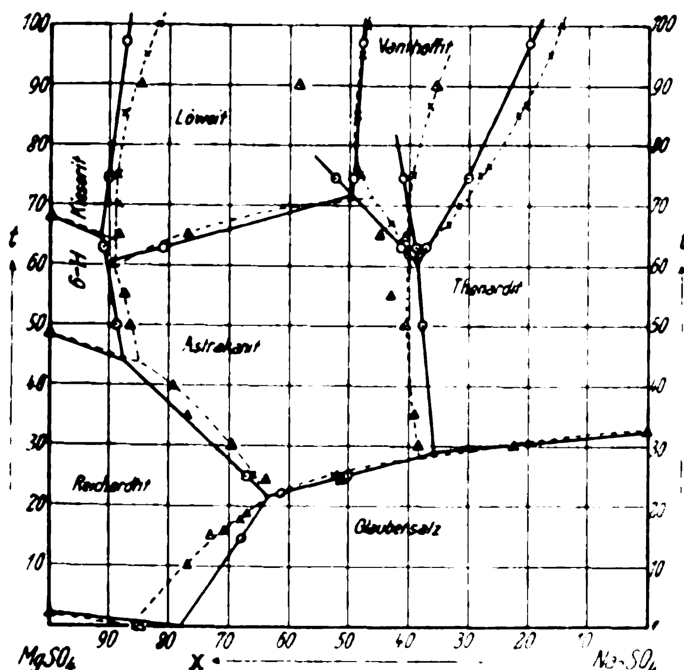
[3]) W. C. Blasdale u. H. L. Robson, Journ. Amer. chem. Soc., **50**, 35 [1928].

[4]) A. Benrath, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**, 257 [1928].

[5]) W. Schröder, Ztschr. anorg. allg. Chem. **177**, 71 [1928].

aus der von Blasdale und Robson aufgestellten Polytherme heraus. Diese baut sich ja fast ganz aus mehr oder weniger stark gekrümmten Zweisalzlinien (= 2-L.) auf. Wie auch Froehlich haben sie eben versucht, möglichst alle von den verschiedenen Forschern auf verschiedenem Wege gefundenen 2-P. in ihre Kurven einzuordnen, was auch die teilweise eigenartige Form der 2-L. erklärt. So lassen die Forscher die Stetigkeit des Richtungssinns der 2-L. Vanthoffit-Löweit zweimal wechseln, obwohl die festen Phasen die gleichen bleiben,

Die Polytherme des Systems $MgSO_4—Na_2SO_4—H_2O$ (0° bis 100°).



während sie andererseits die obere Grenze des Glaubersalzfeldes als eine kontinuierlich verlaufende Kurve darstellen, obgleich das Glaubersalz dort an 3 verschiedene Salze anstößt. Im Gegensatze hierzu gelingt es mir, wenn ich nur die eigenen, wirklich vergleichbaren Werte benutze, die Existenzfelder mit geraden oder nur äußerst schwach gekrümmten Sättigungslinien zu umgrenzen, und die so gewonnene Polytherme wird den Verhältnissen eher gerecht, indem sie die obere Feldgrenze des Natriumsulfatdekahydrats aus 3 geraden 2-L. mit deutlichen Knickpunkten bildet und die Grenze zwischen Vanthoffit und Löweit als Gerade kennzeichnet, die alle Ausbuchtungen wegschneidet. In den beiden Diagrammen sind sowohl die Temperaturhöhen der 3-P. wie auch die Richtungen der 2-L. fast die gleichen. Dagegen decken sich die meisten Grenzen nicht, und Froehlich glaubt, die Ursache hierfür in experimentellen Unsicherheiten unserer Werte suchen zu dürfen. Leider verbietet mir der Raummangel, die möglichen Fehlerquellen auf Grund einer Kritik der eigenen Arbeitsweise näher zu besprechen. Zusammenfassend mag hier nur darauf hingewiesen werden, daß wir im Vergleich mit den älteren Forschern bei den einzelnen Arbeitsgängen, wie z. B. Einhaltung der Temperaturkonstanz, Art des Rührens, Entnahme der Probelösungen, Analyse der Proben usw., nicht nur mit der gleichen Sorgfalt, sondern auf Grund langjähriger Erfahrungen durchweg mit weit größerer Vorsicht und Genauigkeit vorgegangen sind. Ganz abgesehen davon ist zu bedenken, daß die Abweichungen in den von der Froehlichschen Kritik allein erfaßten x-Werten so groß sind, daß man schon abnorme und unmögliche Fehler annehmen müßte, wollte man in der erwähnten Richtung die Ursache der Differenzen suchen. Diese lassen sich vielmehr nur durch einen verschiedenen Gleichgewichtszustand der Lösungen der Versuchssysteme im Augenblicke der Probeentnahme erklären. Bei genügender Berücksichtigung der Stabilität der festen Phasen, die von vornherein den Versuchssystemen zugefügt werden, ist die Schütteldauer ausschlaggebend für die Bewertung der Befunde. Denn gerade die hier in Betracht kommenden Hydrate und noch mehr die Doppelsulfate des Magnesiumsulfats benötigen z. T. außergewöhnlich langer Zeiten, um mit der Lösung in das wahre stabile Gleichgewicht zu kommen. Dieser wichtigste Faktor ist aber leider bei der experimentellen Durchführung der Arbeiten nur von Blasdale und Robson näher in Betracht gezogen worden. Wie ich seinerzeit[6]) an der Kritik der 80°-Isotherme Archibald und Gales[7]) habe zeigen können, leiten sich z. B. ihre Ergebnisse, die eine wichtige Stütze der Vergleichspolytherme bilden, aus unwahren Gleichgewichten her. Da wir nun hinsichtlich der Länge des Schüttelns mit großem Abstand an der Spitze marschieren, so halte ich die von mir konstruierte Polytherme für mindestens ebenso zuverlässig wie die von Froehlich der Arbeit von Blasdale und Robson entnommene für 0° bis 100°. [A. 124.]

[6]) loc. cit.

[7]) E. H. Archibald u. W. A. Gale, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1765 [1924].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Herbstversammlung des Institute of Metals.

Düsseldorf, 9. bis 12. September 1929.

Vorsitzender: Dr. Walter Rosenhain, Teddington.

Das Institute of Metals hielt auf Einladung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde und des Vereins Deutscher Ingenieure seine diesjährige Hauptversammlung in Düsseldorf im Anschluß an die Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde ab. Dr. Rosenhain verkündete in der Eröffnungssitzung die Ernennung von Prof. Dr. Tammann, Göttingen, zum Ehrenmitglied des Institutes of Metals, eine Auszeichnung, die außer englischen Forschern bisher nur ein Ausländer, Prof. Le Chatelier, erhielt. Zum Vorsitzenden des Institutes wurde Dr. A. S. Seligman gewählt.

Dr. A. C. Gwyer: *„Aluminium und seine Legierungen."*

Aluminium zeigt infolge seiner Absorptionsfähigkeit für Gase die Neigung, undicht zu werden; es ist schwer, porenfreies Aluminium zu erhalten. Nach Czochralski kann man aus der Verminderung des spezifischen Gewichts die Menge des absorbierten Gases ermitteln. Wenn die Erstarrungsgeschwindigkeit groß ist, wie bei Kokillenguß, bleiben die Gase im Metall zurück, nur bei langsamer Erstarrung werden die Gase in Freiheit gesetzt. Oft genügt es, die sogenannte Vorlegierung zu entgasen, nach Rosenhain ist das Durchblasen eines reaktionsträgen Gases, z. B. Stickstoff, geeignet, den Wasserstoff auszutreiben. Tullis fand in der Chlorbehandlung ein gutes Mittel zur Entfernung des gelösten Gases. Bemerkenswerte Fortschritte sind in den letzten Jahren hinsichtlich des Korrosionsvorgangs erzielt worden durch die Erkenntnis, daß Oberflächenhäutchen für die Reaktionsgeschwindigkeit der korrodierenden Wirkungen eine große Rolle spielen. Evans konnte feste Häutchen nachweisen und isolieren. Was noch fehlt, ist eine befriedigende Methode zur Messung der Größe der Korrosion. Die beiden hauptsächlich angewandten Verfahren, die Proben entweder in Salzsäure zu tauchen und die Reaktionsgeschwindigkeit des Angriffs als Maß der Korrodierbarkeit zu wählen, oder aus dem bei Eintauchen in eine Lösung von Kochsalz und Wasserstoffsuperoxyd gebildeten Niederschlag von Aluminiumhydroxyd auf die Stärke der Korrosion zu schließen, gehen auf Mylius zurück. Bengough

hat einen Apparat konstruiert, der die Korrosion unter genau kontrollierten Bedingungen zu beobachten gestattet. Die Methoden des Korrosionsschutzes sind sehr verschieden. Es gibt eine Reihe von Lacken, Firnissen, Cellulosemischungen, die sich bewährt haben, wenn man dafür Sorge trägt, daß sich ein dünnes, fest anhaftendes, porenfreies Häutchen bildet. Das Eintauchen in Wasserglas oder Natriumsilicatlösung vor dem Lackieren hat sich bewährt. Eine der wichtigsten Methoden des Korrosionsschutzes gründet sich auf das Prinzip, das Metall selbst eine Schutzschicht bilden zu lassen, wie bei der anodischen Oxydation durch Chromsäure nach Bengough. Ähnlich ist das Verfahren von Jirotka, der durch Eintauchen in Lösungen von Carbonaten ohne elektromotorische Kraftanwendung dünne Schutzhäutchen erzielt. In Amerika geht die neueste Entwicklung dahin, die Nicht-Korrodierbarkeit des reinsten Aluminiums auszunützen, indem man plattiertes Metall erzeugt, dessen Außenschicht aus diesem Reinaluminium besteht. Die Möglichkeit, eine Legierung mit einem anderen Element zur Erzielung des Korrosionsschutzes zu verwenden, ist vielfach untersucht worden, nach deutschen Untersuchungen eignet sich ein Zusatz von Antimon. Zahlreich sind die Arbeiten über die Konstitution der Aluminiumlegierungen. Besonders die Aluminium-Silicium-Legierungen sind technisch wichtig, da die mechanischen Eigenschaften des Aluminiums verbessert werden können, wenn man im geschmolzenen Zustand das Aluminium mit dem Veredlungsmetall behandelt. Auch Blei und Antimon wirken veredelnd. Das wichtigste Kapitel der Aluminiumveredlung ist die Wärmebehandlung. —

Dr. Walter Rosenhain, Teddington: *„Einige Forschungsverfahren in der physikalischen Metallurgie."*

Für die Erforschung der Metalle ist die Aufstellung der Gleichgewichtsdiagramme von großer Bedeutung. Die wichtigsten Methoden beruhen auf der Bestimmung der Umwandlungstemperaturen durch Aufstellung der Schmelz- und Erstarrungskurven. Die thermischen Verfahren haben jedoch manche Schwierigkeiten, die aber durch die neueren Untersuchungen im National Physical Laboratory überwunden werden konnten. Vortr. beschreibt die für diese Untersuchungen entwickelte neue Form eines elektrischen Dilatometers. Auch die optische Pyrometrie wurde weiter entwickelt, und es gelang, sich an die Bedingungen des schwarzen Körpers weitgehendst anzupassen. Schwierigkeiten bieten Legierungen mit einem flüchtigen Bestandteil, bei welchem der Schmelzpunkt nur bei beträchtlichen Drucken genau bestimmt werden kann, wie dies z. B. bei den Quecksilberverbindungen der Fall ist. A. J. Murphy bestimmte die thermischen Kurven dieser Legierungen bis zu 960° bei einem Druck von 100 at mit hinreichender Genauigkeit. Wichtige Ergebnisse lieferten insbesondere die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und die Volumänderungen bzw. Längenänderungen. Für diese Untersuchungen wurden im National Physical Laboratory ein registrierender Apparat und ein Dilatometer konstruiert. Häufig sind Legierungen zweier Metalle chemisch viel aktiver als die einzelnen Metalle, und man muß dafür sorgen, daß diese Metalle nicht mit den Gasen der Ofenatmosphäre oder mit den Wänden der Gefäße, in denen sie geschmolzen untersucht werden, reagieren können. Hier brachten die Elektroschmelzverfahren gute Fortschritte, da sie es gestatten, entweder im Vakuum oder in einer Atmosphäre von Stickstoff, Wasserstoff oder Argon zu arbeiten. —

Dr. G. Masing, Vizepräsident der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Berlin: *„Forschungsmethoden in der Metallographie."*

Die Metallographie ist nach der Definition des Vortr. die Erforschung der Metalle nach ihrer Struktur. Man kann die Metallographie einteilen in die chemische Metallographie, die die Beziehungen der Metalle zueinander und ihre Legierungsfähigkeit behandelt, und in die physikalische Metallographie, die das Verhalten der Metalle und Legierungen bei verschiedenen physikalischen Bedingungen behandelt, besonders die plastische Deformation. Alle Forschungen über die Konstitution der Legierungen stützen sich auf die bekannten thermodynamischen Gesetze des heterogenen Gleichgewichts, die experimentellen Verfahren sind jedoch noch nicht hinreichend genau, und insbesondere ist die Entwicklung eines Verfahrens für die schnelle Erreichung des Gleichgewichts in einer Legierung erforderlich. Neben dem Studium der Gleichgewichtsdiagramme ist auch eine Untersuchung der Zustandsbedingungen erforderlich. Die physikalische Metallographie ist besonders an der Untersuchung der plastischen Deformation interessiert und an den damit zusammenhängenden Erscheinungen, wie der Härtung, der Rekristallisation. Als Beispiel dafür, welche Ergebnisse man durch Versuche erzielen kann, die unter genau definierten physikalischen Bedingungen vorgenommen werden, verweist Vortr. auf die Arbeiten von Taylor und Elam über die plastische Verformung von Einkristallen. Von Bedeutung sind auch die Arbeiten von Glocker über die Rekristallisation der Metalle beim Walzen. —

Dr.-Ing. Haas, Aachen: *„Ein verbessertes Differential-Dilatometer."*

Vortr. berichtet über gemeinsam mit Dr.-Ing. Denzo Uno durchgeführte Untersuchungen im Institut für Metallhüttenkunde der Technischen Hochschule Aachen, die zu einer Verbesserung des optischen Differential-Dilatometers von Chevenard führten. Das neue Instrument ist frei von Schwingungen, man kann in jeder gewünschten Atmosphäre arbeiten. —

T. A. Chevenard, Saint-Etienne, A. M. Portevin, Paris, und K. F. Waché: *„Dilatometrische Untersuchungen einiger univarianter Zweiphasenreaktionen."* (Vorgetragen von Chevenard.)

Vortrr. haben mit Hilfe des Dilatometers die Reaktionen untersucht, die in abgeschreckten Aluminium-Kupfer- und Aluminium-Silicium-Legierungen auftreten, wenn sie bei verschiedenen Temperaturen geglüht werden. Legierungen von Aluminium-Magnesium-Silicium, die ein Aggregat einer an Aluminium und der Verbindung Mg_2Si reichen, festen Lösung darstellen, werden durch die Wärmebehandlung in eine feste Lösung übergeführt und bleiben in diesem Zustand, wenn man sie rasch auf Zimmertemperatur abkühlt. Die durch Abschrecken erhaltene feste Lösung ist übersättigt und daher instabil. Sie zersetzt sich bei Zimmertemperatur spontan und geht in den Zustand des Aggregats über, und diese Rückkehr zum physikalisch-chemischen Gleichgewicht bedingt eine Härtezunahme. Die dilatometrischen Kurven zeigen durch das Auftreten einer Kontraktion die Lösung von Mg_2Si, und die Verfolgung der Längenänderungen gestattet genau die Art der Reaktion zu bestimmen. Die Untersuchungen an technischen Kupfer-Aluminium-Legierungen zeigen, daß hier die Verbindung Al_2Cu die gleiche Rolle spielt wie in den vorher genannten Legierungen das Mg_2Si. Das Tempern der Aluminium-Silicium-Legierungen bei konstanter Temperatur wurde untersucht und hierbei festgestellt, daß der Mechanismus des Abschreckens der Aluminium-Silicium-Legierungen vollständig mit der klassischen Theorie übereinstimmt. Versuche mit Kupferlegierungen zeigten, daß die bei tiefen Temperaturen beobachtete Kontraktion sicherlich nicht durch eine Ausscheidung von Al_2Cu bedingt war, und daß auch die gesteigerte Härte zum großen Teil nicht auf die Fällung dieser Verbindung zurückzuführen ist. Untersuchungen über den Einfluß eines Zusatzes von Kupfer zu Eisen-Nickel-Legierungen zeigten, daß bei Eisen eine Ausdehnung des austenitischen Ferronickelgebietes durch den Zusatz von Nickel erreicht wird, daß der Curiepunkt, d. h. der Punkt, bei dem die magnetische Umwandlung eintritt, erniedrigt wird, und daß die Amplitude der mit den magnetischen Umwandlungen zusammenhängenden Anomalien herabgesetzt wird. Kupfer bildet eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen mit Nickel, ist aber in Gammaeisen nur wenig löslich. Die Löslichkeit in Ferronickel ist auch begrenzt. Fügt man einer bestimmten Ferronickellegierung steigende Mengen von Kupfer zu, so löst sich dieses zuerst; aber über eine gewisse Menge Kupfer hinaus, die bei nickelreicheren Legierungen höher ist, bildet sich ein Zweiphasenaggregat. Die Untersuchungen ergaben, daß bei den Leichtlegierungen von Aluminium die dilatometrische Methode direkt die Reaktionen der Lösung und Fällung erklären könnte. Bei den Eisen-Nickel-Kupfer-Legierungen konnten die physikalisch-thermischen Reaktionen, die in den Zweiphasenlegierungen auftreten und die im Ferronickel auftretenden gewöhnlichen Umwandlungen überlagern, gezeigt werden. —

Dr. W. J. P. Rohn, Hanau: „*Über die Verringerung der Schrumpfhohlräume und die Vakuumschmelze.*"

Man kann die bei Gußstücken häufig auftretenden Lunker verringern, wenn man dafür Sorge trägt, daß die Erstarrung des Blocks zuerst am Boden eintritt und allmählich zum Kopf fortschreitet. Die Kontrolle des Erstarrungsprozesses kann erreicht werden bei Verwendung von mit Wasser gekühlten Kupferformen. Die Schrumpfhohlräume oder Lunker kann man vollständig vermeiden, wenn man das Schmelzen und Erstarren in elektrisch beheizten Schmelzöfen in einem Tiegel von der Form des fertigen Ingots durchführt und nach dem Schmelzen und Raffinieren mit genau kontrollierter Geschwindigkeit den Zufluß abschneidet. Für die inneren Teile der Hochvakuumröhren, wie z. B. der Radioröhren und Röntgenröhren, ist die Verwendung gasfreier Metalle, z. B. reinen Nickels, besonders wertvoll. Nickel-Chrom-Legierungen mit 15 bis 33% Chrom und, wenn erforderlich, einem bestimmten Prozentsatz von Eisen werden in großem Maße als Heizelemente technischer elektrischer Öfen verwendet. —

Dipl.-Ing. M. Tama, Eberswalde: „*Fortschritte in der Ausbildung von Elektroöfen für Nichteisenmetalle.*"

Vortr. beschreibt einige neue Induktionsöfen von großer Kapazität, die für Legierungen mit hohem Schmelzpunkt entwickelt wurden. Wenn in Europa die Verwendung der Elektroöfen auch noch nicht so fortgeschritten ist wie in Amerika, so werden dafür in europäischen Metallwerken größere Einheiten verwendet. Durch Verbesserungen im feuerfesten Futtermaterial der Schmelzöfen für Kupferlegierungen konnte die Einführung der Elektroverfahren begünstigt werden. —

Dr. N. F. Budgen, Birmingham: „*Poren in Aluminiumgußlegierungen.*"

In Aluminiumgußlegierungen ist es besonders schwer, Hohlräume und Poren zu vermeiden. Sie sind hauptsächlich auf Gasentwicklung während der Erstarrung zurückzuführen. Die einmal von dem Metall aufgenommenen Gase können nicht vollständig wieder entweichen, es bleibt immer etwas in dem Metall zurück. Das Entstehen der dadurch sich bildenden Poren wird beeinflußt durch die Qualität des Aluminiums, durch die Schmelz- und Gießtemperatur, und die Zeit, die das Metall in geschmolzenem Zustand erhalten wird, ferner durch die Art des verwendeten Schmelzofens und Heizmaterials, durch die Erstarrungsgeschwindigkeit und die Art und Menge der Legierungsbestandteile. Die Untersuchungen des Vortr. zeigten, daß Erstarrung der Legierung im Vakuum zu einer Zunahme der normalen Poren führt infolge der Druckerniedrigung und der dadurch bedingten Gasexpansion. Durch geeignete Behandlung kann man Aluminiumlegierungen praktisch porenfrei erhalten. Je höher die Temperaturen sind, auf die derartige Legierungen erhitzt werden, in desto stärkerem Maße treten in dem Gußstück die Poren auf, was auf eine Gasabsorption hindeutet. Gasbeheizte Öfen scheinen die Porenbildung mehr zu begünstigen als ölbeheizte Öfen. Nach den Beobachtungen von Archbutt wird durch langsames Abkühlen aus einigen Legierungen das Gas entfernt. —

C. Blazey, Port Kembla (Australien): „*Idiomorphe Kristalle von Kuprooxyd in Kupfer.*" — C. O. Bannister, Liverpool: „*Untersuchungen über die Kristallisation von Gold aus dem festen Zustand.*" —

J. Newton Friend, Birmingham: „*Ein Vergleich der Korrodierbarkeit von Eisen- und Nichteisenmetallen und -legierungen.*"

Vortr. berichtet über die Ergebnisse von Untersuchungen an Eisen- und Nichteisenmetallen, die sieben Jahre lang auf dem Dach des Birmingham Central Technical College der Luft von Birmingham ausgesetzt wurden. Zur Untersuchung gelangten Zinn, Blei, Nickel, Zink, Aluminium und verschiedene Kupferlegierungen. All diese Metalle waren korrosionsbeständiger als Roheisen und Kohlenstoffstähle. Nickel zeigte sich weniger korrosionsbeständig als Kupfer, Aluminium steht in seiner hohen Korrosionsbeständigkeit Blei, Zinn und rostfreiem Stahl nicht nach. Zusatz von Arsen zu Kupfer erhöht die Korrosionsbeständigkeit etwas, doch bietet eine über 0,25% gehende Arsenmenge keine Vorteile. —

A. Glynne Lobley und C. L. Betts, Manchester: „*Das Kriechen von 80 : 20-Nickel-Chrom-Legierungen bei hohen Temperaturen.*"

Mit der steigenden Verwendung von Nickel-Chrom-Legierungen in elektrischen Öfen wurde eine genaue Kenntnis der mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen notwendig. Metalle werden bei hohen Temperaturen durch geringere Belastungen deformiert, als zum Bruch bei schneller Einwirkung erforderlich ist. Die Untersuchungen an Nickel-Chrom-Drähten verschiedenen Durchmessers, die bei 700, 800, 900 und 1000° etwa 4000 h lang bei Zugspannungen von 50, 100, 200 und 400 Pfund je Quadratzoll erhitzt wurden, zeigten, daß bei den höchsten Temperaturen sich keine Kriechgrenze zeigte. Unterhalb 900 und bei etwa 700° zeigt sich bei den dünnen Drähten keine Kriechgrenze. Man kann aus den Versuchen schließen, daß eine gewisse Kriechgrenze zwischen 200 und 400 Pfund je Quadratzoll auftritt. —

O. F. Hudson, T. M. Herbert, F. E. Ball und E. H. Bucknall: „*Über die Eigenschaften und das Verhalten von Lokomotivfeuerbüchsen.*" (Vorgetragen von O. F. Hudson.)

Die Untersuchungen erstreckten sich auf das Verhalten der Lokomotivfeuerbüchsen im Betrieb sowie bei Untersuchungen im Laboratorium. Insbesondere wurde die Oxydation des Kupfers untersucht sowie die Oxydationsgeschwindigkeit von arsenhaltigem Kupfer unter den Bedingungen, die in den Lokomotivfeuerkästen herrschen. Die Oxydationsgeschwindigkeit von arsenhaltigem Kupfer in reiner trockener Luft im Temperaturgebiet von 300 bis 600° gehorcht den gleichen Gesetzen, die von anderen Forschern bei Elektrolytkupfer sowohl bei hohen wie tiefen Temperaturen festgestellt wurden. Der Einfluß der Temperatur auf die Oxydationsgeschwindigkeit ist größer als der Einfluß geringer Änderungen des Kohlensäuregehalts, des Gehalts an Kohlenmonoxyd oder Sauerstoff in der oxydierenden Atmosphäre. Ein Gehalt von 0,47% Arsen scheint die Oxydationsgeschwindigkeit nur wenig zu beeinflussen. Kleine Mengen von Salzsäure oder Schwefeldioxyd in den Heizgasen beeinflussen die Oxydationsgeschwindigkeit viel mehr als Änderungen des Gehalts an Sauerstoff, Kohlenmonoxyd oder Kohlendioxyd. 0,1% Chlorwasserstoff in der Luft erhöht die Oxydationsgeschwindigkeit bei 100° um das 65fache, eine Verringerung des Sauerstoffgehalts erhöht die Temperatur, bei der die höchste Geschwindigkeit erreicht wird, um einige Grad, ohne den Grad der Oxydation herabzusetzen. Die Salzsäure wirkt rein katalytisch bis zu einer kritischen Konzentration, die von der Temperatur abhängt. Oberhalb dieser Grenze tritt die Oxydation gleichförmig ein und nimmt zu mit steigenden Mengen Chlorwasserstoff. Oberhalb der kritischen Konzentration steigt die Oxydation stärker mit zunehmender Salzsäuremenge, es scheint ein direkt chemischer Angriff einzusetzen, der zur Bildung von basischem Kupferchlorid als Korrosionsprodukt führt. Bei 400° hat 0,1% Schwefeldioxyd etwa ein Drittel der Wirkung von Chlor unter gleichen Bedingungen. —

Dr. a. v. Zeerleder und P. Bourgeois, Neuhausen (Schweiz): „*Einfluß der Temperatur auf Freiluftkabel.*" (Vorgetragen von Zeerleder.)

Hartgezogener Kupferdraht wird nach langer Beanspruchung in Freiluftkabeln in der Regel weich infolge des Joule-Effekts des elektrischen Stroms und der von dem Kabel absorbierten Sonnenwärme. Vom metallurgischen Standpunkt muß erwartet werden, daß Drähte, die nur kalt bearbeitet werden, wie z. B. Kupferdrähte, ihre mechanischen Eigenschaften leichter verlieren als Drähte, die nach der Kaltbearbeitung einer Wärmebehandlung unterworfen wurden, wie z. B. die meisten Aluminiumlegierungen. Es schien daher von Interesse, die Temperaturerhöhung zu bestimmen, die durch elektrischen Strom und Sonnenwärme in Kabeln aus verschiedenen Materialien entsteht, und die Änderungen der mechanischen Eigenschaften zu verfolgen, die auftreten, wenn Kabel mehrere Monate diesen verhältnismäßig wenig erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind. Die bisherigen Versuchsergebnisse zeigen, daß die Temperaturerhöhungen in Kupferkabeln immer größer sind als in Kabeln aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen. Die durch elektrischen Strom auf-

tretenden Temperaturerhöhungen wurden in Kabeln aus Kupfer, reinem Aluminium, Stahl-Aluminium und Aldrey untersucht. Aldrey ist eine für die Freiluftleitungen verwandte Aluminiumlegierung mit 0,4% Magnesium, 0,5 bis 0,6% Silicium und höchstens 0,3% Eisen. Aldrey wird bei Temperaturen, die die mechanischen Eigenschaften von Kupfer schon merklich herabsetzen, nicht beeinflußt. Kabel aus Aluminiumlegierungen, die einer entsprechenden Wärmebehandlung unterzogen wurden, wie Aldrey, können trotz ihrer geringeren elektrischen Leitfähigkeit mit höheren Stromspannungen belastet werden als Kupferkabel. —

Dr. W. H. J. Vernon und L. Whitby, Teddington: *„Korrosion von Kupfer an der Luft. Eine chemische Untersuchung der Oberflächenpatina."*

Im allgemeinen besteht die grüne Patina aus basischem Kupfersulfat, nur in einer reinen Seeatmosphäre überwiegt basisches Kupferchlorid. Wo der Einfluß von Stadt- und Seeluft zusammentrifft, überwiegt das basische Sulfat stark. Entgegen der allgemein verbreiteten Ansicht konnte basisches Kupfercarbonat nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden, selbst in ländlichen, von Stadt und Meer weit entfernten Gegenden. Für die Entstehung der Patina sind Schwefelverbindungen, die aus den Verbrennungsprodukten der Heizstoffe entstehen und durch den Wind verbreitet werden, die wirksamsten Agenzien. Das Metall unter der Patinaschicht ist merkwürdigerweise frei von Lochfraß. Die im Kupfermetall in der Regel vorhandenen Verunreinigungen durch Fremdmetalle haben auf die Zusammensetzung und das Aussehen der gebildeten Patina nur sehr geringen Einfluß. Eine Ausnahme hiervon bildet nur Blei, das sich in der Patina anhäuft, und zwar in Mengen, die größer sind, als dem ursprünglichen Bleigehalt des Kupfers entspricht. Das ist zweifellos auf die selektive Auswaschung von Kupfersalzen und die viel geringere Löslichkeit der Bleisalze zurückzuführen. Von Fremdelementen enthielt das untersuchte Kupfer von Dachkonstruktionen außer Sauerstoff nur Arsen und Wismut in nennenswerten Mengen; durch die üblichen Fällungsmethoden konnten aber diese Elemente in keinem Fall in den Korrosionsprodukten nachgewiesen werden. Blei ist demnach das einzige Fremdmetall, das nach genügend langer Einwirkung von Luft in das Korrosionsprodukt übergeht. Während in früheren Versuchen von Vernon gezeigt wurde, daß Anwesenheit von Arsen zur Bildung einer Schutzschicht führt, die die Korrosionsgeschwindigkeit herabsetzt, kann aus den jetzigen Versuchen der Schluß gezogen werden, daß Arsen auf die Entstehung der Korrosionsprodukte, abgesehen von der Bildung der Schutzschicht, keinen Einfluß hat. Bemerkenswert ist, daß selbst bei 300 Jahre alten Kupferbauteilen das Metall unter der Patinaschicht loch- und porenfrei war.

Deutsche Gesellschaft für Urologie.

München, 26. bis 28. September 1929.

Aus der Sitzung am 28. September:

Dr. M. Swick: *„Darstellung der Niere und Harnwege im Röntgenbild durch intravenöse Einbringung eines neuen Kontraststoffes, des Uroselectans."* Aus der Medizinischen Abteilung des Altonaer Krankenhauses (Prof. Dr. Lichtwitz) und aus der Urologischen Abteilung des St. Hedwig-Krankenhauses in Berlin (Prof. Dr. v. Lichtenberg).

Das im Verlauf der Arbeiten[1]) von Binz und Räth dargestellte Selektan-Neutral ist in der Medizinischen Abteilung des Altonaer Krankenhauses seit längerer Zeit bei Kokkeninfektionen der verschiedensten Art versucht worden. Therapeutische Erfolge bei Infektionen der Gallenblase und der ableitenden Harnwege legten es nahe, die Ausscheidung zu untersuchen. Es wurde festgestellt, daß diese sowohl durch die Niere als auch in die Galle erfolgt. Das führte zu der Frage, ob das Selektan-Neutral, dessen Verträglichkeit sich im Verhältnis zu seinem Jodgehalt (54%) als ziemlich gut erwiesen hatte, bei intravenöser oder peroraler Darreichung als röntgenologische Kontrastsubstanz anwendbar sei. Der erste Versuch am Tier zeigte keine Darstellung der Gallenblase, sondern ein so gutes Hervortreten des Nierenschattens, daß die Versuche auf die Richtung Niere und Harnwege beschränkt wurden. Es ergab sich die Notwendigkeit, das Präparat zu modifizieren, um eine Steigerung der Affinität zur Niere und eine höhere Konzentration im Harn zu erzielen. Das entsprechende neue Präparat wurde anfangs im Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin dargestellt und wird jetzt von der Firma Schering-Kahlbaum geliefert. Bei diesem Präparat waren die erforderlichen Bedingungen erfüllt: das Mittel ist unschädlich, gut löslich und wird von der Niere in einer für eine gute röntgenologische Darstellung genügend starken Konzentration ausgeschieden.

Von der Maus werden 7 g pro kg intravenös gut vertragen; dem Kaninchen können 3 g pro kg täglich wiederholt intravenös gegeben werden. Nehmen wir diese letzte Zahl als Grundlage der Berechnung, so könnte man von der Substanz 180 g bei einem 60 kg schweren Menschen verwenden. Da der Jodgehalt dieser Substanz 42% beträgt, entspräche diese Menge 75,6 g Jod. Das Präparat ist bis zu 35% im Wasser löslich: es ist neutral. Die gewaltige Jodmenge ist als organisches, festgebundenes Jod in der Lösung enthalten und wird in dieser Form im Urin ausgeschieden. Daher wird diese große Jodmenge ohne Vergiftungserscheinungen vertragen. Im Urin findet man bei normaler Nierentätigkeit bis 98% der dargereichten Jodmenge wieder. Die Substanz als solche kann aus dem Urin zum größten Teil wieder gewonnnen werden (nach Versuchen von Dr. Hillgruber, Assistent am chem. Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin). Daraus ließe sich mit Reserve der Schluß ziehen, daß im Körper kein Abbau, möglicherweise auch kein Umbau stattfindet. Bei normaler Nierenfunktion ist eine Viertelstunde nach der Injektion kein Jod mehr im Blute nachzuweisen.

Für die Anwendung beim Menschen ist nie mehr als 120 cm^3 einer 30—32%igen Lösung verwendet worden, also ungefähr 40 g der Substanz. Man blieb damit weit unter der Grenze, welche man auf Grund der Tierversuche ziehen konnte. Bei keinem der Kranken, mit Ausnahme eines Falles von Nephrose (kurzdauerndes Zittern und einmaliges Erbrechen) trat eine Nebenerscheinung auf. Objektiv war in dem Zustand der Kranken keine Veränderung feststellbar. Unter den 53 bisher untersuchten Kranken befanden sich Kinder und Greise, Kranke mit hochgradigen, doppelseitigen Nierenerkrankungen, Prostatiker, Herzkranke und solche mit inaktiver Tuberkulose. Alle ertrugen die Injektionen anstandslos. Thrombosen an der Injektionsstelle wurden nicht beobachtet. Man kann auf Grund der bisherigen Beobachtungen sagen, daß das Präparat bei chirurgischen Nierenerkrankungen außerordentlich gut vertragen wird.

Die Ausführung der Untersuchung ist außerordentlich einfach. Die Lösung wird in Etappen innerhalb 3 bis 5 m in die Armvene injiziert. Die Injektion führt man am besten am Röntgentisch aus und läßt die erste Aufnahme bei Beendigung der Injektion 5 bis 10 m nachfolgen. Um sich über den Verlauf der Ausscheidung zu unterrichten, verfertigt man zwei weitere Aufnahmen in halbstündigen Intervallen. Bei guter Nierenfunktion ist die Ausscheidung für gewöhnlich nach dieser Zeit auf der Höhe und nach etwa 3 h für die bildliche Darstellung beendet. Bei schwerer Niereninsuffizienz wird man ein brauchbares Bild erst nach 3 bis 4 h erhalten. Bei hochgradiger Zerstörung der Niere blieb die Darstellbarkeit naturgemäß aus.

In allen untersuchten Fällen haben wir dem Nierenzustand entsprechende, durchaus klare Bilder erhalten, welche für die Beurteilung der Krankheit diagnostisch verwertet werden konnten. So können wir sagen, daß die Frage der intravenösen Darstellung der Harnwege durch Verwendung des neuen Selectanpräparates in ein Stadium getreten ist, in dem die Anwendung dieser unschädlichen Untersuchungsmethode für die Urologie empfohlen werden kann.

Prof. Dr. A. v. Lichtenberg und Dr. M. Swick: *„Klinische Prüfung des Uroselectans."*

Die Verf. verweisen auf die bisherigen unbefriedigenden Versuche zur intravenösen Darstellung der Harnwege, die aber nunmehr der breitesten klinischen Anwendung zugänglich sei. Die Einzelheiten beider Vorträge s. Klin. Wchschr. 8, 2087 [1929].

[1]) Liebigs Ann. 475, 136 [1929]. S. daselbst die Zitate der früheren Veröffentlichungen.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Fachausschuß für Anstrichtechnik im Verein deutscher Ingenieure.

Der Fachausschuß für Anstrichtechnik im Verein deutscher Ingenieure veranstaltet gemeinsam mit dem Chemnitzer Bezirksverein im Verein deutscher Ingenieure, der Arbeitsgemeinschaft Deutscher Betriebsingenieure Ortsgruppe Chemnitz und dem Verband sächsischer Lack- und Farbenbetriebe, Dresden, am Donnerstag, dem 21. November, abends 8 Uhr, einen Sprechabend in Chemnitz, Staatl. Akademie für Technik, Schillerplatz 6/8. Dr. Nettmann, Berlin: *„Arbeitsvorbereitung und Ausführung von Schutzanstrichen. Hygienische und gewerbliche Fragen."* — Dr. Hans Wolff, Berlin: *„Zeitgemäße Fragen der Öl- und Nitrocelluloselackierung."* — Vorführung eines Filmes *„Entrosten und Anstreichen einer großen Abraumbrücke"*.

RUNDSCHAU

Spektroskopische Identifizierung von Edelsteinen. Edelsteine, wie Saphire, Rubine und Smaragde, werden dadurch auf Echtheit geprüft, daß man sie mit Säuren behandelt oder mit Mineralien ankratzt, was oft den Stein beschädigt. Dr. Edgar T. Wherry vom U. S. Bureau of Chemistry and Soils hat die Absorptionsspektren der Edelsteine, die mittels eines in das Okular eines Mikroskops eingesetzten Spektroskops betrachtet werden können, zu einem nach seiner Angabe sichereren und auch an winzigen Bruchstücken verwendbaren Verfahren ausgenutzt, sie zu identifizieren. Die Spektren sind für alle Edelsteine voneinander verschieden, insbesondere variieren die Breiten und Intensitäten der farbigen wie der dazwischenliegenden schwarzen Banden. Dr. Wherry wird in kurzem Tabellen veröffentlichen[1]), die die mathematisch genauen Messungen der Farbe und Absorptionsbanden von roten, blauen und grünen Steinen enthalten. (Sciene 70, Nr. 1812, X.) (79)

Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts. Zu den in Nr. 43, Seite 1029, veröffentlichten neuen Richtlinien für die Erteilung von Stipendien der Justus Liebig-Gesellschaft ist ergänzend zu bemerken, daß in der Hauptversammlung am 27. September beschlossen wurde, den ersten Erteilungstermin für die Stipendien für 1930 ausnahmsweise auf den 1. Januar vorzuverlegen, damit in der Übergangszeit keine zu lange Unterbrechung in der Stipendienerteilung eintritt. Die Gesuche für die erste Serie der Stipendien für 1930 müssen daher bis zum 1. Dezember 1929 bei dem Vorsitzenden, Herrn Geheimrat Prof. Dr. C. Duisberg, Leverkusen bei Köln a. Rh., eingereicht werden. Die zweite Serie der Stipendien für 1930 wird dann nach § 5 der neuen Richtlinien zum 1. November 1930 erteilt werden.

Duisberg-Stiftung[2]). Den Herren Dr. E. Bünning, Frankfurt a. M., Dr. H. Schröder, Ratzebuhr i. Pomm., und Dr. W. Hellmich, Oschatz i. Sa., wurden Stipendien von 3000 und 1500 Mk. verliehen.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Generalkonsul a. D. K. Stollwerck, Seniorchef der Gebr. Stollwerck A.-G., feierte am 6. November seinen 70. Geburtstag.

Prof. Dr. Heubner, Düsseldorf, hat den Ruf auf den Lehrstuhl der Pharmakologie an der Universität Heidelberg zum 1. April 1930 angenommen.

F. Riedl, Reg.-Rat an der Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz, München, ist vom 16. November an die erbetene Entlassung aus dem bayerischen Staatsdienste bewilligt worden.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Tacke, langjähriger Vorsteher der Moorversuchsstation Bremen, trat am 1. Oktober in den Ruhestand.

[1]) Die Tabellen erscheinen im American Mineralogist.

[2]) Vgl. diese Zeitschrift S. 691.

Gestorben sind: Dr. H. Alders, Regierungschemiker der Technischen Prüfungs- und Lehranstalt der Reichszollverwaltung, Berlin, am 11. November. — Dr. B. Merkel, Chemiker der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, am 25. Oktober.

Ausland. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Arche, Chemiker, erhielt das goldene Ehrenzeichen für Verdienste um die Republik Österreich.

Dr. J. J. van Laar, früher Prof. an der Universität Amsterdam, erhielt die Goldene Roozeboom-Medaille der Amsterdamer Akademie der Wissenschaften für hervorragende Leistungen auf dem Gebiete der physikalischen Chemie.

Der *Nobelpreis* 1928 für Physik wurde Prof. O. W. Richardson, London, für die Entdeckung des Thermionphaenomens; der Nobelpreis 1929 für Physik dem Mathematiker Herzog L. V. de Broglie, Paris, für seine Entdeckung der Wellennatur der Elektronen; der Nobelpreis 1929 für Chemie zu gleichen Teilen Prof. H. von Euler-Chelpin, Stockholm, und Prof. A. Harden, London, für ihre Untersuchungen über die Gärung der Zuckerarten und der dabei wirksamen Enzyme verliehen.

Gestorben: Direktor J. Koeßler, früher Leiter der Albumin-Werke, Berlin, am 31. Oktober im Alter von 52 Jahren in Wien. — Direktor S. Stein der Leykam-Josefsthal Akt.-Ges. für Papier- und Druckindustrie am 6. November in Wien.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Chemie. Organischer Teil. Von Dr. Jos. Klein. Sechste, verbesserte Auflage. Sammlung Göschen Bd. 38, 192 S. 1929.

Die Grundzüge der organischen Chemie in dem knappen Umfang eines Bändchens vom Göschen-Format zusammenzudrängen, bereitet didaktische Schwierigkeiten, deren Bewältigung dem Autor in anerkennenswerter Weise gelungen ist. Der aliphatische Teil bringt die wesentlichen Tatsachen in einer Form, die geeignet ist, beim Laien chemisches Verständnis zu wecken. Für den heterocyclischen Teil wäre es vielleicht vorteilhafter gewesen, die den Anfänger verwirrenden Strukturformeln der Alkaloide fortfallen zu lassen. Außerdem sollte die Erörterung der stereochemischen Grundvorstellungen nicht im Anhang, sondern an geeigneter Stelle im Text erfolgen. — Die neue Auflage ist erweitert und dem jetzigen Stande der Forschung entsprechend ergänzt. Das Werkchen kann daher dem Autodidakten, auch dem Studierenden, der Chemie im Nebenfach betreibt, sehr wohl als erste Einführung in die organische Chemie dienen. *E. Lehmann.* [BB. 192.]

Jahrbuch der organischen Chemie. XIII. Jahrgang. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1926 von Prof. Dr. Julius Schmidt, Stuttgart. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1929. Geh. RM. 21,—; geb. RM. 24,—.

Im Erscheinen des Jahrbuches der organischen Chemie ist — ohne Verschulden des Verfassers — eine längere Unterbrechung eingetreten, die zweifellos von vielen Fachgenossen recht unangenehm empfunden worden ist. Das Wiedererscheinen des nahezu unentbehrlich gewordenen Jahrbuches wird deswegen allerseits begrüßt werden, obwohl die unvermeidlich gewordene starke Verspätung des Berichtes über die Forschungsergebnisse des Jahres 1926 bedauerlich bleibt. Hoffentlich gelingt es, durch Beschleunigung der Erscheinungsweise der zurückliegenden Jahrgänge das Versäumte bald nachzuholen; erfreulicherweise stellt der Verfasser im Vorwort die altgewohnte Pünktlichkeit in Aussicht.

Die bewährte Einteilung und sonstige Behandlung des umfangreichen Tatsachenmaterials ist beibehalten worden. Der Ladenpreis ist gegenüber demjenigen des Jahrganges 1925 fühlbar niedriger geworden. *Wedekind.* [BB. 284.]

Einführung in die organische Chemie, von Dr. Otto Diels, Prof. der Chemie an der Universität Kiel. Sechste, veränderte Auflage. Mit 35 in den Text gedruckten Abbildungen. 332 Seiten. Verlagsbuchhandlung von J. J. Weber, Leipzig 1929.

Ein neuer Diels! Die schnelle Aufeinanderfolge der neuen Auflagen zeigt genügend, wie gut sich dieses treffliche kleine Lehrbuch bei den Studierenden eingeführt hat. Im

Vorwort der nunmehr vorliegenden sechsten Auflage hebt der Verfasser hervor, daß sich seit dem Erscheinen der fünften Auflage im Jahre 1925 mehr und mehr das Bedürfnis geltend gemacht habe, das Buch auch den Zwecken des Chemikers nutzbar zu machen: in dem schon in den letzten Auflagen bekundeten Bestreben, den Inhalt ohne wesentliche Erweiterung durch Kürzung alles überflüssig Erscheinenden so zu ergänzen, daß auch der fortgeschrittene Chemiker sich darin knappen Rat holen kann, ist nunmehr möglichst weit gegangen. Auf diese Weise konnten bisher nicht gebrachte, aber für den Chemiker wichtige Tatsachen eingefügt, und darüber hinaus neue interessante Forschungsergebnisse (z. B. ein kurz, aber klar geschriebenes Kapitel über Sterine und Gallensäuren) neu aufgenommen werden.

Bei der in bezug auf den Umfang des Buches gebotenen Beschränkung ist es unvermeidlich, daß mancher — je nach seiner besonderen Forschungsrichtung — diese oder jene ihm wichtig erscheinende Tatsache vermissen wird; so ist es z. B. bedauerlich, daß die neueste Phase der Celluloseforschung (vor allem die Untersuchungen von K. H. Meyer und H. Mark) nicht mehr gebracht werden konnte. Im ganzen darf man aber sagen, daß das dem Verfasser vorschwebende Ziel, auch dem reinen Chemiker die großen Probleme der organischen Chemie nahezubringen und ihn zum Studium in größeren Werken bzw. der Originalliteratur anzuregen, erreicht worden ist. *Wedekind.* [BB. 210.]

Die Rolle der cyclischen Aminosäureanhydride in der neueren Strukturchemie der Proteine (Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung, Neue Folge, Heft 7). Von E. Klarmann. 93 S. Verlag Urban u. Schwarzenberg, Berlin und Wien 1929. RM. 9,—.

Die vorliegende Monographie behandelt eine wichtige und viel erörterte Frage der modernen Eiweißchemie, die Frage nach der Bedeutung cyclischer Komplexe für die Eiweißstruktur. Die gesonderte Besprechung dieses Problems, die der Verfasser unternommen hat, ist ein glücklicher Gedanke. Von der kritischen, aber vorurteilsfreien Würdigung der verschiedenen theoretischen Vorstellungen und experimentellen Arbeiten abgesehen, gibt die vorliegende Schrift auch dem nicht Eingeweihten eine vorzügliche Gelegenheit, die Entwicklung und den Stand der neueren Eiweißforschung kennenzulernen. Für den Spezialisten auf diesem Gebiete andererseits bedeutet sie eine wertvolle Zusammenstellung des in vielen Einzelabhandlungen verstreuten und fast unübersichtlich gewordenen Tatsachenmaterials.

Bei der Besprechung der neueren Strukturtheorie der Proteine, darunter der Pyrroltheorie, der Ureidtheorie und der Dioxo-piperazin-theorie, nimmt die letztere, ihrer Bedeutung entsprechend, weitaus den ersten Platz ein; der Isolierung von Dioxo-piperazinen unter den Eiweißspaltprodukten und den Versuchen zu ihrem Nachweis in den Proteinen selbst sowie ihrem chemischen und biologischen Verhalten ist eine Reihe von Unterabschnitten gewidmet. Wenngleich die Bedeutung der Dioxo-piperazine für die Eiweißstruktur unter dem Eindruck neuerer Erfahrungen heute wohl von vielen Seiten weniger hoch bewertet wird als zur Zeit der Abfassung der vorliegenden Monographie, darf man es dankbar begrüßen, daß der Verfasser, welcher persönlich an der Entwicklung der neueren Eiweißforschung regen Anteil genommen hat, mit dieser sachlichen und vollständigen Bearbeitung einen neuen anregenden und nützlichen Beitrag liefert. *E. Waldschmidt-Leitz.* [BB. 71.]

Beiträge zur Giftkunde. Herausgegeben von Prof. Dr. Louis Lewin. Verlag Georg Stilke, Berlin.

Aus der Vorrede zur Sammlung: Vieles für Ärzte und Gerichte auf dem Gebiete der Giftkunde und dem gewerblichen Vergiftungsgebiet Wissenswerte ist in Büchern nicht erlangbar. Es soll in diesen zwanglos erscheinenden Heften einen Platz finden. So will der Herausgeber einen Tatsachen-Kanon schaffen, der für wissenschaftliche ärztliche und juristische Betätigung Belehrung zu liefern geeignet ist, die in Lehrbüchern aus äußerlichen Gründen nicht geliefert werden kann.

Heft 1. L. Lewin: „Gifte im Holzgewerbe." 1928. Oktav, 23 Seiten. RM. 1,50.

Als gesundheitsschädliche Materialien kommen hier in Frage die sogen. Gifthölzer, die Farben, Beizen und Polituren. Dieselben werden eingehend nach Wesen und Wirkungsart beschrieben. Die Zusammenstellung ist für den Fernerstehenden bequem und lehrreich, wenn sie auch dem Fachmann nichts Neues bringt.

Heft 4. L. Lewin, M. Seckbach und A. Mutschlechner: „Seltene Wirkungsfolgen der Kohlenoxydvergiftung." 1929. Oktav, 34 Seiten. RM. 2,—.

Im ersten Abschnitt berichtet Lewin über fünf Fälle von Kohlenoxydvergiftung mit eigenartigen Folgen, wie Herzleiden, Lungenblutung und -entzündung, Halbseitenlähmung, apoplektiformer Verlauf. Seckbach bringt einen Fall von Kohlenoxydvergiftung mit Leberzirrhose, Mutschlechner einen solchen mit multipler Sklerose. — Das Heft wendet sich wohl hauptsächlich an die Ärzteschaft; der begutachtende Arzt wird auch aus diesen kritischen Darstellungen nützliche Erfahrungen schöpfen können. Auch mancher Nichtmediziner wird diese Schilderungen aus der Unfallpraxis mit Interesse und Nutzen lesen. *Koelsch.* [BB. 293.]

Trattato Di Chimica Analitica Qualitativa (Lehrbuch der qualitativen analytischen Chemie). Von Pietro Falciola, 1. Band. 512 Seiten. Istituto Editoriale Scientifico, Mailand 1929.

Dieses Werk, von dem zur Zeit nur der erste Band vorliegt, ist ein weiteres Glied in der Reihe, die das Mailänder „Wissenschaftliche Verlagsinstitut" in Auftrag gegeben hat, um die italienische Wissenschaft unabhängig von ausländischen Lehrbüchern zu machen. Man darf wohl sagen, daß in diesem Falle der Autor seine Aufgabe in anerkennenswerter Weise gelöst hat. Das Buch ist klar und übersichtlich geschrieben, berücksichtigt die jüngsten Fortschritte der analytischen Chemie und erleichtert durch zahlreiche Literaturhinweise das Aufsuchen der Originalarbeiten. *Ohle.* [BB. 152.]

Allgemeine Warenkunde der Nahrungsmittel, Genußmittel und Gebrauchs-Gegenstände. Gemeinverständlich dargestellt von Dr. J. Pritzker, Eidgenössisch diplomierter Lebensmittelchemiker, Vorsteher des Laboratoriums des Verbandes Schweiz. Konsumvereine. X und 314 Seiten. Verlag Buchhandlung des Verbandes Schweiz. Konsumvereine, Basel 1929. Geh. RM. 8,—; geb. RM. 11,—.

Auf der Grundlage einer vieljährigen praktischen Erfahrung auf dem Gebiete der Untersuchung und Beurteilung der Lebensmittel sowie als Niederschlag kursmäßiger Vorträge ist diese allgemeine Warenkunde entstanden. In unserem Zeitalter der zunehmenden Industrialisierung, wo dem Menschen Werdegang und Entstehung der Gegenstände des täglichen Bedarfes fremd geworden sind, wo der Verbraucher meistens nicht weiß, was er verbraucht, ist eine solche Aufklärung dringendes Bedürfnis. Das Werk will ein Lehr- und Nachschlagebuch für alle jene Kreise sein, die kaufmännisch oder verbrauchend im Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchs-Gegenständen stehen, will trotz gebotener Kürze lebendige Vorstellungen über Herkunft, Zusammensetzung, Verarbeitung, Aufbewahrung, Haltbarmachung, Zubereitung, Verwertung und Handelsgebräuche vermitteln. Der Verfasser verwirklicht dieses Ziel durch eine klug abwägende, charakterisierende und außerordentlich geschickte Darstellung. Unter Verzicht auf verwirrende Einzelheiten ist der jetzige Stand der Wissenschaft berücksichtigt. Ein ausführliches Sachregister erleichtert die Handhabung des Buches, das bestens empfohlen werden kann. *K. Täufel.* [BB. 294.]

Chemische Nomogramme. Herausgegeben auf Veranlassung der „DECHEMA", Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatebauwesen, e. V. Bearbeitet von Prof. Dr. Otto Liesche. 1. Sammlung: 6 Tafeln (Nr. 001—006) im Din-Format A 4, in Umschlag mit Erläuterungen. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin W 10, 1929. RM. 2,—.

Die vorliegende erste Sammlung der Chemischen Nomogramme erscheint im Anschluß an die vom gleichen Verfasser in der „Chemischen Fabrik" veröffentlichte Aufsatzserie über Nomographie und enthält Rechentafeln für folgende Gebiete: 1. Mischungsregel; 2. Baumégrade und Dichte; 3. Reduktion eines Gasvolumens auf die Normalbedingungen, Gewicht eines Kubikzentimeters N_2; 4. Analyse von Schwefel; 5. Analyse von Phosphor; 6. Bestimmung von Eisen mit Permanganat.

Diese aus Doppelleitern und Fluchtentafeln bestehenden Nomogramme ersetzen unhandliche Tabellen und umständliche Rechnungen. Sie sind überall dort am Platze, wo häufig gleich-

artige Rechnungen auszuführen sind. Der Gebrauch der Nomogramme ist so einfach, daß sie auch jedem einfachen Rechner in die Hand gegeben werden können. Dem Chemiker im Betrieb und Laboratorium bieten sie einen Vorteil, der gar nicht hoch genug eingeschätzt werden kann, sie ermöglichen nämlich, mit einem Blick sowohl die Genauigkeit der Rechnung als auch die Beeinflussung des Resultats durch Schwankungen eines Faktors zu übersehen.

Es ist sehr zu wünschen, daß die angekündigte Herausgabe weiterer Sammlungen bald vorgenommen wird. Hierbei ist zu empfehlen, daß erstens die Erläuterung jedes Nomogramms, die sich jetzt im Umschlag befindet, auch auf die Rückseite der Tafel gedruckt wird, damit sie den Hilfskräften, denen man vielfach diese Tafeln geben wird, jederzeit zur Hand ist, und zweitens, daß die Tafeln entweder einzeln oder wenigstens wahlweise in Mappen zu 6 Stück zusammenstellbar abgegeben werden. *Smolla.* [BB. 108.]

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin 1928/29. 8. Auflage. Bearbeitet von R. J. Meyer. — Radium und Isotope, System Nr. 31, verfaßt von O. Erbacher. — Natrium, System Nr. 21, Mitarbeiter M. Du Maire, W. Kangro, H. Böttger, H. Gruss, E. Haller, R. Johow, G. Nachod, R. Sahmen, E. Schön, G. Wilcke; Abschnitt Technische Alkali-Elektrolyse von M. Hosenfeld; Abschnitt Natrium-Silicium von H. J. Schumacher. — Eisen, System Nr. 59, Teil A, Lfg. 1, Mitarbeiter E. Pietsch mit R. Wasmuht; P. Ramdohr und H. Ehrenberg.

Beim Radium und seinen Isotopen galt es, eine Chemie der Elemente zu schreiben und nicht einen Artikel für ein Handbuch der Radiologie. Die Schwierigkeit war nicht gering; denn sogar beim Radium selbst sind vergleichsweise die Kenntnisse rein chemischer Art gering gegenüber der Fülle physikalischen Wissens. Der Verfasser hat mit Glück das präparativ Chemische in den Vordergrund gestellt und hier wohl die dem Charakter des Gmelinschen Handbuches entsprechende Vollständigkeit erreicht, ohne daß es an übersichtlichen, klaren und bestimmten Angaben über die physikalischen Wesensäußerungen dieser Stoffe fehlte.

Eine ungewöhnlich große Anzahl von Helfern mußte der Leiter des Unternehmens aufbieten, um uns auf nahezu 1000 Seiten die Chemie des Natriums geben zu können. Ein Beweis für die Vortrefflichkeit der Organisation ist die trotzdem erreichte, beim Gmelin ja nun schon hinlänglich berühmte Gleichmäßigkeit und Zuverlässigkeit des Resultats, das, wie der Berichterstatter sich wiederum an Stichproben überzeugte, dem Benutzer auch da manchmal überraschende Belehrung zu bringen vermag, wo er völlig heimisch zu sein glaubte. Diese literarische Disziplin artet aber gewiß nicht in Pedanterie aus, und es erfreut immer wieder, wie das Werk bewußt den Stil der Schilderung ändert, wenn dies der Sache nutzt. Wo es dienlich ist, sehen wir das Material tabellarisch oder nach dem üblichen Schema der Aufzählung geboten, wie das in den älteren Auflagen des Gmelin die Regel war. Aber beispielsweise in den Abschnitten „Soda" und „Alkalichlorid-Elektrolyse" finden wir eine viel eher an ein ausführliches Lehrbuch erinnernde Darstellungsweise. Hinsichtlich der stofflichen Abgrenzung begrüßen wir aufs neue, daß sie nicht zu eng gefaßt ist, und daß man Acetate, Tartrate und Anlagerungsverbindungen organischer Stoffe zum Interessengebiete der anorganischen Chemie rechnet. Nur ein Punkt, dessen in früheren Referaten zum neuen Gmelin geflissentlich nicht Erwähnung getan wurde, sei nunmehr genannt, da er mich, ich sag's, bedenklich macht: Es ist der Preis. Der Natriumband kostet RM. 150,—, der Subskriptionspreis ist RM. 118,—. Das ist sicherlich kein hinreichender Entgelt für die gebotene Leistung; man konnte zudem feststellen, daß der Bogenpreis in allen bisherigen Lieferungen des Werkes ziemlich konstant geblieben und neuerdings keineswegs höher ist, als er vor fünf Jahren war, er ist sicherlich nicht zu hoch für Zentralbüchereien des Staates und der Industrie; aber er ist beispielsweise nahezu unerschwinglich für den jüngeren akademischen Nachwuchs, dem doch der Besitz des Handbuches unentbehrlich ist. Vielleicht gelingt es der bewährten Finanzpolitik der Deutschen chemischen Gesellschaft und ihren großzügigen Helfern, hier einen Ausweg zu finden.

In dem Handbuch von Dammer wurde im Jahre 1893 das Eisen auf 103 Seiten abgehandelt, wozu 1903 noch 56 Seiten im Ergänzungsbande kamen. Seitdem war die Handbuchliteratur vor der Größe des Themas verstummt. Eine von E. Müller ursprünglich für das Handbuch von Abegg verfaßte Monographie des Eisens erschien, ergänzt durch einen Anhang von G. Grube über die Eisenlegierungen, während des Krieges als Sonderwerk, das indessen bei ebenfalls verhältnismäßig geringem Umfange die Aufgabe um so weniger erschöpfen wollte, als es sich, dem anfänglichen Zwecke entsprechend, auf physikalisch-chemischer Grundlage aufbaute und somit nur eine Seite des Problems erfaßte. Nun hebt jetzt das neue Werk, die Eisensymphonie, an, und der Dirigent setzt mit neuartigen, dem chemischen Ohre ungewohnten Akkorden so kraftvoll ein, daß man die Zuversicht eines festen und unbeirrten Fortschreitens bis zum guten Gelingen des Ganzen auf den Weg nimmt. Neuartig, ja ganz der philosophisch-historischen Sparte entsprossen, erscheint das Vorspiel, eine einzigartige Bibliographie zur Geschichte des Eisens, die lediglich mit einem Bücherverzeichnis schon mehr Platz beansprucht als 1903 die ganze Eisenchemie in Dammers Ergänzungsband, ein Kennzeichen der Ausmaße des Gesamtplanes. Es folgt die Schilderung des Vorkommens von Eisen, eingeteilt in eine allgemeine Lagerstättenkunde des Metalls, eine geographische Übersicht der Lagerstätten, eine Schilderung der Mineralien und in einen wirtschaftlich-statistischen Abschnitt. Den Beschluß der vorliegenden Lieferung macht der Anfang eines Kapitels über reines Eisen. Wie man sieht, greift in dem Kapitel „Vorkommen" ebenfalls das Handbuch bedeutsam über das hinaus, was zünftig der Chemie zugehört, und es hat, wenn es erlaubt ist, unser Gleichnis weiterzuspinnen, der Dirigent in der Erkenntnis der begrenzten Leistungsfähigkeit seiner bewährten Schar von Mitwirkenden dem Werke Gastspieler gewonnen, die gute Meister ihres Faches sind.

Herr R. J. Meyer gibt in vorläufigen Mitteilungen, die dieser ersten Lieferung beiliegen, eine Übersicht über das Programm. Danach soll Teil A Geschichtliches, Vorkommen und das Metall und seine Legierungen behandeln; Teil B die Verbindungen des Eisens. Es werden Einzellieferungen von je 10 bis 15 Druckbogen ausgegeben werden, und zwar in dem Maße, als sie ausgabebereit sind, solche von Teil A oder von B. Inhaltlich soll das Werk nicht nur den Bedürfnissen des Chemikers entsprechen, sondern auch der eisenerzeugenden und eisenverarbeitenden Industrie. Dem wird gewiß die Art gerecht, wie das Thema in der vorliegenden Lieferung behandelt ist, zumal wir mit Befriedigung hören, daß das Interesse für historische Forschung gerade bei den Vertretern der metallurgischen Industrien und insbesondere der Eisenindustrie im ständigen Wachsen begriffen ist. Man kann nicht behaupten, daß im Haushalte der Eisenhüttenkunde der Chemiker immer eine besonders angesehene Stellung gehabt hat — der Berichterstatter erinnert sich an Fälle, wo daselbst die Chemie mit den Leistungen des Phosphor und Kohlenstoff bestimmenden Probiergehilfen identifizert wurde —; indessen ist das doch anders geworden, und man kann wohl in der Aufgabe, diese größte aller metallurgischen Industrien der Chemie mehr und mehr zurückzuerobern, einen Teil der Sendung des vorliegenden Werkes sehen. *W. Biltz.* [BB. 35, 36, 243.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Regelung der Amtsbezeichnung der Regierungschemiker.

Der Verein deutscher Chemiker hat im Einvernehmen mit den unterzeichneten Verbänden folgende Eingabe an den Deutschen Reichstag gerichtet:

Der Verein deutscher Chemiker als Vertreter und Hüter der Berufs- und Standesinteressen der deutschen Chemiker betrachtet es als seine Pflicht, Reichsregierung und Reichstag darauf hinzuweisen, daß die Regierungschemiker der Reichszollverwaltung nicht entsprechend den übrigen Vollakademikern der Reichsverwaltung in die geltende Besoldungsordnung (Gesetz v. 22. September 1927) eingereiht worden sind.

Nach der letzten Aufstellung des Haushaltsplanes des Reichsfinanzministeriums (Reichsratsdrucksache Nr. 1075,

Berlin, den 13. Juni 1929, A II a, Kapitel 6, betr. Landesfinanzämter und deren nachgeordnete Behörden, Titel 1) sind sämtliche 26 Regierungschemiker der Reichszollverwaltung, also auch die leitenden Regierungschemiker neben 2270 Regierungsräten und 133 Regierungsbauräten in die Gruppe A 2 c eingestuft.

Diese 26 Regierungschemiker sind auf fünf Hauptlehranstalten der Reichszollverwaltung verteilt, von denen vier mit leitenden Chemikern besetzt sind, die vor kurzem die Amtsbezeichnung „Regierungsrat" unter Zuweisung einer Regierungsratsstelle erhalten haben. Innerhalb derselben Besoldungsgruppe befinden sich somit juristische Regierungsräte neben nicht juristischen, unter denen auch nicht akademisch vorgebildete Beamte in erheblicher Anzahl vorhanden sind. Hinter diesen sind 22 Regierungschemiker, die sämtlich Vollakademiker sind, eingestuft worden.

Der gegenwärtige Zustand, daß den Chemikern nicht ebenso wie den akademisch gebildeten Regierungsbauräten allgemein eine Ratsbezeichnung zuerkannt worden ist, wird dauernd als eine Zurücksetzung empfunden. Es besteht die Tatsache, daß die Regierungschemiker, die nach der Besoldungsordnung vom 30. April bzw. 17. Dezember 1920 bereits in der damaligen Besoldungsgruppe A X und in der damaligen gehobenen Gruppe A XI eingestuft waren, in der gegenwärtig als A 2 c bezeichneten Gruppe — abgesehen von den leitenden Chemikern — noch immer als „Regierungschemiker" geführt werden, während dem Besoldungsdienstalter nach viel jüngere, nicht einmal akademisch gebildete, in derselben Gruppe eingestufte Beamte die Amtsbezeichnung „Regierungsrat" (mit der zugehörigen Regierungsratsstelle) erhalten haben.

Diese Zurücksetzung in der Amtsbezeichnung ist um so weniger verständlich, als mit der Umwandlung der Amtsbezeichnung „Regierungschemiker" in „Regierungsrat" in Wirklichkeit eine Änderung in besoldungstechnischer Hinsicht keineswegs verbunden ist; denn die Gehaltsstaffelung der Regierungschemiker ist genau dieselbe wie die der Regierungsräte.

Es muß weiter darauf aufmerksam gemacht werden, daß der Reichsfinanzverwaltung außer den Regierungschemikern der Reichszollverwaltung noch eine Gruppe von Chemikern untersteht, die sämtlich die Amtsbezeichnung „Regierungsrat" bzw. „Oberregierungsrat" führen; es sind dies die Chemiker beim Reichsmonopolamt für Branntwein. Da die Regierungschemiker der Reichszollverwaltung ebenso wie die Chemiker des Reichsmonopolamtes ein und derselben Reichsfinanzverwaltung zugehören, so ist nicht einzusehen, warum ihnen nicht auch die gleiche Amtsbezeichnung zuerkannt werden soll. Die Regierungschemiker der Reichszollverwaltung haben dieselbe akademische Vorbildung wie die Chemiker des Reichsmonopolamtes für Branntwein und stehen zumeist (mit nur wenigen Ausnahmen) schon in den 40er und 50er Lebensjahren. Ihr Aufgabenkreis muß also ebenso umfassend und vielseitig wie der der Chemiker des Reichsmonopolamts bezeichnet werden.

Die Regierungschemiker der Reichszollverwaltung sind aber auch hinsichtlich des Aufstieges in höhere Besoldungsgruppen gegenüber den anderen Gruppen in A 2 c außerordentlich benachteiligt. Nach 20 Dienstjahren haben die Regierungschemiker bereits ihr Endgehalt erreicht und damit auch bei Bestleistung keine Möglichkeit, nach der Gruppe A 2 b aufzusteigen. Sowohl für die juristischen und anderen Regierungsräte als auch für die Regierungsbauräte sind dagegen Stellen als Oberräte vorgesehen; ebenso ist der leitende Chemiker beim Reichsmonopolamt in die Gruppe der Oberregierungsräte eingestuft worden.

Die leitenden Chemiker der fünf Hauptlehranstalten der Reichszollverwaltung sind sämtlich seit 30 und mehr Jahren auf dem Gebiete der Chemie, einige davon allein mit 25 und mehr Dienstjahren im Staats- bzw. Reichsdienst tätig. Gegenüber wesentlich dienstjüngeren Oberregierungsräten der anderen Berufsarten mit akademischer Vorbildung sehen sie sich mangels einer Aufstiegsmöglichkeit zurückgesetzt. Der Bedeutung ihrer umfangreichen und verantwortungsvollen Tätigkeit, die daran zu bemessen ist, daß den leitenden Chemikern unter Umständen 6 bis 10 Regierungschemiker und Hilfschemiker unterstellt sind, sollte auch durch die Amtsbezeichnung Rechnung getragen werden, die sie gegenüber den unterstellten Chemikern heraushebt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Regierungschemiker des Torpedowesens bei der Inspektion des Torpedo- und Minenwesens, Abteilung Torpedolaboratorium, in Kiel.

Eine Laufbahn ohne Aufstiegsmöglichkeit kann keine rechte Dienstfreudigkeit und keine volle Befriedigung gewähren. Es muß vielmehr ein lebenslängliches Verbleiben in einer Gruppe den Anschein erwecken, als ob die Leistungen dieser Gruppe nicht so wie die anderer Berufszweige, mit unterschiedlichen Amtsbezeichnungen oder Dienstgraden, bewertet und eingeschätzt werden. Das Fehlen jeglicher Aufstiegsmöglichkeit für die kleine Gruppe der Regierungschemiker im Gegensatz zu allen anderen Beamtengruppen wird daher als erheblicher Nachteil für die Weiterentwicklung des Standes empfunden. Gute Kräfte werden sich dieser Laufbahn nicht mehr zuwenden, zum Nachteil der Verwaltung und der Wirtschaft.

Der Verein deutscher Chemiker betrachtet es daher als eine Forderung der Gerechtigkeit, wenn er sich für die Bestrebungen der Regierungschemiker einsetzt. Er beantragt:

Die Reichsregierung und der Reichstag wollen den in der Besoldungsordnung zum Besoldungsgesetz vom 16. Dezember 1927 aufgeführten Regierungschemikern der Gruppe A 2 c die Amtsbezeichnung „Regierungsrat" beilegen und

die leitenden Chemiker der Reichszollverwaltung sowie den Direktor des Torpedolaboratoriums der Inspektion des Torpedo- und Minenwesens, Abteilung Torpedolaboratorium, in Kiel, zu Oberregierungsräten (Gruppe A 2 b) befördern.

Berlin, im November 1929.

Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands.
Der Vorsitzende: gez. Geh. Rat Prof. Dr. C. Bosch.

Verein deutscher Chemiker E. V.
Der Vorsitzende: gez. Prof. Dr. Duden.

Verband deutscher Diplom-Ingenieure.
Der Vorsitzende: gez. Geh. Reg.-Rat Prof. Romberg.

Ausschuß der beamteten Chemiker des Reichs und der Länder.
gez. Oberreg.-Rat Dr. Schall.

Am 25. Oktober dieses Jahres starb nach langem Leiden unser Chemiker Herr

Dr. phil. Benno Merkel

Länger als zwei Jahrzehnte hat er seine reichen Kenntnisse und seine ganze Kraft — auch noch während seiner langen Erkrankung — mit großem Erfolg in den Dienst unseres Werkes gestellt. Wir verlieren in ihm einen wertvollen, treuen Mitarbeiter und einen Mann vornehmster Gesinnung. Dankbar werden wir immer seiner gedenken.

Das Direktorium der
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Werk Elberfeld

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für „Geschäftliche Mitteilungen des Vereins": Prof. Dr. A. Klages, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN • • • GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 47 **23. NOVEMBER 1929 • SEITE 1085—1100** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

tretenden Temperaturerhöhungen wurden in Kabeln aus Kupfer, reinem Aluminium, Stahl-Aluminium und Aldrey untersucht. Aldrey ist eine für die Freiluftleitungen verwandte Aluminiumlegierung mit 0,4% Magnesium, 0,5 bis 0,6% Silicium und höchstens 0,3% Eisen. Aldrey wird bei Temperaturen, die die mechanischen Eigenschaften von Kupfer schon merklich herabsetzen, nicht beeinflußt. Kabel aus Aluminiumlegierungen, die einer entsprechenden Wärmebehandlung unterzogen wurden, wie Aldrey, können trotz ihrer geringeren elektrischen Leitfähigkeit mit höheren Stromspannungen belastet werden als Kupferkabel. —

Dr. W. H. J. Vernon und L. Whitby, Teddington: *„Korrosion von Kupfer an der Luft. Eine chemische Untersuchung der Oberflächenpatina."*

Im allgemeinen besteht die grüne Patina aus basischem Kupfersulfat, nur in einer reinen Seeatmosphäre überwiegt basisches Kupferchlorid. Wo der Einfluß von Stadt- und Seeluft zusammentrifft, überwiegt das basische Sulfat stark. Entgegen der allgemein verbreiteten Ansicht konnte basisches Kupfercarbonat nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden, selbst in ländlichen, von Stadt und Meer weit entfernten Gegenden. Für die Entstehung der Patina sind Schwefelverbindungen, die aus den Verbrennungsprodukten der Heizstoffe entstehen und durch den Wind verbreitet werden, die wirksamsten Agenzien. Das Metall unter der Patinaschicht ist merkwürdigerweise frei von Lochfraß. Die im Kupfermetall in der Regel vorhandenen Verunreinigungen durch Fremdmetalle haben auf die Zusammensetzung und das Aussehen der gebildeten Patina nur sehr geringen Einfluß. Eine Ausnahme hiervon bildet nur Blei, das sich in der Patina anhäuft, und zwar in Mengen, die größer sind, als dem ursprünglichen Bleigehalt des Kupfers entspricht. Das ist zweifellos auf die selektive Auswaschung von Kupfersalzen und die viel geringere Löslichkeit der Bleisalze zurückzuführen. Von Fremdelementen enthielt das untersuchte Kupfer von Dachkonstruktionen außer Sauerstoff nur Arsen und Wismut in nennenswerten Mengen; durch die üblichen Fällungsmethoden konnten aber diese Elemente in keinem Fall in den Korrosionsprodukten nachgewiesen werden. Blei ist demnach das einzige Fremdmetall, das nach genügend langer Einwirkung von Luft in das Korrosionsprodukt übergeht. Während in früheren Versuchen von Vernon gezeigt wurde, daß Anwesenheit von Arsen zur Bildung einer Schutzschicht führt, die die Korrosionsgeschwindigkeit herabsetzt, kann aus den jetzigen Versuchen der Schluß gezogen werden, daß Arsen auf die Entstehung der Korrosionsprodukte, abgesehen von der Bildung der Schutzschicht, keinen Einfluß hat. Bemerkenswert ist, daß selbst bei 300 Jahre alten Kupferbauteilen das Metall unter der Patinaschicht loch- und porenfrei war.

Deutsche Gesellschaft für Urologie.

München, 26. bis 28. September 1929.

Aus der Sitzung am 28. September:

Dr. M. Swick: *„Darstellung der Niere und Harnwege im Röntgenbild durch intravenöse Einbringung eines neuen Kontraststoffes, des Uroselectans."* Aus der Medizinischen Abteilung des Altonaer Krankenhauses (Prof. Dr. Lichtwitz) und aus der Urologischen Abteilung des St. Hedwig-Krankenhauses in Berlin (Prof. Dr. v. Lichtenberg).

Das im Verlauf der Arbeiten[1]) von Binz und Räth dargestellte Selektan-Neutral ist in der Medizinischen Abteilung des Altonaer Krankenhauses seit längerer Zeit bei Kokkeninfektionen der verschiedensten Art versucht worden. Therapeutische Erfolge bei Infektionen der Gallenblase und der ableitenden Harnwege legten es nahe, die Ausscheidung zu untersuchen. Es wurde festgestellt, daß diese sowohl durch die Niere als auch in die Galle erfolgt. Das führte zu der Frage, ob das Selektan-Neutral, dessen Verträglichkeit sich im Verhältnis zu seinem Jodgehalt (54%) als ziemlich gut erwiesen hatte, bei intravenöser oder peroraler Darreichung als röntgenologische Kontrastsubstanz anwendbar sei. Der erste Versuch am Tier zeigte keine Darstellung der Gallenblase, sondern ein so gutes Hervortreten des Nierenschattens, daß die Versuche auf die Richtung Niere und Harnwege beschränkt wurden. Es ergab sich die Notwendigkeit, das Präparat zu modifizieren, um eine Steigerung der Affinität zur Niere und eine höhere Konzentration im Harn zu erzielen. Das entsprechende neue Präparat wurde anfangs im Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin dargestellt und wird jetzt von der Firma Schering-Kahlbaum geliefert. Bei diesem Präparat waren die erforderlichen Bedingungen erfüllt: das Mittel ist unschädlich, gut löslich und wird von der Niere in einer für eine gute röntgenologische Darstellung genügend starken Konzentration ausgeschieden.

[1]) Liebigs Ann. 475, 136 [1929]. S. daselbst die Zitate der früheren Veröffentlichungen.

Von der Maus werden 7 g pro kg intravenös gut vertragen; dem Kaninchen können 3 g pro kg täglich wiederholt intravenös gegeben werden. Nehmen wir diese letzte Zahl als Grundlage der Berechnung, so könnte man von der Substanz 180 g bei einem 60 kg schweren Menschen verwenden. Da der Jodgehalt dieser Substanz 42% beträgt, entspräche diese Menge 75,6 g Jod. Das Präparat ist bis zu 35% im Wasser löslich: es ist neutral. Die gewaltige Jodmenge ist als organisches, festgebundenes Jod in der Lösung enthalten und wird in dieser Form im Urin ausgeschieden. Daher wird diese große Jodmenge ohne Vergiftungserscheinungen vertragen. Im Urin findet man bei normaler Nierentätigkeit bis 98% der dargereichten Jodmenge wieder. Die Substanz als solche kann aus dem Urin zum größten Teil wieder gewonnnen werden (nach Versuchen von Dr. Hillgruber, Assistent am chem. Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin). Daraus ließe sich mit Reserve der Schluß ziehen, daß im Körper kein Abbau, möglicherweise auch kein Umbau stattfindet. Bei normaler Nierenfunktion ist eine Viertelstunde nach der Injektion kein Jod mehr im Blute nachzuweisen.

Für die Anwendung beim Menschen ist nie mehr als 120 cm^3 einer 30—32%igen Lösung verwendet worden, also ungefähr 40 g der Substanz. Man blieb damit weit unter der Grenze, welche man auf Grund der Tierversuche ziehen konnte. Bei keinem der Kranken, mit Ausnahme eines Falles von Nephrose (kurzdauerndes Zittern und einmaliges Erbrechen) trat eine Nebenerscheinung auf. Objektiv war in dem Zustand der Kranken keine Veränderung feststellbar. Unter den 53 bisher untersuchten Kranken befanden sich Kinder und Greise, Kranke mit hochgradigen, doppelseitigen Nierenerkrankungen, Prostatiker, Herzkranke und solche mit inaktiver Tuberkulose. Alle ertrugen die Injektionen anstandslos. Thrombosen an der Injektionsstelle wurden nicht beobachtet. Man kann auf Grund der bisherigen Beobachtungen sagen, daß das Präparat bei chirurgischen Nierenerkrankungen außerordentlich gut vertragen wird.

Die Ausführung der Untersuchung ist außerordentlich einfach. Die Lösung wird in Etappen innerhalb 3 bis 5 ^{m} in die Armvene injiziert. Die Injektion führt man am besten am Röntgentisch aus und läßt die erste Aufnahme bei Beendigung der Injektion 5 bis 10 ^{m} nachfolgen. Um sich über den Verlauf der Ausscheidung zu unterrichten, verfertigt man zwei weitere Aufnahmen in halbstündigen Intervallen. Bei guter Nierenfunktion ist die Ausscheidung für gewöhnlich nach dieser Zeit auf der Höhe und nach etwa 3 h für die bildliche Darstellung beendet. Bei schwerer Niereninsuffizienz wird man ein brauchbares Bild erst nach 3 bis 4 h erhalten. Bei hochgradiger Zerstörung der Niere blieb die Darstellbarkeit naturgemäß aus.

In allen untersuchten Fällen haben wir dem Nierenzustand entsprechende, durchaus klare Bilder erhalten, welche für die Beurteilung der Krankheit diagnostisch verwertet werden konnten. So können wir sagen, daß die Frage der intravenösen Darstellung der Harnwege durch Verwendung des neuen Selectanpräparates in ein Stadium getreten ist, in dem die Anwendung dieser unschädlichen Untersuchungsmethode für die Urologie empfohlen werden kann.

Prof. Dr. A. v. Lichtenberg und Dr. M. Swick: *„Klinische Prüfung des Uroselectans."*

Die Verf. verweisen auf die bisherigen unbefriedigenden Versuche zur intravenösen Darstellung der Harnwege, die aber nunmehr der breitesten klinischen Anwendung zugänglich sei. Die Einzelheiten beider Vorträge s. Klin. Wchschr. 8, 2087 [1929].

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Fachausschuß für Anstrichtechnik im Verein deutscher Ingenieure.

Der Fachausschuß für Anstrichtechnik im Verein deutscher Ingenieure veranstaltet gemeinsam mit dem Chemnitzer Bezirksverein im Verein deutscher Ingenieure, der Arbeitsgemeinschaft Deutscher Betriebsingenieure Ortsgruppe Chemnitz und dem Verband sächsischer Lack- und Farbenbetriebe, Dresden, am Donnerstag, dem 21. November, abends 8 Uhr, einen Sprechabend in Chemnitz, Staatl. Akademie für Technik, Schillerplatz 6/8. Dr. Nettmann, Berlin: *„Arbeitsvorbereitung und Ausführung von Schutzanstrichen. Hygienische und gewerbliche Fragen."* — Dr. Hans Wolff, Berlin: *„Zeitgemäße Fragen der Öl- und Nitrocelluloselackierung."* — Vorführung eines Filmes *„Entrosten und Anstreichen einer großen Abraumbrücke"*.

RUNDSCHAU

Spektroskopische Identifizierung von Edelsteinen. Edelsteine, wie Saphire, Rubine und Smaragde, werden dadurch auf Echtheit geprüft, daß man sie mit Säuren behandelt oder mit Mineralien ankratzt, was oft den Stein beschädigt. Dr. Edgar T. Wherry vom U. S. Bureau of Chemistry and Soils hat die Absorptionsspektren der Edelsteine, die mittels eines in das Okular eines Mikroskops eingesetzten Spektroskops betrachtet werden können, zu einem nach seiner Angabe sichereren und auch an winzigen Bruchstücken verwendbaren Verfahren ausgenutzt, sie zu identifizieren. Die Spektren sind für alle Edelsteine voneinander verschieden, insbesondere variieren die Breiten und Intensitäten der farbigen wie der dazwischenliegenden schwarzen Banden. Dr. Wherry wird in kurzem Tabellen veröffentlichen[1]), die die mathematisch genauen Messungen der Farbe und Absorptionsbanden von roten, blauen und grünen Steinen enthalten. (Sciene 70, Nr. 1812, X.) (79)

Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts. Zu den in Nr. 43, Seite 1029, veröffentlichten neuen Richtlinien für die Erteilung von Stipendien der Justus Liebig-Gesellschaft ist ergänzend zu bemerken, daß in der Hauptversammlung am 27. September beschlossen wurde, den ersten Erteilungstermin für die Stipendien für 1930 ausnahmsweise auf den 1. Januar vorzuverlegen, damit in der Übergangszeit keine zu lange Unterbrechung in der Stipendienerteilung eintritt. Die Gesuche für die erste Serie der Stipendien für 1930 müssen daher bis zum 1. Dezember 1929 bei dem Vorsitzenden, Herrn Geheimrat Prof. Dr. C. Duisberg, Leverkusen bei Köln a. Rh., eingereicht werden. Die zweite Serie der Stipendien für 1930 wird dann nach § 5 der neuen Richtlinien zum 1. November 1930 erteilt werden.

Duisberg-Stiftung[2]). Den Herren Dr. E. Bünning, Frankfurt a. M., Dr. H. Schröder, Ratzebuhr i. Pomm., und Dr. W. Hellmich, Oschatz i. Sa., wurden Stipendien von 3000 und 1500 Mk. verliehen.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Generalkonsul a. D. K. Stollwerck, Seniorchef der Gebr. Stollwerck A.-G., feierte am 6. November seinen 70. Geburtstag.

Prof. Dr. Heubner, Düsseldorf, hat den Ruf auf den Lehrstuhl der Pharmakologie an der Universität Heidelberg zum 1. April 1930 angenommen.

F. Riedl, Reg.-Rat an der Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz, München, ist vom 16. November an die erbetene Entlassung aus dem bayerischen Staatsdienste bewilligt worden.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Tacke, langjähriger Vorsteher der Moorversuchsstation Bremen, trat am 1. Oktober in den Ruhestand.

Gestorben sind: Dr. H. Alders, Regierungschemiker der Technischen Prüfungs- und Lehranstalt der Reichszollverwaltung, Berlin, am 11. November. — Dr. B. Merkel, Chemiker der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, am 25. Oktober.

Ausland. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Arche, Chemiker, erhielt das goldene Ehrenzeichen für Verdienste um die Republik Österreich.

Dr. J. J. van Laar, früher Prof. an der Universität Amsterdam, erhielt die Goldene Roozeboom-Medaille der Amsterdamer Akademie der Wissenschaften für hervorragende Leistungen auf dem Gebiete der physikalischen Chemie.

Der *Nobelpreis* 1928 für Physik wurde Prof. O. W. Richardson, London, für die Entdeckung des Thermionphaenomens; der Nobelpreis 1929 für Physik dem Mathematiker Herzog L. V. de Broglie, Paris, für seine Entdeckung der Wellennatur der Elektronen; der Nobelpreis 1929 für Chemie zu gleichen Teilen Prof. H. von Euler-Chelpin, Stockholm, und Prof. A. Harden, London, für ihre Untersuchungen über die Gärung der Zuckerarten und der dabei wirksamen Enzyme verliehen.

Gestorben: Direktor J. Koeßler, früher Leiter der Albumin-Werke, Berlin, am 31. Oktober im Alter von 52 Jahren in Wien. — Direktor S. Stein der Leykam-Josefsthal Akt.-Ges. für Papier- und Druckindustrie am 6. November in Wien.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Chemie. Organischer Teil. Von Dr. Jos. Klein. Sechste, verbesserte Auflage. Sammlung Göschen Bd. 38, 192 S. 1929.

Die Grundzüge der organischen Chemie in dem knappen Umfang eines Bändchens vom Göschen-Format zusammenzudrängen, bereitet didaktische Schwierigkeiten, deren Bewältigung dem Autor in anerkennenswerter Weise gelungen ist. Der aliphatische Teil bringt die wesentlichen Tatsachen in einer Form, die geeignet ist, beim Laien chemisches Verständnis zu wecken. Für den heterocyclischen Teil wäre es vielleicht vorteilhafter gewesen, die den Anfänger verwirrenden Strukturformeln der Alkaloide fortfallen zu lassen. Außerdem sollte die Erörterung der stereochemischen Grundvorstellungen nicht im Anhang, sondern an geeigneter Stelle im Text erfolgen. — Die neue Auflage ist erweitert und dem jetzigen Stande der Forschung entsprechend ergänzt. Das Werkchen kann daher dem Autodidakten, auch dem Studierenden, der Chemie im Nebenfach betreibt, sehr wohl als erste Einführung in die organische Chemie dienen. *E. Lehmann.* [BB. 192.]

Jahrbuch der organischen Chemie. XIII. Jahrgang. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1926 von Prof. Dr. Julius Schmidt, Stuttgart. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1929. Geh. RM. 21,—; geb. RM. 24,—.

Im Erscheinen des Jahrbuches der organischen Chemie ist — ohne Verschulden des Verfassers — eine längere Unterbrechung eingetreten, die zweifellos von vielen Fachgenossen recht unangenehm empfunden worden ist. Das Wiedererscheinen des nahezu unentbehrlich gewordenen Jahrbuches wird deswegen allerseits begrüßt werden, obwohl die unvermeidlich gewordene starke Verspätung des Berichtes über die Forschungsergebnisse des Jahres 1926 bedauerlich bleibt. Hoffentlich gelingt es, durch Beschleunigung der Erscheinungsweise der zurückliegenden Jahrgänge das Versäumte bald nachzuholen; erfreulicherweise stellt der Verfasser im Vorwort die altgewohnte Pünktlichkeit in Aussicht.

Die bewährte Einteilung und sonstige Behandlung des umfangreichen Tatsachenmaterials ist beibehalten worden. Der Ladenpreis ist gegenüber demjenigen des Jahrganges 1925 fühlbar niedriger geworden. *Wedekind.* [BB. 284.]

Einführung in die organische Chemie, von Dr. Otto Diels, Prof. der Chemie an der Universität Kiel. Sechste, veränderte Auflage. Mit 35 in den Text gedruckten Abbildungen. 332 Seiten. Verlagsbuchhandlung von J. J. Weber, Leipzig 1929.

Ein neuer Diels! Die schnelle Aufeinanderfolge der neuen Auflagen zeigt genügend, wie gut sich dieses treffliche kleine Lehrbuch bei den Studierenden eingeführt hat. Im

[1]) Die Tabellen erscheinen im American Mineralogist.
[2]) Vgl. diese Zeitschrift S. 691.

Vorwort der nunmehr vorliegenden sechsten Auflage hebt der Verfasser hervor, daß sich seit dem Erscheinen der fünften Auflage im Jahre 1925 mehr und mehr das Bedürfnis geltend gemacht habe, das Buch auch den Zwecken des Chemikers nutzbar zu machen: in dem schon in den letzten Auflagen bekundeten Bestreben, den Inhalt ohne wesentliche Erweiterung durch Kürzung alles überflüssig Erscheinenden so zu ergänzen, daß auch der fortgeschrittene Chemiker sich darin knappen Rat holen kann, ist nunmehr möglichst weit gegangen. Auf diese Weise konnten bisher nicht gebrachte, aber für den Chemiker wichtige Tatsachen eingefügt, und darüber hinaus neue interessante Forschungsergebnisse (z. B. ein kurz, aber klar geschriebenes Kapitel über Sterine und Gallensäuren) neu aufgenommen werden.

Bei der in bezug auf den Umfang des Buches gebotenen Beschränkung ist es unvermeidlich, daß mancher — je nach seiner besonderen Forschungsrichtung — diese oder jene ihm wichtig erscheinende Tatsache vermissen wird; so ist es z. B. bedauerlich, daß die neueste Phase der Celluloseforschung (vor allem die Untersuchungen von K. H. Meyer und H. Mark) nicht mehr gebracht werden konnte. Im ganzen darf man aber sagen, daß das dem Verfasser vorschwebende Ziel, auch dem reinen Chemiker die großen Probleme der organischen Chemie nahezubringen und ihn zum Studium in größeren Werken bzw. der Originalliteratur anzuregen, erreicht worden ist. *Wedekind.* [BB. 210.]

Die Rolle der cyclischen Aminosäureanhydride in der neueren Strukturchemie der Proteine (Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung, Neue Folge, Heft 7). Von E. Klarmann. 93 S. Verlag Urban u. Schwarzenberg, Berlin und Wien 1929. RM. 9,—.

Die vorliegende Monographie behandelt eine wichtige und viel erörterte Frage der modernen Eiweißchemie, die Frage nach der Bedeutung cyclischer Komplexe für die Eiweißstruktur. Die gesonderte Besprechung dieses Problems, die der Verfasser unternommen hat, ist ein glücklicher Gedanke. Von der kritischen, aber vorurteilsfreien Würdigung der verschiedenen theoretischen Vorstellungen und experimentellen Arbeiten abgesehen, gibt die vorliegende Schrift auch dem nicht Eingeweihten eine vorzügliche Gelegenheit, die Entwicklung und den Stand der neueren Eiweißforschung kennenzulernen. Für den Spezialisten auf diesem Gebiete andererseits bedeutet sie eine wertvolle Zusammenstellung des in vielen Einzelabhandlungen verstreuten und fast unübersichtlich gewordenen Tatsachenmaterials.

Bei der Besprechung der neueren Strukturtheorie der Proteine, darunter der Pyrroltheorie, der Ureidtheorie und der Dioxo-piperazin-theorie, nimmt die letztere, ihrer Bedeutung entsprechend, weitaus den ersten Platz ein; der Isolierung von Dioxo-piperazinen unter den Eiweißspaltprodukten und den Versuchen zu ihrem Nachweis in den Proteinen selbst sowie ihrem chemischen und biologischen Verhalten ist eine Reihe von Unterabschnitten gewidmet. Wenngleich die Bedeutung der Dioxo-piperazine für die Eiweißstruktur unter dem Eindruck neuerer Erfahrungen heute wohl von vielen Seiten weniger hoch bewertet wird als zur Zeit der Abfassung der vorliegenden Monographie, darf man es dankbar begrüßen, daß der Verfasser, welcher persönlich an der Entwicklung der neueren Eiweißforschung regen Anteil genommen hat, mit dieser sachlichen und vollständigen Bearbeitung einen neuen anregenden und nützlichen Beitrag liefert. *E. Waldschmidt-Leitz.* [BB. 71.]

Beiträge zur Giftkunde. Herausgegeben von Prof. Dr. Louis Lewin. Verlag Georg Stilke, Berlin.

Aus der Vorrede zur Sammlung: Vieles für Ärzte und Gerichte auf dem Gebiete der Giftkunde und dem gewerblichen Vergiftungsgebiet Wissenswerte ist in Büchern nicht erlangbar. Es soll in diesen zwanglos erscheinenden Heften einen Platz finden. So will der Herausgeber einen Tatsachen-Kanon schaffen, der für wissenschaftliche ärztliche und juristische Betätigung Belehrung zu liefern geeignet ist, die in Lehrbüchern aus äußerlichen Gründen nicht geliefert werden kann.

Heft 1. L. Lewin: „Gifte im Holzgewerbe." 1928. Oktav, 23 Seiten. RM. 1,50.

Als gesundheitsschädliche Materialien kommen hier in Frage die sogen. Gifthölzer, die Farben, Beizen und Polituren. Dieselben werden eingehend nach Wesen und Wirkungsart beschrieben. Die Zusammenstellung ist für den Fernerstehenden bequem und lehrreich, wenn sie auch dem Fachmann nichts Neues bringt.

Heft 4. L. Lewin, M. Seckbach und A. Mutschlechner: „Seltene Wirkungsfolgen der Kohlenoxydvergiftung." 1929. Oktav, 34 Seiten. RM. 2,—.

Im ersten Abschnitt berichtet Lewin über fünf Fälle von Kohlenoxydvergiftung mit eigenartigen Folgen, wie Herzleiden, Lungenblutung und -entzündung, Halbseitenlähmung, apoplektiformer Verlauf. Seckbach bringt einen Fall von Kohlenoxydvergiftung mit Leberzirrhose, Mutschlechner einen solchen mit multipler Sklerose. — Das Heft wendet sich wohl hauptsächlich an die Ärzteschaft; der begutachtende Arzt wird auch aus diesen kritischen Darstellungen nützliche Erfahrungen schöpfen können. Auch mancher Nichtmediziner wird diese Schilderungen aus der Unfallpraxis mit Interesse und Nutzen lesen. *Koelsch.* [BB. 293.]

Trattato Di Chimica Analitica Qualitativa (Lehrbuch der qualitativen analytischen Chemie). Von Pietro Falciola, 1. Band. 512 Seiten. Istituto Editoriale Scientifico, Mailand 1929.

Dieses Werk, von dem zur Zeit nur der erste Band vorliegt, ist ein weiteres Glied in der Reihe, die das Mailänder „Wissenschaftliche Verlagsinstitut" in Auftrag gegeben hat, um die italienische Wissenschaft unabhängig von ausländischen Lehrbüchern zu machen. Man darf wohl sagen, daß in diesem Falle der Autor seine Aufgabe in anerkennenswerter Weise gelöst hat. Das Buch ist klar und übersichtlich geschrieben, berücksichtigt die jüngsten Fortschritte der analytischen Chemie und erleichtert durch zahlreiche Literaturhinweise das Aufsuchen der Originalarbeiten. *Ohle.* [BB. 152.]

Allgemeine Warenkunde der Nahrungsmittel, Genußmittel und Gebrauchs-Gegenstände. Gemeinverständlich dargestellt von Dr. J. Pritzker, Eidgenössisch diplomierter Lebensmittelchemiker, Vorsteher des Laboratoriums des Verbandes Schweiz. Konsumvereine. X und 314 Seiten. Verlag Buchhandlung des Verbandes Schweiz. Konsumvereine, Basel 1929. Geh. RM. 8,—; geb. RM. 11,—.

Auf der Grundlage einer vieljährigen praktischen Erfahrung auf dem Gebiete der Untersuchung und Beurteilung der Lebensmittel sowie als Niederschlag kursmäßiger Vorträge ist diese allgemeine Warenkunde entstanden. In unserem Zeitalter der zunehmenden Industrialisierung, wo dem Menschen Werdegang und Entstehung der Gegenstände des täglichen Bedarfes fremd geworden sind, wo der Verbraucher meistens nicht weiß, was er verbraucht, ist eine solche Aufklärung dringendes Bedürfnis. Das Werk will ein Lehr- und Nachschlagebuch für alle jene Kreise sein, die kaufmännisch oder verbrauchend im Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchs-Gegenständen stehen, will trotz gebotener Kürze lebendige Vorstellungen über Herkunft, Zusammensetzung, Verarbeitung, Aufbewahrung, Haltbarmachung, Zubereitung, Verwertung und Handelsgebräuche vermitteln. Der Verfasser verwirklicht dieses Ziel durch eine klug abwägende, charakterisierende und außerordentlich geschickte Darstellung. Unter Verzicht auf verwirrende Einzelheiten ist der jetzige Stand der Wissenschaft berücksichtigt. Ein ausführliches Sachregister erleichtert die Handhabung des Buches, das bestens empfohlen werden kann. *K. Täufel.* [BB. 294.]

Chemische Nomogramme. Herausgegeben auf Veranlassung der „DECHEMA", Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatebauwesen, e. V. Bearbeitet von Prof. Dr. Otto Liesche. 1. Sammlung: 6 Tafeln (Nr. 001—006) im Din-Format A 4, in Umschlag mit Erläuterungen. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin W 10, 1929. RM. 2.—.

Die vorliegende erste Sammlung der Chemischen Nomogramme erscheint im Anschluß an die vom gleichen Verfasser in der „Chemischen Fabrik" veröffentlichte Aufsatzserie über Nomographie und enthält Rechentafeln für folgende Gebiete: 1. Mischungsregel; 2. Baumégrade und Dichte; 3. Reduktion eines Gasvolumens auf die Normalbedingungen, Gewicht eines Kubikzentimeters N_2; 4. Analyse von Schwefel; 5. Analyse von Phosphor; 6. Bestimmung von Eisen mit Permanganat.

Diese aus Doppelleitern und Fluchtentafeln bestehenden Nomogramme ersetzen unhandliche Tabellen und umständliche Rechnungen. Sie sind überall dort am Platze, wo häufig gleich-

artige Rechnungen auszuführen sind. Der Gebrauch der Nomogramme ist so einfach, daß sie auch jedem einfachen Rechner in die Hand gegeben werden können. Dem Chemiker im Betrieb und Laboratorium bieten sie einen Vorteil, der gar nicht hoch genug eingeschätzt werden kann, sie ermöglichen nämlich, mit einem Blick sowohl die Genauigkeit der Rechnung als auch die Beeinflussung des Resultats durch Schwankungen eines Faktors zu übersehen.

Es ist sehr zu wünschen, daß die angekündigte Herausgabe weiterer Sammlungen bald vorgenommen wird. Hierbei ist zu empfehlen, daß erstens die Erläuterung jedes Nomogramms, die sich jetzt im Umschlag befindet, auch auf die Rückseite der Tafel gedruckt wird, damit sie den Hilfskräften, denen man vielfach diese Tafeln geben wird, jederzeit zur Hand ist, und zweitens, daß die Tafeln entweder einzeln oder wenigstens wahlweise in Mappen zu 6 Stück zusammenstellbar abgegeben werden. *Smolla.* [BB. 108.]

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin 1928/29. 8. Auflage. Bearbeitet von R. J. Meyer. — Radium und Isotope, System Nr. 31, verfaßt von O. Erbacher. — Natrium, System Nr. 21, Mitarbeiter M. Du Maire, W. Kangro, H. Böttger, H. Gruss, E. Haller, R. Johow, G. Nachod, R. Sahmen, E. Schön, G. Wilcke; Abschnitt Technische Alkali-Elektrolyse von M. Hosenfeld; Abschnitt Natrium Silicium von H. J. Schumacher. — Eisen, System Nr. 59, Teil A, Lfg. 1, Mitarbeiter E. Pietsch mit R. Wasmuht; P. Ramdohr und H. Ehrenberg.

Beim Radium und seinen Isotopen galt es, eine Chemie der Elemente zu schreiben und nicht einen Artikel für ein Handbuch der Radiologie. Die Schwierigkeit war nicht gering; denn sogar beim Radium selbst sind vergleichsweise die Kenntnisse rein chemischer Art gering gegenüber der Fülle physikalischen Wissens. Der Verfasser hat mit Glück das präparativ Chemische in den Vordergrund gestellt und hier wohl die dem Charakter des Gmelinschen Handbuches entsprechende Vollständigkeit erreicht, ohne daß es an übersichtlichen, klaren und bestimmten Angaben über die physikalischen Wesensäußerungen dieser Stoffe fehlte.

Eine ungewöhnlich große Anzahl von Helfern mußte der Leiter des Unternehmens aufbieten, um uns auf nahezu 1000 Seiten die Chemie des Natriums geben zu können. Ein Beweis für die Vortrefflichkeit der Organisation ist die trotzdem erreichte, beim Gmelin ja nun schon hinlänglich berühmte Gleichmäßigkeit und Zuverlässigkeit des Resultats, das, wie der Berichterstatter sich wiederum an Stichproben überzeugte, dem Benutzer auch da manchmal überraschende Belehrung zu bringen vermag, wo er völlig heimisch zu sein glaubte. Diese literarische Disziplin artet aber gewiß nicht in Pedanterie aus, und es erfreut immer wieder, wie das Werk bewußt den Stil der Schilderung ändert, wenn dies der Sache nutzt. Wo es dienlich ist, sehen wir das Material tabellarisch oder nach dem üblichen Schema der Aufzählung geboten, wie das in den älteren Auflagen des Gmelin die Regel war. Aber beispielsweise in den Abschnitten „Soda" und „Alkalichlorid-Elektrolyse" finden wir eine viel eher an ein ausführliches Lehrbuch erinnernde Darstellungsweise. Hinsichtlich der stofflichen Abgrenzung begrüßen wir aufs neue, daß sie nicht zu eng gefaßt ist, und daß man Acetate, Tartrate und Anlagerungsverbindungen organischer Stoffe zum Interessengebiete der anorganischen Chemie rechnet. Nur ein Punkt, dessen in früheren Referaten zum neuen Gmelin geflissentlich nicht Erwähnung getan wurde, sei nunmehr genannt, da er mich, ich sag's, bedenklich macht: Es ist der Preis. Der Natriumband kostet RM. 150,—, der Subskriptionspreis ist RM. 118,—. Das ist sicherlich kein hinreichender Entgelt für die gebotene Leistung; man konnte zudem feststellen, daß der Bogenpreis in allen bisherigen Lieferungen des Werkes ziemlich konstant geblieben und neuerdings keineswegs höher ist, als er vor fünf Jahren war, er ist sicherlich nicht zu hoch für Zentralbüchereien des Staates und der Industrie; aber er ist beispielsweise nahezu unerschwinglich für den jüngeren akademischen Nachwuchs, dem doch der Besitz des Handbuches unentbehrlich ist. Vielleicht gelingt es der bewährten Finanzpolitik der Deutschen chemischen Gesellschaft und ihren großzügigen Helfern, hier einen Ausweg zu finden.

In dem Handbuch von Dammer wurde im Jahre 1893 das Eisen auf 103 Seiten abgehandelt, wozu 1903 noch 56 Seiten im Ergänzungsbande kamen. Seitdem war die Handbuchliteratur vor der Größe des Themas verstummt. Eine von E. Müller ursprünglich für das Handbuch von Abegg verfaßte Monographie des Eisens erschien, ergänzt durch einen Anhang von G. Grube über die Eisenlegierungen, während des Krieges als Sonderwerk, das indessen bei ebenfalls verhältnismäßig geringem Umfange die Aufgabe um so weniger erschöpfen wollte, als es sich, dem anfänglichen Zwecke entsprechend, auf physikalisch-chemischer Grundlage aufbaute und somit nur eine Seite des Problems erfaßte. Nun hebt jetzt das neue Werk, die Eisensymphonie, an, und der Dirigent setzt mit neuartigen, dem chemischen Ohre ungewohnten Akkorden so kraftvoll ein, daß man die Zuversicht eines festen und unbeirrten Fortschreitens bis zum guten Gelingen des Ganzen auf den Weg nimmt. Neuartig, ja ganz der philosophisch-historischen Sparte entsprossen, erscheint das Vorspiel, eine einzigartige Bibliographie zur Geschichte des Eisens, die lediglich mit einem Bücherverzeichnis schon mehr Platz beansprucht als 1903 die ganze Eisenchemie in Dammers Ergänzungsband, ein Kennzeichen der Ausmaße des Gesamtplanes. Es folgt die Schilderung des Vorkommens von Eisen, eingeteilt in eine allgemeine Lagerstättenkunde des Metalls, eine geographische Übersicht der Lagerstätten, eine Schilderung der Mineralien und in einen wirtschaftlich-statistischen Abschnitt. Den Beschluß der vorliegenden Lieferung macht der Anfang eines Kapitels über reines Eisen. Wie man sieht, greift in dem Kapitel „Vorkommen" ebenfalls das Handbuch bedeutsam über das hinaus, was zünftig der Chemie zugehört, und es hat, wenn es erlaubt ist, unser Gleichnis weiterzuspinnen, der Dirigent in der Erkenntnis der begrenzten Leistungsfähigkeit seiner bewährten Schar von Mitwirkenden dem Werke Gastspieler gewonnen, die gute Meister ihres Faches sind.

Herr R. J. Meyer gibt in vorläufigen Mitteilungen, die dieser ersten Lieferung beiliegen, eine Übersicht über das Programm. Danach soll Teil A Geschichtliches, Vorkommen und das Metall und seine Legierungen behandeln; Teil B die Verbindungen des Eisens. Es werden Einzellieferungen von je 10 bis 15 Druckbogen ausgegeben werden, und zwar in dem Maße, als sie ausgabebereit sind, solche von Teil A oder von B. Inhaltlich soll das Werk nicht nur den Bedürfnissen des Chemikers entsprechen, sondern auch der eisenerzeugenden und eisenverarbeitenden Industrie. Dem wird gewiß die Art gerecht, wie das Thema in der vorliegenden Lieferung behandelt ist, zumal wir mit Befriedigung hören, daß das Interesse für historische Forschung gerade bei den Vertretern der metallurgischen Industrien und insbesondere der Eisenindustrie im ständigen Wachsen begriffen ist. Man kann nicht behaupten, daß im Haushalte der Eisenhüttenkunde der Chemiker immer eine besonders angesehene Stellung gehabt hat — der Berichterstatter erinnert sich an Fälle, wo daselbst die Chemie mit den Leistungen des Phosphor und Kohlenstoff bestimmenden Probiergehilfen identifizert wurde —; indessen ist das doch anders geworden, und man kann wohl in der Aufgabe, diese größte aller metallurgischen Industrien der Chemie mehr und mehr zurückzuerobern, einen Teil der Sendung des vorliegenden Werkes sehen. *W. Biltz.* [BB. 35, 36, 243.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Regelung der Amtsbezeichnung der Regierungschemiker.

Der Verein deutscher Chemiker hat im Einvernehmen mit den unterzeichneten Verbänden folgende Eingabe an den Deutschen Reichstag gerichtet:

Der Verein deutscher Chemiker als Vertreter und Hüter der Berufs- und Standesinteressen der deutschen Chemiker betrachtet es als seine Pflicht, Reichsregierung und Reichstag darauf hinzuweisen, daß die Regierungschemiker der Reichszollverwaltung nicht entsprechend den übrigen Vollakademikern der Reichsverwaltung in die geltende Besoldungsordnung (Gesetz v. 22. September 1927) eingereiht worden sind.

Nach der letzten Aufstellung des Haushaltsplanes des Reichsfinanzministeriums (Reichsratsdrucksache Nr. 1075,

Berlin, den 13. Juni 1929, A II a, Kapitel 6, betr. Landesfinanzämter und deren nachgeordnete Behörden, Titel 1) sind sämtliche 26 Regierungschemiker der Reichszollverwaltung, also auch die leitenden Regierungschemiker neben 2270 Regierungsräten und 133 Regierungsbauräten in die Gruppe A 2 c eingestuft.

Diese 26 Regierungschemiker sind auf fünf Hauptlehranstalten der Reichszollverwaltung verteilt, von denen vier mit leitenden Chemikern besetzt sind, die vor kurzem die Amtsbezeichnung „Regierungsrat" unter Zuweisung einer Regierungsratsstelle erhalten haben. Innerhalb derselben Besoldungsgruppe befinden sich somit juristische Regierungsräte neben nicht juristischen, unter denen auch nicht akademisch vorgebildete Beamte in erheblicher Anzahl vorhanden sind. Hinter diesen sind 22 Regierungschemiker, die sämtlich Vollakademiker sind, eingestuft worden.

Der gegenwärtige Zustand, daß den Chemikern nicht ebenso wie den akademisch gebildeten Regierungsbauräten allgemein eine Ratsbezeichnung zuerkannt worden ist, wird dauernd als eine Zurücksetzung empfunden. Es besteht die Tatsache, daß die Regierungschemiker, die nach der Besoldungsordnung vom 30. April bzw. 17. Dezember 1920 bereits in der damaligen Besoldungsgruppe A X und in der damaligen gehobenen Gruppe A XI eingestuft waren, in der gegenwärtig als A 2 c bezeichneten Gruppe — abgesehen von den leitenden Chemikern — noch immer als „Regierungschemiker" geführt werden, während dem Besoldungsdienstalter nach viel jüngere, nicht einmal akademisch gebildete, in derselben Gruppe eingestufte Beamte die Amtsbezeichnung „Regierungsrat" (mit der zugehörigen Regierungsratsstelle) erhalten haben.

Diese Zurücksetzung in der Amtsbezeichnung ist um so weniger verständlich, als mit der Umwandlung der Amtsbezeichnung „Regierungschemiker" in „Regierungsrat" in Wirklichkeit eine Änderung in besoldungstechnischer Hinsicht keineswegs verbunden ist; denn die Gehaltsstaffelung der Regierungschemiker ist genau dieselbe wie die der Regierungsräte.

Es muß weiter darauf aufmerksam gemacht werden, daß der Reichsfinanzverwaltung außer den Regierungschemikern der Reichszollverwaltung noch eine Gruppe von Chemikern untersteht, die sämtlich die Amtsbezeichnung „Regierungsrat" bzw. „Oberregierungsrat" führen; es sind dies die Chemiker beim Reichsmonopolamt für Branntwein. Da die Regierungschemiker der Reichszollverwaltung ebenso wie die Chemiker des Reichsmonopolamtes ein und derselben Reichsfinanzverwaltung zugehören, so ist nicht einzusehen, warum ihnen nicht auch die gleiche Amtsbezeichnung zuerkannt werden soll. Die Regierungschemiker der Reichszollverwaltung haben dieselbe akademische Vorbildung wie die Chemiker des Reichsmonopolamtes für Branntwein und stehen zumeist (mit nur wenigen Ausnahmen) schon in den 40er und 50er Lebensjahren. Ihr Aufgabenkreis muß also ebenso umfassend und vielseitig wie der der Chemiker des Reichsmonopolamts bezeichnet werden.

Die Regierungschemiker der Reichszollverwaltung sind aber auch hinsichtlich des Aufstieges in höhere Besoldungsgruppen gegenüber den anderen Gruppen in A 2 c außerordentlich benachteiligt. Nach 20 Dienstjahren haben die Regierungschemiker bereits ihr Endgehalt erreicht und damit auch bei Bestleistung keine Möglichkeit, nach der Gruppe A 2 b aufzusteigen. Sowohl für die juristischen und anderen Regierungsräte als auch für die Regierungsbauräte sind dagegen Stellen als Oberräte vorgesehen; ebenso ist der leitende Chemiker beim Reichsmonopolamt in die Gruppe der Oberregierungsräte eingestuft worden.

Die leitenden Chemiker der fünf Hauptlehranstalten der Reichszollverwaltung sind sämtlich seit 30 und mehr Jahren auf dem Gebiete der Chemie, einige davon allein mit 25 und mehr Dienstjahren im Staats- bzw. Reichsdienst tätig. Gegenüber wesentlich dienstjüngeren Oberregierungsräten der anderen Berufsarten mit akademischer Vorbildung sehen sie sich mangels einer Aufstiegsmöglichkeit zurückgesetzt. Der Bedeutung ihrer umfangreichen und verantwortungsvollen Tätigkeit, die daran zu bemessen ist, daß den leitenden Chemikern unter Umständen 6 bis 10 Regierungschemiker und Hilfschemiker unterstellt sind, sollte auch durch die Amtsbezeichnung Rechnung getragen werden, die sie gegenüber den unterstellten Chemikern heraushebt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Regierungschemiker des Torpedowesens bei der Inspektion des Torpedo- und Minenwesens, Abteilung Torpedolaboratorium, in Kiel.

Eine Laufbahn ohne Aufstiegsmöglichkeit kann keine rechte Dienstfreudigkeit und keine volle Befriedigung gewähren. Es muß vielmehr ein lebenslängliches Verbleiben in einer Gruppe den Anschein erwecken, als ob die Leistungen dieser Gruppe nicht so wie die anderer Berufszweige, mit unterschiedlichen Amtsbezeichnungen oder Dienstgraden, bewertet und eingeschätzt werden. Das Fehlen jeglicher Aufstiegsmöglichkeit für die kleine Gruppe der Regierungschemiker im Gegensatz zu allen anderen Beamtengruppen wird daher als erheblicher Nachteil für die Weiterentwicklung des Standes empfunden. Gute Kräfte werden sich dieser Laufbahn nicht mehr zuwenden, zum Nachteil der Verwaltung und der Wirtschaft.

Der Verein deutscher Chemiker betrachtet es daher als eine Forderung der Gerechtigkeit, wenn er sich für die Bestrebungen der Regierungschemiker einsetzt. Er beantragt:

Die Reichsregierung und der Reichstag wollen den in der Besoldungsordnung zum Besoldungsgesetz vom 16. Dezember 1927 aufgeführten Regierungschemikern der Gruppe A 2 c die Amtsbezeichnung „Regierungsrat" beilegen und

die leitenden Chemiker der Reichszollverwaltung sowie den Direktor des Torpedolaboratoriums der Inspektion des Torpedo- und Minenwesens, Abteilung Torpedolaboratorium, in Kiel, zu Oberregierungsräten (Gruppe A 2 b) befördern.

Berlin, im November 1929.

Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands.
Der Vorsitzende: gez. Geh. Rat Prof. Dr. C. Bosch.

Verein deutscher Chemiker E. V.
Der Vorsitzende: gez. Prof. Dr. Duden.

Verband deutscher Diplom-Ingenieure.
Der Vorsitzende: gez. Geh. Reg.-Rat Prof. Romberg.

Ausschuß der beamteten Chemiker des Reichs und der Länder.
gez. Oberreg.-Rat Dr. Schall.

Am 25. Oktober dieses Jahres starb nach langem Leiden unser Chemiker Herr

Dr. phil. Benno Merkel

Länger als zwei Jahrzehnte hat er seine reichen Kenntnisse und seine ganze Kraft — auch noch während seiner langen Erkrankung — mit großem Erfolg in den Dienst unseres Werkes gestellt. Wir verlieren in ihm einen wertvollen, treuen Mitarbeiter und einen Mann vornehmster Gesinnung. Dankbar werden wir immer seiner gedenken.

Das Direktorium der
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Werk Elberfeld

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für „Geschäftliche Mitteilungen des Vereins": Prof. Dr. A. Klages, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN • • • GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM.	57.—,	Ausland RM.	72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „	38.—,	„ „	46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „	28.—,	„ „	35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „	36.—,	„ „	43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „	66.—,	„ „	80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „	84.—,	„ „	106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.**, Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 47 — 23. NOVEMBER 1929 • SEITE 1085—1100 — 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

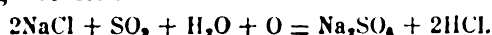
42. Jahrgang, S. 1085—1100 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 23. November 1929, Nr. 47

Die Reaktion beim Hargreaves-Prozeß.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN und Dipl.-Ing. HEINRICH KUNZ,
Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 25. Juli 1929.)

Salzsäure und Natriumsulfat stellte man früher technisch allgemein durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumchlorid her. 1872 gelang es **Hargreaves** und **Robinson**, die Verwendung der Schwefelsäure zu umgehen, indem sie schweflige Säure (Röstgase), Wasserdampf und Luft bei etwa 500° auf Kochsalz einwirken ließen. Die Umsetzung geht nach folgender Bruttogleichung vor sich:



$$2NaCl + SO_2 + H_2O + O = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Das Verfahren wird großtechnisch auch in Deutschland ausgeführt, indem in einer Batterie von großen gußeisernen Zylindern Kochsalz in Form poröser Briketts bei etwa 500—550° im Gegenstrom der Einwirkung der mit Wasserdampf und überschüssiger Luft versetzten Röstgase ausgesetzt wird. Die Reaktion ist exotherm, und die Reaktionswärme reicht im allgemeinen hin, um den Prozeß in Gang zu halten. Steigt die Temperatur höher, so beginnt das Reaktionsgut bei etwa 600° zu schmelzen, und die Einwirkung der Gase wird verhindert. Die Umsetzung geht sehr langsam vor sich und erfordert einen großen Überschuß der gas- und dampfförmigen Reagenzien.

Bei der Betrachtung obiger Bruttogleichung könnte man vielleicht auf den Gedanken kommen, daß sich irgendwie aus $SO_2 + O + H_2O$ Schwefelsäure bilde, die dann, wie bei dem alten Verfahren, zersetzend auf das Kochsalz einwirke. Das ist aber nicht der Fall, sondern man muß wohl annehmen, daß das Kochsalz zunächst mit der schwefligen Säure Sulfit bildet, welches dann durch den Sauerstoff bei der hohen Temperatur sofort oxydiert wird.

Von experimentellen Studien über das genannte Verfahren ist nur eine einzige bekannt. **Keppeler** hat mit einigen Mitarbeitern 1905 einige Untersuchungen „Über den Hargreaves-Sulfatprozeß" ausgeführt[1]). Er fand, daß bei dem Verfahren die Schwefeldioxyd-Konzentration eine ausschlaggebende Rolle spielt. Bei Gasgemischen von 19—26% SO_2 beginnt die Reaktion schon unter 300°, steigt langsam bis 450° und nimmt dann rasch zu; bei geringeren SO_2-Gehalten von 11—16% trat eine stärkere Reaktion erst oberhalb 400° ein, bei 569° waren aber schon 100% der theoretischen Menge umgesetzt. Der Wasserdampf wirkt deutlich im günstigen Sinne.

Diese Begünstigung der Reaktion durch hohe Schwefeldioxyd- und Wasserdampfkonzentration und die geringe Bedeutung der Sauerstoffkonzentration deuteten darauf hin, daß zunächst SO_2 und H_2O auf das Kochsalz unter Sulfitbildung einwirken. Gestützt wurde diese Annahme durch die Beobachtung, daß bei einigen Versuchen mit kleinen Sauerstoffkonzentrationen viel mehr SO_2 aus dem Gasgemisch verschwand, als bei einer Sulfatbildung möglich gewesen wäre. Schwefelsäurebildung aus $SO_2 + O$ wird durch den vielen Wasserdampf verhindert.

Keppeler hat schon selber ein paar Versuche mit der Reaktion: $2NaCl + H_2O + SO_2 = Na_2SO_3 + 2HCl$ gemacht und tatsächlich sehr kleine Mengen Sulfit dabei gefunden.

[1]) Chem. Ind. 28, 173, 198, 226 [1905].

Da also allem Anscheine nach die Reaktion

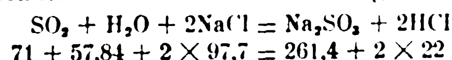


$$SO_2 + H_2O + 2NaCl = Na_2SO_3 + 2HCl$$

die Hauptreaktion des Hargreavesprozesses ist, so beabsichtigten wir, das Gleichgewicht dieser Reaktion bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen und die Gleichgewichtskonstante zu bestimmen.

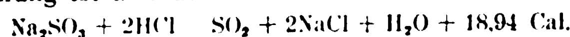
Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Gleichgewichtskonstante nach der **Nernst**schen Näherungsformel berechnet.

Die Reaktionswärme der Gleichung



$$SO_2 + H_2O + 2NaCl = Na_2SO_3 + 2HCl$$
$$71 + 57{,}84 + 2 \times 97{,}7 = 261{,}4 + 2 \times 22$$

ergibt eine Wärmetönung von 18,94 Cal., und zwar ist dieselbe, von links nach rechts gelesen, negativ. Die Gleichung ist also zu schreiben:



$$Na_2SO_3 + 2HCl = SO_2 + 2NaCl + H_2O + 18{,}94 \text{ Cal.}$$

$$K_p = \frac{p_{HCl}^2}{p_{SO_2} \cdot p_{H_2O}}$$

Da die Molzahl der Gase auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung dieselbe ist, so ist in der **Nernst**schen Näherungsformel

$$\log K_p = \frac{-W}{4{,}571 \cdot T} + \Delta n \cdot 1{,}75 \log T + \Sigma i'$$

$\Delta n = 0$ zu setzen. $\Sigma i'$ ist nach **Eucken** gleich —0,9. Man erhält danach für die verschiedenen Temperaturen folgende Werte:

T	t	K_p
625°	350°	0,28 . 10 -7
673°	400°	0,88 . 10-7
723°	450°	2,3 . 10-7
773°	500°	5,5 . 10-7
823°	550°	11,6 . 10-7
873°	600°	22,6 . 10-7

Wie man sieht, liegt das Gleichgewicht sehr stark auf der einen Seite. Die Salzsäurebildung ist sehr gering. Einigermaßen exakte Werte waren also nur zu erwarten, wenn mit größter Vorsicht gearbeitet wurde.

Die für die Ausführung der Versuche verwendete Apparatur bestand in der Hauptsache aus einem pipettenartigen Rohre aus schwerschmelzbarem Glase, welches am Ausgangsende in ein Capillarrohr endigte. Dieses Rohr wurde in einem liegenden elektrischen Ofen erhitzt. Das Reaktionsrohr war mit einer etwa 10 cm langen Schicht einer Masse, bestehend aus Kochsalz und Platinasbest, beschickt. Die schweflige Säure wurde einer Stahlflasche entnommen, durchstrich einen geeichten Strömungsmesser und trat, um sich mit einer bestimmten Menge Wasserdampf zu beladen, durch ein Spiralrohr in einen mit Wasser gefüllten Glaskörper ein, welcher in einen Thermostaten eingesetzt war, welcher sich zur Einstellung einer bestimmten Wasserdampflieferung leicht regulieren und auf 0,2° konstant halten ließ. Von hier trat das Wasserdampf-Schwefligsäuregemisch durch einen Vierwegehahn in das Kontaktrohr. Durch diesen Vierwegehahn wurde vor Beginn des eigentlichen Versuches gereinigter Stickstoff in das Reaktionsrohr geleitet, um dort jede Spur von Sauerstoff zu entfernen. Nach Beendigung des Versuches wurde durch denselben Hahn das nachströmende Wasserdampf-Schwefligsäure-Gemisch ins Freie geleitet, und gleichzeitig wurden die Reaktionsgase durch Stickstoff völlig aus dem Reaktionsgefäß ver-

trieben und in die Absorptionsapparatur überführt. Das erste Absorptionsgefäß war mit 100%igem Oleum gefüllt zur Absorption des Wasserdampfes, dann folgten zwei Zehnkugelrohre, die mit 100 cm³ $^{n}/_{10}$-Natronlauge beschickt waren, zur Aufnahme der gebildeten Salzsäure und der durchgegangenen schwefligen Säure. Das letzte Zehnkugelrohr war mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Durch ein Manometer in der Apparatur wurde die Druck- und Saugwirkung so reguliert, daß ein ganz schwacher Strom der Gase durch die Apparatur sich bewegte. Damit sich in der Ausgangscapillare kein Wasserdampf, welcher auch Salzsäure und schweflige Säure aufgenommen haben würde, kondensieren sollte, wurde die Capillare erwärmt, das genügte aber nicht; es wurde dann so lange Stickstoff hindurchgeleitet, bis der Wasserdampf restlos in das Absorptionsgefäß übergeführt war. Das Gasgemisch wurde eine Stunde lang durch das Reaktionsrohr geleitet. Nach Beendigung des Versuches wurde das Oleumgefäß gewogen; da es aber außer dem Wasser auch noch bestimmte Mengen Salzsäure und schweflige Säure aufgenommen hatte, so wurden diese gesondert bestimmt und in Abzug gebracht. Im Inhalt der Zehnkugelrohre wurde die Salzsäure mit $^{n}/_{100}$-Silbernitrat, die schweflige Säure mit $^{n}/_{10}$-Jodlösung bestimmt und auf Mole umgerechnet; die Temperatur des Thermostaten wurde bei den angegebenen Bestimmungen auf 80° gehalten.

Die Versuchsergebnisse einer großen Anzahl von Versuchen bei Temperaturen von 350 bis 600° und mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Temper. in °C	SO_2 Mol.	HCl Mol.	H_2O Mol.	K gefunden	K berechnet
350	0,062	0,000062	0,056	$0{,}011 \cdot 10^{-4}$	$0{,}028 \cdot 10^{-6}$
350	0,046	0,000067	0,042	$0{,}023 \cdot 10^{-4}$	$0{,}028 \cdot 10^{-6}$
350	0,057	0,000082	0,050	$0{,}024 \cdot 10^{-4}$	$0{,}028 \cdot 10^{-6}$
400	0,049	0,000140	0,048	$0{,}081 \cdot 10^{-4}$	$0{,}088 \cdot 10^{-6}$
400	0,029	0,000095	0,022	$0{,}14 \cdot 10^{-4}$	$0{,}088 \cdot 10^{-6}$
400	0,008	0,000065	0,008	$0{,}67 \cdot 10^{-4}$	$0{,}088 \cdot 10^{-6}$
450	0,055	0,000230	0,046	$0{,}21 \cdot 10^{-4}$	$0{,}23 \cdot 10^{-6}$
450	0,044	0,000300	0,043	$0{,}48 \cdot 10^{-4}$	$0{,}23 \cdot 10^{-6}$
450	0,033	0,000260	0,030	$0{,}70 \cdot 10^{-4}$	$0{,}23 \cdot 10^{-6}$
500	0,049	0,000410	0,035	$0{,}97 \cdot 10^{-4}$	$0{,}55 \cdot 10^{-6}$
500	0,028	0,000400	0,019	$3{,}02 \cdot 10^{-4}$	$0{,}55 \cdot 10^{-6}$
500	0,020	0,000320	0,015	$3{,}28 \cdot 10^{-4}$	$0{,}55 \cdot 10^{-6}$
500	0,011	0,000230	0,013	$3{,}71 \cdot 10^{-4}$	$0{,}55 \cdot 10^{-6}$
550	0,046	0,000900	0,038	$4{,}66 \cdot 10^{-4}$	$1{,}16 \cdot 10^{-6}$
550	0,032	0,000720	0,029	$5{,}60 \cdot 10^{-4}$	$1{,}16 \cdot 10^{-6}$
550	0,008	0,000190	0,006	$7{,}30 \cdot 10^{-4}$	$1{,}16 \cdot 10^{-6}$
600	0,051	0,001350	0,040	$8{,}85 \cdot 10^{-4}$	$2{,}26 \cdot 10^{-6}$
600	0,034	0,000880	0,024	$9{,}72 \cdot 10^{-4}$	$2{,}26 \cdot 10^{-6}$

Bei jeder Temperatur sind 3—4 Versuche ausgeführt worden mit wechselnden SO_2-Mengen. Da diese SO_2-Mengen sich gleichmäßig auf je einen Versuch von einer Stunde verteilen, so ergeben diese Zahlen gleichzeitig das Maß der Durchströmungsgeschwindigkeit. Die Gasgeschwindigkeiten wurden absichtlich sehr gering gehalten (unter $^1/_{20}$ Mol. SO_2 je Stunde), um dem Gasgemisch Gelegenheit zu geben, sich ins Gleichgewicht zu setzen. Trotzdem gelang es nicht, bei derselben Temperatur dieselben Werte zu erhalten; sie schwankten, je nachdem die Durchströmungsgeschwindigkeit kleiner oder größer gewählt worden war. Betrachtet man bei ein und derselben Temperatur, also etwa bei 500°, die vier verschiedenen Werte der durchgeschickten schwefligen Säure der Spalte 2 und vergleicht damit die entsprechenden Werte der Salzsäureausbeute der Spalte, so sieht man, daß die Salzsäuremenge wesentlich langsamer zunimmt, als der schwefligen Säure entsprechen würde. Im allgemeinen vergrößern sich bei derselben SO_2-Menge mit steigender Temperatur die Mengen gebildeter Salzsäure. Vergleicht man nun die beiden letzten Spalten, nämlich die, wie früher angegeben, berechneten K-Werte mit den gefundenen K-Werten, so ergibt sich mit zunehmender Temperatur in beiden Fällen ein annähernd gleichartiges Ansteigen, aber die Werte decken sich nicht, sondern laufen nur annähernd parallel nebeneinander her, indem die gefundene Salzsäuremenge ungefähr 100mal größer ist, als sie nach der Berechnung sein dürfte.

Diese Unstimmigkeiten können nicht auf einen konstanten Fehler bei der Bestimmung zurückgeführt werden. Auch bei Versuchen mit verschiedenen Gasgeschwindigkeiten bei ein und derselben Temperatur wurden dieselben Werte erhalten.

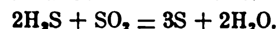
Man muß die Ursache der Abweichung in bestimmten, immer auftretenden Nebenreaktionen suchen. Es wurde nämlich bei den Versuchen regelmäßig im ersten Absorptionsgefäße im Oleum eine schwache Trübung beobachtet, welche mit zunehmender Temperatur stärker wurde. Diese Trübung erwies sich als eine Abscheidung von Schwefel. Dieser kann nur aus einem Zerfall des gebildeten Natriumsulfits stammen.

Nach Förster und Kubel[2]) beginnt Natriumsulfit bei etwa 600° sich mit großer Geschwindigkeit in Sulfat und Sulfid umzusetzen. Bei Anwesenheit von Wasser liegt die Sache aber anders; es tritt eine Zersetzung des Sulfits ein, wenn auch nur geringe Mengen Feuchtigkeit zugegen sind. Unter den hier vorliegenden Verhältnissen bildet sich aus dem Sulfit unter Einwirkung von H_2O und SO_2 Sulfat und Schwefelwasserstoff:



$$3Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O = 3Na_2SO_4 + H_2S.$$

Der Schwefelwasserstoff setzt sich dann weiter mit schwefliger Säure zu Schwefel und Wasser um:

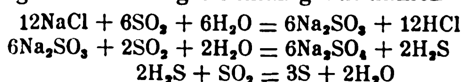


$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O.$$

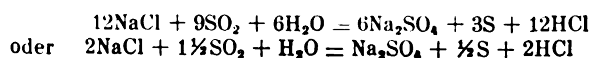
Bei der früher angegebenen Berechnung der Gleichgewichtskonstante war angenommen, daß der Bodenkörper konstant bleibt; wenn sich nun aber herausstellt, daß sich Na_2SO_3 so stark zersetzt, daß es als Bodenkörper nicht mehr vorhanden ist, dann folgt daraus, daß die benutzte Formel hier nicht anwendbar ist, denn es kommt in Wirklichkeit nicht zur Ausbildung eines Gleichgewichtes. Da das Sulfit sehr schnell verschwindet, so wird dauernd Salzsäure neu gebildet, und zwar viel mehr, als nach der Gleichgewichtsformel sich bilden dürfte.

Es wurde nun versucht, bei verschiedenen Temperaturen die kleinen Mengen des ausgeschiedenen Schwefels zu bestimmen. Aus der gefundenen Schwefelmenge mußten sich dann Schlüsse ziehen lassen auf den Verlauf und die Größe der Nebenreaktion.

Stellt man die vorher genannten Formeln der Zersetzung des Sulfits gleichmäßig zusammen:



$$12NaCl + 6SO_2 + 6H_2O = 6Na_2SO_3 + 12HCl$$
$$6Na_2SO_3 + 2SO_2 + 2H_2O = 6Na_2SO_4 + 2H_2S$$
$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$$



$$12NaCl + 9SO_2 + 6H_2O = 6Na_2SO_4 + 3S + 12HCl$$
oder $$2NaCl + 1\tfrac{1}{2}SO_2 + H_2O = Na_2SO_4 + \tfrac{1}{2}S + 2HCl$$

so sieht man, daß gegenüber der Formel, bei welcher Na_2SO_3 unzersetzt angenommen ist:



$$2NaCl + SO_2 + H_2O = Na_2SO_3 + 2H_2O$$

im ersteren Falle zwar $^1/_2$ Mol SO_2 mehr verbraucht wird zur Bildung von $^1/_2$ Mol S, daß aber an der Salzsäureausbeute durch die Zersetzung nichts geändert wird.

Wenn also das Natriumsulfit vollständig zerfällt und dadurch $^1/_2$ Mol freier Schwefel abgeschieden wird, so bilden sich gleichzeitig nur 2 Mol Salzsäure, die Menge des Schwefels zur Menge der Salzsäure steht also im Verhältnis 1 : 4.

Es wurden nun bei drei verschiedenen Temperaturen die während des Versuches abgeschiedenen Schwefelmengen bestimmt, wobei sich folgendes ergab:

[2]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 139, 261.

Temp. °C	SO_2 Mol.	H_2O Mol.	S Mol.	S entspricht HCl	HCl gefunden
500	0,042	0,036	0,00009	0,00036	0,0004
550	0,046	0,049	0,00022	0,00068	0,0009
600	0,039	0,031	0,00027	0,00110	0,0009

Die aus dem Schwefel berechnete Salzsäuremenge stimmt mit der gefundenen tatsächlich ziemlich genau überein; die Zersetzung des Sulfits ist also eine vollkommene. Tatsächlich wurde auch nach dem Entleeren des Reaktionsrohres in der Salzmasse keine Spur von Sulfit mehr gefunden.

Keppeler hat bei 445° eine Anzahl Versuche ausgeführt, bei welchen das Verhältnis von SO_2 zu H_2O stark variiert wurde. Rechnet man diese Zahlen um und ermittelt aus ihnen in oben angegebener Weise den K-Wert, so erhält man folgende Werte:

Dauer Min.	SO_2 Mol.	H_2O Mol.	HCl Mol.	K gefunden	K theoretisch
56	0,082	0,014	0,00031	$0{,}81 \cdot 10^{-4}$	$0{,}21 \cdot 10^{-6}$
64	0,082	0,022	0,00019	$0{,}20 \cdot 10^{-4}$	$0{,}21 \cdot 10^{-6}$
57	0,082	0,025	0,00010	$0{,}05 \cdot 10^{-4}$	$0{,}21 \cdot 10^{-6}$
113	0,083	0,024	0,00016	$0{,}13 \cdot 10^{-4}$	$0{,}21 \cdot 10^{-6}$
127	0,080	0,023	0,00035	$0{,}70 \cdot 10^{-4}$	$0{,}21 \cdot 10^{-6}$
100	0,040	0,008	0,00008	$0{,}15 \cdot 10^{-4}$	$0{,}21 \cdot 10^{-6}$
70	0,040	0,012	0,00005	$0{,}02 \cdot 10^{-4}$	$0{,}21 \cdot 10^{-6}$
108	0,081	0,024	0,00025	$0{,}33 \cdot 10^{-4}$	$0{,}21 \cdot 10^{-6}$

Die K-Werte sind, wenigstens der Größenordnung nach, fast dieselben, die wir bei unseren Versuchen bei 450° erhalten haben; sie sind gegen den K-Wert nach der Nernstschen Näherungsgleichung, welcher für 445° $0{,}21 \cdot 10^{-6}$ beträgt, ebenfalls viel zu hoch. Es hat sich also auch bei jenen Versuchen kein Gleichgewicht eingestellt.

Wir haben noch Versuche gemacht, ob man vielleicht von der andern Seite der Gleichung, also von $Na_2SO_3 + 2\,HCl$ aus, zu einem Gleichgewicht kommen könnte. Die Versuche waren ganz erfolglos, da sich eine so starke Schwefelabscheidung einstellte, daß sich das Ende des Reaktionsrohres vollständig mit Schwefel verstopfte. Die leichte Zersetzlichkeit des Natriumsulfits verhindert also die Einstellung des Gleichgewichtes.

Nun gibt es noch eine andre Reaktion, welche vielleicht in den Verdacht kommen könnte, an der vermehrten Salzsäurebildung schuld zu sein. Das ist die Umsetzung $3SO_2 = 2SO_3 + S$. Tritt diese Umsetzung ein, so könnte die entstehende Schwefelsäure evtl. auf Kochsalz unter Bildung von Na_2SO_4 und HCl einwirken, Buff und Hofmann[3]) beobachteten schon 1860 diese Umsetzung, als sie einen Funkenstrom durch trocknes Schwefeldioxyd schlagen ließen. Langer[4]) hat im hiesigen Institut bei seinen Versuchen über die Röstvorgänge gleichfalls festgestellt, daß sich Schwefeldioxyd in der genannten Weise aufspaltet, wenn man trocknes SO_2 im erhitzten Rohre über Quarzsteinchen leitet. Nach Förster und Kubel[5]) kann diese Umsetzung aber nur gering sein.

Wir haben nun nach der Nernstschen Näherungsformel den Umfang der Reaktion



$$4SO_3 + S_2 = 6SO_2 + 71\,000 \text{ cal}$$

berechnet, und zwar für 900°, weil hier der Schwefel in Form von S_2-Molekülen vorliegt. Der K-Wert beträgt bei dieser Temperatur nur $2{.}5 \cdot 10^{-22}$; die Bildung von SO_3 und S ist also nur äußerst minimal. Für die beim Hargreaves-Prozeß vorkommenden Temperaturen läßt sich die Konstante nicht berechnen, weil dann die Differenz der Molzahlen größer als 1 ist. Bei niedrigeren Temperaturen wird aber voraussichtlich der Umsatz noch kleiner sein. Außerdem ist zu beachten, daß bei den Versuchen ja gar kein trocknes Schwefeldioxyd verwendet wird. Durch die im Gasgemisch vorhandenen Wassermengen dürfte die Bildung von SO_3 überhaupt ganz verhindert werden. Der Gedanke an eine Bildung von SO_3 aus SO_2 und dessen weitere Einwirkung auf Kochsalz muß also fallengelassen werden.

Da sich Natriumsulfit bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, so wäre vielleicht die Einstellung des Gleichgewichts bei niedrigen Temperaturen möglich gewesen; solche Versuche wurden aber nicht gemacht, da sie für die Erklärung der Vorgänge bei den technischen Verhältnissen nutzlos gewesen wären.

Nach unsern Versuchen bildet sich also bei der Einwirkung von SO_2 und H_2O auf NaCl bei Temperaturen von ungefähr 500° zuerst Natriumsulfit. Bei Ausschluß von Sauerstoff zerfällt das Sulfit vollständig und liefert unter Schwefelabscheidung Natriumsulfat. Bei Gegenwart von Sauerstoff dagegen kommt es nicht zum Zerfall des Sulfits und zur Schwefelabscheidung, denn das Sulfit oxydiert sich momentan zu Natriumsulfat. Wenn in der Praxis die Umwandlung relativ langsam verläuft, so ist der zu langsam verlaufende Vorgang der Reaktion ohne Zweifel die primär erfolgende Sulfitbildung.

[A. 131.]

[3]) Liebigs Ann. **113**, 145 [1860].

[4]) Diss. T. H., Breslau 1924, S. 72.

[5]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **139**, 276.

Das Abbinden und Erhärten von Portlandzement unter dem Einfluß wasserlöslicher Beimengungen.

Ein Beitrag zur Frage der hydraulischen Erhärtung.

Von Dr. H. W. Gonell,

Staatliches Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. am 24. Mai 1929 zu Breslau.

(Eingeg. 25. Juni 1929.)

Trotz aller Forschungen der letzten Jahrzehnte ist eine alle Erscheinungen einwandfrei deutende Erklärung des Hydratationsvorganges, auf dem die Erhärtung der hydraulischen Bindemittel, insbesondere des Portlandzementes beruht, noch nicht gegeben worden. Allgemein anerkannt ist, daß die Gelbildung bei der hydraulischen Erhärtung eine wesentliche Rolle spielt[1]). Hierauf deutet das ganze Verhalten von Mörtel und Beton hin. Kolloidchemische Erkenntnisse sind daher bei der Behandlung dieser Frage zu berücksichtigen, und kolloidchemische Verfahren sind schon mehrfach zu ihrer Erforschung herangezogen worden[2]). Verschiedene Ansichten bestehen

[1]) Vgl. H. Rohland, Chem.-Ztg. **38**, 573, 1067 [1914]; Kolloid-Ztschr. **8**, 251, **9**, 307, 308 [1911]; H. Kühl, Zement-Protokoll **1922**, 98—116; R. Nacken, Zement **16**, 1017, 1047 [1927], u. a.

[2]) Vgl. v. neueren Arbeiten: L. Jesser, Berg- u. Hüttenmännisches Jahrb. **75**, 69—81 [1927]; H. Geßner, Kolloid-Ztschr. **46**, 207—216 [1928]; **47**, 65 [1929].

hinsichtlich der Frage, ob der Anfang der hydraulischen Erhärtung, das sogenannte Abbinden[3]), nur auf Gelbildung beruht, oder ob auch Kristallisationsvorgänge eintreten und wesentlich sind. Zur Klärung dieser Frage sollen die Versuche, über die nachstehend berichtet wird, einen Beitrag darstellen[4]).

Die Eigenart des Materials macht eine direkte Beobachtung der beim Abbinden eintretenden Vorgänge in der normalen Konsistenz des Zementbreies unmöglich. Es wurde daher schon früher versucht, den Abbindevorgang auf indirektem Wege zu erforschen.

Gewisse wasserlösliche Substanzen vermögen das Abbinden und Erhärten von Zement schon in geringsten Konzentrationen außerordentlich stark zu beeinflussen. Es liegt nahe, aus den durch solche Stoffe hervorgerufenen Veränderungen auf den normalen Verlauf der hydraulischen Erhärtung Rückschlüsse zu ziehen.

Zudem ist die Aufklärung der Wirkung solcher Zusätze auch an sich von Wert nicht nur für die Wissenschaft, sondern auch für die Industrie, die ja gerade auf dem Gebiete des Zementes der wissenschaftlichen Erforschung weit vorausgeeilt ist und seit langem gewisse Zusätze zum Zement zur Erzielung gewisser Eigenschaften verwendet. Z. B. dient der Gips als Verzögerer des Abbindens zur Regelung der Abbindezeit.

Frühere Versuche, die sich mit dem Einfluß wasserlöslicher Zusätze beschäftigten, beschränkten sich meist[5]) auf die Untersuchung der von den Zementnormen erfaßten Eigenschaften. An Probekuchen und Mörtelkörpern wurden die Abbindezeit, Festigkeitsverlauf usw. ermittelt. Rückschlüsse, die aus diesen Versuchen auf die Ursachen der beobachteten Erscheinungen gezogen wurden, waren naturgemäß unsicher und führten nicht zu einwandfreien Ergebnissen. Eine eindeutige Erklärung ist nur bei Ergänzung dieser Verfahren durch andere Methoden zu erwarten, von denen nachstehend die mikroskopischen an einigen Beispielen erläutert werden sollen. Zunächst wurden einige charakteristische Fälle ausgewählt, bei denen das Verhalten von Mörtelkörpern schon von mehreren Autoren an verschiedenen Zementen mit übereinstimmenden Ergebnissen untersucht wurde. Von Festigkeitsprüfungen konnte daher abgesehen werden.

Die Untersuchung ging auf folgenden drei Wegen vor sich.

1. A b b i n d e k u c h e n aus dem mit der jeweiligen Lösung angemachten Zement wurden in verschiedener Weise gelagert. Ihr Verhalten wurde beobachtet.

2. Aus den Abbindekuchen wurden D ü n n s c h l i f f e gefertigt. An ihnen ist das Gefüge des erhärteten Zementes erkennbar. Die Beobachtung von Dünnschliffen ist allerdings infolge der vielfachen Überlagerung der Zementkörnchen und der Kleinheit der entstehenden Neubildungen sehr erschwert, weshalb hierdurch niemals so weitgehende Aufschlüsse zu erwarten sind, wie sie ein Dünnschliff eines natürlichen Gesteins zu geben vermag[6]).

3. M i k r o s k o p i s c h e P u l v e r p r ä p a r a t e: Die Vorgänge während des Abbindens können nur an mikroskopischen Pulverpräparaten beobachtet werden. Solche Präparate werden hergestellt, indem eine kleine Menge Zement mit der betreffenden Anmacheflüssigkeit auf einem Objektträger verrieben und das Präparat mit einem Deckglas bedeckt und luftdicht abgeschlossen wird. Da die feinsten Körnchen des Zementmehles die Beobachtung entstehender Neubildungen erschweren, ist es zweckmäßig, die feinsten Anteile des Zementes auszuhalten. Es wurden daher Kornfraktionen verwendet von 10—20 μ, bzw. 20—40 μ, die mittels Windsichtung hergestellt wurden[7]). Die Verwendung dieser Fraktionen hat vor den von anderen Autoren verwendeten Siebfraktionen den Vorteil geringerer Korngröße und infolgedessen größerer Reaktionsgeschwindigkeit und geringerer Dicke der Präparate, wodurch die Anwendung stärkster Vergrößerungen erleichtert wird. Der Zement liegt allerdings in diesen Präparaten nicht in normaler Konsistenz sondern in einem Überschuß von Flüssigkeit vor. Trotzdem muß dieses Verfahren in Ermangelung jeder anderen Möglichkeit einer unmittelbaren Beobachtung als sehr wertvoll angesehen werden, insbesondere für die hier beabsichtigten Vergleichsversuche über die Wirkung verschiedener Anmacheflüssigkeiten und in Verbindung mit den unter 1 und 2 genannten Verfahren.

Der normale Verlauf der Hydratation in Pulverpräparaten ist bekannt durch die Arbeiten von K a i s e r m a n n, A m b r o n n, B l u m e n t h a l, v o n G l a s e n a p p[8]). Es entstehen kristalline und kolloide Bildungen nebeneinander, von denen letztere allmählich kristallin werden. Die beobachteten Kristalle sind Nadeln von Calciumhydrosilicat und hexagonale Tafeln von Calciumhydroxyd und Calciumhydroaluminat (Abb. 1 und 2).

Zunächst wurde der Einfluß von Z u c k e r l ö s u n g untersucht. Aus der Praxis und aus Laboratoriumsversuchen ist bekannt, daß Zucker in einer Menge von mehr als 0,1%, bezogen auf den Zement, einen nachteiligen Einfluß auf den Hydratationsvorgang hat[9]). Das Abbinden wird verzögert, die normale Festigkeit gar nicht oder erst sehr verspätet, nach Monaten, erreicht. In Pulverpräparaten mit Zuckerlösungen verschiedener Konzentration wurde eine verminderte Kristallbildung und eine verzögerte aber stärkere Gelbildung gegenüber dem normalen Verlauf festgestellt. Bei 10%iger Zuckerlösung tritt ausschließlich Gelbildung ein (Abb. 3). In Übereinstimmung mit diesem Befund zeigen Dünnschliffe mit Zuckerlösung angemachter Zementkuchen ein weniger kristallines Gefüge als mit Wasser angemachte Probekuchen aus dem

---

[3]) Man rechnet den Beginn des Abbindens von dem Zeitpunkt an, wo eine Vikatnadel von 1 mm² Querschnitt und 300 g Gewicht einen Zementkuchen nicht mehr völlig durchdringt, den Beginn der Erhärtung von dem Zeitpunkt an, wo die Nadel nicht mehr in die Oberfläche des Kuchens einzudringen vermag.

[4]) Vgl. außer den zu [2]) u. [3]) genannten Arbeiten: H. P u l f r i c h u. G. L i n c k, Kolloid-Ztschr. 34, 117—119 [1924]; G. F r e n k e l, in L i e s e g a n g, Kolloidchem. Technologie S. 632.

[5]) Eine Ausnahme bildet die kürzlich erschienene Arbeit von B i e h l, der mikroskopische Pulverpräparate untersuchte, Zement 17, 12, 21, 24 [1928].

[6]) Zementklinkermehl enthält ungefähr 40% Teilchen von einem Korndurchmesser von weniger als 20 μ. Da 20 μ etwa der Dicke der dünnsten herstellbaren Schliffe entspricht, ist einleuchtend, daß eine mannigfache Überlagerung der Körner eintritt. Vgl. H. W. G o n e l l, Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72, 945 [1928]; Zement 17, 1786 [1928].

[7]) Vgl. H. W. G o n e l l, a. a. O.

[8]) H. A m b r o n n, Tonind.-Ztg. 1909, Nr. 28; S. K a i s e r m a n n, Kolloidchem. Beih. 1, 423—453 [1909/10]; F. B l u m e n t h a l, Zement 3, 20, 54, 61, 96 [1914]; M. v. G l a s e n a p p, Protokoll des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten, 1914, S. 245.

[9]) Näheres über diese Versuche und die gesamte Literatur vgl. H. W. G o n e l l, Zement 18, 372, 437, 472 [1929].

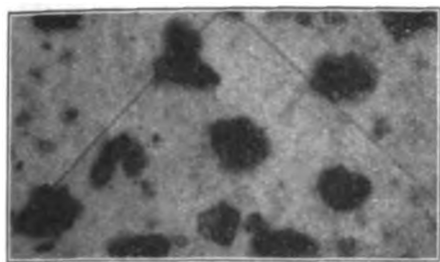


Abb. 1. Pulverpräparat von Portlandzement mit Wasser angemacht. Nadeln von Calciumsilicat. (90×)

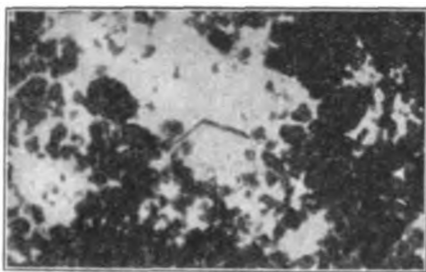


Abb. 2. Pulverpräparat von Portlandzement mit Wasser angemacht. Calciumhydroxydkristalle. (90×)

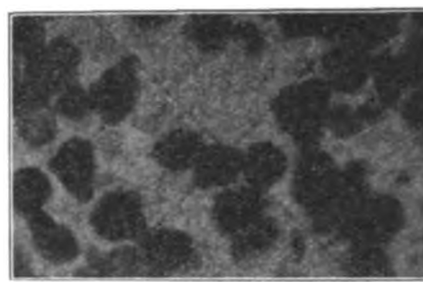
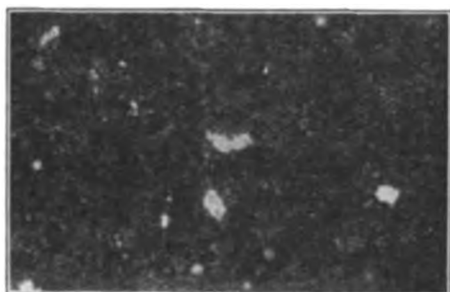
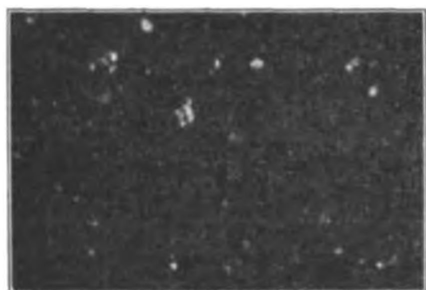


Abb. 3. Pulverpräparat von Portlandzement mit 10%iger Zuckerlösung. Gelbildung. (90×)

gleichen Zement. In Abb. 4 ist der Unterschied zwischen gekreuzten Nicols deutlich erkennbar. Zwischen den hell aufleuchtenden unzersetzten Klinkerkörnern befindet sich eine nahezu isotrope Masse, während in dem Schliff des normalen Kuchens die gleichmäßig verteilten Kriställchen, die sich beim Abbinden gebildet haben,



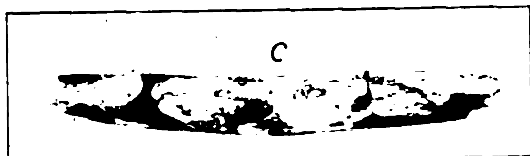
a



b

Abb. 4. Dünnschliffe von Abbindekuchen: a) Portlandzement mit Wasser; b) desgl. mit 10%iger Zuckerlösung (entsprechend etwa 3% Zucker im Zement. (90×)

sichtbar sind. Probekuchen waren noch nach Tagen mürbe und mit dem Fingernagel ritzbar. Lediglich die Oberfläche wurde infolge des Einflusses der Kohlensäure der Luft fest, so daß sie mit dem Fingernagel nicht geritzt werden konnte. Sehr charakteristisch war das Verhalten der Probekuchen bei verschiedener Lagerung. Kuchen, die, nachdem sie an feuchter Luft gelagert hatten, an normale Zimmerluft gebracht wurden, zeigten binnen wenigen Tagen eine erhebliche Schwindung. Entgegen dem sonstigen Verhalten schwindenden Zementes traten hierbei jedoch nicht die typischen Schwindrisse auf. Statt dessen krümmte sich der Kuchen unter Wahrung seines Zusammenhaltes kalottenförmig. Kuchen gleichen Zuckergehalts (etwa 3%, bezogen auf den Zement) und gleicher Lagerung zeigten lebhaftes Treiben. Die Kuchen krümmten sich umgekehrt wie die an trockener Luft gelagerten und bekamen zahlreiche Treibrisse (Abb. 5). Das Verhalten des mit Zuckerlösung angemachten Zementes entspricht also dem einer Gallerte oder eines stark gallerthaltigen Körpers. Dieses Ergebnis sowie der Befund an Pulverpräparaten und Dünnschliffen führen zu dem Schluß, daß die Wirkung des Zuckerzusatzes auf eine übermäßige Gelbildung im Zement zurückzuführen ist. Hierdurch werden auch einige andere Beobachtungen erklärt.



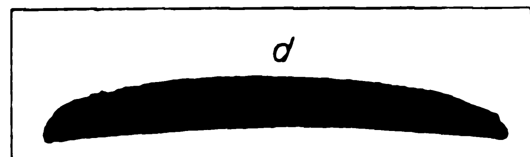
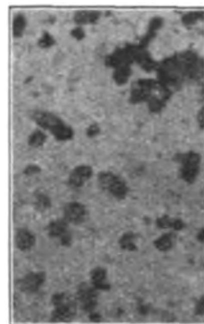


Abb. 5. Probekuchen aus Portlandzement mit 10%iger Zuckerlösung (entsprechend etwa 3% Zucker im Zement) angemacht, in feuchter Luft, danach c) in Wasser, d) in Zimmerluft gelagert. Bruchfläche der Kuchen. (²/₃ nat. Größe.)



a



b

Abb. 6. Sphärokristalle im Pulverpräparat. Kristallin gewordene Geltropfen in einem Pulverpräparat von Portlandzement mit Calciumsaccharatlösung. a) im gewöhnlichen Licht; b) zwischen gekreuzten Nicols. (90×)

Mit Zuckerlösung angemachte Mörtelkörper zeigen trotz der mangelhaften Anfangserhärtung — mit Ausnahme solcher Zementsorten, bei denen durch den Zucker völlige Zerstörung des Gefüges eingetreten ist — eine lange andauernde Nacherhärtung, so daß sie vielfach nach sechs Monaten oder einem Jahr die Festigkeit der mit Wasser angemachten Proben erreichen. Sie verhalten sich also bzgl. der Nacherhärtung wie normal angemachter Zement, bei dem ja stets eine Monate und zuweilen Jahre hindurch anhaltende Festigkeitszunahme zu verzeichnen ist. Die Nacherhärtung ist auf die Alterung des Gels (seine Verfestigung infolge Wasserabgabe und Kristallisationsvorgänge) zurückzuführen. Das Kristallinwerden des Gels mit zunehmendem Alter ist auch in Pulverpräparaten zu verfolgen. Es ist somit einleuchtend, daß auch die Zucker enthaltenden Proben Nacherhärtung zeigen. Bei der Kristallbildung im Gel wurden in den mikroskopischen Präparaten vielfach

Sphärokristalle beobachtet, die ja für die Kristallisation in kolloiden Medien charakteristisch sind[10]). (Abb. 6.)

Daß die Lösung von Calciumoxyd aus dem Zement infolge der größeren Löslichkeit des Calciumoxydes in Zuckerlösung nicht von entscheidender Bedeutung für die Veränderungen ist, geht daraus hervor, daß mit Calciumsaccharatlösung angemachte Proben und Präparate ein entsprechendes Verhalten wie die mit Zuckerlösung angemachten zeigten. Zur Erklärung der Wirkung der Zuckerlösung können die folgenden Überlegungen dienen. Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd, Calciumoxyd, Calciumsilicate und -aluminate haben in Zuckerlösung und Calciumsaccharatlösung eine größere Löslichkeit als in Wasser. Die Neigung zur Kristallisation wird also in diesen Lösungen geringer sein. Andererseits ist aus der Kolloidchemie bekannt, daß Zucker ein Stabilisator für Emulsoide ist, was die verspätete Gelabscheidung erklärlich macht. Endlich ist bei der Betrachtung der Wirkung des Zuckers wie auch anderer Stoffe zu berücksichtigen, daß viele Substanzen



Abb. 7. Pulverpräparat von Portlandzement mit 5%iger $CuCl_2$-Lösung. Beginn der Hydratation: Geltröpfchen. (700×)

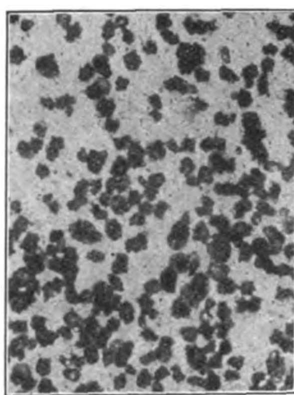


Abb. 8. Wie Abb. 6, nach weiteren zwei Tagen. Kristallisation. (90×)

bei der Abscheidung aus Lösungen in Gegenwart von Lösungsgenossen und in kolloiden Lösungen andere Ausscheidungsformen annehmen als bei der Abscheidung aus ihrer reinen Lösung[11]).

Andere organische Stoffe sind nach den Angaben der Literatur von gleichem Einfluß, der auch auf ähnlichen Ursachen beruhen dürfte wie die Wirkung der Zuckerlösungen. Die Tatsache der Störung des Abbindeverlaufs durch gewisse organische Substanzen hat bereits ihre praktische Anwendung gefunden. Unter dem Namen „Contex" wird eine lackähnliche Flüssigkeit in den Handel gebracht, die dazu dient, das Abbinden an der Außenfläche von Betonbauwerken zu verhindern, so daß der Zement nach dem Erhärten des übrigen Betons von der Oberfläche abgebürstet werden kann und das Gefüge des Betons hervortritt[12]).

Nach Kühl[13]) und Garre[14]) wirken Schwermetallsalze sehr schädlich auf die hydraulische Erhärtung. Bekannt ist, daß Schwermetallsalze in kolloiden Lösungen eine beschleunigte Koagulation zur Folge haben. Wir haben demnach im Zement eine vorzeitige Gelbildung zu erwarten. Dies wurde durch die Beobachtung von Pulverpräparaten mit 5% Kupferchloridlösung und 5% Bleinitratlösung und solchen, die unter Zumischung von Mennige zum Zement hergestellt waren, bestätigt. Besonders deutlich sind die Erscheinungen bei Kupferchloridlösung. Statt der normalerweise am Beginn des Abbindens einsetzenden Kristallbildung werden hier sofort winzige Geltröpfchen beobachtet, die allmählich an Größe zunehmen (vgl. Abb. 7). Nach 24—48 Stunden werden in den Pulverpräparaten auch große Gelkugeln von etwa 50 μ Durchmesser gefunden. Diese Gelkugeln werden binnen wenigen Tagen kristallin und haben dann meist die Struktur von Sphärokristallen[15]). In Kupferchloridlösung wird gleichzeitig die Abscheidung der normalen Abbindeprodukte in Form von Calciumsilicatnadeln und sechsseitigen Tafeln von Calciumhydroxyd und Calciumaluminat beobachtet (Abb. 8). Kühl schreibt, daß mit Kupferchloridlösung angemachte Mörtelproben anfänglich eine sehr mangelhafte Erhärtung zeigten, nach sieben Tagen aber die Festigkeit der mit Wasser angemachten Proben erreichen. Abbindekuchen mit verschiedenen Kupferchloridzusätzen zeigten bei Versuchen des Verfassers ein entsprechendes Verhalten. Der Schluß liegt nahe, daß, solange nur eine reine Gelbildung vorliegt, keine genügende Festigkeit erreicht wird und erst bei Eintritt der Kristallbildung eine Verfestigung des Gefüges erfolgt. Die normale Festigkeit wird also etwa in dem Zeitpunkt erreicht, wo in Pulverpräparaten Kristallisation eintritt. Die bisherigen Beobachtungen an Probekuchen und Dünnschliffen befinden sich mit diesen Feststellungen in Übereinstimmung. Die Kuchen erhärten nur dann nach einigen Tagen, wenn sie unter Wasser oder an feuchter Luft gelagert werden. An trockener Luft erhärten sie dagegen bedeutend langsamer. Bleinitratlösung wirkt noch schädlicher als $CuCl_2$-Lösung. Werden mit Bleinitrat angemachte Probekuchen nach eintägiger Lagerung an feuchter Luft an trockene Luft gebracht, so tritt überhaupt keine Erhärtung ein. Die Kuchen bleiben mürbe und leicht zerbrechlich. Auch hier wird in Pulverpräparaten vorzeitige Gelbildung beobachtet.

Die Ursache der mangelhaften Erhärtung dürfte also in den vorbeschriebenen Fällen in entsprechender Weise wie bei Zuckerlösung in der vorzeitig einsetzenden Gelbildung zu suchen sein.

Die bisher betrachteten Stoffe sind sämtlich von nachteiligem Einfluß auf das Abbinden und Erhärten von Zement. Andere vermögen in gewissem Sinne günstig zu wirken, indem sie das Abbinden beschleunigen oder die Festigkeit steigern. Zu den Abbindebeschleunigern gehört das Natriumcarbonat[16]). Hier tritt eine chemische Umsetzung mit dem Kalk des Zementes unter lebhafter Abscheidung kristallinen Calciumcarbonats ein. Diese zusätzliche Kristallbildung dürfte zum schnelleren Abbinden beitragen, wenngleich wahrscheinlich auch noch andere Ursachen im Spiele sind. Andererseits wird bei Natriumcarbonatzusatz beim Überschreiten einer gewissen Menge (etwa 4% im Zement) eine verminderte Festigkeit, insbesondere eine geringere Nacherhärtung beobachtet[17]). Diese Tatsache scheint darauf hinzudeuten, daß das die Nach-

[10]) Hatschek, Kolloid-Ztschr. 8, 193 [1911].
[11]) Vgl. d. Arbeiten v. Kohlschütter über „somatoide" Bildungsformen, Kolloid-Ztschr. 42, 254 [1927]; V. Kohlschütter u. C. Egg, Helv. chim. Acta 8, 457—469 [1925].
[12]) Dtsch. Bauztg. 1927, II., Nr. 16, S. 109.
[13]) H. Kühl, Zement 17, 686 [1928].
[14]) Garre, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169, 305—308 [1928].
[15]) Vgl. Hatschek, a. a. O.
[16]) P. Rohland, Tonind.-Ztg. 31, 328—334 [1907]; Kolloid-Ztschr. 8, 251—253 [1911].
[17]) Kleinlogel, Einflüsse auf Beton, Verlag Fischer, Berlin 1925, S. 447.

erhärtung ermöglichende Gel hier infolge der starken Kristallbildung in geringerem Maße als sonst vorhanden ist. Versuche mit anderen Abbindebeschleunigern, wie Calciumchlorid, Natronlauge u. a., sind noch im Gange so daß hierüber noch nicht abschließend berichtet werden kann. Bei Pulverpräparaten wurde bisher stets beobachtet, daß am Beginn der Hydratation Kristallisation erfolgt und erst in zweiter Linie Gelbildung auftritt. (Abb. 9.)



Abb. 9. Pulverpräparat von Portlandzement mit 5%iger Calciumchloridlösung. Beginn der Hydratation: Stäbchenförmige Kristallite. Alter wie das Präparat in Abb. 6. (700×)

Zusammenfassung:

Das Abbinden und Erhärten von Portlandzement unter dem Einfluß von Zusätzen verschiedener wasserlöslicher Stoffe zum Anmachewasser, wie Zucker, Kupferchlorid, Bleinitrat, Natriumcarbonat wurde an Probekuchen, Dünnschliffen und mikroskopischen Pulverpräparaten beobachtet.

Die Versuche führen zu dem Schluß, daß das Abbinden von Portlandzement nur dann in normaler Weise erfolgt, wenn sowohl kristalline als auch gelförmige Neubildungen abgeschieden werden. Und zwar dürfte gerade das Vorhandensein von Kristalliten bestimmter Form und Menge neben Gel ausschlaggebend für einen normalen Verlauf des Abbindens und somit für die Erreichung der normalen Festigkeit binnen der üblichen Zeit sein. Offenbar bewirken erst die Kristallite die Festigkeit des Gefüges, während das Gel als Kittsubstanz zwischen ihnen und den Klinkerkörnern wirkt, ohne allein — bei Fehlen der Kristallite — in seinem Entstehungszustande der Zementmasse eine genügende Festigkeit zu erteilen. Erst bei zunehmendem Alter beginnt das Gel sich infolge Kristallisation und Wasserabgabe zu verfestigen, was sich in Form der Nacherhärtung bemerkbar macht.

Die untersuchten Substanzen verzögerten bzw. verhinderten das Abbinden dann, wenn ausschließlich oder überwiegend Gelbildung eintrat. Dagegen erfolgte in diesen Fällen, sofern die Zementkuchen nicht zerstört wurden, eine gute Nacherhärtung (Alterung des Gels). In Fällen, wo in Pulverpräparaten die normalen Kristallisationsprodukte des Abbindevorganges erst nach erfolgter Gelbildung beobachtet wurden, erreichten die entsprechenden Mörtelkörper auch erst nach entsprechender Zeit die normale Festigkeit. Vermehrte Kristallbildung vermochte im Falle des Natriumcarbonates das Abbinden zu beschleunigen. Doch bleibt hier bei höheren Zusätzen die Festigkeit hinter der normalen zurück infolge Ausbleibens genügender Nacherhärtung, was zum mindesten teilweise auf einen Mangel an Gel zurückzuführen sein dürfte[18]). [A. 113.]

[18]) Anm. b. d. Korrektur: Ebenso wird die Wirkung des Calciumchlorids in Übereinstimmung mit meinen bisherigen Versuchen neuerdings auch von anderer Seite auf eine vermehrte Kristallisation zurückgeführt. Vgl. C. R. Platzmann, Chem.-Ztg. 53, 474, 494 [1929].

Zur Kondensation von Hippursäure mit Aldehyden.

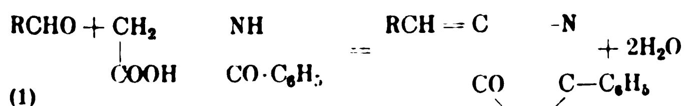
Eine neue Nachweisreaktion für Aldehyde.

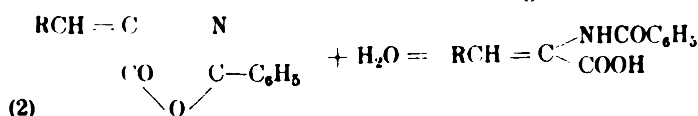
Von Wladimir M. Rodionow und Alexei J. Korolew,

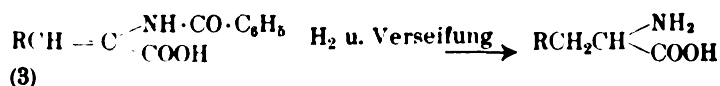
Laboratorium für pharmazeutische Chemie an der Technischen Hochschule Moskau.

(Eing. 22. August 1929.)

Bei unseren Versuchen zur Herstellung von verschiedenen, hauptsächlich im Phenylkern substituierten α-Phenylalanin-derivaten, haben wir den bereits längst bekannten Weg[1]) angeschlagen, der in der Kondensation der Hippursäure mit Aldehyden und der darauffolgenden Reduktion des aufgespaltenen Azlactons, oder richtiger, Phenyl-benzaloxazolons besteht.







Die zusammenfassende Beschreibung unserer Versuche, besonders einiger Schwierigkeiten, die bei der Hydrierung der substituierten Zimtsäurederivate auftreten, werden ausführlich in einer anderen Zeitschrift erfolgen; hier möchten wir nur auf die erste Stufe dieser Synthese, auf die Azlactonbildung, aufmerksam machen.

[1]) Plöchl, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 2815; E. Erlenmeyer jun., Liebigs Ann. 271, 169, 275, 3; W. Kropp und H. Decker, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1184, und manche andere.

Wir haben festgestellt, daß die Kondensation der Hippursäure mit Aldehyden eine allgemeine Aldehydreaktion ist, und daß die Keton (die Brenztraubensäure ausgenommen) diese Kondensationsprodukte nicht geben können.

Die sich bei dieser Reaktion bildenden Benzaloxazolonderivate sind sehr charakteristische Substanzen; sie sind sehr schwer löslich, lassen sich sehr leicht isolieren, besitzen eine intensive gelbe Körperfarbe und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit einer blutroten Färbung; beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe wieder gelb, und die Substanz fällt unverändert aus.

Das Versagen der Ketone für diese Reaktion, die intensive gelbe Farbe der Azlactone, die ganz geringen Aldehydmengen, die für diese Reaktion nötig sind — alles das macht diese Kondensation zu einer Unterschiedsreaktion zwischen Aldehyden und Ketonen und die Hippursäure zu einem ausgezeichneten Nachweismittel für Aldehyde. Wir begnügen uns im experimentellen Teil unserer Mitteilung mit einer ziemlich ausführlichen Beschreibung von zwei neuen, bis jetzt noch nicht beschriebenen charakteristischen Oxazolonderivaten — hier sei aber diese Reaktion als ein allgemeines Nachweisverfahren für Aldehyde angegeben.

Eine ganz geringe Menge von entwässertem Natriumacetat wird mit einer etwa gleichmolekularen Menge Benzoylglykokoll zusammengemischt und mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid versetzt. In dieses Gemisch wird dann die zu prüfende Substanz eingetragen und 5—10 Minuten auf

dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion tritt sehr schnell ein, was sich durch Gelbwerden des Gemisches und sehr oft durch die Bildung eines gelben Niederschlages bemerkbar macht. Der Überschuß an Essigsäureanhydrid kann manchmal für die Niederschlagbildung hindernd sein. Ein Tropfen des Reaktionsgemisches, auf das Uhrglas gebracht, gibt mit reiner konz. Schwefelsäure eine blutrote Färbung. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wird die Farbe wieder gelb, und aus der Lösung scheidet sich das unveränderte Benzaloxazolonderivat aus.

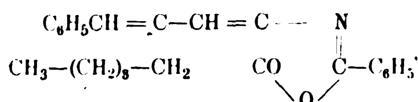
Dieses Verfahren haben wir in einer großen Anzahl von Fällen mit bestem Erfolg für den Nachweis der Aldehyde (aromatische, aliphatische, fettaromatische) angewendet. Diese Reaktion ist viel charakteristischer und empfindlicher als die bis jetzt beste, sogenannte Angeli-Riminische Reaktion mit der Benzsulfhydroxamsäure, die bekanntlich darin besteht, daß die Aldehyde in Gegenwart dieser Säure Nitroxyl-Additionsprodukte liefern.



die sich mit Eisenchlorid intensiv rot färben. Es gibt aber viele Ausnahmefälle. Der Perilla-aldehyd gibt keine Färbung mit Eisenchlorid, manche Oxyaldehyde können nicht nachgewiesen werden, da deren Färbungen äußerst schmutzig sind; Benzalenanthaldehyd gibt eine schwache Rosafärbung; genau dieselbe Färbung gibt nach Angeli-Rimini der gewöhnliche Methylalkohol, mit wenig Aceton verunreinigt usf. In allen Fällen, wo die Angeli-Riminische Reaktion versagte, stellten wir mit der von uns untersuchten Plöchl-Erlenmeyerschen Reaktion die Zugehörigkeit der zu prüfenden Substanz zu der Aldehydklasse ohne Schwierigkeit fest. Wir konnten auch einige Verbindungen, die bis zur letzten Zeit für Ketone gehalten wurden, wie z. B. solche Substanzen wie α-Äthyl-β-propyl-acrolein oder α-n-Amyl-β-phenyl-acrolein mit großer Leichtigkeit nach unserem Verfahren als Aldehyde erkennen, was später auch durch deren Synthese zweifelsohne bewiesen wurde.

Experimenteller Teil.

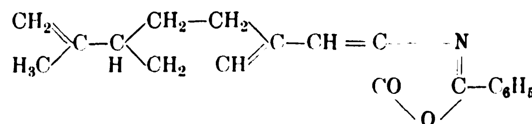
4-(Benzyliden-2-Heptyliden)-2-phenyl-5-oxazolon



Ein sehr gut gepulvertes gleichmolekulares Gemisch von α-n-Amyl-β-phenyl-acrolein, Hippursäure und entwässertem Natriumacetat wird mit einer kleinen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und dann etwa 10 Minuten in einem mit dem Chlorcalciumrohr zugedeckten Rundkolben auf einem lebhaft siedenden Wasserbad erwärmt. Die Reaktionsmasse wird nach dem Erkalten mit Alkohol versetzt, die ausgeschiedenen Kristalle vom Oxazolonderivat scharf abgesaugt und der Reihe nach mehrere Male mit Wasser, wässerigem Alkohol und Äther gewaschen. Das erhaltene Produkt ist schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln und läßt sich am besten aus Eisessig umkristallisieren. Ausbeute etwa 80% der Theorie. Dunkle, goldglänzende gelbe Nadeln, die bei 97—98° schmelzen. Das Produkt löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Färbung auf und wird durch Wasserzusatz unverändert ausgefällt.

14,917 mg Subst.: 0,538 cm³ N (23°, 763 mm).
$C_{23}H_{23}O_2N$. Ber. N 4,06. Gef. N 4,09.

4-Perilliden-2-phenyl-5-oxazolon.



Diese Verbindung wird erhalten durch 30 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade des gleichmolekularen Gemisches von Perilla-aldehyd, Hippursäure und entwässertem Natriumacetat in Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Zu diesem Zweck werden zuerst Natriumacetat und Hippursäure innigst gemischt, mit Perilla-aldehyd[2]) (Dihydrocuminaldehyd) in Essigsäureanhydrid eingetragen und dann auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erwärmt. Die Reaktionsmasse wird nach dem Erkalten abgesaugt und einige Male mit Wasser, 20%igem Alkohol und Äther ausgewaschen.

Das erhaltene Oxazolonderivat ist sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und dergl. und läßt sich gut aus Eisessig umkristallisieren. • Goldgelbe, seidenglänzende Nadeln, die bei 137—138° schmelzen. Ausbeute 65—70% der Theorie. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiver blutroter Farbe auf, die durch Wasserzusatz wieder in Gelb umschlägt.

19,924 mg Subst.: 0,828 cm³ N (21°, 759 mm).
$C_{19}H_{19}O_2N$. Ber. N 4,77. Gef. N 4,72.

[A. 136.]

[2]) Wir haben das Oxim dieses Aldehydes dargestellt; aus Alkohol umkristallisiert, bildet das Oxim große Kristalle und schmilzt scharf bei 102—103°.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

12. Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde.

Düsseldorf, 7. bis 9. September 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. e. h. Otto Bauer, Berlin-Dahlem.

Der Vorsitzende, Prof. Dr.-Ing. e. h. Bauer, Berlin-Dahlem, gab einen Überblick über *„Das erste Jahrzehnt der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde."*

Am 27. November 1919 wurde die Gesellschaft gegründet. Sie ist hervorgegangen aus dem während des Krieges geschaffenen Metallausschuß, dessen Hauptaufgabe darin bestand, die vorhandenen Metalle nach Kräften auszunutzen und aus ihnen Ersatzmetalle für die fehlenden Werkstoffe zu entwickeln. In der Nachkriegszeit galt es, die gewonnenen Erfahrungen auszunutzen, namentlich unter dem Gesichtspunkt, daß in Deutschland bei der starken Verminderung seiner Erzlager durch das Versailler Diktat die Veredlung und Weiterverarbeitung der Werkstoffe bis zum fertigen Erzeugnis noch mehr als bisher zur Grundlage der industriellen Betätigung gemacht werden müßte. In erster Linie beschäftigte man sich mit dem Aluminium. Große Verdienste hat sich die Gesellschaft für Metallkunde auch auf dem Gebiet der Kupferlegierungen und ihrer Normung erworben. Die Gesellschaft war ferner hervorragend beteiligt an den Arbeiten über das Warmwalzen von Messing, bei der Ausarbeitung des Spritzgußverfahrens für Aluminium, Zink und Zinn, bei der Schaffung säurefester, hitzebeständiger Legierungen. In ihrer Dauerbruchtagung wurde die Ermüdungsfestigkeit der Metalle und deren Legierungen erörtert, in der Fachtagung Röntgenforschung wurde mit Erfolg der Versuch gemacht, die Anwendung der Röntgenstrahlen zum Durchleuchten der Werkstoffe, zur Untersuchung von Fehlstellen und zur Erforschung des Feinbaus der Metalle weiten Kreisen näherzubringen. Prof. Bauer verkündet dann, daß die Deutsche Gesellschaft für Metallkunde beschlossen hat, eine goldene Denkmünze zu stiften, die zur Erinnerung an den Mitgründer und erstmaligen Vorsitzenden der Gesellschaft die Bezeichnung „Heyn-Denkmünze" trägt. Die Münze wird verliehen für hervorragende Leistungen auf

dem Gebiete der Metallkunde. Das erste Stück dieser Heyn-Denkmünze überreicht Prof. Bauer an Geheimrat Prof. Dr. Tammann, Göttingen. —

Prof. Dr. W. Rosenhain, Teddington: *„Physik und Metallkunde."*

Rein physikalische Messungen an Körpereigenschaften — wie Dichte, thermische Ausdehnung, Elastizität, elektrische Leitfähigkeit usw. — erreichen erst dann ihren vollen Wert, wenn die Art und der Zustand besonders von Legierungen metallkundlich erfaßt worden sind. In anderer Richtung ist die neuzeitliche Herstellung von Metallen im Zustand höchster Reinheit, und wenn nötig als Einkristalle, dem Physiker von höchstem Wert. Als Beispiel der Grenzprobleme, die für Physiker und Metallkundler von gleichem Interesse sind, könne man den physischen Aufbau der Metalle betrachten; daß Metalle aus Kristallaggregaten bestehen, wurde schon 1898/99 entdeckt; man fand auch den Gleitmechanismus, der den Kristallen die Verformbarkeit verleiht. In den letzten Jahren hat sich diese Kenntnis — dank der Kristallanalyse durch Röntgenstrahlen — vertieft. Die Eigenschaften besonders der aus Mischkristallen bestehenden Legierungen lassen sich aus der Gitterform, und besonders aus der durch Legieren herbeigeführten Gitterverzerrung ableiten. Z. B. werden die Farbenänderungen der Legierungen und die Bildung komplexer Gitter innerhalb eines gröberen kubischen Gitters behandelt, wobei auch die Frage der Unterscheidung zwischen Verbindung und Mischkristall in Betracht kommt. Die Betrachtung dieser Frage führt zur Erkenntnis, daß die Metallkunde — wenn sie auch in einem Sinne eine Abteilung der physikalischen Chemie ist — doch im ganzen als eine besondere Abteilung der Physik zu betrachten ist. —

Prof. Dr. W. Gürtler, Berlin-Charlottenburg: *„Kennzeichen, Wesen und Zukunftsmöglichkeiten der Vergütung von Legierungen."*

Das Kennzeichen der Vergütung ist die Steigerung der mechanischen Eigenschaften im Zusammenhang mit inneren physikalisch-chemischen Zustandsänderungen des Metalls. Vergütungen von reinen Metallen in diesem Sinne sind noch nicht geglückt, weil bei reinen Metallen physikalisch-chemische Zustandsänderungen entweder gar nicht oder aber vollständig eintreten, so daß jene Zwischenzustände ausfallen, welche für Vergütungen wesentlich sind. Charakteristisch für alle vergütbaren Legierungen ist die Möglichkeit verschiedener physikalisch-chemischer Zustände und eine Abhängigkeit des Gleichgewichts zwischen diesen Zuständen von der Temperatur. Das Zustandsschaubild der Phasen ist eine unentbehrliche Grundlage der Vergütungen. Der Vergütungsvorgang muß sich aus einem Raumgitterumbau und aus Atomwanderungen zusammensetzen. Von vornherein sind folgende Stufen möglich: 1. Zustand: Das im Mischkristall aufgenommene Element ersetzt Atom für Atom im Raumgitter. 2. Zustand: Molekülbildung in Loco. 3. Zustand: Keimbildung. 4. Zustand: Spaltansammlung. 5. Zustand: Idiomorphe Gestaltung des Segregats.

Dabei soll von vornherein betont werden, daß sicherlich nicht bei allen Vergütungen alle Stadien vorkommen, daß auch die Reihenfolge unter Umständen sich verschieben kann. Die Feststellung der Zahl- und Reihenfolge der einzelnen Stadien, insbesondere die Erkenntnis des Stadiums des abgeschreckten Zustandes und das Stadium des vergüteten Zustandes sind die gegenwärtigen Kernfragen. Der praktische Erfolg der Vergütung wird insofern zur Zeit noch empirisch erreicht, als diejenigen Bedingungen von Zeit und Temperatur der Erwärmung, d. h. die Einzelheiten der zum besten Erfolge führenden Wärmungskurve einfach durch Tastversuche festgestellt werden. Der Segregatvorgang ist verhältnismäßig einfach, wenn zur Ausstoßung der zweiten Phase Atomwanderung an sich nicht notwendig ist. Ganz anders liegt das Problem bei solchen Vergütungen, bei denen zwei verschiedene Arten zugesetzter Atome sich zu einer neuen Verbindung durch Wanderung zusammenfinden (z. B. Mg_2Si). Wenn hier der Vergütungsvorgang in der Kälte ablaufen kann, wo das Vorliegen von einer Wanderung noch ausgeschlossen erscheint, so müssen die Moleküle Mg_2Si schon vor der Abschreckung vorgebildet gewesen sein. Wesentlich verwickelter als die Vergütungen im monovarianten System sind diejenigen, die sich an nonvariante Umsetzungen anschließen. So ist die Stahlhärtung mit all ihren anschließenden Vergütungsbehandlungen (einschließlich der Stahlvergütung im engeren Sinne) ein erstes, zunächst rein empirisch entwickeltes Gebiet derartiger Vergütungen. —

Prof. Dr. W. Fraenkel, Frankfurt a. M.: *„Vergütbare Aluminiumlegierungen."*

Vortr. geht von den denkbar einfachsten vergütbaren Al-Legierungen, den Legierungen reinsten Aluminiums mit Kupfer, aus und entwickelt an diesem Beispiel die Vergütungsvorgänge auf experimenteller Grundlage. Es werden dann die verschiedenen Typen bisher bekanntgewordener vergütbarer Al-Legierungen besprochen und kennzeichnende Beispiele gegeben. Die herrschende Theorie der Erscheinung wird behandelt und auf ihre Stärken und Schwächen hingewiesen. —

Dr. G. Masing, Berlin: *„Vergütbare Kupferlegierungen."*

Nachdem an den Legierungen des Aluminiums die grundlegenden Bedingungen der Vergütung und auch die Verwandtschaft mit dem Vorgang der Stahlhärtung erkannt worden waren, waren die Voraussetzungen gegeben, um auch bei anderen Metallen nach vergütbaren Legierungen zu suchen. Vergütungserscheinungen in der einen oder anderen Form sind bei außerordentlich vielen Legierungen zu erwarten. Ein Vergütungsvorgang kann technisch fruchtbar sein, nicht nur, wenn durch die Vergütung Spitzeneigenschaften erzielt werden, die sonst überhaupt nicht erreichbar sind, sondern auch bei einigen anderen Eigenschaftskombinationen. Es wird eine Übersicht über die wichtigsten vergütbaren Legierungen bei Cu-, Fe-, Ni-, Co- und Pb-Basis gegeben. Von technischer Bedeutung sind heute in der Hauptsache die Heusler-Legierungen, die Corson-Legierungen und die Beryllium-Legierungen. —

Dr. L. Nowack, Pforzheim: *„Vergütbare Edelmetalllegierungen."*

In der Schmuckwarenindustrie und in der Zahnheilkunde bedient man sich in neuerer Zeit in steigendem Maße der Vorteile der vergütbaren Legierungen. Dem Vortrag liegt eine größere Untersuchung über die mechanischen Eigenschaften einer Reihe von Legierungen zugrunde, bei denen man nach Angaben der Zustandsschaubilder Vergütung erwarten konnte. Der Typus der Segregationsvergütung wurde bei folgenden Systemen beobachtet: Silber-Kupfer, Silber-Kupfer-Cadmium, Gold-Nickel-Silicium, Gold-Nickel-Aluminium, Gold-Palladium-Zink und Gold-Platin-Zink. Das System Silber-Kupfer ist von Fraenkel und Norbury, das System Silber-Kupfer-Cadmium von Fraenkel und Nowack untersucht worden. Während Norbury sich auf die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung beschränkt, wurde von Fraenkel vor allem der zeitliche Verlauf der Vergütung mittels Leitfähigkeitsmessungen festgestellt. Beim System Silber-Kupfer-Cadmium kam es darauf an, den Einfluß steigender Cadmiumzusätze festzustellen. Da nach Grigorjew im System Gold-Platin eine weite Mischungslücke besteht, war die Möglichkeit der Vergütbarkeit gegeben; eine solche wurde auch in typischer Weise bei einer Legierung mit 75% Gold und 25% Platin beobachtet. Das System Gold-Eisen wird z. Zt. von Wever neubearbeitet. Legierungen mit 15 und 20% Eisen vergüten sehr stark, während bei 10% Eisen keine Vergütung beobachtet wurde. Gold-Nickel-Legierungen haben technische Bedeutung als Weißgolde. Die Vergütung bei diesen Legierungen beruht auf dem noch nicht ganz geklärten Zerfall der homogenen Mischkristalle von etwa 10 bis 90% Nickel. Von Corson wurden vergütbare Edelmetallegierungen mit drei und mehr Bestandteilen angegeben, bei denen der Vergütungseffekt auf der geringen, mit der Temperatur fallenden Löslichkeit von Nickel-Silicium bzw. Aluminid in Gold bzw. Gold-Silber und ähnlichen Mischkristallen beruht. Ein ganz anderer, bis jetzt noch nicht gekannter Typus wurde bei der Legierung mit etwa 50 Atomprozent Gold und 50 Atomprozent Kupfer beobachtet. Hier wandeln sich die bei höheren Temperaturen beständigen Mischkristalle in intermetallische Verbindungen AuCu bzw. $AuCu_3$ um. Die Vergütung erfolgt also bei einer Legierung, die vor und nach der Umwandlung aus einer homogenen Phase besteht. Während der Umwandlung sind allerdings zwei Phasen nebeneinander vorhanden, wie dies Grube an Schliffbildern gezeigt hat. Die bei der Umwandlung Au-Cu auftretenden Vergütungseffekte sind beträchtlich, während bei der Konzentration $AuCu_3$ keine Vergütungseffekte

beobachtet wurden. Die Ursache hierfür könnte sein, daß bei der Umwandlung AuCu sich das flächenzentrierte kubische Gitter in ein flächenzentriertes tetragonales umwandelt, während bei der Zusammensetzung $AuCu_3$ bei Mischkristallen und Verbindung der gleiche Typus, nur mit verschiedenen Gitterabständen, vorhanden ist. Die gleichen Verhältnisse wie beim System Gold-Kupfer liegen auch bei den Systemen Palladium-Kupfer und Platin-Kupfer vor. Auch hier ist bei höheren Temperaturen ein Gebiet homogener Mischkristalle vorhanden, aus denen sich bei tiefen Temperaturen Verbindungen PdCu, $PdCu_3$ bzw. PtCu und $PtCu_3$ bilden. —

Dr. M. Hansen, Berlin: „*Über den Vergütungsvorgang in Kupfer-Zink-Legierungen.*"

Der Ablauf des Entmischungsvorgangs übersättigter β-(Cu-Zn-)Mischkristalle während der Alterung bei verschiedenen Temperaturen wurde durch Aufnahme von Widerstandzeitkurven verfolgt. Während sich bei hinreichend hohen Alterungstemperaturen (350 bis 400° C) der elektrische Widerstand in der bei der Ausscheidung der a-Kristalle zu erwartenden Richtung ändert (d. h. allmählich auf einen konstanten Endwert ansteigt), erfolgt bei 300 und 275° ein schneller Anstieg auf einen Höchstwert und darauf ein Abfall auf einen konstanten Endwert. Aus den für 250° und tieferen Temperaturen geltenden Kurven geht hervor, daß der Widerstandsanstieg in zwei — bei diesen Alterungstemperaturen deutlich voneinander zu unterscheidenden — Schritten verläuft. Nach dem ersten sprunghaften Anstieg, der bereits nach sehr kurzer Anlaßdauer beendet ist und dessen Größe von der Anlaßtemperatur offenbar nur wenig abhängt, bleibt der elektrische Widerstand eine mit fallender Alterungstemperatur größer werdende Zeit konstant. Die zweite, bedeutend langsamer verlaufende Widerstandserhöhung ist um so größer und früher beendet, je höher die Alterungstemperatur ist. Nach Erreichung eines Höchstwertes, der bei 200° und tieferen Temperaturen längere Zeit erhalten bleibt, fällt der Widerstand ab — und zwar um so langsamer, je tiefer die Alterungstemperatur ist — und nähert sich allmählich einem für jede Temperatur charakteristischen Endwert, der einem um so größeren Widerstand entspricht, je höher die Alterungstemperatur ist. —

Dr.-Ing. M. Haas, Aachen: „*Beitrag zum Härtungsproblem von Silber-Kupfer-Legierungen.*"

Mit Hilfe der Gefügeuntersuchung, der Dilatometrie und der Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde die viel umstrittene Entmischungslinie im silberreichen Teil des Schaubildes neu überprüft. Wenn auch in den Höchstwerten der festen Löslichkeit Abweichungen stattfinden, wurde nahe Übereinstimmung mit dem letzten Schaubild von M. Hansen gefunden.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Frage des kinetischen Verlaufs und des Mechanismus der Härtung von Silber-Kupfer-Legierungen gewidmet. In Abänderung der meisten bisherigen Untersuchungen, welche mit abgeschreckten Proben arbeiteten, wurden hier kontinuierlich bei steigender und fallender Temperatur die Längenänderungen und die elektrische Leitfähigkeit gemessen. In kontinuierlichen Kurven konnten einwandfrei die Effekte der dispersen Ausscheidung, Agglomerierung und Wiederauflösung der Härtungskomponente (in diesem Falle des kupferreichen Mischkristalles) nachgewiesen werden. Der gesammelte Tatsachenbefund zeigt weitgehende Übereinstimmung mit den bisherigen Einzelergebnissen anderer Forscher.

Verbesserungen der Versuchsanordnung erstreckten sich auf Änderungen des optischen Differentialdilatometers Bauart Chevenard sowie auf die Konstruktion eines Meßgerätes für elektrische Leitfähigkeit, die im Vakuum Messungen bei steigenden und fallenden Temperaturen gestattet. —

Dr.-Ing. Denzo Uno, Aachen: „*Beitrag zum Härtungsproblem von Beryllium-Leichtmetall-Legierungen.*"

Mit Hilfe der Gefügeuntersuchung, der Dilatometrie und der Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde die Mischkristallgrenze überprüft. Die Ergebnisse zeigen bei Verwendung von reinsten Ausgangsstoffen im Vergleich zum Befund der bisherigen Forscher Oesterheld, Kroll, Archer und Fink eine größere feste Löslichkeit bei höheren Temperaturen. Das Eutektikum stimmt mit Oesterhelds Befund annähernd überein. Härtungsversuche an Beryllium-Aluminium-Legierungen wurden angestellt und die Härtungseffekte untersucht. In gleicher Weise wurden Versuche an Duralumin mit Berylliumzusatz durchgeführt. —

Dr. G. Wassermann, Berlin-Dahlem: „*Über die Vergütung von Magnesium-Zink-Aluminium-Legierungen.*"

Röntgenographische Untersuchungen der Gitterkonstanten von Aluminiummischkristallen zeigen, daß Zinkzusatz das Aluminiumgitter verengt. Magnesium wirkt dagegen stark aufweitend. Bei Zusatz von Magnesium und Zink im Verhältnis der Verbindung $MgZn_2$ wird die Gitterkonstante ebenfalls etwas vergrößert. Wahrscheinlich tritt $MgZn_2$ als solches im Aluminiumgitter nicht in fester Lösung auf. An technischem Konstruktaldraht wird die Veredlung durch Festigkeitsuntersuchungen und röntgenographische Aufnahme verfolgt. Besonderer Wert wird dabei auf die gleichzeitige Untersuchung der Änderung der Gitterkonstanten und des Auftretens von Ausscheidungen gelegt. Infolge der entgegengesetzten Wirkung des Magnesiums und des Zinks auf die Gitterkonstanten des Aluminiums sind die festgestellten Veränderungen ziemlich klein. Sie treten jedoch sowohl bei Zimmertemperatur wie nach Alterung bei 80° zu Beginn der Vergütung (gleichzeitig mit der größten Festigkeitssteigerung) ein. Innerhalb der ersten 24 Stunden bei Zimmertemperatur und ½ Stunde bei 80° nimmt die Gitterkonstante des Aluminiums um etwa 0,0015 Å ab. Etwaige weitere Veränderungen konnten wegen Unterschreitung der Meßgenauigkeit nicht mehr nachgewiesen werden. Die stärkste $MgZn_2$-Linie konnte nur nach Altern bei 80° (und zwar schon nach einer halben Stunde) beobachtet werden. Nach Alterung bei Zimmertemperatur war $MgZn_2$ trotz der schon eingetretenen Gitterkontraktion nicht mit Sicherheit nachzuweisen. —

Prof. Dr. W. Fraenkel und Dr. E. Wachsmuth, Frankfurt: „*Kinetische Messungen einer Umwandlungsreaktion im festen Zustand.*" (Vorgetragen von W. Fraenkel.)

Die im System ZnAl besonders noch bei etwa 20% Al in der Gegend von 270° eintretende Reaktion ist vom Vortr. schon früher bearbeitet worden. Es werden die Ergebnisse neuer, mit einem Interferometer ausgeführter Messungen der Längenänderung mit der Zeit mitgeteilt. Aus diesen genaueren und besser reproduzierbaren Messungen geht hervor, daß entgegen früheren Anschauungen die Reaktion nicht dem radioaktiven Zerfallgesetz folgt, sondern im Anfang Selbstbeschleunigung zeigt, was auf einen von Keimen ausgehenden Vorgang hindeutet. Eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Höhe der Abschrecktemperatur, also wohl von der Abschreckgeschwindigkeit, wird festgestellt. Es wird eine Deutung der Erscheinung und auch eine mathematische Formulierung der Geschwindigkeitsgesetze versucht. —

Dr. O. Dahl, Berlin: „*Zur Kinetik des eutektoiden Zerfalls der γ-Bronzen.*"

Matsuda hat gezeigt, daß die Bronzen des $(\alpha+\gamma)$-Gebietes durch Abschrecken von Temperaturen oberhalb des γ-Zerfalls (520°) und nachfolgendes Anlassen bei niedrigen Temperaturen vergütbar sind. Die Vergütung ist der eutektoiden Aufspaltung der γ-Kristallart in $(\alpha$-$\beta)$-Kristall zuzuschreiben. Der Verlauf dieses eutektoiden Zerfalls und der damit verbundenen Vergütung wurde an Legierungen des $(\alpha + \gamma)$- und $(\gamma + \delta)$-Gebietes, die dicht oberhalb der Temperatur des eutektoiden Zerfalls abgeschreckt waren, durch Aufnahme von Widerstand-Anlaßdauer-Kurven für verschiedene Anlaßtemperaturen (150 bis 400°) näher verfolgt. Der eutektoide Zerfall erhöht den elektrischen Widerstand. Mithin war ein Anstieg des elektrischen Widerstandes auch während der Vergütung zu erwarten. Die aufgenommenen Kurven zeigten bei den mittleren Anlaßtemperaturen von 220° und 300° zunächst einen geringen Anstieg des elektrischen Widerstandes, auf diesen folgt ein Abfall, der schließlich bei längerer Erhitzungsdauer durch einen Anstieg abgelöst wird. Bei der Anlaßtemperatur von 150° werden in absehbaren Zeiten nur der erste Anstieg und der Abfall, bei der Anlaßtemperatur von 400° nur der Abfall und der zweite Anstieg beobachtet. Die Geschwindigkeit des Verlaufs der Widerstandsänderungen ist von der Konzentration unabhängig. Sie wird mit steigender Anlaßtemperatur stark erhöht. Der beobachtete Widerstandsabfall ist um so größer, je niedriger die Anlaßtemperatur ist. Die von Matsuda beobachtete Vergütung tritt, wie die gleichzeitig aufgenommenen Härte-Anlaß-

dauer-Kurven zeigen, während des ersten Anstiegs und des folgenden Abfalls des Widerstandes ein. Der eutektoide Zerfall der β-Kristallart in Al-Cu-Legierungen erfolgt, wie an einer 11%igen Legierung gezeigt wird, in ähnlicher Weise. Der erste Anstieg des elektrischen Widerstandes wird hier allerdings nicht beobachtet. —

Prof. Dr. G. Grube, Stuttgart: *„Die Untersuchung der Konstitution binärer Legierungen durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der thermischen Ausdehnung."*

Für die Untersuchung der Erstarrungserscheinungen bei binären Legierungen hat sich die Methode der thermischen Analyse als ein ausgezeichnetes Hilfsmittel erwiesen, nachdem von Tammann deren theoretische Grundlagen aufgeklärt waren. Für die neuzeitliche Legierungskunde sind vor allem auch die in den vollständig erstarrten Legierungen auftretenden Umwandlungen wichtig, weil an solche die Vergütbarkeit eines Legierungspaares geknüpft ist. Diese Umwandlungen werden häufig durch die thermische Analyse nicht angezeigt, weil sie zu langsam erfolgen und die thermischen Effekte dabei zu gering sind. Eine systematische Nachprüfung der nach der thermischen Analyse festgestellten Zustandsschaubilder auf sekundäre, im festen Zustand verlaufende Umwandlungen mit Hilfe anderer Methoden erscheint daher notwendig. Es wurden von den hier möglichen Verfahren vor allem zwei weiter ausgebildet, nämlich die Messung des elektrischen Widerstandes und der thermischen Ausdehnung. Sowohl die Temperaturwiderstandskurven als auch die Kurven der thermischen Ausdehnung zeigen Unstetigkeiten bei den Temperaturen, bei denen Reaktionen in der festen Legierung verlaufen. Indem man die Temperaturen der Unstetigkeiten in das Zustandsschaubild einträgt, kann man den Verlauf der Umwandlungslinien exakt festlegen. Außerdem kann man, wie schon Kurnakow gezeigt hat, die Temperaturwiderstandskurven noch in der Weise auswerten, daß man die Isothermen der elektrischen Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes berechnet. Die dabei erhaltenen Kurven geben weiteren Aufschluß über die Form des Zustandsschaubildes. Die angeführten Verfahren wurden angewandt bei der Untersuchung der Zustandsschaubilder Kupfer-Gold, Magnesium-Zink, Magnesium-Aluminium und Magnesium-Cadmium. In allen Fällen wurden bisher nicht bekannte neue Umwandlungen und auch eine Anzahl neuer intermetallischer Verbindungen aufgefunden, über die im einzelnen berichtet wird. —

Reg.-Rat Dr. A. Schultze, Berlin: *„Über die Umwandlungspunkte von Metallen."*

Da die Frage, ob bei einem Metall Umwandlungen vorhanden sind oder nicht, aus verschiedenen Gründen größte Bedeutung erlangt hat, wurden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt systematische Untersuchungen hierüber angestellt. Abgesehen vom Aluminium, bei dem es nunmehr als endgültig anzusehen ist, daß es keinen Umwandlungspunkt besitzt, wurden zunächst die reinen Metalle Zink, Wismut, Thallium und Kobalt untersucht. Von verschiedenen Sorten Zink wurde der elektrische Widerstand von 100 bis 400° gemessen; hierbei hatte das spektroskopisch reine Zink einen vollständig glatten Kurvenverlauf aufzuweisen, während bei den unreinen Zinksorten je nach der Art der Verunreinigungen verschiedene Knicke in den Widerstandstemperaturkurven auftreten. Hieraus dürfte zu folgern sein, daß Zink nicht in mehreren polymorphen Modifikationen auftritt. Für die Untersuchungen an Wismut stand ebenfalls besonders reines Metall (Gesamtverunreinigung etwa 0,01%) zur Verfügung. Dilatometrische Messungen sowie Messungen des elektrischen Widerstandes, Untersuchung der Mikrostruktur usw. konnten in keinem Falle den von Cohen und Moesveld behaupteten Umwandlungspunkt bei 75° C bestätigen. Auch in höheren Temperaturen konnte keine Umwandlung nachgewiesen werden. Bei Thallium zeigte sich der Umwandlungspunkt bei etwa 227°. Das Verhalten verschiedener physikalischer Eigenschaften beim Umwandlungspunkt wurde untersucht. Kobalt verschiedener Reinheit, darunter solches höchster Reinheit, wurde bei seinem Umwandlungspunkt (bei 470°) untersucht. Messungen der elektrischen Eigenschaften beim Curie-Punkt (1125°) führten zu analogen Ergebnissen wie bei Nickel und Eisen. Der größte Teil dieser Messungen wurde in einem neu gebauten, besonders für diese Zwecke geeigneten elektrischen Ofen ausgeführt. —

Dr.-Ing. Kühnel, Berlin: *„Außergewöhnliches Kristallwachstum an Eisen und Kupfer und seine Ursachen."*

Es werden Gefügeveränderungen in drei Fällen außergewöhnlichen Kornwachstums beschrieben. Ein kaltgezogener, einsatzgehärteter Bolzen zeigte längs einer inneren Entmischungszone eigenartige Rekristallisation. Ein kupfernes Feuerbuchsblech zeigte eigenartige Randzonen starken Kornwachstums. Durch Versuche wird nachgewiesen, daß hier nicht Rekristallisation, sondern Überhitzung vorliegt. Eine stark überhitzte Kuppelstange zeigte im Aufbau eine ganz eigenartige Netzanordnung von Ferrit und Perlit bei 0,25°. —

Dipl.-Ing. F. Brenthel, Halsbrücke: *„Der Einfluß der Rekristallisation auf das technische Verhalten von Blei."*

Die meisten Weichbleisorten sind der Rekristallisation unterworfen, welche einen Einfluß auf die chemische, thermische und mechanische Widerstandsfähigkeit des Bleies ausübt und zu der die chemisch reinsten Bleisorten am leichtesten neigen. Es ist infolgedessen abwegig, die Brauchbarkeit des Bleies als Werkstoff lediglich auf Grund seiner Analysenreinheit zu beurteilen. Gerade gewisse Verunreinigungen im Blei verzögern oder vermindern die Rekristallisation. Eine besondere Rolle spielt hierbei neben anderen Metallen und Metalloiden das Kupfer. Während der natürliche Kupfergehalt im Pattinsonblei praktisch homogen verteilt ist, ist es schwierig, diese Homogenität durch künstliche Kupferung des Parkesbleies zu erreichen. Es liegt deshalb die Gefahr vor, daß bei vorhandener Inhomogenität zwar die Neigung zur Rekristallisation verringert wird, aber die chemische Korrosionswiderstandsfähigkeit hiermit nicht verbessert, sondern zum Teil sogar verschlechtert wird; es kann nämlich an den Kontaktzonen der mit verschiedenem Erfolg legierten Bleiteile die Zerstörung durch Auftreten von lokalen elektrochemischen Korrosionserscheinungen noch beschleunigt werden. Diese Gefahr wird durch Erhöhung der Zahl der Bestandteile meist hochschmelzender Metalle weiter vergrößert. Die chemische Analyse gibt also kein eindeutiges Bild für die Brauchbarkeit einer Bleisorte als Werkstoff. Nichtrekristallisierende Bleie sind im allgemeinen widerstandsfähiger. —

Prof. Dr. M. v. Schwarz, München: *„Vergleichende Untersuchungen über Leichtmetallkolben."*

Bei den Verbrennungskraftmaschinen und Kompressoren nimmt die Verwendung von Leichtmetallkolben ständig zu, da man bei den erhöhten Umlaufsgeschwindigkeiten die Masse der Kolben verringern muß. Die hohe Wärmeleitfähigkeit der Leichtmetalle ist hier von großem Vorteil, weil sie die Wärmeableitung an die Zylinderwand erleichtert. Was die Wärmeausdehnung und die Laufeigenschaften anbelangt, weist Gußeisen immer noch die günstigsten Verhältnisse auf, und man trachtet, die Eigenschaften der Leichtkolbenlegierungen diesem möglichst anzupassen. Das Gefüge der Leichtkolbenlegierungen soll dem von Lagermetallen ähnlich sein, wodurch gute Gleiteigenschaften erreicht werden. Die bisher bewährten Leichtkolben bestehen aus Aluminium mit 12 bis 18% Kupfer. Durch eine Wärmebehandlung sind solche Leichtkolben etwas härtbar, doch verschwindet diese erhöhte Härte durch eine Erhitzung auf 250° wieder. Erhöhter Siliciumzusatz zu Aluminium verbessert noch etwas die Wärmeausdehnung und die Wärmehärte dieser Legierungen. Die reinen, hochsiliciumhaltigen Leichtmetallkolbenlegierungen des Aluminiums mit etwa 20% Si haben den kleinen Wärmeausdehnungskoeffizienten, sind aber mit schneidenden Werkzeugen nur schwer zu bearbeiten. Neueste Aluminiumkolbenlegierungen weisen neben Kupfer noch größere Mengen an Metallen der Eisengruppe auf und zeigen Härtezahlen, welche die des gewöhnlichen Gußeisens erreichen. Auch die Wärmehärte dieser neuen Kolbenlegierungen ist sehr gut; wenn bei diesen Legierungen auch unmittelbar nach dem Guß eine Selbsterhärtung eintritt, so sind doch die Anfangswerte schon wesentlich größer als bei den bisherigen Leichtkolbenlegierungen. Der Zusammenbau von Leichtmetallkolben aus verschiedenen Metallteilen oder Legierungen wurde zwar vielfach versucht; es hat sich aber nur bei den Nelson-Bonalite-Kolben erhalten und bewährt, wo Invarstahlstücke in den Kolben eingegossen wurden. —

Dr.-Ing. H. Bablik, Wien: *„Biegefähigkeit von Zinküberzügen."*

Die Erkenntnis, daß die durch Feuerverzinkung hergestellten Überzüge nur dann befriedigend rostschützend wirken, wenn

sie porenfrei sind, hat zu dem Bestreben geführt, Zinküberzüge herzustellen, die beim Biegen nicht brechen. Die bis jetzt vertretene Annahme war, daß nur dünne und keinesfalls dicke Überzüge eine genügende Biegefähigkeit aufweisen können. Es konnte aber nachgewiesen werden, daß für die Biegefähigkeit nicht die Dicke des Gesamtüberzuges maßgebend ist, sondern das Vorhandensein bzw. die große Dicke der Eisen-Zinklegierungsschicht des Überzuges, der zufolge ihres Aufbaus aus interkristallinen Verbindungen nur geringe Verformungsfähigkeit zukommt. Das Bestreben zur Herstellung gut biegefähiger Überzüge muß daher dahin gehen, diese Schicht womöglich nicht entstehen zu lassen. Tauchdauer und Tauchtemperatur sind darauf von großem Einfluß. Außerdem ist noch die chemische Zusammensetzung des Eisens, sein physikalischer Zustand, die Art der Beizung, das Flußmittel, die Zusammensetzung des Zinkbades von Einfluß. Die reine Zinkschicht des feuerverzinkten Überzuges kann so geringe Verformungsfähigkeit aufweisen, daß diese beim Biegen springt, insbesondere wenn zur Verzinkung stark oxydhaltiges Zink verwendet wird. Elektrolytzink läßt wegen seiner großen Reinheit eine Reihe von Vorteilen für die Verzinkung erwarten. —

Obering. W. Wunder und K. Bernhoeft, Berlin: *„Neuere Beobachtungen bei der Knetbearbeitung von Elektrolytkupfer."* (Vorgetragen von W. Wunder.)

Während in den Jahren 1924/25 von 100 Drahtbarren 80 beim Warmwalzen aufrissen, schwankt heute diese Zahl zwischen 5 und 30. Das Einhalten folgender Bedingungen ist von Einfluß auf die Qualität der gegossenen Barren: 1. die Reinheit des Kupfers, 2. öftere Nachprüfung der Innenfläche der Gießform, 3. genaues Einhalten einer bestimmten Gießtemperatur und 4. richtige Anwärmtemperatur der Gießformen. Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln ist es keinem Kupferwerk gelungen, mehr als 95 brauchbare Barren von 100 Stück zu erhalten. Beim Weiterverarbeiten der Walzerzeugnisse muß man leider sehr oft feststellen, daß sowohl bei Drähten als auch bei Blechen Fehler auftreten, die beim Draht Brüchigkeit und beim Blech keine sauber polierte Oberfläche ergeben. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß vor allen Dingen darauf geachtet werden muß, daß keine Querbrüche beim Walzen entstehen, die dann verschweißen und örtliche Kupferanreicherungen verursachen, die zu schweren Fehlern führen.

Herbsttagung der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft.

Dresden, 6. bis 11. Oktober 1929.

113. Hauptversammlung.

Dr. Schindler, Berlin: *„Stand und Entwicklungsaussichten der Qualitätserzeugung."* — Dr. Horny, Wiesbaden: *„Absatz und Preisbildung für landwirtschaftliche Qualitätserzeugnisse in Dänemark und den Niederlanden."* —

Düngerabteilung.

Vorsitzender: Rittergutsbesitzer Schurig, Zeestow.

Reg.-Rat a. D. Prof. Dr. A. Eichinger, Pförten (N.-L.): *„Nutzbarmachung der Ergebnisse von Düngungsversuchen für die breite Praxis."*

Eine vollkommen richtige Nährstoffvoraussage anzustellen, wird uns wahrscheinlich nie gelingen, da die Witterungsbedingungen von uns nicht im voraus eingeschätzt werden können. In der breiten Praxis müssen wir uns vorläufig damit begnügen, mit einer geringeren Prozentzahl richtiger Voraussagen zu arbeiten, da wir hier zunächst in den meisten Fällen tatsächlich auf „Rezepte" angewiesen sind. Es handelt sich darum, diese Rezepte ausfindig zu machen, daneben die Möglichkeit zu verfolgen, sie je nach den Bodenverhältnissen, je nach dem Kalkzustand des Bodens, der Stalldüngerhöhe der Wirtschaft usw. abzuändern. Das ist um so leichter, je mehr man sich bemüht, von Einzelversuchen irgendwelcher Art auf gruppenweise Ausführung von Düngungsversuchen zu kommen, wobei ganz besonders Dauerversuche zu beachten sind. Man kann damit die Wahrscheinlichkeit der Düngerwirkung auch unter dem Gesichtspunkt der klimatischen Bedingungen ergründen. Diese spielen, ganz besonders auf den leichteren Böden, eine sehr große Rolle, werden aber von den Landwirten vielfach gänzlich verkannt. —

Reg.-Rat J. Weigert, München: *„Die Wirkung steigender Stickstoffgaben zu verschiedenen Sorten der vier Hauptgetreidearten."*

Ausgehend von den Feststellungen Hiltners und Langs, Lemmermanns u. a., daß zwischen den einzelnen Sorten in der Düngerausnutzung wesentliche Unterschiede bestehen, wurde über z. T. neunjährige Versuche berichtet, die bei einer größeren Anzahl von Sorten der vier Hauptgetreidearten mit steigenden Stickstoffgaben durchgeführt wurden. In einem Beispiel wurden die Vorprüfungssorten für Winterweizen der D. L. G. angebaut und dabei gezeigt, welche Unterschiede bestehen, je nachdem man einen Sortenvergleich unter bestimmten Düngungsverhältnissen durchführt. Der Einfluß der Düngung auf die Güte der Früchte wurde bei den einzelnen Getreidearten dargelegt, und bei Gerste wurde insbesondere auf die Eignung für Brauzwecke hingewiesen. Bei Weizen wurde festgestellt, daß die Düngung die Backfähigkeit der einzelnen Sorten nur in ganz geringem Maße verändert. —

Obst- und Weinbauabteilung.

Vorsitzender: Ökonomierat Dr. Ziegenbein, Alzey.

Landwirtschaftsrat Trenkle, München: *„Einiges über den Pfirsichbau."* — Landwirtschaftsrat Pfeiffer, Schloß Hoflößnitz: *„Technik im mitteldeutschen Weinbau."* —

Direktor Dr. K. Müller, Freiburg i. B.: *„Kellerbehandlung der Weine."*

Nach dem Kriege hat sich auch in der Kellerbehandlung der Weine eine vollkommene Umwälzung vollzogen. Während man früher peinlichst vermied, Moste einzuschwefeln, ist die Mostschwefelung heutzutage als eine, zumal für nicht zu säurereiche Weine, überaus nützliche Maßnahme erkannt, um frische, gesunde, fruchtig schmeckende Weine von grüner Farbe zu erhalten. Eine Verbilligung der Kellerarbeiten bedeutet die Einführung des Kaliumpyrosulfits in die Kellerwirtschaft, weil bei Anwendung dieses Salzes ein Ablassen des Weines zum Zwecke der Schwefelung nicht mehr nötig ist. Das Salz wird einfach in der nötigen Menge im Wein aufgelöst, und damit ist die Schwefelung beendigt. Früher hat man den Wein stets unter Luftberührung abgelassen, um die Abscheidung von kolloidalen Trübungen im Wein herbeizuführen. Diese Luftberührung ist aber für den Wein nicht vorteilhaft, weil er dadurch zu früh altert und Firngeschmack erhält. Man läßt darum jetzt den Wein ohne Luftberührung ab und entfernt die kolloidalen Stoffe zusammen mit überschüssigem Eisen im Wein, das zusammen mit der im Wein ebenfalls enthaltenen Phosphorsäure milchige Trübungen von Ferriphosphat bilden kann. Als Mittel hierzu dient das Ferrocyankalium (Möslinger Schönung). Die hierzu nötige Menge je Hektoliter muß aber von einem Weinchemiker jeweils zuerst genau ermittelt werden. Durch Asbestfilter werden alle Trübstoffe rasch entfernt. Man kann deshalb neuzeitlich behandelte Weine schon beim zweiten Abláß nach kaum sechsmonatiger Faßlagerung auf Flaschen füllen, wodurch die Kosten für die Kellerbehandlung wesentlich verringert werden und die Güte der Weine gesteigert wird. —

Saatzuchtabteilung.

Vorsitzender: Dr. Rabbethge, Klein-Wanzleben.

Prof. Dr. Roemer, Halle a. d. S.: *„Beiträge zur Züchtung des Weizens."* —

Reg.-Rat Scharnagel, Weihenstephan: *„Die Backfähigkeit von Winter- und Sommerweizensorten."*

Die Bevorzugung des Auslandsweizens und des daraus hergestellten Mehles wird mit der Behauptung gerechtfertigt, daß sich Auslandsweizen besser verarbeiten läßt und ein besser backfähiges Mehl liefert als unsere meisten Inlandsweizen. Der Züchter muß eine klare Antwort auf die Frage haben: Ist die Backfähigkeit eine erbliche Rasseneigentümlichkeit, und ist es ihm möglich, Weizenrassen zu züchten, die neben den sonst erwünschten Eigenschaften auch die von Verarbeitungsindustrie und Verbraucherschaft verlangten Merkmale besitzen? Leider gibt es keine äußerlich sichtbaren oder mit einfachen physikalischen und chemischen Hilfsmitteln bestimmbare Merkmale, die sichere Schlüsse auf die Backfähigkeit ziehen ließen. Vorläufig kann uns nur der Qualitätsbackversuch eine zuverlässige Auskunft geben. Die Landessaatzuchtanstalt in Weihenstephan befaßt sich im vierten Jahre mit entsprechenden Backversuchen.

Zunächst konnte an einer großen Sortenzahl von Winter- und Sommerweizen der Nachweis erbracht werden, daß am gleichen Ort und unter sonst gleichen Verhältnissen gewonnene Sorten deutlich verschiedene Backwerte ergeben. Weiterhin zeigte sich, daß selbst sehr verschiedene Witterungseinflüsse am gleichen Ort bei der Mehrzahl der Sorten jahrgangsweise keine wesentliche Änderung der Backwertigkeit zur Folge haben. Bei einigen wenigen Ausnahmen konnte bereits eine teilweise Erklärung gefunden werden. Bei einzelnen Sorten wurde auch eine größere Zahl sehr verschiedener Herkünfte geprüft. Auch hier zeigte sich keine wesentliche Verschiebung der sorteneigentümlichen Backwerte. Ebenso konnte bei einer größeren Sortenzahl der Nachweis geliefert werden, daß selbst durch sehr verschiedene Stickstoffdüngergaben trotz starker Verschiebung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Ernte die festgestellten Backwerte bei der Mehrzahl der Sorten im Verhältnis wenig geändert werden. Diese Befunde sowie ähnliche Ergebnisse anderer deutscher und namentlich auch ausländischer Forschungsstätten berechtigen zu einer weitgehenden Bejahung der gestellten Fragen und fordern eine beschleunigte Untersuchung aller verbreiteten Sorten auf ihre Backfähigkeit und die tatkräftige Durchführung einer zielbewußten Leistungszucht. —

In der Aussprache wies Prof. Dr. Neumann, Berlin, auf die dreijährigen Backprüfungsversuche der D. L. G. hin, die in ihren vollen Ergebnissen noch nicht vorliegen, im übrigen aber bereits in gleicher Weise zu beachtenswerten Fingerzeigen geführt hätten, wie die Untersuchungen des Vortr. Die Backfähigkeit zur Grundlage für Weizen im Handel zu machen, sei heute noch nicht angebracht. —

Futterabteilung.

Vorsitzender: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Hansen, Berlin.

Prof. Dr. Frölich, Halle a. d. S.: *„Die Abfallstoffe des Zuckerrübenbaus als Viehfutter."*

In Deutschland werden jährlich über 400 000 ha mit Zuckerrüben bestellt. Der Wert der Abfallstoffe, die als Futtermittel in den landwirtschaftlichen Betrieben verwendet werden, beläuft sich auf mindestens 160 Mill. Mark. Zu den Abfallstoffen des Zuckerrübenbaues rechnet man im allgemeinen die Schnitzel sowie die Blätter und Köpfe; auch die Melasse gehört als vielseitig verwendbares Futtermittel hierher. Die Trocknung der in der Zuckerfabrik anfallenden Schnitzel gibt ein haltbares Futter, doch ist der Nährwert immerhin einseitig. Die wertvollste Menge an Nährstoffen liefern die Blätter mit Köpfen. Nach Scheunert ist die Fütterung von frischem Rübenblatt als Fortsetzung der Grasfütterung zu betrachten. An sich ist die Frischverfütterung die erwünschteste Verwertung. Auf diese Weise werden die hochverdaulichen Nährstoffe am besten ausgenutzt. Leider haben wir nicht mit einer genügenden Haltbarkeit zu rechnen, und auch die Verschmutzung setzt die gesundheitliche Wirkung des Futters herab. Das Waschen des Rübenkrautes hat den großen Vorteil, daß es den anhaftenden Schmutz bis auf verhältnismäßig geringe Mengen entfernt. Über die zweckmäßige Form, die Blätter und Köpfe haltbar zu machen, gehen die Meinungen auseinander. Hier spricht die Wirtschaftlichkeit der verschiedenen Verfahren stark mit. In Frage kommen Einsäuerung und Trocknung. Für die Einsäuerung schafft das Waschen, Zerkleinern und Abpressen wesentlich günstigere Bedingungen. Jedenfalls stellt das Trockenblatt, wie es heute in vielen Anlagen aus gewaschenem Rübenblatt hergestellt wird, ein wesentlich besseres Futter dar als das aus den ungewaschenen, wenn auch abgesiebten Blättern gewonnene.

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft.

Berlin, 17. Oktober 1929.

Vorsitzender: Geh.-Rat Prof. Dr. Thoms.

Dr. Eugen Unna, Hamburg: *„Über Kühlsalben unter besonderer Berücksichtigung der Emulsionslehre."*

Aus dem alten Ceratum Galleni haben sich die neuzeitlichen Coldcreams entwickelt. Die Zersetzlichkeit und geringe Wasseraufnahmefähigkeit dieser Kühlsalben konnten erst beseitigt werden, als Ende der 80iger Jahre die stabilen Mineralfette auf den Markt kamen, und nachdem die Wasseraufnahmefähigkeit des Wollfettes entdeckt war. Es gelang Lifschütz durch Hydrolyse einen bienenwachsartigen Körper aus dem Wollfett zu isolieren, welcher eine Gruppe fester Alkohole der Metacholesterinreihe darstellt. Dieser Körper, der in erster Linie für die hohe Wasseraufnahmefähigkeit des Wollfettes verantwortlich ist, heißt „Eucerit". Ein geringer Zusatz von Eucerit zu einem stabilen Mineralfett (Ungt. paraff. oder Vaselin) verleiht diesem eine Wasseraufnahmefähigkeit, die im Laboratoriumsversuch bis auf 1200% gesteigert werden konnte. Der Weg zu einer idealen Grundlage für therapeutische Kühlsalben und kosmetische Cremes war damit gegeben. Zum Schluß führte Vortr. an der Hand von Diapositiven seine eigenen Versuche über das Eindringen von Fetten und Emulsionen in die Oberhaut vor, die zu dem Ergebnis führten, daß Fett in reinem Zustande in die Oberhaut überhaupt nicht und in Form einer gesättigten Wasser-Öl-Emulsion nur in die äußersten Teile der Hornschicht und die Ausführungsgänge der Knäueldrüsen und Haarbälge eindringt, während eine ungesättigte Wasser-Öl-Emulsion, wie sie im Eucerinum cum aqua vorliegt, die Epidermis teilweise bis zur Cutisgrenze vollkommen durchdringt.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Hauptversammlung, Freitag, 6., und Sonnabend, 7. Dezember, im Hause des Vereins deutscher Ingenieure, Berlin NW 7, Friedrich-Ebert-Straße. Geschäftliche Sitzung. Vorträge. Sitzungen der Festigkeits- und Faserstoffanalysenkommissionen.

RUNDSCHAU

Progynon, ein kristallisiertes weibliches Sexualhormon. Prof. A. Butenandt (allgemeines chemisches Universitätslaboratorium Göttingen) teilt mit[1]), daß es ihm gelungen sei, aus Schwangerenharn einen kristallisierten Stoff hoher physiologischer Wirksamkeit (8 Millionen Mäuseeinheiten) darzustellen, dem er den Namen Progynon beilegt[2]). Progynon ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und heißen Essigester, schwer löslich in kaltem Äther und Wasser und kristallisiert aus Essigester oder verdünntem Alkohol in charakteristischen farblosen Blättchen, die bei 240° unter allmählichem Zersetzen schmelzen. Der Körper verliert durch Umkristallisation seine physiologische Wirksamkeit nicht. Die nähere chemische Untersuchung ist im Gange. Mikrokohlenwasserstoffbestimmungen der stickstofffreien Substanz ergeben 78,31% C und 8,13% H, auf Grund deren Autor die Formel $C_{18}H_{20}O_2$ oder $C_{23}H_{28}O_3$ in Betracht zieht.

Ed. A. Doisy, Prof. der biologischen Chemie an der Universität St. Louis (U. S. A.) hatte am 13. Physiologenkongreß (August 1929) in Boston ebenfalls eine kurze Mitteilung darüber gemacht, daß es ihm gelungen sei, einen ähnlichen Stoff kristallisiert darzustellen. (83)

Schutz von Berufsbezeichnungen. Der Wirtschaftspolitische Ausschuß des vorläufigen Reichswirtschaftsrats beschäftigte sich mit dem Bericht seines Arbeitsausschusses zur Prüfung der Frage eines gesetzlichen Schutzes für die Berufsbezeichnung Baumeister usw. Der Arbeitsausschuß konnte eine einheitliche Stellungnahme nicht erzielen, so daß bei der Abstimmung die Frage, ob der Arbeitsausschuß einem gesetzlichen Schutze der Berufsbezeichnung für Baumeister, Architekten, Ingenieure, vereidigte Landmesser und selbständige öffentliche Chemiker zustimme, mit fünf gegen vier Stimmen verneint wurde. Ein Antrag, der die Aufhebung des Absatzes 2 des Paragraphen 133 der Reichsgewerbeordnung (die Landesregierung erläßt Vorschriften über die Führung des Titels „Baumeister") empfiehlt, wurde vom Arbeitsausschuß mit sieben gegen zwei Stimmen angenommen. Der Wirtschaftspolitische Ausschuß bestätigte das Gutachten des Arbeitsausschusses und sprach sich aus grundsätzlichen Erwägungen heraus gegen eine Erweiterung des gesetzlichen Schutzes von Berufsbezeichnungen aus. (Drucksache 393 des Vorläufigen Reichswirtschaftsrates.)

[1]) Naturwissensch. 17, 879 [1929].

[2]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 1130 und 352, 1032, 1100 [1928].

Nach den Erklärungen, die bei den Vorverhandlungen im vorläufigen Reichswirtschaftsrat abgegeben wurden, erscheint der Beschluß in dieser allgemeinen Form durchaus überraschend. Wie sehr die Meinungen im wirtschaftspolitischen Ausschuß selbst auseinandergingen, erhellt daraus, daß der Antrag mit nur fünf gegen vier Stimmen abgelehnt wurde.

Preisausschreiben für die Konstruktion von Sicherheitsvorlagen für Niederdruck-Acetylenentwickler. Der Verein deutscher Ingenieure hat in Verbindung mit der Behörde, Berufsgenossenschaft und fachtechnischen Verbände für die sicherheitstechnische Verbesserung der Vorlagen von Niederdruck-Acetylenentwicklern einen ersten Preis von 5000,— RM., einen zweiten von 2500,— RM. ausgesetzt. Die neuen Vorlagen sollen

1. vom Brenner her in die Acetylenleitung zurücktretenden Sauerstoff aufhalten,
2. Flammendurchschläge vom Brenner her zum Stillstand bringen, wenn ein Acetylen-Sauerstoff- oder ein Acetylen-Luftgemisch zwischen Entwickler und Brenner vorhanden ist.

Betriebstechnisch muß die neue Sicherung den bisher als zuverlässig anerkannten Vorlagen mindestens gleichwertig sein.

Bewerbungen und Anfragen sind zu richten an: Fachausschuß für Schweißtechnik im Verein deutscher Ingenieure, Berlin NW 7, Ingenieurhaus. Letzter Termin 1. Oktober 1930. (84)

Institut für Strahlenforschung. Das neue Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin, am Luisenplatz, wurde am 16. d. M. in feierlichem Akt der Benutzung übergeben. Das Institut verfolgt den Zweck, die medizinisch-biologischen und physikalischen Grundlagen der Erforschung von Strahlungen aller Wellenlängen zu studieren. (85)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Ernannt wurde: Dr. A. Goetz, Priv.-Doz. für Physik, in der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen, zum nichtbeamteten a. o. Prof.

Dr. jur. et phil. St. Kekule von Stradonitz, Berlin-Lichterfelde, dem Genealogen und Heraldiker, wurde im Hinblick auf die außerordentlichen Verdienste, die er sich um das Zustandekommen des August-Kekulé-Zimmers der Technischen Hochschule Darmstadt erworben hat, von der Technischen Hochschule Darmstadt die Würde eines Ehrensenators verliehen.

Dr. G. Fischer hat sich an der Universität München mit einer Probevorlesung „Über biologische Oxydationssysteme" habilitiert.

Dr. A. Simons habilitierte sich an der Universität Berlin für Strahlenkunde.

Gestorben sind: Geh. Reg.-Rat Dr. C. Dieterici, Prof. der Physik, am 14. November im Alter von 71 Jahren in Bethel. — Direktor W. Hensel (Kalk- und Zementindustrie) infolge eines Unfalles im Alter von 57 Jahren. — Dr. F. Meyer, Chemiker in Dresden-Blasewitz, am 16. November. — Dr. phil. H. Oppenheimer, Direktor der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H., am 17. November im Alter von 53 Jahren in Oranienburg.

Ausland. Dr. h. c. E. Proskowetz, Kwassitz, Begründer des Vereins zur Förderung des landwirtschaftlichen Versuchswesens in Österreich, feierte am 16. November seinen 80. Geburtstag.

Gestorben: Direktor O. Hauswirth der Neusiedler A.-G. für Papierfabrikation vor kurzem in Wien. — W. Riedel, Mitinhaber der Glasfabrik Josef Riedel, Unter-Pollaun b. Reichenberg (C. S. R.), am 10. November im Alter von 80 Jahren in Wiesbaden.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Geschichte der Deutschen Universitäten. Von Richard Graf Du Moulin-Eckart. Verlag Enke, Stuttgart 1929. Geb. RM. 30,—.

Eine Geschichte sämtlicher deutschen Universitäten zu schreiben, ist ein so weit gefaßtes und schwieriges Unternehmen, daß man sich nicht zu sehr wundert, beim Lesen des Textes dieses sehr schön mit Bildern ausgestatteten Buches zu erkennen, daß der Autor seinem Thema nicht gewachsen war. Es genügt nicht, Daten aus der Gründungsgeschichte jeder Universität in ausführlicher Form und aus ihrer weiteren Entwicklung in kurzer und willkürlicher Auswahl zu bringen, um eine Vorstellung von dem zu geben, was eine Universität im Wandel der Zeiten gewesen ist. Wie interessant könnte es sein, die durch die Jahrhunderte hindurch oft so erstaunlich konstante geistige Physiognomie der deutschen Hochschulen und die wissenschaftlichen Leistungen wenigstens ihrer bedeutendsten Mitglieder in der Wechselwirkung mit den anderen kulturellen Faktoren Deutschlands sachverständig geschildert zu sehen. Doch fast nichts davon ist in dem Buch zu finden. Die Perspektive des Autors gegenüber den deutschen Universitäten scheint im wesentlichen lediglich die des Korpsstudenten zu sein; so erklärt sich wohl der breite Raum, den Fragen der studentischen Verbindungen einnehmen, Angaben, die wir gewiß in einer Gesamtschilderung der Universitäten nicht missen wollen, die aber doch nur neben den bedeutungsvolleren geistigen Beziehungen den ihnen angemessenen Platz haben dürfen, wenn sich das Buch eine Geschichte der deutschen Universitäten nennt. („Immerhin neben einem Hauch von wissenschaftlichem Leben viel studentischer Geist", sagt der Autor an einer Stelle. Denselben Beifall ist man versucht, seinem Buche zu spenden.)

Nächst dieser enttäuschenden Dürftigkeit in der Schilderung der wissenschaftlichen Seite ist es namentlich ein zweiter Einwand, den man zu erheben gezwungen ist, daß nämlich das Buch zu wenig von der großen geschichtlichen Wandlung spüren läßt, die die Stellung der Universitäten im Laufe der Jahrhunderte erfahren hat. Dem Autor scheint offenbar auch heute noch eine schlagfreudige Studentenschaft das wesentliche Kennzeichen einer blühenden Universität, und darum wohl übernimmt er mit Beifall das aus früheren Zeiten stammende Urteil: Eine Universität gehört nicht in eine Großstadt. Wer nur etwas von der überragenden Bedeutung der beiden Universitäten Berlin und München innerhalb der Gesamtheit der deutschen Hochschulen weiß, wird ein solches Urteil für alle naturwissenschaftlichen Fächer für vollkommen falsch, und für die Geisteswissenschaften auch nur mit äußerst starken Einschränkungen für diskutabel halten. Mit dieser Blindheit des Autors für den Gang, den die Entwicklung der Universitäten bereits genommen hat und unaufhaltsam fortsetzt, hängt es wohl auch zusammen, daß in dieser „Geschichte der deutschen Universitäten" zwei der heute wichtigsten, Hamburg und Frankfurt, vollständig fehlen, und daß bei Köln die nach dem Kriege einsetzende Phase mit einem einzigen kurzen Satz abgetan wird. Den Einwand, daß die neugegründeten Universitäten keine Geschichte haben, möchten wir nicht gelten lassen; denn gerade das könnte unseres Erachtens den Historiker reizen, zu zeigen, wie sich diese trotz ihrer Jugend so stark besuchten Universitäten organisch aus den Lebensbedingungen großer Städte entwickelt haben, wie — im Gegenatz zu früheren, oft auf Zufälligkeiten oder gar Launen der Fürsten beruhenden Gründungen — in Gemeinwesen vom Range Hamburgs oder Frankfurts ein großer Teil jener Bildungsanstalten, die eine Universität ausmachen, sich ohne diese Zusammenfassung unabhängig voneinander entwickeln mußten, so daß der schließlich erfolgte Zusammenschluß zur Universität nur eine zwangsläufige historische Entwicklung zum sichtbaren Ausdruck und Abschluß brachte. — Und schließlich muß doch auch noch ein letzter Mangel des Buches erwähnt werden: der merkwürdig unbeholfene Stil. In Sätzen, deren logische Aufeinanderfolge oft durch Einschiebungen zerrissen ist, ohne daß entsprechende Konjunktionen dem Leser von dem Bruch des Gedankens Kenntnis geben, und mit ermüdender Wiederholung derselben Worte („immerhin" ist besonders beliebt) sind die Exzerpte aus den verschiedenen Universitätsakten aneinandergereiht.

Man wird dem Autor das Verdienst zubilligen können, die Wichtigkeit eines bedeutungsvollen Themas erkannt und viele interessante historische Einzelheiten in sein Buch aufgenommen zu haben. Die Unvollkommenheit in seiner Behandlung ist zum Teil wohl dadurch begründet, daß ein ein-

zelner, auch wenn er die Universitäten und ihre Leistungen besser als der Autor dieses Buches kennt, heute kaum mehr imstande ist, das ungeheure Material seiner Bedeutung entsprechend geistig zu verarbeiten. Die Lösung wird hier, ebenso wie auf anderen Gebieten, die sein müssen, daß eine größere Zahl von Autoren sich vereinigt, um ein angemessenes Bild der deutschen Universitäten in ihrer geschichtlichen Entwicklung bis zur Gegenwart zu geben. Dem Vernehmen nach ist ein solches Werk bereits im Entstehen.

F. Paneth. [BB. 249.]

Einführung in die Wellenmechanik. Von J. Frenkel. 317 S. Verlag J. Springer, Berlin 1929. RM. 27,60.

Unter dem bescheidenen Titel einer „Einführung" verbirgt sich ein vollständiges Lehrbuch, das fast das ganze Material dieses zur Zeit dominierenden Gebietes in einheitlicher Form zusammenfaßt. Dabei geht es über die meisten bekannten Darstellungen dieses Stoffes wesentlich hinaus, insofern alle Beziehungen wirklich abgeleitet werden, häufig sogar auf mehreren Wegen. So offenbaren sich Zusammenhänge, die sonst kaum zur Sprache kommen. Man könnte meinen, daß das nur mit Hilfe eines schwierigen mathematischen Apparates zu bewerkstelligen sei; indessen zeigt sich beim Studium des Buches, daß eine strenge, in nicht zu großen Schritten fortschreitende mathematische Darstellung auch dem Fernerstehenden mehr zu geben vermag als eine „populäre" auf der einen Seite oder eine „exakte im Telegrammstil" auf der anderen. Diesen Mittelweg hat der Verfasser eingeschlagen und dabei Mustergültiges geschaffen. Natürlich erfordert die Lektüre, die auch dem fortgeschrittenen Chemiker und Ingenieur empfohlen werden kann, ein ziemliches Maß an Vertiefung und etwas mathematisches Verständnis.

Der herrschende Gedanke ist der Parallelismus zwischen der Optik und der Mechanik, dessen Enthüllung sich an die Namen: Hamilton, de Broglie, Schrödinger, Heisenberg, Born, Dirac usw. knüpft. Die Abbildung: Welle — Korpuskel und umgekehrt wird in zahllosen Varianten durchgeführt und vertieft, so daß sie schließlich Mechanik, Optik, Elektromagnetismus und Relativitätstheorie umfaßt. In einem ersten Kapitel wird eine weitgehende Übersicht über das ganze Gebiet gegeben; das zweite und dritte bringen die tiefere Begründung der wellenmechanischen Grundgleichungen, ihre Übersetzung in das Korpuskularmechanische, die damit verbundene statistische Deutung, die Theorie der Quanteneffekte, die Mehrelektronensysteme und die auf sie bezüglichen allgemeinen Prinzipien. Bis hierhin überwiegt stark das rein theoretische Moment. Erst im letzten Kapitel werden einige spezielle Probleme wirklich durchgeführt, wie sie sich dem Experimentalphysiker darbieten (Terme, Auswahlregeln, Ionisation, Comptoneffekt, Moleküle); auf Vollständigkeit ist hier jedoch kein Wert gelegt. Überhaupt liegt der Schwerpunkt nicht in der Verwertung der Ergebnisse, sondern in der tiefschürfenden Grunderkenntnis und der Konsolidierung der Naturgesetze in formalistischem Gewande. Das große, hierfür vorliegende Material ist wohl restlos erfaßt und mit Eigenem in durchaus neuartiger Weise verarbeitet worden. So bietet das Buch eine Fülle von Anregungen für den, dem die Grundlagen unserer Erkenntnis am Herzen liegen. *Bennewitz.* [BB. 291.]

Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. Von Küster-Thiel. 35. bis 40. Auflage. W. de Gruyter & Co., Berlin u. Leipzig. 188 Seiten. Geb. RM. 7,50.

Das allbekannte Büchlein hat keine eingehende Besprechung nötig — es ist seit seiner ersten Auflage im Jahre 1894 ein unentbehrliches Werkzeug in jedem Laboratorium geworden. Daß der neue Herausgeber mit seinen Bemühungen die Rechentafeln durch neue Zusätze auf der Höhe zu halten Recht hat, beweisen die immer wieder nötig werdenden neuen Auflagen. *H. Steudel.* [BB. 274.]

Lehrbuch der Chemie und Mineralogie. Von A. Lipp. I. Teil für die Mittelstufe höherer Lehranstalten, bearbeitet von Dr. J. Reitinger, Amberg. 12., verb. Auflage, mit 109 Abbildungen. II. Teil (Anorganische Chemie) für die Oberstufe höherer Lehranstalten, bearbeitet von Dr. J. Reitinger, Amberg. 11. Auflage, mit 100 Abbildungen. III. Teil (Organische Chemie) für die Oberstufe höherer Lehranstalten, bearbeitet von Prof. Dr. E. Löwenhardt, Halle, und Dr. J. Reitinger, Amberg. In zwei Ausgaben: a) mit, b) ohne Anhang „Grundzüge der Geologie" von Prof. Dr. Fr. Schöndorf, Hildesheim. 2., verb. Auflage, mit 22 Abbildungen im Text. Leitfaden für die chemischen Schülerübungen zur praktischen Einführung in die Chemie von Prof. Dr. E. Löwenhardt, Halle. 5. Auflage, mit 16 Abbildungen. Verlag und Druck von B. G. Teubner, Leipzig und Berlin, 1928 und 1929. Kart. zus. RM. 7,60.

Ein Schulbuch, dessen einzelne Teile schon in zahlreichen Auflagen erschienen sind, hat sich bewährt; es ist an zahlreichen Schulen erprobt und durch die Mitarbeit der Lehrer, die es ihrem Unterricht zugrunde legten, in chemischer und didaktischer Beziehung hieb- und stichfest geworden. In diesen Richtungen sind also keine Ausstellungen zu machen. Von den technischen Angaben bedürfen aber einige der Revision. In formeller Beziehung fiel mir auf, daß die chemischen Gleichungen alle mit einem Pfeil und nicht mit einem Gleichheitszeichen geschrieben sind. Der Verfasser hat ja in gewisser Beziehung recht, im mathematischen Sinne sind es keine Gleichungen; die auf beiden Seiten stehenden Stoffe sind ungleich, und nur die Gewichte der Stoffe sind gleich; aber in der gesamten chemischen Literatur wird doch das Zeichen „=" gebraucht. Da dürfte es für die Schüler besser sein, wenn sie sich von vornherein an diese Schreibart gewöhnen.

Eines grundsätzlichen Bedenkens konnte ich mich aber beim Durchlesen der Bücher nicht entwehren: Ist es nicht zu viel des Guten, was da unseren Schülern geboten wird? Diejenigen von ihnen, die nur einigermaßen den gebotenen Stoff aufnehmen, werden enttäuscht sein, wenn sie auf die Hochschule kommen, um Chemie zu studieren und dann den Anfängerunterricht durchmachen sollen. Sie werden denken: „Das können wir ja schon alles" und die Vorlesungen schwänzen. Dieses Bedenken trifft zum Teil auch auf den Leitfaden für Schülerübungen zu; allerdings ist bei diesem erfreulicherweise die Analyse ganz zurückgedrängt, so daß der strengen analytischen Ausbildung im Laboratorium der Hochschule nur wenig vorweggenommen worden ist; aber die Summe des Stoffes, die hier aus dem Gebiet der präparativen Chemie geboten wird, scheint mir auch hier zu groß.

Die Ausstattung der Bücher ist tadellos; bei einigen Zeichnungen fehlt im Text die Erklärung der Buchstaben.

Rassow. [BB. 203/06.]

Kurzgefaßtes Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von S. Edlbacher. W. de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1929. 230 Seiten. RM. 10,50; geb. RM. 12,—.

Nimmt man die verschiedenen Lehrbücher der physiologischen Chemie zur Hand, so ist es interessant zu beobachten, wie verschieden die einzelnen Bearbeiter ihre Aufgabe auffassen. In den meisten Werken findet man Darstellungen, die mehr die biologische Seite der physiologischen Chemie berücksichtigen und ihre engen und zahlreichen Beziehungen zur inneren Medizin darstellen. Das ist die ältere Richtung. Seitdem aber die großen Meister der physiologischen Chemie in gewaltigem Anlauf dieser Wissenschaft große Gebiete der reinen Chemie erschlossen haben, hat es die Autoren gereizt, auch von mehr chemischen Gesichtspunkten aus unser Wissen von der physiologischen Chemie darzustellen. Einen solchen Versuch hatte um die Jahrhundertwende Röhmann in seiner „Biochemie" gemacht.

Seitdem sind viele neue Erfahrungen auf dem Gebiete der physikalisch-physiologischen Chemie gesammelt worden, und Edlbacher hat es unternommen, eine gedrängte Übersicht über den heutigen Stand unserer Kenntnisse zu geben. Sein Lehrbuch setzt weder viel chemische noch physikalische Kenntnisse voraus, es liest sich leicht, und der Student sowohl wie der klinische Assistent hat Gelegenheit, aus dem leicht verständlichen Werk über den gesicherten Bestand unseres Wissens wie auch über die derzeit aktuellen Probleme sich rasch zu orientieren.

Mit großer Kunst hat Edlbacher es verstanden, auf verhältnismäßig kleinem Raum ein so großes Material zusammenzubringen.

Das Buch verdient, eifrig studiert zu werden. Bei dem jetzt herrschenden Interesse für physiologisch-chemische Fragen wird es sicher eine große Verbreitung finden und zu seinem Teil dazu beitragen, das Verständnis für unsere schöne Wissenschaft in die weitesten Kreise zu tragen.

H. Steudel. [BB. 336.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Rationalisierung wissenschaftlicher Gemeinschaftsarbeit in der Anstrichtechnik.

Der im Jahre 1926 auf Anregung der Lack und Farben erzeugenden Industrie und der Großverbraucher beim Verein deutscher Ingenieure gebildete Fachausschuß für Anstrichtechnik wurde in diesen Tagen durch übereinstimmenden Beschluß des Vereins deutscher Ingenieure und des Vereins deutscher Chemiker erweitert. Er führt jetzt die Bezeichnung **„Fachausschuß für Anstrichtechnik im Verein deutscher Ingenieure und Verein deutscher Chemiker"**. Die Geschäftsführung bleibt nach wie vor in der Geschäftsstelle des Vereins deutscher Ingenieure, Berlin NW 7, Ingenieurhaus. In der Zusammensetzung des Fachausschußvorstandes unter der Leitung des Herrn Ministerialrat Dr.-Ing. Ellerbeck, Reichsverkehrsministerium Berlin, tritt keine Änderung ein. Vertreter des Vereins deutscher Chemiker im Fachausschußvorstand ist Kommerzienrat Dr. Gademann, Schweinfurt.

Diese gemeinsame Förderung wissenschaftlicher Arbeit wird zweifellos auf die Klärung offener Fragen der Anstrichstoffe wie der Anstrichtechnik außerordentlich befruchtend wirken. Die Veranstaltungen des Fachausschusses[1]) und seine wissenschaftlichen Forschungen, die bisher schon die lebhafte Aufmerksamkeit der Fachleute erregt haben, werden sie durch die Erweiterung in noch größerem Maße finden.

Wir bitten unsere Mitglieder, die Arbeit des Fachausschusses durch rege Beteiligung zu unterstützen.

ABKOMMEN ÜBER DIE VEREINSZEICHEN

Der Verein deutscher Chemiker wird die ihm unter Nr. 409 529 geschützten Anfangsbuchstaben V. d. Ch. in Zukunft als Vereinszeichen für allgemeine und Werbezwecke benutzen. Einzelnen Abteilungen des Vereins kann das Zeichen für Sonderzwecke überlassen werden. Anträge sind an die Geschäftsstelle, Berlin W 35, Potsdamer Str. 103 a, zu richten.



Mit dem uns angegliederten **Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands e. V.** ist am 21. 3. 1929 folgendes Abkommen getroffen worden:

1. Der Verein deutscher Chemiker gestattet den Mitgliedern des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker, kurz Verband genannt, die Benutzung des dem Verein eingetragenen Zeichens Nr. 409 529 in Verbindung mit dem Zusatz: „Analytiker und Gutachter im Verein deutscher Chemiker."

Die gleiche Berechtigung kann auch anderen öffentlich bzw. gutachtlich tätigen Chemikern, die Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker sind, auf Antrag erteilt werden, der an den Verein deutscher Chemiker zu richten ist. Der Verein führt eine Liste über die Personen, denen die Berechtigung zur Benutzung des Zeichens erteilt ist.

2. Die Eintragung in die Liste ist an folgende Bedingungen geknüpft:

a) Zugehörigkeit zum Verein deutscher Chemiker,

b) Verpflichtung auf Einhaltung der Vorschriften des Allgemeinen deutschen Gebührenverzeichnisses für Chemiker,

c) Verpflichtung zur Ausübung der Berufstätigkeit nach bestem Wissen und Gewissen und in einer den Interessen des Chemikerstandes würdigen und den guten Sitten entsprechenden Art,

d) Verpflichtung, bekanntgewordene mißbräuchliche Verwendung des Zeichens dem Verein deutscher Chemiker sofort zu berichten,

e) Verpflichtung zur Zahlung einer Anerkennungsgebühr von 5,— RM. für das Jahr an den Verein deutscher Chemiker und einmalig 3,— RM. für den Druckstock.

3. Über die Eintragung in die Liste und andererseits Entziehung des Zeichens entscheidet endgültig eine vom Verein deutscher Chemiker eingesetzte Kommission von mindestens drei und nicht mehr als fünf Personen.

4. Die Entziehung der Benutzungsberechtigung kann erfolgen:

a) bei Verstößen gegen Ziffer 2,

b) bei Vorliegen eines wichtigen Grundes, insbesondere bei Mißbrauch oder unlauterer Verwendung des Zeichens.

Eine Löschung in der Liste kann auch auf Antrag des Eingetragenen erfolgen, aber nur zum Schluß eines Kalenderjahres.

5. Der Verein deutscher Chemiker behält sich das Recht vor, die Entziehung der Zeichenberechtigung in von ihm bestimmten Zeitschriften und Tageszeitungen auf Kosten desjenigen, dem die Berechtigung entzogen ist, zu veröffentlichen.

6. Mit dem Aufhören der Mitgliedschaft zum Verein deutscher Chemiker oder Entziehung der Benutzungsberechtigung sind Stempel und Druckstöcke für das Verbandszeichen zu vernichten oder zurückzugeben. Drucksachen, Werbemittel usw., die das Verbandszeichen tragen, dürfen nicht mehr benutzt werden.

Der Verein deutscher Chemiker hat weiterhin mit der **Dechema**, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V., über die Benutzung des ihm geschützten Zeichens Nr. 305 124 folgende Vereinbarung getroffen:



Der Verein deutscher Chemiker gestattet der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V. die Benutzung des dem Verein eingetragenen Zeichens Nr. 305 124 in der Weise, daß die Dechema die Erlaubnis zur Benutzung des Zeichens ihrerseits an Firmen weitergibt. Für diese Mitbenutzung des Zeichens gelten für die Dechema die folgenden Beschränkungen:

1. Das Mitbenutzungsrecht der Dechema an dem Verbandszeichen erstreckt sich zunächst bis zum Ablauf der ersten zehnjährigen Schutzfrist des Zeichens, also bis zum 31. März 1933. Der Verein deutscher Chemiker wird für die Verlängerung des gesetzlichen Schutzes Sorge tragen. Diese Verlängerung bewirkt automatisch das Weiterbestehen dieses Vertrages.

2. Die Dechema hat dem Verein deutscher Chemiker jeweils die Firmen zu nennen, denen die Dechema die Benutzung des Zeichens erlaubt. Diese Erlaubnis darf naturgemäß nur im Rahmen der vom Verein deutscher Chemiker aufgestellten und bei Anmeldung des Zeichens dem Patentamt eingereichten Zeichensatzung erfolgen.

3. Die Dechema darf die Benutzung des Zeichens nur in der Weise gestatten, daß zu der eingetragenen Form des Zeichens zwei parallele Geraden unten hinzugefügt werden, und daß zwischen oder über diesen Geraden die Nummer oder das Zeichen derjenigen Firma, die das betreffende Gerät herstellt, klar erkennbar angebracht ist.

4. Der Verein deutscher Chemiker behält auf Antrag der Dechema sich das Recht vor, die Benutzung des Zeichens durch eine Firma, welche den oben angegebenen Grundsätzen nicht entspricht, jederzeit von sich aus zu verbieten.

Anträge von Firmen auf Verleihung des Zeichens Nr. 305 124 (DENOG-Schutzzeichen) sind an die Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V., Seelze b. Hannover, zu richten.

---

[1]) Vgl. z. B. Ztschr. angew. Chem. 42, 1081 [1929], und Sitzungskalender Chem. Fabr. 2, Heft 47, 3. Umschlagseite [1929].

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für geschäftliche Mitteilungen des Vereins: Prof. Dr. A. Klages, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN • • • GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.–,	RM. 72.–
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.–,	„ „ 46.–
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.–,	„ „ 35.–
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 38.–,	„ „ 43.–
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.–,	„ „ 80.–
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.–,	„ „ 106.–

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.–, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

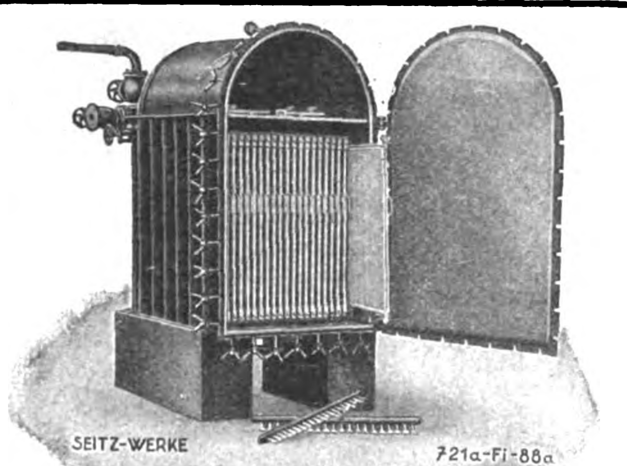
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 48 **30. NOVEMBER 1929 • SEITE 1101–1116** **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:



Seitz'scher Anschwemmfilter mit 30 qm Filterfläche.

Sehr große Mengenleistung! vollständige Suspensionsfreiheit!

bei Flüssigkeiten der chemischen Industrie, wie Laugen, Lösungsmitteln, Wasser usw., mit feinem Gewichts- und volumenmäßig kleinem, aber um so feinerem, fast kolloidalem Trub, liefert der Seitz'sche

Anschwemm-Filter

Hervorragende Klärung • Geringer Platzbedarf • Vollständig geschlossener Bau
Leichte und bequeme Inbetriebsetzung • Sehr schnelle, wenig Arbeitsaufwand erfordernde Reinigung.

U. a. arbeitet der Seitz-Filter bereits mit großem Erfolg in folgenden Betrieben:

Chemische Groß-Industrie:
Kunstseidefabriken, Ammoniakfabriken, Fabriken anorganischer und organischer Salze, Lösungsmittel, Säuren, Lack- und Firnisfabriken, Färbereien, Appreturmittelfabriken, Seifenfabriken, Tintenfabriken, Gerbereien und Lederfabriken, Gelatine- und Leimfabriken, Gerbstoff- und Farbstoffextraktfabriken, Filmfabriken, Filmentwicklungsanstalten und lithographischen Anstalten, Mineralölwerken.

Pharmazeutische Industrie:
Fabriken ätherischer oder alkoholischer Lösungen (Haarwasser, Parfüms usw.) von Pflanzenextrakten, Harzlösungen, flüssiger Seife, pharmazeutischer Lösungen, Tinkturen, Seren.

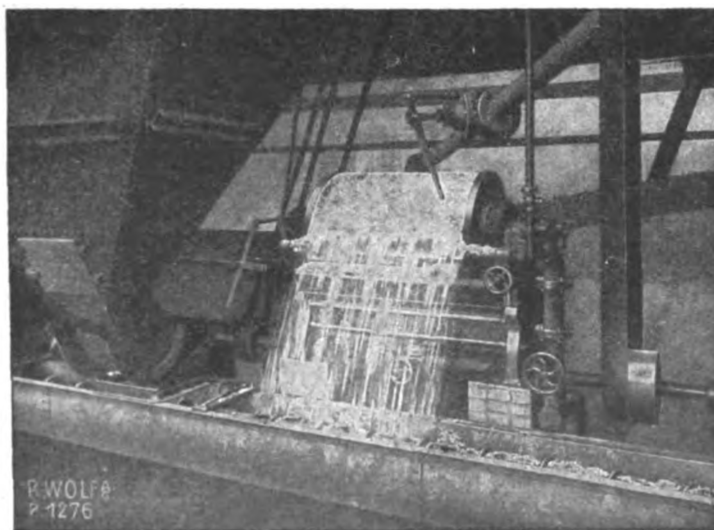
Nahrungsmittel-Industrie:
Fabriken flüssiger Nahrungs- und Genußmittel, vegetabilischer Öle und der Verwertung industrieller Produkte aus denselben, Zuckerfabriken Preßhefefabriken.

Wasserfiltration:
In vielen chemischen Fabriken, insbesondere Kunstseidefabriken, Fabriken photographischer Produkte, spielt die vollständige Klarheit von Wasser eine große Rolle. Jede suspensierte Verunreinigung im Wasser, auch wenn sie in feinster Form vorliegt, beseitigt der Seitz-Filter in vollendeter Weise.

Kostenanschläge, Ingenieurbesuch und Probefiltration unverbindlich.

SEITZ-WERKE G. M. B. H. / Kreuznach (Rheinl.)

Säurefest —



ist das R. Wolf-Zellenfilter

ein unentbehrlicher Apparat in der chemischen Industrie geworden.

Material: Gußeisen gummiert, Schmiedeeisen homogen verbleit, aus Silumin, Holz oder Kupfer. Verlangen Sie den Besuch eines unserer Filter-Sachverständigen.



**MASCHINENFABRIK BUCKAU R. WOLF A.-G.
MAGDEBURG**

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen durc
Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Corneliusstraße

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 1101—1116 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 9 | 30. November 1929, Nr. 48

Physikalische Prüfungen an Pigmenten.

Von Dr. F. Schmid,
Wissenschaftliche Laboratorien der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft, Berlin.

(Eingeg. 25. Mai 1929.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. am 24. Mai 1929 zu Breslau.

Inhalt: Im Anschluß an die Erörterungen der wissenschaftlichen Grundlagen für die Bestimmung der Helligkeit, des Deckvermögens und des Färbevermögens werden Verbesserungen an den bisherigen Methoden bzw. neue Verfahren zur Bestimmung dieser drei wichtigen farbtechnischen Kennzahlen beschrieben.

Die Erkenntnis, daß bei Stoffen, die als Körperfarben in Betracht kommen, neben ihrem chemischen Charakter die physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften eine große Rolle für deren Eignung als Pigmente spielen und auch ihren Handelswert bestimmen, hat in den letzten 30 Jahren die gebührende Verbreitung gefunden, und es sind demzufolge auch bereits viele Methoden zur Messung der physikalischen Kennzahlen an Pigmenten ausgearbeitet worden. Die Vielheit der Methoden und das fortgesetzte Suchen nach neuen kennzeichnet die Situation dahin, daß die Entwicklung noch nicht beendet ist und die Methoden noch nicht allen Anforderungen genügen. Ich muß mich bei der kurzen Übersicht über das bisher Erreichte darauf beschränken, einige wichtige allgemeine Gesichtspunkte hervorzuheben, und will im Anschluß daran kurz die Erfahrungen mitteilen, die in den Laboratorien der Auer-Gesellschaft mit einigen der bekannten Meßmethoden gesammelt worden sind. Die Auswahl, die wir unter den Methoden getroffen haben, war bestimmt durch die Einfachheit der Apparatur, Zuverlässigkeit und Schnelligkeit der Messungen selbst.

Von physikalischen Kennzahlen der Pigmente interessieren besonders, wenn wir uns der Einfachheit halber auf weiße Pigmente beschränken wollen: die Helligkeit und Weiße, das Deckvermögen, das Färbevermögen und die Teilchengröße.

Eine zweite Gruppe von physikalischen Eigenschaften ist zu berücksichtigen, wenn man zu dem System Pigment-Bindemittel übergeht. Hier wären zu erwähnen: Ölbedarf, Streichvermögen, Ausgiebigkeit usw.

Es sei heute lediglich die erste sehr wichtige Gruppe berücksichtigt.

Alle Methoden zur Bestimmung des Deck- und Färbevermögens sind Helligkeitsmessungen. Es ist daher angebracht, zunächst den Begriff Helligkeit zu diskutieren.

Helligkeit und Weiße eines weißen Pigmentes sind weder identische Begriffe noch physikalisch dasselbe. Unter Helligkeit, wissenschaftlicher Reflexionsvermögen eines Körpers, versteht man den Bruchteil des auffallenden Lichtes, den der Körper zurückstrahlt. Ist die reflektierte Menge des Lichtes 100%, so hat der Körper eine Helligkeit 100 und eine absolute Weiße. Wenn die zurückgestrahlte Lichtmenge kleiner als 100%, die spektrale Intensitätsverteilung aber dieselbe ist wie die des auffallenden Lichtes, so ist der Körper rein grau; ist die spektrale Verteilung eine abweichende, so ist der Körper farbig, er kann aber auch zugleich farbig und grau sein. Wir haben also zu unterscheiden zwischen Körpern mit einer Helligkeit z. B. von 90%, von denen der eine rein grau, der andere farbig, z. B. hellorange ist.

Diese Unterscheidung von Helligkeit und Weiße ist für die folgenden Erörterungen und als Grundlage der Meßmethoden wichtig, da, wie schon erwähnt, alle Methoden auf Helligkeitsmessungen beruhen und nicht auf Messungen der Weiße. Nur wäre noch zu berücksichtigen, inwieweit das Auge auf Weiße und Helligkeit verschieden reagiert.

Es ist zunächst vorauszuschicken, daß das Auge leichter eine schwache Farbigkeit nicht nur bei einem Vergleich, sondern auch absolut sieht, dagegen kleine Helligkeitsunterschiede nur bei einem Vergleich bemerkt, da es je nach der Helle einer Fläche seine Iris, den Blendungsschutzapparat, einstellt. Das Auge hat daher ein schlechtes Erinnerungsvermögen für Unterschiede der Helligkeit. Ein weißes Blatt Papier ist am Tage wie auch in der Dämmerung weiß.

Wir haben also zu unterscheiden zwischen solchen Körpern, die auf das Auge einen weißen Eindruck machen, aber tatsächlich grau sind, und solchen, die farbig erscheinen, aber trotzdem evtl. mehr Licht reflektieren als jene.

Die wissenschaftlichen Zusammenhänge ergeben sich aus Abb. 1[1]).

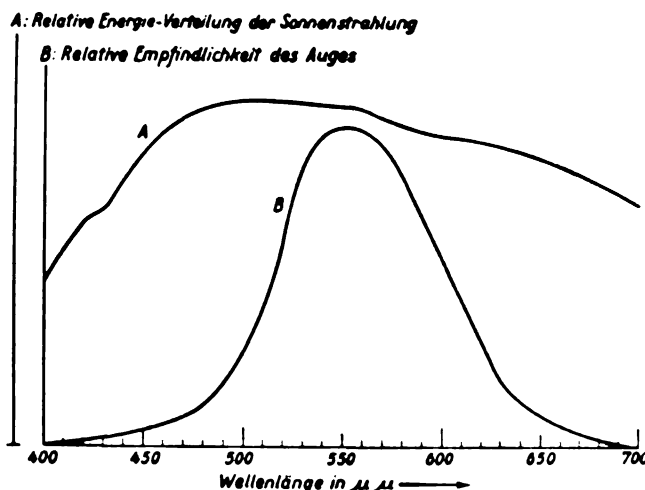


Abb. 1.
Helligkeitsprüfung.

Die Kurve A zeigt die Intensitätsverteilung im Spektrum des reinen Sonnenlichtes mit dem sehr hohen Maximum im Gelb. Die zweite Kurve B stellt die Empfindlichkeit des Auges in den verschiedenen Spektralgebieten dar, gleichfalls mit dem Maximum im Gelb.

Aus den beiden Kurven ist zu ersehen, daß ein Körper, der z. B. im blauen Gebiet bei einer Wellenlänge von 450 $\mu\mu$ Licht absorbiert, also gelblich wird, für das Auge an Helligkeit nur wenig verliert, obwohl er deutlich farbig ist, daß er dagegen viel an Helligkeit einbüßt, wenn er gelbes Licht absorbiert, wodurch er aber kaum farbig wird.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß wir lediglich aus einer Helligkeitsmessung in der üblichen Weise

[1]) Geiger-Scheel, Hdbch. d. Phys., Bd. 19, Abschnitt Lax-Pirani, S. 26 u. S. 422.

bei Tageslicht oder künstlichem Licht nichts über die Weiße eines Pigmentes aussagen können, denn es kann bei gleicher Helligkeit sowohl eine merkliche Farbigkeit nach Rot wie nach Blau bestehen. Um die Farbigkeit selbst zu bestimmen, muß man sich komplizierter Methoden der Spektralphotometrie bedienen, deren Erörterung über den Rahmen der gesteckten Aufgabe hinausgeht.

Über die Bestimmung der Helligkeit der Pigmente ist kurz folgendes zu sagen: Man kann diese entweder an den trockenen Pulvern vornehmen oder an Pasten bzw. Suspensionen der Pigmente, die mit einem beliebigen farblosen Bindemittel hergestellt sind. Die beiden Methoden ergeben nicht identische Resultate. Ich erinnere nur an Blanc fixe und seine starke Helligkeitsabnahme beim Benetzen mit Terpentinöl[2]). Für die Praxis ausschlaggebend ist das Prüfungsergebnis, das unter Anpassung an die Verhältnisse, unter denen das Pigment Verwendung finden soll, ermittelt ist. Im allgemeinen wird es für technische Zwecke zur Überwachung der Fabrikation eines bestimmten Pigmentes und für den Vergleich gleichartiger Produkte genügen, die Helligkeit der pulverförmigen Pigmente zugrunde zu legen. Es sei aber hier schon hervorgehoben, daß bei Pigmenten mit schlechtem Deckvermögen und niedrigem Brechungsindex die Unterschiede in der Helligkeit von Pulver und Anreibung größer sind als bei den hochdeckenden Pigmenten mit hohem Brechungsindex.

Die wissenschaftliche Grundlage für die Abnahme der Helligkeit beim Benetzen eines Pulvers geht aus den folgenden Erörterungen hervor.

Das Reflexionsvermögen, also das Verhältnis der Intensitäten von zurückgestrahltem und aufgestrahltem Licht einer Fläche ist abhängig vom Brechungsexponenten des Pigmentes und wird beherrscht durch das Gesetz von Fresnel[3]).

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2 = \left(\frac{\frac{n_2}{n_1} - 1}{\frac{n_2}{n_1} + 1}\right)^2$$

Die Gleichung zeigt, daß das Quadrat des Verhältnisses der Brechungsexponenten oder ihrer Differenz den Bruchteil an reflektiertem Licht bestimmt. Ist die Differenz der Brechungsexponenten 0, so tritt keine Reflexion ein. Körper, die nur eine geringe Differenz aufweisen, lassen viel Licht durch, womit die wissenschaftliche Deutung der obengenannten Terpentinölprobe gegeben ist.

Aus der Fresnelschen Gleichung folgt, daß die Menge an reflektiertem Licht abhängig ist von dem Quadrat der Verhältnisse der Brechungsexponenten, also unabhängig ist von der Reihenfolge, in der das Licht Substanzen von verschiedenem Brechungsindex durchstrahlt. Jedes Teilchen reflektiert zweimal denselben Bruchteil des eintretenden Lichtes, und zwar sowohl an der Eintritts- wie an der Austrittsfläche.

Durch obiges Gesetz ist nur die Lichtmenge, die an einer Fläche reflektiert wird, bestimmt. Liegt ein Pulver vor, so wird die Menge an reflektiertem Licht bestimmt durch die Größe oder Zahl der Flächen, die von dem Licht getroffen werden. Für ein pulverförmiges Pigment ist die reflektierte Lichtmenge von seiner Oberflächenentfaltung, also von seiner Teilchengröße, abhängig. Wir wollen dies an einem Beispiel erläutern. Wir denken uns 1 g Pigment in relativ großen Würfeln dicht aneinander angeordnet, sie bedecken eine relativ kleine Fläche, die nur eine verhältnismäßig kleine Lichtmenge zurückwirft. Verkleinern wir die Kantenlänge der Würfel auf die Hälfte, so erhalten wir die achtfache Teilchenzahl, mit der eine Fläche von doppeltem Ausmaß bedeckt werden kann. Die reflektierte Lichtmenge muß dann doppelt so groß sein. Komplizierter sind natürlich die Verhältnisse, wenn die Teilchen hintereinander angeordnet sind. Auch dieser Fall ist rechnerisch nicht allzu schwierig zu beherrschen.

Als Beispiel für den Einfluß des Brechungsexponenten auf das Reflexionsvermögen wollen wir dies zahlenmäßig für Zinkoxyd (Brechungsindex 2,01) und Titandioxyd bzw. Rutil mit dem Brechungsindex 2,71 berechnen, und zwar für den Fall, daß beide Stoffe in Leinöl mit einem Brechungsindex von 1,48 eingelagert sind.

Es gilt für eine Zinkoxydfläche:

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{2{,}01 - 1{,}48}{2{,}01 + 1{,}48}\right)^2 = \left(\frac{0{,}53}{3{,}49}\right)^2 = 0{,}02306$$

Analog für eine Rutilfläche:

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{2{,}71 - 1{,}48}{2{,}71 + 1{,}48}\right)^2 = \left(\frac{1{,}23}{4{,}19}\right)^2 = 0{,}08618$$

Aus dieser Ausrechnung ersieht man, daß die Reflexion an einer Rutilfläche beinahe viermal so groß wie an einer Zinkoxydfläche ist, wenn sich beide in Leinöl befinden.

Für Mischpigmente ergibt sich aus der Fresnelschen Gleichung, daß ein Maximum an Lichtreflexion dann vorliegt, wenn jedes Teilchen frei im Bindemittel schwebt, denn dann wird sowohl die Zahl der reflektierenden Flächen wie auch der Sprung der Brechungsexponenten den größtmöglichen Wert haben. Beim Zusammenwachsen oder Zusammenkleben gleichartiger Teilchen haben wir einen Verlust an reflektiertem Licht durch Verminderung der Zahl der reflektierenden Flächen, beim Zusammenwachsen von Teilchen mit verschiedenem Brechungsindex haben wir einen Verlust an reflektiertem Licht, dadurch, daß die Differenz der Brechungsexponenten an den Berührungsflächen im allgemeinen eine kleinere geworden ist. Dies gilt nicht für den praktisch bei Anstrichfarben nicht vorkommenden Fall, daß eines der Pigmente einen niedrigeren Brechungsindex als das Bindemittel hat.

Diese einfachen und eindeutigen Verhältnisse gelten nur, solange die Teilchen einen Durchmesser haben, der größer ist als die kleinste Wellenlänge sichtbaren Lichts, also mehr als etwa 0,4 μ beträgt. Werden die Teilchen kleiner, so treten Beugungserscheinungen auf, die die Teilchen für Licht scheinbar durchlässiger machen. Das Deckvermögen muß demnach bei einer bestimmten Teilchengröße ein Optimum haben[4]).

Die reflektierte Lichtmenge ist also bei Weißpigmenten vorwiegend von der Differenz der Brechungsexponenten von Pigment und Bindemittel und von der Teilchengröße des Pigmentes abhängig, während die Einflüsse auf die Lichtreflexion durch die Gestalt, Struktur und Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen sehr kompliziert sind und an Bedeutung gegenüber den beiden erstgenannten Faktoren zurücktreten. Diese kurzen theoretischen Auseinandersetzungen genügen als wissenschaftliche Grundlage für die Erörterung von Färbevermögen und Deckvermögen der Pigmente.

Unter Färbevermögen verstehen wir die mehr oder minder große Fähigkeit eines Pigmentes, seine eigene

[2]) Eibner, Malmaterialienkunde 1909, 47.

[3]) Goldschmidt, Die Farbe, Nr. 4, S. 6 [1921].

[4]) W. Ostwald, Kolloid-Ztschr. 14, 1 [1915]; Die Farbe, Nr. 11 [1921]. Siehe auch Goldschmidt, Die Farbe, Nr. 4, S. 7 [1921].

Farbe zur Wirkung zu bringen. Diese Eigenschaft wird in der Weise geprüft, daß das zu begutachtende Pigment mit einem in der Helligkeit sehr verschiedenen gemischt wird. Man wählt hierzu bei weißen Pigmenten ein schwarzes oder dunkles Pigment und sagt, ein Pigment A hat ein besseres Färbevermögen als ein Pigment B, wenn beim Mischen gleicher Gewichtsteile A bzw. B mit gleichen Gewichtsteilen des als Indikator dienenden Schwarz- oder Buntpigments die Mischfarbe aus A heller ist als die aus B. Die zur Erzielung gleicher Farbtiefe bzw. gleicher Helligkeit notwendige Menge Bunt oder Schwarz ist der Maßstab für die zahlenmäßige Beurteilung des Färbevermögens.

Das Färbevermögen ist an trockenen Pulvern und an Ölanreibungen zu bestimmen. Die relativen Werte für das Färbevermögen sind in beiden Fällen verschieden groß. Für verschiedene Pigmente verschieben sie sich, aber gleichsinnig. Sie sind bei nicht allzuhellen Mischungen weitgehend unabhängig von dem Verhältnis Pigment zu Bindemittel, dies gibt die Berechtigung, die Bestimmungen des Färbevermögens in dünnen Suspensionen auszuführen.

Wichtig für die Ausführung praktischer Messung ist die auch theoretisch leicht zu begründende Erfahrung, daß die Korngröße der beiden Pigmente von derselben Größenordnung sein muß. Starke Abweichungen der Korngrößen führen zur Ungleichmäßigkeit in der Farbänderung bei verschiedenen Mengenverhältnissen der beiden Pigmente.

Bisher sind bekannt zur quantitativen Bestimmung des Färbevermögens das Verfahren von Ostwald[5]), Bestimmung der Helligkeit trockner Pulvergemische bekannter Zusammensetzung im Chrometer und Auswertung nach einem graphischen Verfahren, das Verfahren von Wolski[6]), Bestimmung der Menge Schwarz (in 1/10 ‰), die die Helligkeit pastenartiger Anreibungen der Weißpigmente auf 50% herabsetzt. Die Messungen erfolgen mit dem Halbschattenphotometer nach Ostwald. Kürzlich bekanntgeworden ist noch das Verfahren von Bruce[7]). Ermittlung der Helligkeit verschiedener pastenartiger Anreibungen bekannter Zusammensetzung mit dem Polarisationsphotometer und Auswertung der Messungen auf Grund einer empirischen Formel.

Unter Deckvermögen verstehen wir bei einem weißen Pigment die Fähigkeit, einen dunklen Untergrund vollständig zu verdecken, so daß die Fläche scheinbar weiß erscheint, scheinbar nur deshalb, weil es praktisch wie auch theoretisch genügt, den Untergrund soweit zu decken, daß wir unter die Sichtbarkeitsempfindlichkeit des Auges kommen, die nach dem Weber-Fechnerschen Gesetz bei etwa 1% Helligkeitsdifferenz liegt.

Wir wählen als Maß für das Deckvermögen die Anzahl Quadratmeter, die wir mit 1 kg Pigment und mit Firnis als Bindemittel auf mattschwarzem Grund vollständig decken können. Das Deckvermögen hängt ab vom Reflexionsvermögen des Pigmentes und wird daher bestimmt durch Brechungsexponent und Teilchengröße, wie wir dies schon auseinandergesetzt haben. Die handwerksmäßige Bestimmung erfolgt auf schwarz-weiß gestreiftem Grund[8]). Eindeutig sind die Bestimmungen auf diese Weise nur dann, wenn der schwarze Untergrund absolut schwarz und matt ist. Bei der Ausführung muß man eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln innehalten, die für die Genauigkeit der Messungen von Bedeutung sind. So dürfen die Striche nicht zu schmal und die Zwischenräume nicht zu eng gewählt werden, da durch die Streuung des reflektierten Lichtes in den durchstrahlten Farbschichten die scharfe Begrenzung der Linien leidet und die Helligkeitskontraste gemindert werden.

Diese Methode, die den Bedingungen der Praxis nachgebildet ist, gibt keine sehr genauen Zahlen für das Deckvermögen und ermöglicht auch nicht, derartige Bestimmungen mit wenig Substanz in kurzer Zeit auszuführen. Es sind daher eine ganze Reihe von Apparaten und physikalischer Methoden beschrieben worden, um das Deckvermögen zu bestimmen.

Dem Prinzip der Anstrichmethode am nächsten stehen die einfachen Keilverfahren von Wolff[9]) oder Ostwald[10]) oder das Pfundsche Kryptometer[11]). Diese Methoden und Apparate dürfen als bekannt vorausgesetzt werden.

Etwas abweichend ist die Methode von Aabye[12]), der in einer Küvette bestimmt, welche Schichthöhe einer 1%igen Suspension des Pigmentes genügt, um die Helligkeitsunterschiede eines halbschwarzen und halbweißen Untergrundes zum Verschwinden zu bringen. Sie steht der Anstrichmethode besonders nahe. Die Empfindlichkeit der Methode leidet durch die Streuung des Lichtes in den relativ dicken Schichten, die in Frage kommen.

Bruce[13]) bringt einen Anstrich auf eine halb schwarz halb weiße Fläche und bestimmt mit dem Polarisationsphotometer die Helligkeitsdifferenz der beiden Hälften, die er in Abhängigkeit von der Schichtdicke auswertet. Bei Hallett[14]) wird die Zerstreuung des Lichtes innerhalb eines Anstrichs, die proportional der Deckung ist, ausgenutzt. Wolski[15]) bestimmt im Hasch an 1%igen Suspensionen die Schichthöhe, die eben halbe Deckung gibt.

Während bei diesen Methoden mit auffallendem Licht gearbeitet wird, erfolgt bei dem Verfahren nach Laurie, Beck, Stutz und Pfund die Prüfung im durchfallenden Licht. Laurie[16]) prüft die Lichtdurchlässigkeit von Suspensionen mit dem Tintometer. Beck[17]) bestimmt an Pasten die Schichtdicke, die eben Licht durchtreten läßt. Stutz und Pfund[18]) bestimmen an sehr dünnen Suspensionen die durchtretende Lichtmenge bei konstanter Schichtdicke.

Die Auswertung der gefundenen Zahlen ist nicht einheitlich. Auch der zahlenmäßige Ausdruck für das Deckvermögen ist verschieden. Teils wird dieses angegeben als Verhältniszahl von Gewichtsmengen, die gleiche Deckung auf gleichen Flächen zu erzielen erlauben. Ganz ungeeignet ist der Ausdruck: Fläche

---

[5]) Wilh. Ostwald, Die Farbe, Nr. 12 [1921], Verlag Unesma.

[6]) Wolski, Ztschr. angew. Chem. 38, 834 (Referat) [1925]; s. auch Wagner, Die Körperfarben, S. 46 [1928].

[7]) Bruce, Research Papers of Standards 1928, Nr. 7, S. 125—150.

[8]) Siehe z. B. Tätigkeitsbericht des Materialprüfungsamtes 1909 (Ref. Chem.-Ztg. 1910, S. 1344), Vorschläge RAL, Farbe und Lack 1928, 238. Eibner, Malmaterialienkunde 1909, S. 50, u. Lunge-Berl, 1924, Bd. IV, S. 736.

[9]) Wolff, Farben-Ztg. XVI, 2577 [1911].

[10]) Ostwald, Die Farbe, Nr. 19, S. 6, u. Nr. 31, S. 3.

[11]) Gardner-Scheifele, Untersuchungsmethoden 1928, 13.

[12]) Eibner, Lunge-Berl, Bd. IV, S. 739 [1924].

[13]) Gardner-Scheifele, S. 22, und Technologic Papers of the Bureau of Standards, Nr. 306.

[14]) Gardner-Scheifele, 1928, 20.

[15]) Ztschr. angew. Chem., l. c.

[16]) Oil and Colour Trade Journal 1907, 1758 u. 1973.

[17]) Chem.-Ztg. 1908, 958.

[18]) Ind. Engin. Chem. 19, 51 [1927].

in Quadratmeter, die man mit 1 l oder 1 kg streichfertiger Ölfarbe zu decken vermag. Besser ist das Deckvermögen zahlenmäßig ausgedrückt durch die Fläche in Quadratmeter, die mit 1 kg Pigment vollständig deckend gestrichen werden kann, was als Deckzahl des Pigmentes häufig bezeichnet wird. Dieser zahlenmäßige Ausdruck kommt wohl den Bedürfnissen der Anstrichtechnik nach. Für wissenschaftliche Zwecke wird er aber durch eine Zahl zu ersetzen sein, die man auf Grund normierter Bestimmungsmethoden ermittelt.

Vielfach ist, insbesondere von Sacher[19]), darauf hingewiesen worden, daß eine Parallelität zwischen Deckvermögen und Färbevermögen besteht. Auf Grund unserer Erfahrungen können wir sagen, daß dies recht häufig bei Weißpigmenten der Fall ist, aber durchaus nicht verallgemeinert werden darf. Die Ursachen für die Abweichungen sind noch nicht ganz geklärt, dürften aber mit der Teilchengröße, der Struktur, Gestalt und Oberflächenbeschaffenheit der Einzelteilchen im Zusammenhang stehen. Es ist anzunehmen, daß die optimale Teilchengröße für das Färbevermögen etwas niedriger ist als die für das Deckvermögen.

Es muß noch kurz auf den Einfluß eingegangen werden, den eine Änderung der Helligkeit der Pigmente auf das Deckvermögen und Färbevermögen ausübt.

Denken wir uns eine Küvette, in der sich eine dicke Suspension eines Pigmentes in Öl befindet und deren Schichtdicke so groß ist, daß durch diese Suspension nur noch eine ganz kleine, aber bestimmte Menge Licht hindurchtritt, die wir durch irgendeine photometrische Vorrichtung bestimmen. Füllen wir nun eine gleich konzentrierte Suspension desselben Pigmentes, nachdem wir es schwach grau gefärbt haben, in die Küvette, so wird dieselbe Schwächung des Lichtes bei einer kleineren Schichtdicke erreicht werden als im ersten Fall, weil neben der Reflexion noch eine Absorption des Lichtes auftritt.

Um nun auf die praktischen Fälle überzugehen, brauchen wir nur die Schichtdicke so groß zu wählen, daß das hindurchgelassene Licht unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze des Auges bei der in Frage kommenden Tagesbeleuchtung sinkt. Es ergibt sich hieraus z. B., daß bei Anstrichen die Schichtdicke bzw. Anstrichzahl zur Erzielung von Deckung bei rein weißen Pigmenten eine größere ist als bei schwachgrauen.

Praktische Messungen haben ergeben, daß bei den wichtigsten in Frage kommenden Weißpigmenten eine Abnahme der Helligkeit des Pigmentes um eine Einheit im Bereich einer absoluten Helligkeit von 90 bis 100 die Deckzahl des Pigments, etwa um 4 bis 5% gesteigert wird. Während also bei der Deckfähigkeitsmessung minder helle Pigmente scheinbar eine bessere Deckung ergeben, ist dies beim Färbevermögen gerade entgegengesetzt. Es wird die Menge Schwarz, die für eine bestimmte Helligkeit notwendig ist, verkleinert. Die Abnahme des Färbevermögens scheint nach unseren Versuchen proportional der Helligkeitsabnahme des Pigmentes zu sein. Auf Grund dieser Feststellungen sind daher die Zahlenwerte für das Deckvermögen und Färbevermögen nur dann einwandfrei zu vergleichen, wenn sie auf Pigmente gleicher Helligkeit bezogen sind. Auch dieses Moment trägt mit dazu bei, daß Deck- und Färbevermögen nicht parallel gehen.

Ich will zum Schluß noch kurz die Verfahren skizzieren, die wir zur Bestimmung der Helligkeit, des Deckvermögens und des Färbevermögens verwenden.

[19]) Farben-Ztg. XIII [1907/08]; Ztschr. angew. Chem. 19, 44.

Für die Helligkeitsbestimmung von Pigmentpulvern verwenden wir das Halbschattenphotometer nach Ostwald[20]) und beziehen die Helligkeit auf Normalweiß-

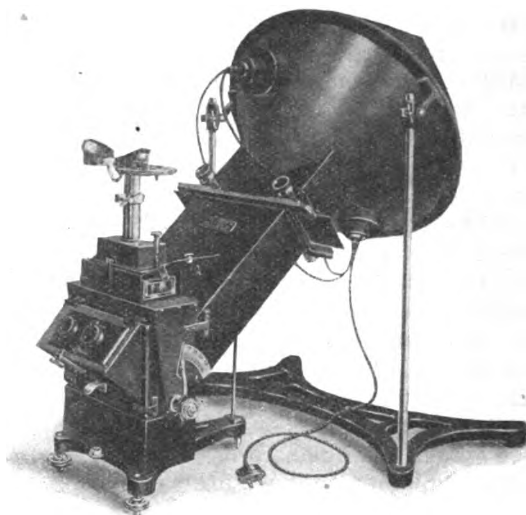


Abb. 2.
Halbschattenphotometer nach Ostwald (Janke u. Kunkel).

plättchen des Handels, deren Reflexionsvermögen wir willkürlich gleich 100 setzen.

Die Helligkeitsmessungen sind nur dann untereinander vergleichbar und stets reproduzierbar, wenn der Bezugskörper konstant ist und die Meßbedingungen stets gleichartig gewählt werden. Die Konstanz der Normalweißplatte, die gegen chemisch reines Magnesiumoxyd nur eine Helligkeit von 96 hat, wird erreicht durch Bedecken mit einer Glasplatte, die sie vor Verschmutzung und mechanische Beschädigung schützt. Da die reflektierte Lichtmenge von der Neigung der Oberfläche der Platten in Richtung des einfallenden Lichtes abhängig ist, muß stets auf genaue Horizontallage der Oberfläche der Platte geachtet werden.

Die zu messenden Pigmentpulver werden mit einer Glasplatte eben gedrückt. Die Ausrichtung ihrer Lage zum einfallenden Licht muß analog wie bei der Normalweißplatte z. B. mit einer kleinen Röhrenlibelle vorgenommen werden. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa 1%, wenn die Messungen im halbdunklen Raum unter Verwendung einer künstlichen konstanten Lichtquelle durchgeführt werden.

Helligkeiten einiger Weißpigmente.

Pigment	Magnesia usta = 100	Normalweißplatte = 100
Magnesia usta	100	104
Blanc fixe, reinst	97—99	101—103
Zinksulfid (Sachtolith) Titandioxyd Lithopone Zinkweiß Bleiweiß	94—97	98—101
Schwerspat, gereinigt	92—94	96—98

Abb. 3.

Die in der Tabelle aufgeführten Werte sind Durchschnittswerte aus einer großen Anzahl Messungen von Material verschiedenster Herkunft, wobei einzelne herausfallende Werte fortgelassen sind. Die Helligkeiten

[20]) Ostwald, Phys. Farbenlehre 1923, 80.

sind in der ersten Kolumne bezogen auf Magnesia usta = 100, in der zweiten Kolumne auf Normalweißplatte = 100.

Die Messungen können in gleicher Weise unter Beachtung der genannten Vorsichtsmaßregeln auch mit dem Stufenphotometer nach Pulfrich von Zeiss ausgeführt werden oder auch mit dem Unimeter nach Bloch[21]) von der Firma Schmidt & Haensch, die in den Abb. 4 und 5 gezeigt sind. Die Meßgenauigkeit dieser sehr bequemen, sorgfältig durchkonstruierten Apparate ist sehr befriedigend.

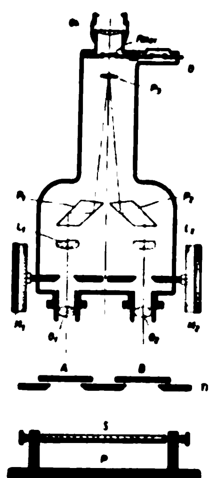


Abb. 4. Stufenphotometer nach Pulfrich (Zeiss).

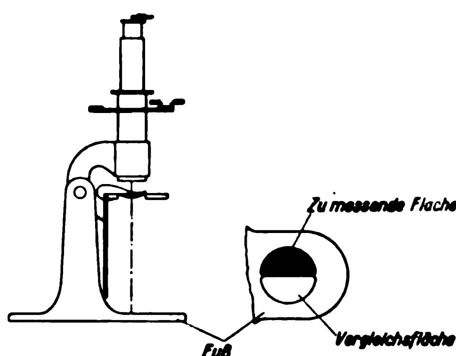


Abb. 5. Unimeter nach Bloch (Schmidt u. Haensch).

Für die Bestimmung des Färbevermögens verwenden wir gleichfalls das Halbschattenphotometer, auch für diese Methoden sind Stupho und Unimeter geeignet.

Wir ermitteln die Helligkeit von Leinölsuspensionen, die konstant 2% Weißpigment und wechselnde Mengen eines Beinschwarzes enthalten. Eine Beurteilung des Färbevermögens ist bereits möglich auf Grund der Helligkeitsmessung einer einzigen Suspension, wofür wir die mit 10% Schwarz, auf Weiß berechnet, bevorzugen. Sind bei einem oder zweckmäßiger zwei Pigmenten stark verschiedenen Färbevermögens die Änderungen der Helligkeit von dem Gehalt an Schwarz ermittelt und graphisch aufgetragen, so kann mit Hilfe dieser Kurven aus der einen Messung in einfacher Weise die Menge Schwarz errechnet werden, die nötig ist, um eine bestimmte Helligkeit zu erzielen.

Wir beziehen alle Messungen auf ein bestimmtes Titandioxyd und setzen die Helligkeit der Suspension dieses Pigmentes mit 10% unseres Beinschwarz gleich 100. Die Testsuspension hat gegenüber der Normalweißplatte = 100 eine Helligkeit von 30.

Für die Messungen selbst verwenden wir statt dieser Graususpension die Normalweißplatte, deren Helligkeit durch Vorschalten einer Mattglasscheibe in das in den Apparat einfallende Licht auf etwa 30 heruntergesetzt ist. Die Helligkeit der Testplatte wird durch Vergleich mit der Testsuspension ermittelt. Wichtig ist, daß die auf Färbevermögen zu messenden Suspensionen in der Küvette in einer solchen Schichtdicke eingefüllt sind, daß der Küvettenboden einen Einfluß auf die Messung nicht mehr ausübt. Diese Schichtdicke ist zum Teil von der Beleuchtungsintensität abhängig.

Die mit dem Hasch für einige Weißpigmente gefundenen Werte für die Helligkeit in Abhängigkeit von der Schwarzkonzentration sind in nachfolgender Abb. 6 graphisch dargestellt.

[21]) Licht u. Lampe **1928**, 207, 244; Chem.-Ztg. **1928**, 488.

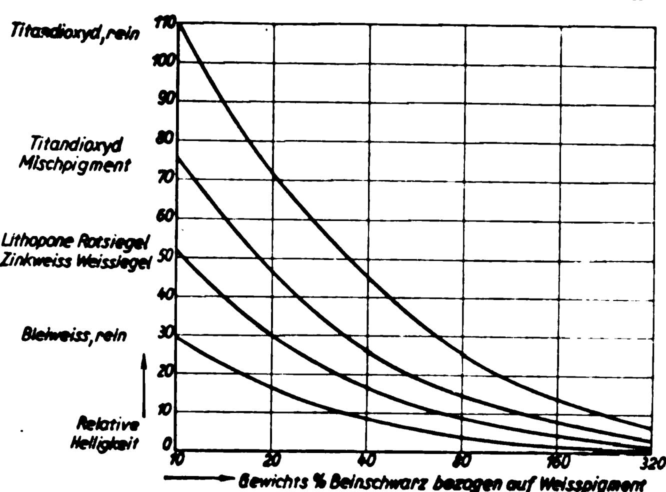


Abb. 6. Abhängigkeit der Helligkeit vom Schwarzgehalt (Färbevermögen).

Die Kurven haben voneinander gleichbleibenden horizontalen Abstand.

An Hand der Kurven ist die Möglichkeit gegeben, den Mehr- oder Minderbedarf an Schwarz (oder Bunt) (numerisch oder in Prozenten ausgedrückt) bei einem zu begutachtenden Pigment gegenüber einem Testpräparat aus einer einzigen Bestimmung z. B. bei einem Verhältnis Weiß zu Schwarz wie 10 : 1 anzugeben, wobei aber das als Indikator verwendete Pigment stets mit zu nennen ist. Es ist lediglich der Quotient aus dem Schwarzgehalt gleich heller Suspensionen des zu prüfenden und des Testpigments zu bilden. Der Faktor ist kleiner als 1, wenn das Testmuster besser färbt als das Gegenmuster, im umgekehrten Fall ist er größer als 1. Im letzteren Fall ist zu der Testpigmentkurve eine gleichsinnige zu zeichnen (was sehr einfach ist, da nur auf gleichen horizontalen Abstand zu achten ist) und der Schwarzgehalt aus dem Diagramm aufzusuchen, der zu dem Helligkeitswert der Testprobe mit 10% Schwarz gehört.

Die relativen Beinschwarzmengen, die mit konstanten Weißpigmentmengen gleiche Helligkeit beim Anreiben in Öl ergeben, sind in der Tabelle 2 (Abb. 7) zusammengestellt.

Verhältniszahlen für die Beinschwarzmengen, die mit konstanter Weißpigmentmenge gleiche Helligkeit ergeben (Ölanreibungen).

Pigment	Verhältniszahlen
Titandioxyd, rein	673
Titandioxyd Mischpigment	348
Lithopone Rotsiegel Zinkweiß	200
Bleiweiß, rein	100

Abb. 7. Färbevermögen.

Für die Bestimmung des Deckvermögens verwenden wir ein Eintauchkolorimeter nach Dubosq, wie es die Abb. 8 zeigt. Das Prinzip unseres Verfahrens ist die Bestimmung der Schichtdicke, bei der eine bestimmte, stets konstante Lichtschwächung, die zwischen $^{1}/_{500}$ bis $^{1}/_{1000}$ des einfallenden Lichtes liegt, erreicht ist, und zwar prüfen wir dünne Leinölsuspensionen verschiedener Konzentration im durchfallenden Licht. Der Bezugskörper ist eine Kombination von Rauchgläsern mit einer Pappscheibe, der im

durchfallenden Licht fast farbtongleich den zu prüfenden Suspensionen ist. Die Verwendung des Bezugskörpers hat den Vorteil, daß wir von der Leuchtintensität der Lampe unabhängig werden. Wir erhalten bei diesem Arbeitsverfahren relative Werte für das Deckvermögen, und zwar in Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration. Aus der graphischen Darstellung dieser Beziehung können wir Angaben machen über die Gewichtsmengen Pigment, die gleiche Deckung bei gleicher Schichthöhe ergeben, und weiter, da das Produkt aus Konzentration und Höhe nach dem Beer-Lambertschen Gesetz konstant ist, Verhältniszahlen für die Flächen ermitteln, die mit der Gewichtseinheit Pigment bei gleicher Schichthöhe zu decken sind.

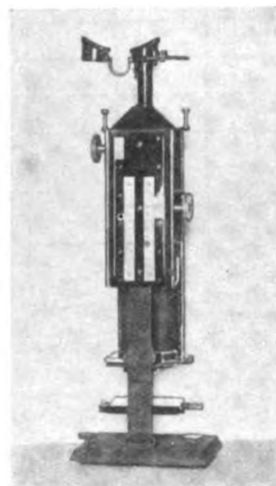


Abb. 8.
Dubosq-Kolorimeter
(Janke und Kunkel.)

Auf Grund der Verhältniszahlen für die Gewichtsmengen Pigment bei gleicher Deckung kann schließlich einiges über die zur Erzielung von Deckung nötigen Anstrichhöhen und Anzahl der Aufstriche ausgesagt werden.

Bei sehr verdünnten Suspensionen der Pigmente erhält man relativ recht große Schichthöhen. Hierbei tritt ein Fehler des Meßverfahrens in Erscheinung, der bedingt ist durch den endlichen Durchmesser der verwendeten Küvetten. Diese lassen Licht zur Seite austreten, das verlorengeht, wodurch bei sehr verdünnten Suspensionen eine kleinere Schichtdicke gemessen wird, als der Konzentration eigentlich entspricht. Dieser Fehler wird merklich erst bei Schichtdicken über 40 mm, wenn die Küvetten einen lichten Durchmesser von 28 mm haben.

Die interessanten Beziehungen zwischen Konzentration und Schichthöhe sind aus der Abb. 9 zu ersehen. Auf der Ordinate sind linear die Schichthöhen, auf der Abszisse die Konzentrationen der Pigmente in den Leinölsuspensionen in logarithmischen Werten eingetragen.

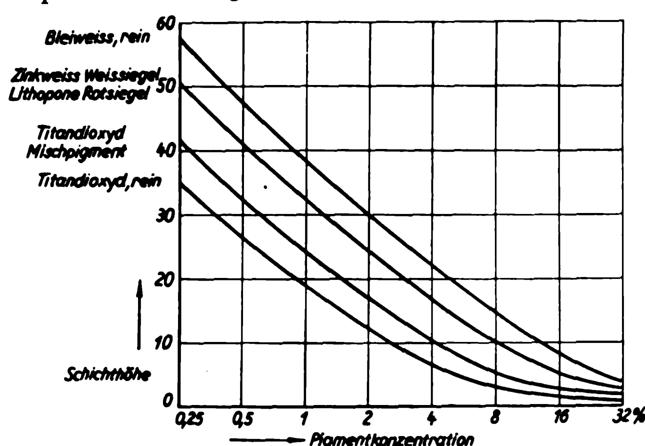


Abb. 9.
Deckvermögen.
Abhängigkeit der Schichthöhe von der Konzentration.

Die Kurven verlaufen sämtlich gleichsinnig, ihr horizontaler Abstand ist konstant. Es liegen senkrecht übereinander die zu einer bestimmten Konzentration gehörigen Werte für die Schichthöhen, die gleiche Deckung ergeben. Das Deckvermögen des Pigmentes ist um so größer, je kleiner der Wert für die Schichthöhe bei einer bestimmten Konzentration ist. Um also ein qualitatives Urteil über das Deckvermögen eines Pigmentes fällen zu können, genügt es, eine einzige Konzentration der Suspension zu messen; wir wählen hierfür die 8%igen Suspensionen.

Horizontal nebeneinander liegen in den Kurven die Werte für die bei gleicher Schichthöhe zur gleichwertigen Deckung erforderlichen Pigmentmengen. Die Verhältniszahlen dieser Werte, bezogen auf das bestdeckende Pigment, das Titandioxyd, sind außerordentlich wichtig; sie sagen uns, wieviel mal mehr im Vergleich zu Titandioxyd von jedem anderen Weißpigment zu verwenden ist, um gleiche Deckung bei gleicher Schichthöhe auf gleicher Fläche zu erzielen. Diese Verhältniszahl ist für jedes beliebige Weißpigment bereits aus einer einzigen Bestimmung zu ermitteln. Voraussetzung ist, daß für das Testpigment die Kurve festgelegt ist. Es braucht dann nur der Quotient der zu gleicher Schichthöhe gehörigen Konzentrationswerte des zu untersuchenden und des Testpigments errechnet zu werden, um den Unterschied im Deckvermögen der Pigmente zahlenmäßig angeben zu können. Diese Verhältniszahlen lassen sich ohne weiteres auch in absolute Zahlen umwandeln, wenn für irgendein Pigment durch sehr sorgfältig ausgeführten Anstrichversuch die Fläche bestimmt ist, die mit 1 kg Pigment deckend zu streichen ist. Derartige Anstrichversuche sind von uns mit reinen Ölfarben ohne Verdünnungsmittel auf schwarz-weiß gestreiftem, nicht saugendem Grund handwerklich richtig ausgeführt worden.

Weil Titandioxyd bereits in einem Anstrich volle Deckung ergibt, sind die möglichen Fehler durch Ungleichmäßigkeiten im Anstrich in diesem Fall am größten und daher leicht zu erkennen. Wir beziehen daher die Deckzahlen, das sind die Flächen, die mit 1 kg Pigment vollständig deckend zu streichen sind, auf den für Titandioxyd ermittelten Wert von 17,5 qm/kg Pigment. Der Quotient aus diesem Wert und der Verhältniszahl des Deckvermögens ergibt zahlenmäßig die Deckzahl für die anderen Pigmente. In der Tabelle 3 (Abb. 10) sind die für die gleichen Pigmente errechneten und durch Anstrichversuche ermittelten Deckzahlen einander gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung ist offensichtlich.

Vergleich errechneter u. durch Anstrichversuche gefundener Deckzahlen für verschiedene Weißpigmente

Pigment	Verhältniszahlen für die Gewichtsmengen Pigment, die gleiche Deckung ergeben	Deckzahl (Pigment) aus Verhältniszahl errechnet	durch Anstrichversuche gefunden
Titandioxyd, rein	100	17,5	17,5
Titandioxyd Mischpigment	170	10,3	10,0
Lithopone Rotsiegel Zinkweiß	330	5,3	5,5
Bleiweiß, rein	545	3,2	3,3

Abb. 10.
Deckvermögen.

Von besonderem Interesse ist besonders für die Anstrichtechnik noch zu wissen, wieviel Anstriche erforderlich sind, um vollständige Deckung zu erreichen. Im Malerhandwerk ist es üblich, die Malfarbe als die besserdeckende zu bezeichnen, die eine geringere Anstrichzahl benötigt.

Bekanntlich läßt sich beim praktischen Anstrich die Schichtdicke nicht beliebig steigern wegen des Auftretens von Runzeln beim Trocknen. Der einmalige Auftrag darf bei reiner Ölfarbe eine Dicke von etwa 55 bis 60 μ nicht überschreiten. Die für die verschiedenen Weißpigmente nötige Schichtzahl ergibt sich aus dem Quotienten der für vollständige Deckung auf schwarzem Grund berechneten Gesamtdicke des Anstrichs durch die Höhe der Einzelschicht (55 μ).

Schichthöhe der Malfarbe und Zahl der Anstriche bei vollständiger Deckung auf schwarzem Grund

$$\text{Schichthöhe in cm} = \frac{a \cdot Vz}{s_M \cdot 17500 \cdot 100}$$

Pigment	Verhältniszahlen	Firnismenge für 100 g Pigment	Spezif. Gewicht Pigment	Spezif. Gewicht Malfarbe	Schichthöhe der Malfarbe bei Deckung	Zahl der Anstriche v. je 55µ Dicke
Titanoxyd, rein	100	75,5 g	3,8	1,63	61,5 µ	1,12
Titanoxyd Mischpigment	170	75,5 g	4,5	1,70	100 µ	1,82
Lithopone Rotsiegel	330	54 g	4,3	1,89	153 µ	2,78
Zinkweiß	330	92 g	5,6	1,64	220 µ	4,00
Bleiweiß	545	30 g	6,8	2,77	146 µ	2,66

Abb. 11.
Deckvermögen.

Die Schichthöhe h des Anstrichs bei vollständiger Deckung ergibt sich aus der Formel

$$h = \frac{a \cdot Vz}{sm \cdot 17500 \cdot 100}$$

Es bedeutet a das Gewicht der aus 100 g Pigment mit Leinöl oder Firnis hergestellten streichfertigen Farbe, sm ihr spezifisches Gewicht, Vz das Gewichtsverhältnis der Pigmentmengen, die bei gleicher Schichthöhe gleiche Deckung geben. Die Werte, die sich mit dieser Formel für schwarzen Grund errechnen, sind in der Tabelle 4 (Abb. 11) zusammengestellt. Sie zeigen, daß Zinkweiß, trotzdem es eine bessere Deckzahl als Bleiweiß hat, anstrichtechnisch eine größere Anstrichzahl bis zur Deckung als dieses erfordert. Die Ursache liegt in dem sehr unterschiedlichen Ölbedarf der beiden Pigmente.

Die genannten Verfahren zur Bestimmung der Helligkeit, des Deckvermögens und Färbevermögens sind in den Laboratorien der Degea seit längerer Zeit im Gebrauch und haben sich recht bewährt zur Beurteilung dieser wertbestimmenden Eigenschaften der Pigmente. Wir hoffen mit der Bekanntgabe unserer Erfahrungen auf diesem Gebiet zu einer Förderung einiger wichtiger Untersuchungsmethoden der Pigmentindustrie und Anstrichtechnik beigetragen zu haben. [A. 146.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über den Nachweis und die Bestimmung des Bleies im Äthylbleibenzin (Ethyl Gasoline, Ethyl Petrol.)

Von Dr. H. Kiemstedt, Essen.

(Eingeg. 27. August 1929.)

Über die allgemeinen Eigenschaften, besonders über die Giftigkeit des Blei-tetraäthyls und des damit präparierten Benzins, sowie über die Gefährlichkeit der bleihaltigen Auspuffgase wurde bereits berichtet (1). Nachstehend sollen nach einer kurzen Kritik der bislang vorgeschlagenen Verfahren einige neue Methoden zum raschen Nachweis und zur mengenmäßigen Bestimmung des Bleiäthyls im Benzin gebracht werden.

Angeblich läßt sich Blei-tetraäthyl leicht nachweisen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in das schwach mit Salzsäure angesäuerte Benzin (2), indes gelingt der Nachweis in dieser Weise nicht (2). Salzsäure reagiert mit Tetraäthyl-blei unter Bildung von Blei-triäthylchlorid und gleichzeitiger Abspaltung einer Äthylgruppe (3). Das Trichlorid reagiert aber keineswegs ohne weiteres mit Schwefelwasserstoff. Ferner wird empfohlen, das Bleiäthyl aus der benzinischen Lösung durch mehrtägige Einwirkung von schwefliger Säure abzuscheiden (4). Schwefeldioxyd wird von $Pb(C_2H_5)_4$ rasch absorbiert und bildet hiermit Diäthylsulfon und äthansulfinsaures Blei (5). Man kann auf diese Art das Blei zwar bestimmen, indes benötigt dieses Verfahren zu lange Zeit, was einer praktischen Anwendung im Wege steht. In letzter Zeit ist eine Bestimmungsmethode unter Verwendung von Röntgenstrahlen bekanntgeworden (6). Hierbei treten die Strahlen nach Passieren der Flüssigkeit in einen Ionisationsraum, in dem die Luft je nach der Stärke der Absorption mehr oder weniger leitend wird. Der Ionisationsgrad wird in bekannter Weise mittels Galvanometer gemessen. Der Apparat wird zuvor geeicht. Bei diesem an sich interessanten Verfahren ist es jedoch fraglich, ob sich der in der Praxis wechselnde Gehalt an sonstigen Zusatzstoffen im Äthylbenzin nicht etwa störend bemerkbar macht (7). Die meisten Laboratorien dürften allerdings nicht in der Lage sein, nach diesem Verfahren zu arbeiten.

Eine einfache Möglichkeit zum raschen Nachweis des Bleies bietet den bisherigen Vorschlägen gegenüber die leichte Zersetzlichkeit des Bleiäthyls im Licht. Setzt man Äthylbenzin dem Sonnenlicht oder besser der Bestrahlung einer gut wirkenden Quecksilberdampflampe aus, so beginnt es sich alsbald zu trüben und kleine Flöckchen auszuscheiden. Diese Abscheidungen — überwiegend aus Bleioxyd bestehend — sind leicht löslich in verdünnter Essigsäure, worin sich das Blei in bekannter Weise identifizieren läßt. Auf den Verlauf der verschiedenen, durch die Bestrahlung verursachten Reaktionen kann hier nicht näher eingegangen werden. Zwecks praktisch vollkommener Ausfällung des Bleies ist es notwendig, das Benzin einigemal von den Ausscheidungen abzufiltrieren. Als Reaktionsgefäß für diesen Versuch diente Uviolglas.

Vorteilhaft läßt sich die Bestrahlungsmethode in folgender Weise modifizieren. Man tränkt ein Stück Filtrierpapier mit Äthylbenzin und läßt dieses an der Lampe trocknen. Die Zersetzung des Bleiäthyls geht in diesem Falle sehr rasch vonstatten. Um das ausgeschiedene Blei sichtbar zu machen, „entwickelt" man das Papier durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelammon, wobei die geringen Mengen Schwefelblei infolge Bräunung bzw. Schwärzung des Papiers einwandfrei in Erscheinung treten. Nicht minder deutlich läßt sich das Blei nachweisen, wenn man das Papier mit verdünnter Jodkaliumlösung befeuchtet

(mittels Zerstäuber), denn auch das Jodblei tritt infolge seiner intensiv gelben Färbung bereits in winzigen Mengen kräftig auf dem Papier hervor. Zweckmäßig ist es bei diesen Versuchen, vor der Entwicklung mit Schwefelwasserstoff oder Kaliumjodid das Papier mit verdünnter Essigsäure anzufeuchten. — Infolge der außerordentlichen Empfindlichkeit dieser Reaktionen ist es möglich, diese bereits mit einigen Tropfen Äthylbenzin einwandfrei durchzuführen, wozu nur wenige Minuten erforderlich sind. Will man eine intensivere Wirkung erzielen, so benutzt man ein Papier von größerem Fassungs- bzw. Aufsaugvermögen, z. B. das bekannte Tupfpapier. Gleichfalls läßt sich auch anderes poröses Material, z. B. Tonteller, vorteilhaft verwenden. — Die Quecksilber-Dampflampe (Uviol- oder Quarzlampe), die man heute zum unentbehrlichen Rüstzeug wohl jedes Laboratoriums zählen darf, bietet in dem Falle ein vorzügliches Mittel zur raschen orientierenden Prüfung und gestattet überdies schon mit geringsten Substanzmengen, die für andere Untersuchungsmethoden bei weitem nicht ausreichten, einen sofortigen, sicheren Nachweis des Bleies im Benzin.

Zur quantitativen Bestimmung wurde folgende Methode ausgearbeitet. Bleiäthyl zeigt sich recht empfindlich gegenüber Acetylchlorid. Dieses wirkt rasch zerstörend auf die Bleiverbindung ein, vorausgesetzt, daß eine geringe Menge Wasser zugegen ist. Je nach der Menge der verwendeten Reagenzien verläuft die Reaktion verschieden schnell. Bei unzureichendem Wassergehalt z. B. geht die Zersetzung sehr langsam vor sich und kann mehrere Tage dauern. Zweckmäßig verfährt man wie folgt: Man gibt zu 100 cm^3 Äthylbenzin im Glaszylinder mit geschliffenem Stopfen 2 bis 3 cm^3 Acetylchlorid und 1 bis 2 Tropfen Wasser, schüttelt um und überläßt das Gemisch sich selbst. Die Flüssigkeit trübt sich augenblicklich, die rote Farbe schlägt ins Bläuliche um, und bald scheiden sich weiße Flöckchen aus, die allmählich einen voluminösen, zuweilen schwachgefärbten Bodenschlamm bilden. Die Zersetzung des Bleiäthyls ist unter diesen Bedingungen gewöhnlich nach 4 bis 5 Stunden beendet, und das abfiltrierte Benzin gibt bei weiterem Stehen keine Ausscheidungen mehr. — Das Benzin selbst wird hierbei farblos. — Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht einigemal mit Petroläther aus, löst in verdünnter Salpetersäure und bestimmt das Blei in bekannter Weise, z. B. durch Eindampfen mit Schwefelsäure als Sulfat. — Merkwürdigerweise reagiert Benzoylchlorid, das wegen der geringeren Dämpfebildung zum Arbeiten angenehmer wäre, nicht in dieser Weise, d. h. bei weitem nicht so rasch. — Die Acetylchloridmethode wurde zu einer Anzahl Bleibestimmungen benutzt und ergab gut übereinstimmende, für die Praxis hinreichend genaue Werte. Untersuchungen eines engl. Ethyl Petrols ergaben 0,07 g Metall pro 100 cm^3 bzw. bei einem spez. Gewicht des Ethyl Petrols von 0,732/15° etwa 1,01 g Bleimetall im Kilo Äthylbenzin. [A. 148.]

Literatur:

1. „Ethyl Gasoline, eine Gefahr für die Öffentlichkeit?" H. Kiemstedt, Autotechnik 9, 9 [1928]. „Äthylbenzin, ein in Amerika und in England verwendeter, bleihaltiger Motorentreibstoff", H. Kiemstedt, Chem.-Ztg. 21, 205—207, 23, 226—228 [1929].

2. „Antiklopfmittel", Erdöl u. Teer 42, 12 u. 13 [1925].

3. Beilstein, Organ. Chemie, III. Aufl., I, S. 1530.

4. „Abscheidung von Bleitetraäthyl aus Lösungen in Gasolin", F. W. Toms u. C. P. Money, Chem. Ztrbl. 1928, II, 512; Ref. n. Analyst 53, 228.

5. Beilstein, Organ. Chemie, III. Aufl., I, S. 1530.

6. „Quantitative Bestimmung von Tetraäthylblei im Gasolin mittels X-Strahlen", R. H. Aborn u. R. H. Brown, Chem. Ztrbl. 1929, I, 2374; Ref. n. Ind. eng. Chem. Analyt., Edit. 1, 26 [1929].

7. Außer der eigentlich wirksamen Bleiverbindung dienen zur Herstellung des Äthylbenzins (Ethyl Gasoline, Ethyl Petrol) noch verschiedene andere Zusätze. In ihrer Gesamtheit führen diese die Bezeichnung „Ethyl fluid". Es ist dies ein homogenes rotes Fluidum von spez. Gew. 1,79 und etwa folgender Zusammensetzung:

Tetraäthyl-blei	54,6 Vol.-%	Äthylenbromid	36,4 Vol.-%
Monochlornaphthalin	9,0 Vol.-%	Roter Farbstoff	0,01 Vol.-%

Zur Herstellung des gewöhnlichen Verkehrskraftstoffes werden hiervon in Amerika 5 cm^3 pro Gallone Benzin = 3,8 l verwendet, in England 6 cm^3 pro Gallone = 4,54 l. Näheres hierüber und über den Zweck dieser besonderen Zusätze siehe in der unter Anm. 1 erwähnten Arbeit.

Unterscheidung von Cellon und Cellophan.

Von Dr.-Ing. G. Sándor,
Laboratorium für Handel und Industrie, Berlin.

(Eingeg. 3. Oktober 1929.)

Die beiden Kunststoffe Cellon und Cellophan sind, wenn sie in Form von dünnen Folien vorliegen, rein äußerlich kaum voneinander zu unterscheiden. Eine rasche und sehr prägnante Unterscheidung gelingt mit Hilfe des filtrierten ultravioletten Lichtes der „Analysen-Quarzlampe" der Quarzlampen-G. m. b. H., Hanau, oder einer ähnlichen Vorrichtung.

Die Eigenfluorescenzen von Cellon und Cellophan sind ganz uncharakteristisch; Cellophan fluoresciert meistenteils gar nicht, Cellon ganz schwach bläulich. Taucht man jedoch die beiden Stoffe in eine verdünnte wässerige Lösung von Fichtenrindenextrakt ein, so wird der violette Fluorescenzstoff der Fichtenrinde von Cellophan sofort irreversibel adsorbiert, während Cellon unverändert bleibt[1]). Der Effekt ist also der, daß Cellophan nach der Behandlung mit Fichtenrindenextrakt im ultravioletten Licht prachtvoll violett fluoresciert, während Cellon seine ursprüngliche schwache, neben dem stark fluorescierenden Cellophan kaum sichtbare Fluorescenz beibehalten hat.

Es handelt sich hier um ein durchaus neuartiges, rasch durchführbares Verfahren zur Unterscheidung der beiden Kunststoffe, bei dem das zu prüfende Material nicht zerstört wird.

Der Versuch wird folgendermaßen ausgeführt: Man bereitet eine frische, verdünnte, höchstens 1%ige Lösung von nicht zu altem Fichtenrindenextrakt, wie er in Gerbextraktfabriken zu haben ist, in gewöhnlichem Leitungswasser. Die zu prüfende Folie wird dann auf etwa 30 Sekunden in die Lösung eingetaucht und nachher mit Wasser abgespült. Dann wird die Folie im filtrierten Ultraviolettlicht betrachtet. Handelt es sich um die Prüfung von sehr dünnen Folien, so empfiehlt es sich, sie mehrfach zusammenzufalten. Die Fluorescenz wird hierdurch sehr verstärkt. [A. 159.]

[1]) O. Gerngroß u. G. Sándor, Collegium 1926, Nr. 669, S. 1; 1927, Nr. 681, S. 12. O. Gerngroß, N. Bán u. G. Sándor, Ztschr. angew. Chem. 39, 1028 [1926]. O. Gerngroß, G. Sándor u. K. Tsou, Collegium 1927, 21.

Methodisches zur Auswertung von Analysen. III[1].

Von Prof. Dr. O. LIESCHE, Seelze b. Hannover.

(Eingeg. 10. September 1929.)

Die indirekte Maßanalyse.

Die „indirekte Maßanalyse" ist ein Sonderfall der in Abschnitt II behandelten „indirekten Analyse". Zwei Bestandteile eines Gemisches werden aus einer einzigen Titration berechnet. Das zur Auswertung zweier unbekannter Größen notwendige zweite Bestimmungsstück ist durch die Annahme gegeben, daß das Gemisch ohne rechnerisch in Betracht kommende Verunreinigungen ausschließlich aus den beiden Bestandteilen zusammengesetzt ist, so daß für die Summe der Prozentzahlen $p_1 + p_2 = 100$ gilt.

Eine solche Berechnung findet vornehmlich Anwendung bei Mischungen zweier Alkalihalogenide, die gemeinsam in wässeriger Lösung mit $^n/_{10}$-$AgNO_3$-Lösung titriert werden. Dabei wird das eine Halogenid meist als Hauptbestandteil, das andere als Verunreinigung angesehen.

Man hat wohl in Formeln und Tabellen die Berechnung bequemer gestaltet, als dies bei jedesmaligem Neuansatz der Gleichungen der Fall wäre[2]). Aber auch hier ist man, soweit dem Verf. bekannt, in der Entwicklung der Gleichungen nicht bis zu der Form fortgeschritten, die für die Anwendung die einfachste ist und gleichzeitig eine leichte Kritik der erreichbaren analytischen Genauigkeit gestattet.

Es seien:

M_1 das höhere und M_2 das niedrigere Molekulargewicht (Formelgewicht) der beiden Alkalihalogenide,
p_1 und p_2 die zugehörigen Prozentgehalte,
E die Einwaage, d. h. die abgewogene, zur Titration kommende Menge des Gemisches in Grammen,
v die bei der Titration verbrauchte Anzahl cm^3 $^n/_{10}$-AgNO-Lösung.

Unter der Voraussetzung, daß $p_1 + p_2 = 100$ ist, gelten dann folgende beiden Gleichungen:

$$p_1 = \left[\frac{100 \cdot M_1}{M_1 - M_2}\right] - \left[\frac{M_1 \cdot M_2}{100 \cdot (M_1 - M_2)}\right] \cdot \frac{v}{E} \qquad (1)$$

$$p_2 = \left[\frac{M_1 \cdot M_2}{100 \cdot (M_1 - M_2)}\right] \cdot \frac{v}{E} - \left[\frac{100 \cdot M_2}{M_1 - M_2}\right]$$

Die von eckigen Klammern umrahmten Ausdrücke sind für ein bestimmtes Halogenid-Paar charakteristische, konstante Zahlengrößen, so daß die Gleichungen (1) folgende einfache Form annehmen:

$$p_1 = a_1 - b \cdot \frac{v}{E} \quad \text{und} \quad p_2 = b \cdot \frac{v}{E} - a_2, \qquad (2)$$

wobei $a_1 - a_2 = 100$ ist.

Wir geben nun, wie in Abschnitt II, eine Zusammenstellung für die gebräuchlichsten Analysen dieser Art und folgen in der Auswahl dem Pharmazeutisch-Chemischen Rechenbuch von Anselmino und Brieger[2]).

1. Ammoniumbromid — Ammoniumchlorid.

NH_4Br: $p_1 = 220{,}33 - 1{,}1788 \cdot \frac{v}{E}$
NH_4Cl: $p_2 = 1{,}1788 \cdot \frac{v}{E} - 120{,}33$
log 1,1788 = 0,07 144

2. Kaliumbromid — Kaliumchlorid.

KBr: $p_1 = 267{,}70 - 1{,}9960 \cdot \frac{v}{E}$
KCl: $p_2 = 1{,}9960 \cdot \frac{v}{E} - 167{,}70$
log 1,9960 = 0,30 016

3. Kaliumbromid — Natriumbromid.

KBr: $p_1 = 739{,}25 - 7{,}6084 \cdot \frac{v}{E}$
NaBr: $p_2 = 7{,}6084 \cdot \frac{v}{E} - 639{,}25$
log 7,6084 = 0,88 129

4. Kaliumchlorid — Natriumchlorid.

KCl: $p_1 = 463{,}11 - 2{,}7073 \cdot \frac{v}{E}$
NaCl: $p_2 = 2{,}7073 \cdot \frac{v}{E} - 363{,}11$
log 2,7073 = 0,43 254

5. Kaliumjodid — Kaliumbromid.

KJ: $p_1 = 353{,}23 - 4{,}2042 \cdot \frac{v}{E}$
KBr: $p_2 = 4{,}2042 \cdot \frac{v}{E} - 253{,}23$
log 4,2042 = 0,62 368

6. Kaliumjodid — Kaliumchlorid.

KJ: $p_1 = 181{,}52 - 1{,}3534 \cdot \frac{v}{E}$
KCl: $p_2 = 1{,}3534 \cdot \frac{v}{E} - 81{,}52$
log 1,3534 = 0,13 143

7. Kaliumjodid — Natriumjodid.

KJ: $p_1 = 1031{,}18 - 15{,}4595 \frac{v}{E}$
NaJ: $p_2 = 15{,}4595 \cdot \frac{v}{E} - 931{,}18$
log 15,4595 = 1,18 920

8. Natriumbromid — Natriumchlorid.

NaBr: $p_1 = 231{,}49 - 1{,}3533 \cdot \frac{v}{E}$
NaCl: $p_2 = 1{,}3533 \cdot \frac{v}{E} - 131{,}49$
log 1,3533 = 0,13 139

9. Natriumjodid — Kaliumbromid.

NaJ: $p_1 = 485{,}18 - 5{,}7746 \cdot \frac{v}{E}$
KBr: $p_2 = 5{,}7746 \cdot \frac{v}{E} - 385{,}18$
log 5,7746 = 0,76 152

10. Natriumjodid — Natriumbromid.

NaJ: $p_1 = 318{,}98 - 3{,}2829 \cdot \frac{v}{E}$
NaBr: $p_2 = 3{,}2829 \cdot \frac{v}{E} - 218.98$
log 3,2829 = 0,51 626

11. Natriumjodid — Natriumchlorid.

NaJ: $p_1 = 163{,}92 - 0{,}9583 \cdot \frac{v}{E}$
NaCl: $p_2 = 0.9583 \cdot \frac{v}{E} - 63.92$
log 0.9583 = 0.98 150 — 1

Der dekadische Logarithmus des in die Multiplikation-Divisionsrechnung eingehenden Zahlenfaktors ist jeweils angegeben. Der Verf. fühlt sich aber immer wieder veranlaßt, auf den viel bequemeren, schnelleren und sichereren Gebrauch der Rechenmaschine hinzuweisen.

Da p_1 und p_2 voraussetzungsgemäß sich zu 100 ergänzen, genügt es im Einzelfall, eine der beiden Gleichungen zur Berechnung herauszugreifen.

Ebenso wie die Gleichungen des Abschnittes II ermöglichen auch die vorstehenden eine leichte Feststellung der experimentell erreichbaren Genauigkeit. Wenn wir, wie das Deutsche Arzneibuch, in derartigen Fällen eine Einwaage von etwa 0,4 g annehmen, so ist der Fehler, den eine Abweichung von 0,05 cm^3 $^n/_{10}$-$AgNO_3$-Lösung bei der Titration zur Folge hat, in Beispiel 11 (NaJ-NaCl):

$$\frac{0{,}9583 \cdot 0{,}05}{0{,}4} = 0{,}1198 \text{ Prozent},$$

dagegen in Beispiel 7 (KJ-NaJ):

$$\frac{15{,}4595 \cdot 0{,}05}{0{,}4} = 1{,}9324 \text{ Prozent}.$$

Für beide zu berechnenden Bestandteile ist der Fehler entgegengesetzt und von gleicher absoluter Größe;

[1]) I. Ztschr. angew. Chem. 41, 748 [1928]. II. Ztschr. angew. Chem. 41, 1156 [1928].

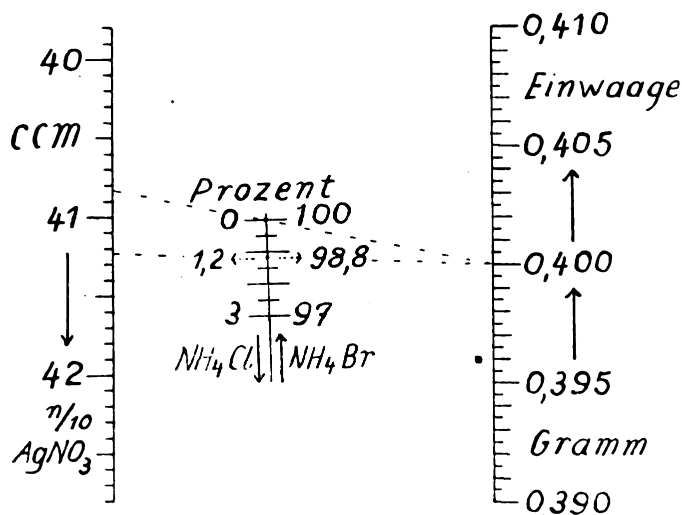
[2]) Vgl. Anselmino u. Brieger, Pharmazeutisch-Chemisches Rechenbuch, Seite 56 57 (Berlin 1928, Verlag von Julius Springer).

im letzteren (ungünstigsten) Falle ist er etwa 16mal so groß wie im ersteren (günstigsten) Falle. Man sieht daraus, daß auch hier wieder (wie in Abschnitt II) die Zahlenfaktoren — als partielle Differentialquotienten in bezug auf die experimentell bestimmte Größe v — für die zahlenmäßige Abhängigkeit des errechneten Resultates maßgebend sind. Während in dem ersteren Beispiel die Berechnung einer exakten Analyse auf zehntel Prozente noch angebracht erscheint, wäre sie im zweiten Beispiel widersinnig.

Wo bestimmte Fälle der indirekten Analyse häufig auftreten, z. B. in der Prüfstatt chemischer Fabriken, empfiehlt sich die Bereitstellung eines geeigneten Nomogrammes.

Als Beispiel ist in beistehender Abbildung die erste Berechnung (NH_4Br-NH_4Cl) in Form einer Fluchtentafel gegeben, unter Berücksichtigung der vom Deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen Einwaage von etwa 0,4 g und der verlangten Grenzen der Prozentgehalte.

An den „projektiven" Leitern des mittleren, schwach geneigten Skalenträgers werden die Gehalte von NH_4Br und NH_4Cl ohne weiteres nebeneinander abgelesen. Die angedeuteten Fluchtlinien bezeichnen die zugelassenen Grenzen bei einer Einwaage von 0,4 g. Eine weitere Erläuterung ist für den Gebrauch des Nomogrammes wohl kaum nötig. Interessenten für solche graphischen Rechentafeln seien auf die zahlreichen Aufsätze über Nomo-



graphie und Nomogramme in den Jahrgängen 1928 und 1929 der „Chemischen Fabrik" sowie auf die im Verlag Chemie erschienene erste Sammlung „Chemischer Nomogramme" hingewiesen. [147.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

5. Deutscher Physiker- und Mathematikertag.

Prag, 15. bis 21. September 1929.

Eröffnungssitzung.

Prof. Dr. Philip Frank, Prag: *„Welche Bedeutung haben die gegenwärtigen physikalischen Theorien für die allgemeine Erkenntnislehre."*

Vortr. geht zunächst auf die Ansicht ein, daß die Einsteinschen Raum- und Zeitmessungen nur richtig seien im Sinne einer physikalisch-mathematischen Fiktion. Er setzt sich dann mit der alten Schulphilosophie auseinander. Die Bewegung gegen dieselbe sei von den kritisch denkenden Physikern ausgegangen. Vortr. geht dann auf die von Mach und seinem Kreis angebahnte wissenschaftliche Weltauffassung ein. Die Physik sah sich in dem Bestreben, handgreifliche Ergebnisse zu gewinnen, immer mehr zu methodologischen Untersuchungen gedrängt. Die Begriffe Raum, Zeit, Substanz, Kausalität und Wahrscheinlichkeit sind gereinigt worden, die Lehren vom absoluten Raum und absoluter Zeit sind durch die Relativitätstheorie überwunden, Raum und Zeit sind nicht mehr absolute Behälter, sondern nur noch Ordnungsgefüge elementarer Vorgänge. Nach der wissenschaftlichen Weltauffassung gibt es keine unlösbaren Rätsel, und es gibt keine Grenzen, wo die Physik in die Philosophie übergeht. —

Prof. Dr. R. von Mises, Berlin: *„Kausale und statistische Gesetzmäßigkeit in der Physik."*

Vortr. geht davon aus, daß die Entscheidung zwischen kausaler und statistischer Betrachtungsweise innerhalb der Physik von den Physikern selbst getroffen werden muß. Das Kausalprinzip der Philosophen ist in seinem Inhalt sehr wandelbar, es hat sich dem der naiven Kausalvorstellung widersprechenden Trägheitsgesetz angepaßt und wird sich auch mit der Feststellung rein statistischer Gesetzmäßigkeiten abfinden, wenn die Physik sich in dieser Richtung entwickelt. Vor allem bedarf es einer Klärung und Präzisierung der statistischen Grundbegriffe, wie sie von einer rationell aufgebauten Wahrscheinlichkeitstheorie geleistet wird. Untersucht man daraufhin näher, was die klassische Physik im Bereich der unmittelbar beobachtbaren Erscheinungen leistet, so findet man, daß sie in zweifacher Richtung hinter dem Ideal einer vollkommen kausalen oder deterministischen Erklärung zurückbleibt. Sie versagt allem Anschein nach in sehr vielen Fällen, z. B. wenn es sich um die Turbulenz von Flüssigkeitsbewegungen oder um Dinge, die irgendwie damit zusammenhängen, handelt, und sie führt, wenn man ihre Resultate feineren Messungen unterwirft, stets auf Beobachtungsschwankungen, also auf einen statistischen Prozeß. Sucht man sich in die Atomphysik zu retten, so fordert einerseits der Übergang vom Einzelvorgang im Atom zur Gesamterscheinung statistische Betrachtungen, andererseits weiß man heute, daß auch im Bereich der Atome selbst die Beobachtungen von statistischer Unschärfe begleitet sind. Als Gesamtbild ergibt sich dies, daß ein reiner Determinismus in der Physik nirgends vorliegt, sondern nur bei unvollständiger, nicht in die Tiefe dringender Betrachtungsweise vorgetäuscht wird. —

Prof. Dr. A. Sommerfeld, München: *„Einige grundsätzliche Bemerkungen zur Wellenmechanik."*

Theoretische Physik.

Prof. A. Korn, Berlin: *„Universelle Schwingungen und Wellenmechanik."* — Prof. R. Fürth, Prag: *„Versuche einer quantentheoretischen Berechnung der Massen von Proton und Elektron.* —

G. Herzberg, Göttingen: *„Zum Aufbau der zweiatomigen Moleküle."*

Vortr. erörtert zunächst die Anschauungen über die Bestandteile, in die ein Molekül auseinanderfällt, bespricht die nach Frank angenommenen Ionenmoleküle und Atommoleküle, um dann auf die Theorien von Hund einzugehen. Man kann aber auch andere Zuordnungen wählen als Hund und die Termen gleicher Elektronenkombinationen aneinander kuppeln. Die Termen sind unablässig von der inneren Ladungszahl und nur von der Elektronenzahl abhängig. —

Prof. L. Flamm, Wien: *„Wellenpartikel."* —

Prof. M. Wolfke, Warschau: *„Eine neue Deutung der Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls."*

Der radioaktive Zerfall wird so gedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls in jedem Augenblick die gleiche ist und unabhängig von der Vorgeschichte des Atoms. Vortr. nimmt jedoch im Gegensatz zu dieser Annahme des in jedem Augenblick gleichen Zerfalls an, daß der Zerfall durch die Anfangsbedingungen im Kern im Augenblick, wo das Atom entsteht, bestimmt ist. Jedem radioaktiven Atom ist eine bestimmte Zerfallsexistenzzeit zuzuordnen, und es ist anzunehmen, daß in dem Zeitintervall eine gewisse Anzahl der Atome zerfällt. Man bekommt durch Zugrundelegung dieser Anschauungen eine Gleichung, die eine Verteilungsfunktion für die entstehenden Atome bestimmt. —

V. Dolejsek: *„Die Bestimmung des Niveauverlaufs im periodischen System aus den Werten der achten Gruppe."* — Dr. W. Hanle, Halle: *„Die Lichtausbeute bei Elektronenstoßanregung."*

Stoffphysik, Atomphysik.

R. Brill, Ludwigshafen a. Rh.: *„Eine neue Methode zur röntgenographischen Teilchengrößenbestimmung."*

Vortr. berichtet über gemeinsam mit H. Pelzer durchgeführte Untersuchungen über eine neue Methode zur röntgenographischen Teilchengrößenbestimmung, die darauf beruht, daß die Debye-Scherrer-Diagramme um so unschärfer werden, je kleiner die Teilchen sind. Die von Scherrer aufgestellte mathematische Beziehung gilt nur für sehr kleine Teilchen, die Lauesche Beziehung gilt nur für Präparate, die Röntgenstrahlen überhaupt nicht absorbieren. Vortr. konnte zeigen, wie man die Lauesche Beziehung bei stark absorbierenden Substanzen anwenden kann, und zeigt ein Verfahren, das die Anwendung der Laueschen Methode gestattet, indem an Stelle von vollzylindrischen hohlzylindrische Präparate verwendet werden, die sehr einfach herzustellen sind. —

Prof. A. Eucken, Breslau: *„Neuere Ergebnisse über Dampfdruckkonstanten und chemische Konstanten."*

Vortr. berichtet über Untersuchungen zur absoluten Berechnung chemischer Gleichgewichte. Nach der thermodynamischen Formel tritt die unbekannte Konstante auf, die nach dem Nernstschen Theorem gleich der Summe der Dampfdruckkonstanten sein muß. Bei einer Nachprüfung fand Vortr., daß Abweichungen von dem Nernstschen Theorem auftreten, und zwar werden diese in den meisten Fällen hervorgerufen bei den Gleichgewichten, bei denen Wasserstoff beteiligt ist. Wasserstoff besteht in zwei Modifikationen, die sich bei rascher Abkühlung nicht ineinander umwandeln, und diese beiden Modifikationen sind für die Abweichungen von der thermodynamischen Gleichung verantwortlich. Das Nernstsche Theorem müßte gelten, wenn für die Substanz im kritischen Zustand die Atome statistisch sich im eindeutigen Zustand befinden. Beim Wasserstoff fehlt diese statistische Eindeutigkeit. Vergleicht man die aus den thermodynamischen Daten empirisch ermittelten chemischen Konstanten, so zeigt sich praktisch Übereinstimmung bei Stickstoff und Sauerstoff. Abweichungen beobachtete man bei Chlor, Brom und Jod. HCl und HBr gaben Übereinstimmung, bei CO ist nach den neueren Untersuchungen eine Abweichung, NO stimmt gut, CO_2, H_2O, NH_3, CH_4 zeigen kleine Abweichungen, die aber vielleicht innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Um ganz sicher zu sein, wurde die Nernstsche Formel für die Dampfdruckkonstanten bestimmt unter der Annahme, daß nur der Wasserstoff die Abweichung bedingt. Heterogene Gleichgewichte wurden gleichfalls untersucht. Die Gleichung Metall + Halogen gleich Halogenid gibt ein univariantes Zersetzungsgleichgewicht. —

F. Kirchner, München: *„Präzisionsmessungen der Kathodenstrahlengeschwindigkeit und Neubestimmung der spezifischen Ladung des Elektrons."* —

Dr. W. Seitz, Aachen: *„Über die Schwärzung der photographischen Platte durch Elektronenstrahlen."*

Vortr. berichtet über gemeinsam mit G. Hasig durchgeführte Untersuchungen, um die Abhängigkeit der Schwärzung von der Elektronengeschwindigkeit, Strahlendichte und Expositionsdauer zu bestimmen. Für gegebene Geschwindigkeit ist innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler die Schwärzung eine Funktion des Produkts von Strahlendichte und Expositionsdauer. Aus den Messungen ist zu schließen, daß sich zwei Effekte übereinander lagern, die Schwärzung durch die primären Elektronen und die Schwärzung durch Röntgenstrahlen, die in der photographischen Schicht entstehen. Durch Herstellung mikroskopischer Schnitte konnte diese Hypothese bestätigt werden. —

Prof. H. Rausch v. Traubenberg, Prag: *„Neuere Untersuchungen an Kanalstrahlen."* — Prof. V. F. Heß, Graz: *„Neue Registrierungen der kosmischen Ultrastrahlungen auf dem Sonnenblick (3100 m)."* — Dr. E. Steinke, Königsberg: *„Neuere Untersuchungen über die durchdringende Heßsche Strahlung."* — Dr. C. Ramsauer, Berlin: *„Über den Wirkungsquerschnitt der Edelgase gegenüber Elektronen unterhalb ein Volt."* — Dr. V. Pospisil, Prag: *„Eine neue Kraftwirkung des Lichts auf die Materie."*

H. Kallmann, Berlin: *„Über Ionisations- und Dissoziationsprozesse in Stickstoff und Sauerstoff."*

Vortr. berichtet über gemeinsam mit B. Rosen durchgeführte Untersuchungen über die elementaren Ionenvorgänge in einfachen Gasen. Die höheren Ionisationsprodukte entstehen durch Zufuhr von Energie. Daß energiereiche Ionisationsprozesse auftreten, erkennt man beim Sauerstoff, wo die Atomionenkonzentration unabhängig vom Druck ist. Die Untersuchungen des Vortr. zeigten, daß auch da, wo man bisher sekundäre Prozesse annahm, primäre Prozesse vorliegen, so auch beim Kohlendioxyd. —

Dr. H. Kulenkampff, München: *„Bemerkungen zur Ionisierungswirkung schneller Elektronen."* —

Dr. H. Pose, Halle: *„Nachweis von Atomtrümmern durch Messung der Ionisation eines einzelnen H-Strahles."*

Vortr. hat eine Methode entwickelt, mit der es möglich ist, einzelne Wasserstoffteilchen durch die beschleunigte Ionenmenge nachzuweisen. Grundlage der Untersuchungen bildete das Hofmannsche Elektrometer, das mit einer Ionisationskammer verbunden war. —

Dr. H. Fränz, Charlottenburg: *„Untersuchungen an H-Strahlen mit dem Geigerschen Multiplikationszähler."* —

Dr. H. Th. Wolff, Dresden: *„Packungseffekte in den Atomkernen."*

Die außerordentlich genauen Atomgewichtsbestimmungen von F. W. Aston erlauben die Abweichung zu berechnen, welche die Masse eines Atomkerns vor der Gesamtmasse aufweist, welche die ihn zusammensetzenden Protonen (= Wasserstoffkerne) und Elektronen voneinander getrennt besitzen würden. Die hierbei sich ergebenden Massendefekte sind dadurch bewirkt, daß die Teilchen im Atomkern außerordentlich nahe beieinander gelagert sind (Packungseffekt). Die Anteile, welche die Protonen und Elektronen zur Packungswirkung beitragen, werden in vorliegender Arbeit gesondert bestimmt. Dabei ergibt sich für die Elektronen im Mittel ein negativer Anteil von der Größe —0,0031 (Einheit = Masse eines Wasserstoffatomes). —

Dr. E. Brüche, Berlin: *„Packungsquerschnitt und Molekülbau der Kohlenwasserstoffe."*

Frühere Messungen haben schon gezeigt, daß die Wirkungsquerschnittskurven für das Molekül charakteristisch sind. Es gibt aber Kurven, die einander sehr ähnlich verlaufen, wie z. B. bei den Edelgasen. Stoffe, die ähnliche Wirkungsquerschnittskurven zeigen, weisen auch einen ähnlichen Aufbau auf, wie Stickstoff und Kohlenoxyd. Bei den Kohlenstoffgasen Methan, Äthan, Propan und Butan zeigt sich die Verwandtschaft schon im steigenden Molekulargewicht, im Siedepunkt, in den van der Waalschen Konstanten usw. usw. Vergleicht man die Wirkungsquerschnittskurven dieser Stoffe, so zeigt sich auch hier eine gewisse Ähnlichkeit. Alle Kurven zeigten ein Maximum, das praktisch an der gleichen Stelle auftritt. Vortr. macht die Annahme, daß das Äthanmolekül ein stäbchenförmiges Gebilde vom Querschnitt des Methans ist. Auch Propan hat den gleichen Querschnitt des Stäbchens. Es ist hier zum ersten Male gelungen, aus den Wirkungsquerschnittskurven eine Konstante des Moleküls auszurechnen. —

Prof. M. Wolfke, Warschau: *„Über die positive Emission des Palladiums."*

Vortr. hat die Emission von Palladiumdrähten untersucht. Die Untersuchung der verschiedenen Aktivierungen gab keine eindeutigen Resultate, nur mit elektrolytischem Wasserstoff bekam man eindeutige Aktivierungsergebnisse. Die Effekte treten explosionsartig auf. Man kann die Emission nicht länger als einige Minuten erhalten. Der Abfall tritt sehr schnell auf. Die frische Emission fällt viel langsamer ab. Vortr. hat festgestellt, daß bei der Aktivierung Wasserstoff aus dem Draht hinaus diffundiert und konnte feststellen, daß bei der Emission von mit elektrolytischem Wasserstoff aktivierten Palladium es sich um Protonen handelt. —

Marie Anna Schirmann, Wien: *„Über Aktivierung von Metallen im Hochvakuum zu Sorbentien beliebiger auch inerter Gase."* — Dipl.-Ing. G. Ruppel, Berlin: *„Messung der Strömung und der Zähigkeit von Flüssigkeiten mit Widerstandskörpern."*

Fachsitzungen.

Abteilung Wärme.

Prof. Dr. W. Nernst, Berlin: *„Spezifische Wärme bei hohen Temperaturen."*

Vortr. berichtet über Forschungen, die bei der Bestimmung der spezifischen Wärme dazu führten, die Explosionsmethode zu einer Präzisionsmethode auszuarbeiten. Bei hohen Tempe-

raturen sind bei allen einatomigen Gasen Quantensprünge zu erwarten, beim Chloratom treten diese schon bei niedrigeren Temperaturen auf. Ein Quantensprung ist identisch mit dem Übergang einer chemischen Modifikation in die andere. Was uns interessiert, ist aber die wahre spezifische Wärme der Moleküle selbst. Vortr. berührt dann eine prinzipiell wichtige Frage, die die Wurzeln der Quantentheorie betrifft, nämlich, ob die spezifische Wärme beim Erwärmen sich ändert oder konstant bleibt. Wahrscheinlich bestehen bei hohen Temperaturen immer die Forderungen der Quantentheorie. Bei festen Körpern ist die Bestimmung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen gut gelungen. Vortr. verweist auf die Methoden der Verwendung des Vakuumcalorimeters. Bei hohen Temperaturen kann man die Strahlung nicht beseitigen, vielleicht wird es gelingen, durch gut spiegelnde Umhüllungen hier weiterzukommen. Für feste Körper hat Vortr. für die Bestimmung der spezifischen Wärme ein Mischungscalorimeter verwendet. Für Flüssigkeiten liegt kein theoretisches oder praktisches Interesse vor, sich mit der spezifischen Wärme zu beschäftigen. Für die Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase hat sich die Explosionsmethode als überaus brauchbar erwiesen, die im Prinzip auf Bunsen zurückgeht und deren Anwendung jetzt bis auf Temperaturen von 3000° ausgedehnt wurde. Bei festen Körpern gilt das Boltzmannsche Gesetz. Die Forderung der Quantentheorie, daß die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen verschwinden muß, ist durch Versuche bestätigt. Bei festen Körpern messen wir aber nicht bei konstanten Volumen, sondern bei konstantem Druck, und man erhält in der Nähe des Schmelzpunktes immer größere Werte, für die Boltzmann als Ursache unharmonische Schwingungen annahm. Vortr. glaubt, daß es sich um Quantensprünge handelt. Im großen und ganzen sind wir aber über das Verhalten der festen Körper gut informiert. Bei den mehratomigen Gasen hat man anzunehmen, daß die Atome im Molekül schwingen können; wenn man die Schwingungsdauer bestimmen kann, so kann man daraus auch die spezifische Wärme berechnen. Bei Wasserdampf schmiegt sich die theoretische Kurve sehr gut den beobachteten Werten an. Bei zweiatomigen Gasen kann man die Schwingungen nicht einfach optisch nachweisen, man kann sie aber aus den Ultrabanden errechnen und daraus die spezifische Wärme bis zu den höchsten Temperaturen ermitteln. Schwierig lagen die Verhältnisse beim Chloratom. Hier liegt der Fall vor, daß ein Quantensprung vorhanden ist und man zwei Modifikationen hat. Nach den neuen Untersuchungen ist der Quantensprung bestätigt. Man könnte fragen, warum man dann nicht an Hand der spezifischen Wärme die Quantentheorie gefunden hat. Dies hat, wie Vortr. meint, nur der Dogmatismus verhindert. —

Prof. M. Jakob, Charlottenburg: „*Wasserdampfforschung in Europa und Amerika.*" — Ing. L. Richter, Wien: „*Probleme der Verbrennungsmotoren.*" — Dr. K. Himmler, Berlin-Siemensstadt: „*Untersuchungen über Pendelungserscheinungen bei wärmetechnischen Regelvorgängen.*" — Prof. Dr. Gerdien, Berlin: „*Über einen Apparat zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung fester Körper bei hohen Temperaturen.*" — Dr. S. Erk: „*Wärmeleitfähigkeit von Eis zwischen 0 und —125°.*" — R. A. Wetzel, New York: „*Mikrokinematographische Vorführung der Brownschen Bewegung mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Licht auf kolloidales Silber.*" — Dr. R. Holm, Berlin-Siemensstadt: „*Wärmeleitfähigkeitsmessung nach einer für hohe Temperaturen geeigneten Variation der Kohlrauschschen Methode.*"

Abteilung Optik.

W. Merté, Jena: „*Zur Abbildung des Raums durch optische Instrumente.*" — Dr. J. Picht, Neubabelsberg: „*Die Energieströmung bei der Totalreflexion.*" — Dr. F. Skaupy, Berlin: „*Versuche zur technischen Herstellung monochromatischen Lichts.*" —

R. Mecke, Bonn: „*Über die Absorptionsspektren des Wasserdampfs und des Ammoniaks.*"

Vortr. berichtet über Untersuchungen über die Rotationsschwingungsspektren der Moleküle, d. h. Spektren, wo die Moleküle zwei Arten von Bewegungen ausführen. Diese liegen größtenteils im Ultrarot, einem Gebiet, das bisher der photographischen Platte nicht zugänglich war. Durch Auffinden von neuen Sensibilisatoren ist die photographische Platte jetzt viel empfindlicher geworden, und die Rotationsschwingungsspektren fallen in das Gebiet dieser Empfindlichkeit der Platten herein. Vortr. hat die einfachsten Gase untersucht, zunächst Kohlensäure, Ammoniak und Wasserdampf. Kohlensäure wird als stabförmiges Molekül angenommen, Ammoniak als symmetrischer Kreisel, Wasserdampf als unsymmetrisches Molekül, bei dem alle drei Trägheitsmomente verschieden sind. Es soll weiter Methan von Tetraedergestalt noch untersucht werden. Bei Kohlensäure wurde keine Absorption gefunden, beim Ammoniak zwei Absorptionsbanden, beim Wasserdampf sechs Banden. Es handelte sich nun darum, diese Banden in das ganze Schwingungssystem im Ultrarot einzuordnen. Vortr. glaubt, daß die Kombinationsbanden, d. h. die Fälle, wo sich zwei Banden addieren, andere Struktur besitzen als die einfachen Banden, so daß man auf den ersten Blick schon diese Fälle als Kombinationsbanden erkennen kann. Es gelang mit Hilfe von drei Grundschwingungen alle Banden einzuordnen. Vortr. wendet sich dann der Frage der Feinstruktur zu. Die Banden des Ammoniaks bei 7900 wurden verglichen mit den Banden von 3 μ, die mit großer Dispersion und thermischen Meßgeräten bestimmt wurden. Man findet so sehr weite Auflösung. Als Ergebnis der Untersuchungen kann man für Ammoniak die Dimensionen aus den Trägheitsmomenten berechnen. Nach der Analyse ist das Molekül ziemlich spitz. —

M. Czerny, Berlin: „*Messungen der Dispersion und Absorption von Chlornatrium in seinem Reststrahlengebiet.*" —

Dr. P. Selényi, Budapest: „*Über rotempfindliche Natriumphotokathoden.*"

Die Herstellung der empfindlichen Photokathoden erfolgt im wesentlichen wie die Herstellung gewöhnlicher Lampen. Alle Aktivierungsprozesse konnten im fertigen Zustand im evakuierten Kolben durchgeführt werden und waren dadurch viel reiner. Die Gesamtempfindlichkeit wird sehr erhöht und die spektrale Durchlässigkeit nach den Grenzen des langwelligen Lichts verschoben. Eine Nickelschicht wird durch Natrium bedeckt, es zeigt sich dann eine zunehmende Empfindlichkeit, die auf das Drei- bis Fünffache steigt. Gleichzeitig damit verschiebt sich die langwellige Grenzlage nach dem roten Ende hin, so daß wir eine Natriumkathode haben, die über das ganze sichtbare Spektrum empfindlich ist. In dem Maße, wie die Natriumschicht allmählich dicker wird, verliert die Kathode wieder die günstigen Eigenschaften, und nach einigen Tagen ist die Kathode wieder im normalen Zustand. Der Prozeß der Aktivierung und Desaktivierung ist sehr stark temperaturempfindlich. Bei der Temperatur der festen Kohlensäure kann man die Zellen tagelang unverändert aufbewahren. Bringt man sie wieder in Zimmertemperatur, so geht der Vorgang da weiter, wo er aufgehört hat. Es gibt noch eine andere Methode, um eine Natriumzelle zu erzeugen, die für das ganze Spektrum empfindlich ist, indem man Natriumzellen mit einer Natriumoxyd-Oberflächenschicht herstellt. Die Oxydschicht wird allmählich mit Natrium bedeckt, und die Empfindlichkeit nimmt ab. Der Vorgang ist hier aber viel langsamer, und zwar ist die Desaktivierung bedeutend langsamer als die Aktivierung. Unter Ausnutzung der starken Temperaturabhängigkeit kann man den Vorgang beschleunigen und im günstigen Zeitpunkt abbrechen. Man kann auf diese Weise die Empfindlichkeit der Natriumzellen auf die der Kaliumzellen steigern. Diese Zellen sind für physikalische Untersuchungen geeignet, können für die Pyrometrie angewandt werden, vielleicht kann man auch eine Farbenmessung damit ausbilden. —

M. A. Valouch, Prag: „*Über die Absorption und Reflexion langwelliger Röntgenstrahlen.*" — Dr. E. Rupp, Berlin: „*Spiegelnde und totale Reflexion von Elektronen.*" — R. Wierl, Ludwigshafen: „*Stark-Effekt und Polarisation.*" — Dr. G. Cario, Göttingen: „*Über das Nachleuchten aktiver Gase.*"

Dr. R. Suhrmann, Breslau: „*Beziehungen zwischen dem normalen lichtelektrischen Effekt und elektrischen Oberflächeneigenschaften verschiedener Metalle.*"

Bestrahlt man eine metallische Oberfläche mit spektral zerlegtem Licht, so beginnt sie von einer bestimmten Wellenlänge an Elektronen zu emittieren. Die Wellenlänge ist bei Metallen von der Oberfläche abhängig. An der Oberfläche absorbierte Gase verhindern, Gasentladungen im Innern beschleunigen die Emission. Daß ein Einfluß der Gase besteht, ist sicher, aber es ist noch nicht geklärt, in welcher Weise der Einfluß auftritt.

Der herabmindernde Einfluß der Oberflächengashaut wäre verständlich. Nicht klar aber ist die Wirkung des inneren Gasgehalts. Vortr. hat mit Hilfe einer lichtelektrischen Zelle an Metallfolien aus Gold, Silber und Platin Versuche durchgeführt. —

Dr. F. Hehlgans, Berlin: *„Über die Abhängigkeit einiger elektrooptischer Konstanten von Nitrobenzol und Nitrotoluol vom Reinheitsgrad."*

Vortr. untersucht die elektrooptischen Konstanten von Nitrobenzol nach verschiedenen Reinigungsvorgängen, so durch Filtration, Destillation und elektrochemische Reinigungen unter Anwendung eines statischen Feldes. Untersucht wurden außer optischen Eigenschaften die Leitfähigkeit, die Dielektrizitätskonstante und die elektrische Durchlässigkeit. Anlaß für diese Untersuchungen, die im Forschungsinstitut der A. E. G. durchgeführt wurden, gaben praktische Erfordernisse. Beim Anlegen einer Spannung an die Zellen erfolgte zunächst ein Stromstoß, der dann abklingt. Mit wachsender Reinheit des Nitrobenzols vergrößert sich sein spezifischer Widerstand. Das erkennt man deutlich, wenn man die spezifischen Widerstände von handelsüblichen und gefiltertem Nitrobenzol vergleicht. Der spezifische Widerstand ist von der Feldstärke abhängig. Mit wachsender Reinheit vergrößert sich auch die elektrische Festigkeit des Nitrobenzols, die am besten ist bei den im elektrischen Feld gereinigten Produkten. Es folgen dann nach dem Grad der Festigkeit das mit Aluminiumoxyd behandelte und im Vakuum destillierte Nitrobenzol, weniger fest ist das nur mit Aluminiumoxyd behandelte und das nur filtrierte Produkt. Die Messungen der elektrooptischen Kerrkonstanten zeigten, daß auch diese mit der Reinheit stark ansteigen. Die Versuche wurden mit weißem Licht durchgeführt. Durch die Reinigungsverfahren kann man mit der Spannung sehr weit gehen. Die Dispersionskurven der elektrischen Doppelbrechung liegen höher, je reiner das Präparat ist. Man kann also feststellen, daß die durch die Reinigung des Nitrobenzols erreichten Verbesserungen sich im erhöhten Widerstand, der erhöhten Durchschlagfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und Kerrkonstante zeigen. Vergleicht man die verschiedenen Reinheitsverfahren, so sieht man, daß die Durchschlagsfestigkeit sich erhöht nach der Behandlung mit Bariumhydroxyd. Nach der Reinigung sieht man eine Farbenänderung, das Nitrobenzol geht vom Gelb über in ein wäßriges Grün. Ähnlich wie Nitrobenzol verhält sich auch das Nitrotoluol der verschiedenen Reinheitsgrade. —

Abteilung Biophysik.

Prof. Dr. E. Pringsheim, Prag: *„Die Bedeutung der Physik für die Biologie."* — Prof. R. Fürth, Prag: *„Physik in der Zelle."* — J. Gicklhorn, Prag: *„Physik in der Zelle."* —

Dr. R. Suhrmann, Breslau: *„Quantitative Untersuchungen im Absorptionsspektrum des Blutes und seiner Bestandteile."*

Vortr. hat gemeinsam mit Dr. Kollath vom hygienischen Institut der Universität Breslau das sichtbare und ultraviolette Absorptionsspektrum der Blutkörperchen und des Blutplasmas mit 230 $\mu\mu$ durchgemessen. Es ergab sich, daß die Absorptionsbanden der Blutkörperchen im Gelben und Gelbgrünen, die dem Blute hauptsächlich seine Farbe verleihen, stark zurücktreten gegenüber den äußerst intensiven Absorptionsbanden im Violetten und Ultravioletten. Die Übereinstimmung der an verschiedenen gesunden Versuchspersonen erhaltenen Absorptionskurven ließ es lohnend erscheinen, die Absorptionsspektralanalyse auf krankes Blut anzuwenden, da anzunehmen war, daß sich bei gewissen Krankheiten charakteristische Unterschiede im Spektrum des Plasma oder der Blutkörperchen bemerkbar machen würden, die zur näheren Erforschung dieser Krankheiten herangezogen werden könnten. Diese Vermutung hat sich durchaus bestätigt, und zwar ergaben sich krankhafte Veränderungen der Absorptionskurven entweder bei den Blutkörperchen oder im Plasma oder bei beiden Blutbestandteilen. —

Dr. K. W. Meißner, Frankfurt a. M.: *„Interferometer zur Untersuchung von Wachstumsvorgängen."* — Dr. Madelung, Frankfurt a. M.: *„Viscosimeter für sehr kleine Flüssigkeitsmessungen."* —

Schwachstrom- und Starkstromschwingungen.

Dr. Conrad, Berlin: *„Physikalische Grundsätze für die Unterdrückung von hochfrequenten Störungen."* — N. v. Korshenewsky, Berlin: *„Über die Schwingungen eines Oscillators im Strahlungsfelde."* —

K. Krüger, Berlin: *„Über Kurzwellenempfang in beweglichen Stationen."*

In allen durch Maschinenkraft bewegten Fahrzeugstationen ist der Kurzwellenempfang mit einer Reihe von Schwierigkeiten verknüpft. Einmal verursachen die nie gänzlich vermeidlichen Erschütterungen eine mehr oder minder weitgehende Zerstörung des von einem ungedämpften Sender herrührenden Überlagerungsstromes, ferner üben örtliche Störungen elektromagnetischer Natur, hervorgerufen durch die Zündanlage von Explosionsmotoren oder durch in der Nähe befindliche elektrische Geräte, einen schädigenden Einfluß auf den Empfang aus. Es werden Mittel angegeben, um die Einwirkung dieser Störungen auf den Empfang zu unterbinden. Stabilisierung der Überlagerungsfrequenz und damit Vermeidung der Tonzerstörung wird durch einen quarzgesteuerten Fremdüberlagerer in Verbindung mit Zwischenfrequenz erreicht. Die Zwischenfrequenz dient gleichzeitig zur Verminderung des Einflusses örtlicher elektromagnetischer Störungen. —

A. v. Engel, Berlin: *„Elektrische Messungen an langen Lichtbogen."* — W. Deutschmann und W. Schottky, Berlin: *„Scheinwiderstandsmessungen an Kupferoxydul-Gleichrichtern."* — W. Deutschmann, Berlin: *„Flattereffekt auf pupinisierten Leitungen."* — Dr. E. Lübcke, Berlin: *„Über Temperaturmessungen in Quecksilberdampfentladungen."* — E. Rößler, Berlin: *„Fernsehen."* — E. Kramer, Berlin: *„Neues zur Gleichwellentelephonie."* — G. Potapenko, Moskau: *„Über die ultrakurzen elektrischen Wellen, die nach dem Barkhausenschen Schema erzeugt werden können."* — Prof. Dr. E. Gehrcke, Berlin: *„Über die Vokale."* —

Eine Vermittlungsstelle für den technisch-wissenschaftlichen Quellennachweis.

Der Deutsche Verband Technisch-Wissenschaftlicher Vereine, der gegenwärtig 38 Körperschaften mit mehr als 100 000 Mitgliedern umfaßt, hatte für den 8. November zu einer außerordentlichen Hauptversammlung (Vorsitzender Geh. Baurat Dr.-Ing. e. h. de Thierry) im Ingenieurhaus Berlin eingeladen, um die vom Verbande geschaffene Vermittlungsstelle für den technisch-wissenschaftlichen Quellennachweis der Öffentlichkeit vorzustellen.

Nach einleitenden Worten des Vorsitzenden gab der Vorsitzende des Ausschusses für technisches Schrifttum, Dr.-Ing. A. Schlomann, einen kurzen Überblick über die Aufgaben der Vermittlungsstelle. Diese neugegründete Vermittlungsstelle ist nur für den Ingenieur bestimmt und erteilt selbst keine fachlichen Auskünfte. Ihre Aufgabe besteht vielmehr darin, die bereits bestehenden Quellennachweise für den Ingenieur nutzbar zu machen. Durch ein Rundschreiben hat der Ausschuß festgestellt, daß bereits 150 Fachnachweiseinrichtungen bestehen. Falls dieselben sich bereit erklären, mit der Vermittlungsstelle zusammenzuarbeiten, wird sich die Aufgabe der Vermittlungsstelle nicht nur auf die Gebiete der Zeitschriften, Bücher und Patentschriften beschränken, sondern sie wird auch die für die Wissenschaft oft bedeutsamen Werbeschriften der industriellen Werke, ihre Archive, die Veröffentlichungen der großen wissenschaftlichen Forschungsinstitute, die wertvollen Reiseberichte für den Ingenieur zugänglich machen können.

Als Vertreter der Bibliotheken sprach der Direktor der Bibliothek der Technischen Hochschule Berlin, Dr. Predeek. Von 160 000 Neuerscheinungen der buchhändlerischen Weltproduktion eines Jahres gehören fast 10% der Technik und Naturwissenschaft an. Der Anteil der Technik ist im Steigen begriffen. Während sie in Deutschland 1913 noch an dreizehnter Stelle stand, nimmt sie heute bereits den fünften Platz ein. Den wichtigsten Teil der technischen Literatur nehmen die technisch-wissenschaftlichen Zeitschriften ein, deren Zahl heute auf rund 25 000 geschätzt wird. (Dabei ist der Anteil der die Forschung wirklich fördernden Arbeiten an der Gesamtproduktion nur gering; er ist mit 5% mehr über- als unterschätzt.) Diese Zahlen beweisen, wie notwendig gut geleitete Quellennachweise und eine gemeinsame Vermittlungsstelle sind, die diese Arbeitsstellen mehr als bisher der breiten Öffentlichkeit zugänglich macht.

Der Quellennachweis der Chemiker, über den der Zentralblattredakteur Dr. Pflücke berichtete, besitzt bereits in ihrem Referatenorgan, im Chemischen Zentralblatt, einen zuverlässigen

Berichterstatter über die wichtigsten Ereignisse ihrer Fachliteratur[1]). Die Auskünfte des Chemischen Zentralblattes bestehen in der Zusammenstellung von Literaturhinweisen, im Heraussuchen von Originalarbeiten, in der Übermittlung dieser als Photokopien und schließlich in der Vermittlung von Übersetzungen aus fremden Sprachen[2]).

Dr. Köhler von den Osram-Werken zeigte die Einrichtung eines literarischen Büros. Am Schlusse bemerkte Prof. Bauersfeld, Jena, daß auch ganz besonders die neutralen Quellennachweise für die großen industriellen Betriebe eine Rolle spielen. Von der Hinzuziehung industrieller Quellennachweise verspricht er sich nicht viel.

Es sei darauf hingewiesen, daß bei literarischen Auskünften für den Chemiker nach wie vor nur die Auskunftsstelle des Chemischen Zentralblattes zuständig ist.

[1]) Vgl. den demnächst erscheinenden Bericht über die Jubiläumsfeier des Chemischen Zentralblattes.

[2]) Vgl. hierzu auch Ztschr. angew. Chem. 42, 1068 [1929].

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Brennkrafttechnische Gesellschaft e. V.

Die 12. Hauptversammlung der Brennkrafttechnischen Gesellschaft e. V. wird am Sonnabend, dem 14. Dezember 1929, im Plenarsitzungssaal des Vorläufigen Reichswirtschaftsrates, Berlin W 9, Bellevuestr. 15, stattfinden. Kostenlose Einlaßscheine bei der Geschäftsstelle, Berlin W 9, Potsdamer Str. 19.

RUNDSCHAU

Gegen eine Erweiterung der Krankenversicherungspflicht. Der Reichsarbeitsminister hatte die Spitzenorganisationen der Arbeitgeber und Arbeitnehmer für den 11. November zu einer Aussprache über den vorliegenden Referentenentwurf zur Änderung des zweiten Buches der Reichsversicherungsordnung (Krankenversicherung) geladen. Der vorliegende Referentenentwurf sieht u. a. vor, den Kreis der Pflichtversicherten zu erweitern: 1. durch Heraufsetzung der Verdienstgrenze von 3600,— RM. für die Pflichtversicherung „entsprechend der Minderung der Kaufkraft der Reichsmark", 2. innerhalb dieser neu festzusetzenden Verdienstgrenze sollen auch die „höheren" Angestellten mit wissenschaftlicher Vorbildung und Tätigkeit, die bisher ohne Rücksicht auf die Höhe ihres Gehaltes versicherungsfrei waren, pflichtversichert werden.

Der Bund angestellter Akademiker technisch-naturwissenschaftlicher Berufe e. V. lehnt die Einbeziehung der akademisch gebildeten Angestellten in die staatliche Krankenversicherung entschieden ab, erstens, weil die akademisch gebildeten Angestellten an der freien Arztwahl unbedingt festhalten und das notwendige persönliche Vertrauensverhältnis zwischen Arzt und Patient nicht durch eine zwangswirtschaftliche Organisation der Krankenbehandlung beeinträchtigt sehen wollen, zweitens, weil sie ihr Versicherungsbedürfnis im Rahmen der Mittelstandskrankenversicherung besser und billiger befriedigen können. (82)

Wiedereinsetzung in den vorigen Stand bei Versäumnis von Ausschlußfristen. Zur Erhebung der Nichtigkeitsklage bestimmt das Gesetz, daß nach Ablauf von fünf Jahren, von dem Tage der über die Erteilung des Patentes erfolgten Bekanntmachung gerechnet, die Klage unzulässig ist. Das Patentamt hat die Auffassung vertreten, daß eine Wiedereinsetzung wegen Versäumnis dieser Frist nicht möglich sei, denn Bedingung für die Wiedereinsetzung ist nach der gesetzlichen Vorschrift ein Rechtsnachteil, den der Antragsteller persönlich treffen müsse. Die Nichtigkeitsklage sei aber eine Popularklage, die von jedem erhoben werden könne. Der Antragsteller sei also hier nur Angehöriger einer unbestimmten Vielheit. Eine Einbuße seines persönlichen Rechts erlitte er nicht. — Das Reichsgericht hat in einer Entscheidung vom 15. Juni 1929 dieser Auffassung widersprochen. Es führt aus:

„Dieser engen Begrenzung ist nicht beizustimmen. Zwar ist, wer Nichtigkeitsklage erhebt, weil ein Patent zu Unrecht erteilt worden sei, und somit den Entschluß, es zu beseitigen, durch entsprechende Maßnahmen in die Tat umsetzt, Sprecher der Allgemeinheit. Aber auch für ihn bedeutet es im Vergleich zum regelmäßigen weiteren Laufe der Dinge, mit dem er rechnet und rechnen darf, eine Verschlechterung der Rechtslage, wenn er alsbald durch Fristversäumung die Möglichkeit verliert, den Angriff durchzuführen und bis zur sachlichen Prüfung vorzutragen. Schon diese verschlechterte Rechtslage genügt für den ‚Rechtsnachteil'."

Der Einspruch bei Patentanmeldungen muß ebenfalls innerhalb der Auslegungsfrist erfolgen. Auch die Wiedereinsetzung bei Versäumnis der Einspruchsfrist hat das Patentamt aus denselben Gründen nicht zugelassen. Man wird die obige Begründung des Reichsgerichts auch für diese Wiedereinsetzung als zutreffend anerkennen müssen.

Bemerkt sei, daß in dem vom Reichsgericht entschiedenen Fall die Versäumung der Fünfjahresfrist verursacht war durch einen Druckfehler in den amtlichen Mitteilungen des Patentamtes, in denen das Datum der Bekanntmachung falsch angegeben war. (81)

Konföderation der Lederindustrie-Chemiker-Organisationen. Berichtigung. Wie wir vom Vorstand des Internationalen Vereins der Leder-Industrie-Chemiker (I. V. L. I. C.) hören, ist die in Nr. 42 unserer Zeitschrift auf Seite 1012 gebrachte Notiz über die Gründung einer einheitlichen Konföderation der Leder-Industrie-Chemiker aller Staaten verfrüht. Bisher wurden von den Vorständen des alten I. V. L. I. C. und der International Society of Leather Trades' Chemists (I. S. L. T. C.), die sich im Krieg aus dem alten Verein abgetrennt hat, nur bestimmte Abreden über den Ausbau der internationalen Zusammenarbeit auf analytischem Gebiet getroffen. (86)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Ernannt wurde: Prof. Dr. H. Freundlich, Mitglied des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, zum Honorarprof. an der Fakultät für Stoffwirtschaft an der Technischen Hochschule Berlin.

Die Preußische Akademie der Wissenschaften hat zu korrespondierenden Mitgliedern der physikalisch-mathematischen Klasse gewählt[1]): W. Bragg, Prof. der Physik an der Universität London, und L. E. J. Brouwer, Prof. der Mathematik an der Universität Amsterdam.

Gestorben sind: Eisenbahndirektor Dr. J. Dehnst, früher Leiter der Chemischen Eisenbahnversuchsanstalt, Berlin, am 2. September im Alter von 72 Jahren. — Dr. H. Sickel, Chemiker der I. G. Farbenindustrie A.-G., Wolfen, im Alter von 35 Jahren.

Ausland. Ernannt: P. Vidor, Oberchemiker der Vereinigten Glühlampen- und Elektrizitäts-A.-G., Budapest, von der Shell Mineralöl A.-G., Budapest, zum Leiter der in Csepel zu errichtenden Raffinerie. — Prof. Dr. R. Müller, Assistent der Universität Graz, zum o. Prof. für angewandte Chemie an der Montanistischen Hochschule Leoben. — Prof. Dr. E. Krombholz, Vorstand der Staatlichen allgemeinen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel, Wien, zum Reg.-Rat.

Hofrat Prof. Dr. Pregl, Graz, wurde zum Ehrenbürger der Stadt Graz gewählt.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen. Von Georg Agricola. In neuer deutscher Übersetzung bearbeitet von Carl Schiffner unter Mitwirkung von Ernst Darmstaedter, Paul Knauth, Wilhelm Pieper, Friedrich Schumacher, Victor Tafel, Emil Treptow, Erich Wandhoff. Herausgegeben und verlegt von der Agricola-Gesellschaft beim Deutschen Museum. 1928. In Kommission: VDI-Verlag G. m. b. H., Berlin. Hperg. RM. 45,—.

Georg Agricola, einer der glänzendsten Namen in der Lehre vom Bergbau, nimmt auch in der Geschichte der Chemie einen hohen Rang ein. Darum dürfte es wohl am Platze sein,

[1]) Vgl. Chem. Fabrik 2, 510 [1929].

auch in einer chemischen Zeitschrift davon Nachricht zu geben, daß Agricolas Hauptwerk, die zwölf Bücher „De re metallica", kürzlich in einer neuen deutschen Ausgabe erschienen ist, die den ästhetischen Ansprüchen des Bücherliebhabers nicht weniger gerecht wird wie den wissenschaftlichen Interessen des Hüttenmannes oder des Chemikers. Mit diesem Neudruck ist in geradezu vorbildlicher Weise das Problem gelöst, ein berühmtes Werk vergangener Jahrhunderte unter möglichster Wahrung seiner historischen Gestalt zu neuem fruchtbaren Leben zu erwecken.

Die alten Ausgaben von Agricolas Schriften tauchen auch heute noch nicht gar selten bei Antiquaren auf. Aber nicht nur der hohe Preis, auch die Sprache — lateinisch in den Originalausgaben, altertümliches Deutsch in den folgenden — machen ihr Studium zu einer Beschäftigung von nur wenigen Spezialisten. Neben diesen seit vielen Jahrhunderten nicht mehr aufgelegten Drucken existiert, bezeichnend für Agricolas Rang in der Wissenschaft, seit 1912 eine englische Übersetzung, die auch durch die Person ihres Verfassers Interesse verdient. Sie ist besorgt von Herbert Hoover, dem heutigen Präsidenten der Vereinigten Staaten, der, damals noch seines Zeichens Bergingenieur, sich der mühevollen Arbeit nicht nur der Übersetzung, sondern auch der Kommentierung Agricolas gewidmet hat. Dem absurden Zustand, daß Agricola somit der englisch sprechenden Welt besser zugänglich war als seinen eigenen Landsleuten, ist nun durch eine besonders glücklich organisierte Gemeinschaftsarbeit, deren Frucht vorliegendes Buch ist, ein Ende gemacht worden. Über die Entstehungsgeschichte gibt das Vorwort des Direktors des Vereins Deutscher Ingenieure, Conrad Matschoss, Auskunft. Der stattlichen Reihe von Namen — nicht nur von Personen, sondern auch von Vereinen und Gemeinden — entspricht der imposante Folioband. Das Verdienst der Reichsdruckerei in Berlin ist es, daß auch die Druckausstattung mit größter Liebe und Sorgfalt durchgeführt ist und die Reproduktion der alten Holzschnitte eine solche Vollkommenheit erreicht hat, daß die Abbildungen für jeden, der nicht Sammler ist, die Originale zu ersetzen vermögen. Während in der möglichsten Bewahrung der äußeren Form sich die Pietät von Bearbeitern und Drucker gegenüber dem alten Vorbild äußert (und z. B. auch das ganze in den Büchern der damaligen Zeit übliche Präludium von langatmigem Titel, Druckerprivileg, Widmung des Autors und Lobgedicht eines Freundes erhalten geblieben ist), wurde im eigentlichen Text die Übersetzung auf einen so modernen Stand gebracht, daß jeder ohne Mühe fachliche Belehrung daraus gewinnen kann. Nicht wenig tragen dazu die Anmerkungen bei, die von den sachverständigen Bearbeitern der einzelnen Kapitel hinzugefügt worden sind. Wo es sich um Erleichterung des Verständnisses handelt, haben sich die Übersetzer auch nicht von Abweichungen von der ursprünglichen Form ferngehalten, so z. B. bei der Behandlung der Probier- und Münzgewichte, bei denen die Übersichtlichkeit durch die abweichend vom Original ausgeführten tabellarischen Zusammenstellungen sehr gewonnen hat.

Es ist unmöglich und auch unnötig, aus der überreichen Fülle des Inhalts Beispiele dafür zu bringen, wieviel des Interessanten Agricolas Schrift bietet. In jeder Geschichte der Naturwissenschaften ist ja darüber Ausführliches zu finden. Vielleicht dürfen wir aber doch ein paar Punkte hervorheben, die speziell dem Chemiker auf ein näheres Studium des Werkes Lust machen können. Hierzu gehören etwa die Kapitel vom Probierwesen, von den Schmelzöfen und den Gewinnungsverfahren der Metalle, von der Edelmetallscheidung, dem Abtreiben und Silberfeinbrennen, vom Entsilbern des Schwarzkupfers und Eisens, von den Salzen und vom Glas. Man wird erstaunt sein, wie viele der noch heute üblichen Verfahren, ja sogar Bezeichnungen, sich bereits bei Agricola finden, plötzlich unterbrochen von Wendungen, die den viel primitiveren Zustand der damaligen Laboratorien schlagartig beleuchten. Wie etwa: man erhitzt so lange, „als man zu einem Weg von 35 Schritt braucht", so stark, „als ein hineingehaltener Finger aushalten kann", und löscht die Goldteilchen „mit Harn oder Wasser" ab.

Doch ist nicht nur ein Vergleich von Agricola mit der heutigen Wissenschaft aufschlußreich, sondern auch eine Gegenüberstellung mit seinem Zeitgenossen Biringuccio. Auch Biringuccios metallurgische Schrift (die „Pirotechnia") ist seit einigen Jahren in einer vorzüglichen (wenn auch nicht so prunkvollen) deutschen Ausgabe mit vortrefflichen Anmerkungen des Übersetzers O. Johannsen zugänglich[1]). Viele Kapitel, z. B. die Aufbereitung der Edelmetalle, zeigen bei Biringuccio und Agricola große Ähnlichkeit, ja manchmal ist Biringuccio nachweislich die Quelle für Agricola; und doch welch ein Unterschied in der Schreibweise der beiden Männer! Bei Biringuccio der sehr erfahrene Praktiker, der in einem anschaulichen, aber unkultivierten Stil sagt, was er gesehen und erprobt hat, bei Agricola der mit klassischer Bildung gesättigte Humanist, der selber niemals Hand angelegt hat, also im vollsten Sinne als Theoretiker des Bergbaus zu bezeichnen ist. Auch während seines Aufenthalts in Joachimsthal war er seiner Profession nach mit dem Bergbau in keiner direkten Beziehung, sondern Stadtarzt. Gerade diese distanzierte Stellung ermöglichte ihm aber vielleicht einen besonders umfassenden und freien Überblick über den gesamten Betrieb, wie wir ja wissen, daß auch sein späterer Ortsgenosse, der Joachimsthaler Pfarrer Mathesius, über erstaunliche Detailkenntnisse im Bergbau verfügte, wie er in seinen Bergwerkspredigten, der berühmten „Sarepta", bewiesen hat. Auch die heutigen Bearbeiter Agricolas haben nur an ganz wenigen Stellen Anlaß gefunden, ihm Verwechslungen oder ungenaue Kenntnisse vorzuwerfen. Überall sonst ist er bis in die kleinsten Einzelheiten orientiert und zeigt sich durch diese Hochachtung vor Experiment und Handwerk als der typische Vertreter der neu angebrochenen Zeit; und doch verdankt sein Buch einen nicht geringen Reiz gerade jener Seite seines Wesens, die noch rückgewendet im klassischen Altertum wurzelt. Höchst charakteristisch hierfür ist z. B. das erste Kapitel, in dem er den Bergbau gegen die Vorwürfe in Schutz nimmt, daß er unnötig, ja sogar schädlich sei. Dem Praktiker, der Metalle gewinnen will, liegen solche Skrupel fern; Biringuccio kennt zwar auch Diskussionen über die auri sacra fames, lehnt es aber resolut ab, sich mit diesem „langen und nutzlosen Streit" zu beschäftigen. Nicht so leicht macht es sich Agricola, dem all die Schulbeispiele geläufig sind: von dem Weisen, der alles Seine mit sich trägt; von dem Unheil, das das Eisen über das Menschengeschlecht gebracht hat; von der Tugend, die sich in der Bedürfnislosigkeit zeigt. Mit gelehrtester Gründlichkeit versucht Agricola jeden dieser in den Schulen aller Zeiten gelehrten Sätze zu widerlegen, wobei er sich gezwungen sieht, den würdigen Bias zu verdächtigen, daß er seine Wertgegenstände nicht ganz freiwillig zurückgelassen habe, und mit einer heute fast sadistisch anmutenden Gründlichkeit alle Möglichkeiten aufzuzählen, die dem Henker zur Verfügung stehen, um auch ohne Verwendung von Metallen sein Opfer zu quälen. Und noch ein zweites Mal, in dem Schlußkapitel, das von den unter Tage lebenden Wesen handelt, trägt in Agricola der klassisch gebildete Gelehrte über den modernen Naturforscher den Sieg davon. Mit erstaunlicher Belesenheit trägt er kritiklos Stoff aus alten Autoren zusammen; sein Glaube an Berggeister guter und böser Art, die „Guttel" und „Trullen", kommt aber auch an anderen Stellen seines Buches gelegentlich überraschend zum Vorschein.

Ein letztes Wort sei noch den überaus reichhaltigen Bildern gewidmet, deren Betrachtung schon ohne Textstudium eine Fülle von Einblicken in den deutschen Bergwerksbetrieb des 16. Jahrhunderts eröffnet. Als für Chemiker besonders interessant sei hier nur etwa auf die Abbildungen von Glasöfen und Glasbläsereien verwiesen, die den heutigen überraschend ähnlich sind. Die sehr häufige Darstellung von Hunden neben den Bergleuten — nicht nur im Freien, wo sie gelegentlich als Tragtiere Verwendung finden, sondern auch bei allen in geschlossenen Räumen sich abspielenden Operationen — läßt fast vermuten, daß hier weniger wirkliche Vorbilder die Zeichner leiteten, als die aus der Kunsttradition der damaligen Zeit stammende Verknüpfung gewisser Symbole. Man wird bei manchen der liegenden Hunde an ihren berühmten Artgenossen in Dürers Melancholie gemahnt und erinnert sich, daß zur „Reihe des Saturn" von den Tieren ebenso der — als melancholisch geltende — Hund gehörte wie von der Erde die

[1]) Biringuccios Pirotechnia. Übersetzt und erläutert von Dr. Otto Johannsen (Vieweg, Braunschweig 1925).

„schwarzen Berge und die dunklen Täler" und von den Berufen der „Schatzgräber"[2]).

Dem Deutschen Museum in München und der dort gegründeten Agricola-Gesellschaft, dem Verein Deutscher Ingenieure als Herausgeber, allen Übersetzern und Bearbeitern und nicht zuletzt der Druckerei gebührt zur Vollendung dieses schönen Werkes auch von seiten der Chemiker aufrichtiger Dank.

F. Paneth. [BB. 394.]

Bericht über die Hochschultagung Dresden 1928. (Bd. X der Abhdl. u. Ber. über Techn. Schulwesen). Deutscher Ausschuß für Technisches Schulwesen, Berlin 1929.

Das Heft enthält nicht nur die Vorträge der Dresdner Hochschultagung, sondern auch die Ausführungen der Diskussionsredner sowie eine Zusammenfassung der hauptsächlichsten Ergebnisse. Es wird allen, die an Fragen der Hochschulbildung interessiert sind, willkommen sein.

Scharf. [BB. 384.]

Jahr- und Adreßbuch der Zuckerfabriken. Betriebszeit 1929/30. Bearbeitet von Friedr. Wilh. Schallehn. 59. Jahrgang. Verlagsanstalt für Zuckerindustrie G.m.b.H., Magdeburg 1929. Hlw. RM. 12,—.

Nachdem dieses wirklich ausgezeichnete Adreßbuch erst noch gelegentlich der Anzeige des vorigen Jahrgangs in der Ztschr. angew. Chem. 42, 139 [1929] gewürdigt worden ist, genügt hier der Hinweis auf Erscheinen des neuesten Jahrgangs, der diesmal mit einem Nachruf auf den am 31. August 1928 verstorbenen Geheimrat Herzfeld und wie üblich mit einer technologisch-wirtschaftlichen Chronik „Das Betriebsjahr 1928/29" aus der Feder Dr. Claassens eingeleitet wird.

Scharf. [BB. 312.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Sachsen-Anhalt. Der Bezirksverein Sachsen-Anhalt besuchte am 5. Oktober 1929, nachmittags, mit etwa 60 Teilnehmern die Schwelerei „Kupferhammer" der Riebeckschen Montanwerke bei Oberröblingen. Nach einem einleitenden Vortrag des Herrn Dir. Dr. Metzger, Halle, wurden die Ofenanlage und die Leichtölgewinnungsanlage des Werkes in eingehender Weise gezeigt. Als zweite Besichtigung folgte dann die der etwa dreißig Minuten entfernt gelegenen Brikettfabrik „Walters Hoffnung" bei Stedten, wo die Einrichtungen für die Kohlenzerkleinerung und Kohlentrocknung, die Brikettpressen und die Verladevorrichtung allgemeines Interesse fanden. Ein kurzes, geselliges Beisammensein beschloß die in allen Teilen wohlgelungene Veranstaltung.

Bezirksverein Dresden. Sitzung vom 29. Oktober 1929. Dr. Franz Meyer, Dresden: *„Über die Herstellung von Alkali-Bichromaten."* 40 Teilnehmer.

Vortr., ehemals Teilhaber von R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., berichtete über die Herstellung von Chromsalzen, besonders von Alkalibichromaten und Chromalaun, wie sie von seiner früheren Firma betrieben wurde, welche in der Chromsalzkonvention die zweitgrößte Menge erzeugte.

Er gab zunächst die Eigenschaften der Chromerze von den verschiedenen Vorkommen an und schilderte dann eingehend die Fabrikation der Alkalibichromate, die aus den folgenden Operationen besteht: das Zerkleinern der Rohstoffe Chromerz, calcinierte Soda und gebrannter Kalk, das Mischen der feingemahlenen und gesiebten Rohstoffe, das oxydierende Erhitzen des Rohstoffgemisches in Hand- und mechanischen Öfen, das Auflösen des Ofenerzeugnisses in Wasser, die Trennung des wasserlöslichen Anteils von der Gangart des Erzes und dem Kalk, das Eindampfen der Natriummonochromatlösung, die Gewinnung von Natriummonochromat und die Herstellung von Chromoxyd daraus, die Umsetzung der Natriummonochromatlösung in Natriumbichromatlösung mit Schwefelsäure, das Eindampfen der Lösung und ihre Tennung vom ausgeschiedenen Natriumsulfat, die Gewinnung der handelsüblichen Natriumbichromatmarken aus der Lösung, die Umsetzung von Natriumbichromat mit Chlorkalium zu Kaliumbichromat und Chlornatrium und die Gewinnung der im Handel befindlichen Kaliumbichromatsorten aus der Lösung.

Schließlich beschrieb Vortr. noch die Herstellung von reinem Natriumsulfat aus dem chromhaltigen Abfallsulfat und von Chromalaun aus chromsulfathaltigen Laugen von der Oxydation organischer Verbindungen mit Kaliumbichromat.

Der Vortrag ist um so mehr zu begrüßen, als er auf langjährigen Erfahrungen in dieser schwierigen und daher lohnenden Fabrikation beruhte, und Veröffentlichungen über die Herstellung von Chromsalzen selten und dabei noch meistens veraltet sind.

Bezirksverein Oberschlesien. In dem oberschlesischen Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker, der als Gäste die Verbände der oberschlesischen Ärzte, Zahnärzte und Apotheker eingeladen hatte, hielt der Leiter der wissenschaftlichen Abteilung der I. G.-Werke Breslau, Apotheker Otto, im großen Saale des Evangelischen Gemeindehauses zu Beuthen einen Filmvortrag über *„Salvarsan, seine Herstellung, chemische und physiologische Untersuchung sowie klinische Anwendung".*

Nach einem einleitenden Vortrage über die Geschichte der Erfindung des Salvarsans durch Paul Ehrlich und seine Mitarbeiter, und nachdem an Hand ausgezeichneter Trickaufnahmen in großen Zügen die Synthese der verschiedenen Salvarsanpräparate skizziert war, wurde im Film das Werk Hoechst der I. G. Farbenindustrie gezeigt. Besonderes Interesse fanden neben den Betriebsstätten, in denen die Herstellung und Verpackung des Salvarsans erfolgt, die verschiedenen Tierversuche an Ratten und Mäusen, in denen die Giftigkeit und daran anschließend der Heilwert des Salvarsans im Staatl. Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M. und in den Untersuchungslaboratorien in Hoechst geprüft werden. Erhellt doch aus diesen Arbeiten, welch großer Aufwand an Mühe und Kosten, welch umfangreiche Anlagen notwendig sind, um zu fertigem Salvarsan zu gelangen, ferner mit welcher Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit das Salvarsan geprüft wird, ehe es dem Arzneimittelverkehr übergeben wird. Anschaulich wurde dann in einer Bilderreihe gezeigt, wie das Salvarsan beim Menschen zur Anwendung kommt und welche Verbreitung die Anwendungsgebiete für Salvarsan haben. Den Schluß bildete eine Darstellungsfolge der in den Tropen auftretenden, durch Salvarsan heilbaren Infektionskrankheiten sowie der Heilerfolge, die sich bei rechtzeitiger Salvarsanbehandlung erzielen lassen.

Am 16. Nov. 1929 verschied plötzlich und unerwartet unser verehrter Kollege und Mitglied des Vorstandes unseres Bezirksvereins,

Herr Dr. phil.

Franz Meyer

Dresden-Blasewitz

Obgleich der Verstorbene erst verhältnismäßig kurze Zeit unserem Bezirksverein angehörte, so hat er sich doch durch seine rege Tätigkeit für den Verein sehr verdient gemacht und durch sein liebenswürdiges Wesen unser aller Freundschaft und Achtung erworben.

Er wird uns unvergeßlich bleiben.

Bezirksverein Dresden
des Vereins deutscher Chemiker.
Lottermoser.

[2]) Siehe dazu E. Panofsky und F. Saxl, Dürers „Melencolia I" (Teubner, Leipzig 1923). H. Ritter, Picatrix, ein arabisches Handbuch hellenistischer Magie. Vorträge der Bibliothek Warburg, 1921—1922, S. 94 (Teubner, Leipzig 1923).

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für geschäftliche Mitteilungen des Vereins: Prof. Dr. A. Klages, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE.

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

	Inland	Ausland
1) Teil A und B zusammen	RM. 57.—	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	38.—	46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	28.—	35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	36.—	43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	66.—	80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	84.—	106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.**, Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 49 — **7. DEZEMBER 1929 • SEITE 1117—1132** — **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 1117—1132 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 7. Dezember 1929, Nr. 49

Conrad Laar (1853—1929).

Von Prof. Dr. Pfeiffer, Bonn.

(Eingeg. 1. November 1929.)

Am 11. Februar d. J. starb nach langer Krankheit, tiefbetrauert von seinen Kollegen, Dr. Conrad Laar, Professor an der Universität Bonn.

Conrad Laar wurde am 22. März 1853 in Hamburg als Sohn eines Kaufmanns geboren. Nachdem er im Jahre 1872 das Zeugnis der Reife am Gymnasium seiner Vaterstadt erhalten hatte, studierte er am Polytechnikum in Hannover Chemie. Er setzte dann sein Studium an der Universität Leipzig fort und promovierte dort 1879 mit einer Arbeit über „Sulfanilsäure".

Der große Ruf, den damals August Kekulé in der wissenschaftlichen Welt hatte, veranlaßte den jungen Chemiker, zur weiteren Ausbildung nach Bonn zu gehen. Während der Jahre 1880 bis 1882 bekleidete er eine Assistentenstelle bei Kekulé, im nächsten Jahre eine solche bei dem Physiologen Pflüger. Er kehrte dann nach Hannover zurück, habilitierte sich dort im Wintersemester 1883/84, gab aber aus Gesundheitsrücksichten seine Dozentur bald wieder auf und kam von neuem nach Bonn. Hier entstanden dann seine grundlegenden Arbeiten über Tautomerieerscheinungen.

In seine zweite hannoverische Zeit fällt seine Verheiratung mit Fräulein Huberta Gynz von Rekowska.

Von 1895—1899 war Conrad Laar unter C. Binz chemischer Assistent am pharmakologischen Institut, 1902 habilitierte er sich in Bonn für das Fach Chemie, „besonders in Anwendung auf Photographie", 1910 erhielt er den Titel Professor, 1923 einen Lehrauftrag für Photochemie.

Conrad Laar war ein bescheidener, sympathischer Mensch, dessen Lebensschiff sich seit seiner Bonner Habilitation in ruhigen Bahnen bewegte, ein Gelehrter, der seinerzeit maßgebend in die theoretische Entwicklung der Chemie eingegriffen hat. Es handelt sich hier um folgendes:

In den Jahren 1857 und 1858 hatte August Kekulé seine berühmte Valenzlehre aufgestellt, die bis zum heutigen Tage die unentbehrliche theoretische Grundlage der organischen Chemie ist. Mit ihrer Hilfe ließen sich nicht nur die fast unzähligen organischen Verbindungen in ein großes, wohlgeordnetes System bringen, vor allem konnte man nunmehr fast sämtliche Isomerieerscheinungen auf die einfachste Weise erklären. Zwei Schwierigkeiten stellten sich aber bald heraus. Einerseits fand man bei einer Reihe von Verbindungen mehr Isomere, als die Theorie voraussehen ließ, andererseits lernte man Verbindungen kennen, denen man mit gleicher Berechtigung mehrere Formeln zuerteilen konnte. Im ersteren Falle hatte man zu wenige Valenzformeln zur Verfügung, im letzteren Falle zu viele.

Die Behebung der ersteren Schwierigkeit verdanken wir van't Hoff und le Bel, den Begründern der Stereochemie (1874). Sie führten raumchemische Betrachtungen in die Chemie ein und ergänzten so aufs glücklichste die Kekulésche Valenzlehre, die sich nur mit den gegenseitigen Bindungen der Atome befaßt, nicht aber mit ihren räumlichen Lagerungen. Die Stereochemie ist heute ein wichtiger Zweig der wissenschaftlichen Chemie.

Die Lösung des zweiten Problems angebahnt zu haben, ist das große Verdienst von Conrad Laar (1885 und 1886). Sind für eine Verbindung zwei Strukturformeln gleichberechtigt, so unterscheiden sich diese nach Laar im allgemeinen nur durch die Stellung eines leicht beweglichen Wasserstoffatoms, wie etwa die Formeln HCN und CNH für Blausäure zeigen. Diesem Wasserstoffatom kommt nach ihm keine bestimmte Lage im Molekül zu, es tritt vielmehr abwechselnd in die Bindungssphären zweier verschiedener Atome ein, indem es zwischen diesen hin- und herpendelt. Wir haben es hier also mit einer intramolekularen Bewegung zu tun, durch welche die beiden gleichberechtigten Formeln in engste gegenseitige Beziehung kommen, die von Laar als „Tautomerie" bezeichnet wird.

Die Tautomerieerscheinungen sind seitdem nach den verschiedensten Richtungen hin eingehend untersucht worden. Wenn sich dabei auch herausgestellt hat, daß die theoretischen Ideen Laars in manchen Punkten modifiziert werden müssen, so ist doch der Begriff „Tautomerie" grundlegend für die theoretische organische Chemie geblieben; er spielt auch heute noch eine große Rolle.

Wir Chemiker müssen Laar dankbar sein, daß er durch seine theoretischen Betrachtungen und seine Begriffsbildung wesentlich zum Fortschritt der organischen Chemie beigetragen hat.

Laar wollte Maler werden, bevor er Chemiker wurde. Seine künstlerische Veranlagung kommt in einer Arbeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 3521 [1901]) zum Ausdruck, in welcher er die Erscheinung der Tautomerie mit dem zweiteiligen Blatt des japanischen Baumes Gingko biloba vergleicht und dabei die Goetheschen Verse zitiert:

Ist es ein lebendig Wesen,
Das sich in sich selbst getrennt?
Sind es zwei, die sich erlesen,
Daß man sie als eines kennt?

Mit einiger Phantasie findet man in diesen Versen eine besonders anschauliche Darstellung des Tautomeriebegriffes.

Literatur:

1) Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 648 [1885].
2) Ebenda 19, 730 [1886].
3) Ebenda 34, 3516 [1901].

[A. 175.]

Die Nutzbarmachung minderwertiger Hölzer und des Abfallholzes.

Von Prof. Dr. CARL G. SCHWALBE, Eberswalde.

Nach dem am 26. Juni in Königsberg vor dem Deutschen Forstverein gehaltenen Vortrag.

(Eingeg. 7. Juli 1929.)

Auf dem Brennholzmarkt haben sich in den letzten Jahren ernste Absatzschwierigkeiten ergeben, die einerseits auf den scharfen Wettbewerb von Steinkohle, Braunkohle und „Ferngas“, andererseits darauf zurückzuführen sind, daß sich die Holzverkohlungsindustrie in einem Niedergang befindet. Die Betriebseinschränkungen in der Holzverkohlungsindustrie müssen auf den Wettbewerb des synthetischen Methanols und der synthetischen Essigsäure zurückgeführt werden, welche Stoffe von der I. G. Farbenindustrie-A.-G. aus Wassergas bzw. aus Calciumcarbid erzeugt werden. Es erscheint deshalb notwendig, neue Absatzmöglichkeiten für Brennholz und andere minderwertige Holzsortimente zu ersinnen. Es ist die Aufgabe der forstchemischen Technologie, derartige technische Probleme wissenschaftlich unter steter Wahrung wirtschaftlicher Gesichtspunkte zu bearbeiten. Einschlägige Versuche sind pflichtgemäß in der Versuchsstation für Holz- und Zellstoffchemie in Eberswalde durchgeführt worden. Über die Ergebnisse soll nachstehend berichtet werden. Es ist jedoch vorher notwendig, eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Technik auf dem Arbeitsgebiet der forstchemischen Technologie zu geben, bevor die Möglichkeiten neuer Nutzungen der minderwertigen Hölzer erörtert werden können; auch ist es erforderlich, den Begriff der minderwertigen Hölzer etwas schärfer zu umreißen. Je nach dem Standpunkt des Erzeugers oder Verbrauchers wird dieser Begriff schwanken müssen. So ist beispielsweise für die Holzstoff- und Zellstoffindustrie der Begriff ein anderer als für die Sägewerke oder die Holzverkohlungsindustrie. Bei den nachstehenden Betrachtungen sollen als minderwertiges Holz angesehen werden das Brennholz, die Knüppel (Prügel) und das Reisig. Als Abfallholz sollen alle Abfälle bezeichnet werden, welche die holzverarbeitenden Industrien liefern, also etwa Säumlinge, Schwarten, Sägemehl und dergleichen.

Die Industrien, welche das Holz chemisch-technisch verarbeiten, können in zwei Gruppen geteilt werden: Die erste, bei welcher der mechanische Prozeß die Hauptrolle spielt, die chemischen Vorgänge eine Nebenrolle; die zweite, bei welcher tiefgreifende chemische Eingriffe in die Holzsubstanz vorgenommen werden. Wichtige Industrien der ersten Gruppe sind die Kunstholzindustrie und die Holzstoffindustrie. Die **Kunstholzindustrie** beschäftigt sich damit, die kleinstückigen Industrieabfälle durch Druck und durch Bindemittel wieder zu größeren Gebilden zu vereinigen und als Kunstbretter oder Kunststein zu verwerten. Man kann die Holzabfälle, etwa das Sägemehl, unter starkem Druck und Beigabe von Harzen, Leinöl und anderen Klebemitteln zu sehr festen und dichten Körpern zusammenpressen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, anstelle der organischen Bindemittel mineralische anzuwenden und durch Zemente aller Art eine Bindung der Holzteilchen zu erreichen. Die Holzzementindustrie hat in den letzten Jahren auch in Deutschland einen gewissen Aufschwung genommen, nachdem diese Verfahren schon vorher in den Vereinigten Staaten entwickelt worden sind, die auch solches Kunstmaterial nach Deutschland einführen. Die Holzzementplatten sind allem Anschein nach für den Innenausbau von Häusern vorzüglich geeignet, schallsicher, schlechte Wärmeleiter, leicht bearbeitbar und genügend widerstandsfähig bei verhältnismäßig geringem spezifischen Gewicht. Hoffentlich wird diese Industrie sich weiter ausbreiten und so erhebliche Mengen von Abfallholz einer sehr nützlichen Verwendung zuführen.

Weit bedeutender als diese noch in der Entwicklung begriffene Kunststein- und Kunstholzindustrie ist die seit etwa 80 Jahren bestehende **Holzstoffindustrie**, welche Holz in einen für die Papierherstellung brauchbaren Faserbrei verwandelt. Bekanntlich werden gradwüchsige Holzstempel vorzugsweise von Fichte, in sehr geringem Ausmaß von Kiefer, Aspe oder Pappel an Schleifsteine aus Sandstein angedrückt. Die scharfen Quarzkörner dieser Steine reißen Fasern aber auch Fasertrümmer vom Holzkörper los, die in ihrer Gesamtheit dann den sogen. Holzstoff oder Holzschliff ausmachen. Das Zeitungspapier besteht zu 75—80 % aus solchem zerfaserten Holz. Der Prozeß der Zerfaserung muß sich in Gegenwart von Wasser vollziehen, um zu weitgehende Erhitzung und Verbrennung des Holzes zu vermeiden. Der Umsatz mechanischer Kraft in Wärme ist so bedeutend, daß Temperaturen von 50—60° und darüber erhalten werden. Bei diesen Temperaturen vollzieht sich neben einer erheblichen Erweichung schon eine gewisse Lösung der Bestandteile des Holzes. Es werden Spuren von organischen Säuren, von Ameisensäure und Essigsäure, abgespalten, wodurch das im Schleifprozeß befindliche Holz eine günstige Quellung erfährt, welche die Loßreißung der Fasern erleichtert. Das gradwüchsige Holz ist begreiflicherweise notwendig, wenn man die Zerfaserung an einem Schleifstein vornehmen will. Erforderlich ist auch eine sorgfältige Entrindung, da die braunen Rindenteilchen in dem Holzstoff diesen unverkäuflich machen würden. Infolgedessen kann man krummwüchsiges Holz nicht verwenden, obwohl eine solche Verwendung im Interesse der Nutzbarmachung minderwertiger Hölzer, etwa Brennholz, Knüppel und Reisig sehr wünschenswert wäre. Man wird ganz neue Wege gehen müssen, um krummwüchsiges Holz und die genannten Holzsortimente zu verwerten. An Stelle der Verarbeitung der Holzstempel am Schleifstein muß die Verarbeitung von kleinstückigem Holz treten. Man hat die Zerfaserung von kleinstückigem Holz in den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts versucht. Die Ingenieure Kirchner und Rasch haben ein Quetschverfahren ausgebildet, bei welchem das durch Kochen in Wasser erweichte kleinstückige Holz (Hackspäne) in schweren Kollergängen zermalmt wurde, und durch eine ausgiebige Sortierung brauchbare Fasermassen erhalten wurden. Das Verfahren hat sich jedoch in Schweden, wo man es auszubilden bemüht war, nicht gegen den Wettbewerb der üblichen Holzschleiferei mittels Schleifsteinen behaupten können. — Gegenwärtig macht man in den Vereinigten Staaten große Anstrengungen, um in einer Maschine, welche im Gegensatz zum Kollergang kontinuierlich arbeitet, in der „Stabmühle“ die Zerfaserung kleinstückigen Holzes, welches zuvor einer Erweichung unterzogen war, zu bewerkstelligen. Die Stab-

mühle besteht aus einer Eisentrommel, in welcher schwere Stahlstäbe, welche so lang sind wie die Trommel, durch Umdrehung der Trommel[1]) übereinanderrollen und das dazwischen gebrachte kleinstückige Holzmaterial zerquetschen, ohne es zu zerreiben, wie dies bis zu einem gewissen Anteil bei der Arbeit des Schleifsteines unvermeidlich ist. An Stelle der mechanischen Arbeit im Kollergang oder der Stabmühle hat man auch die Zerfaserung durch explosionsartige Auflockerung mittels Dampf versucht. In den Vereinigten Staaten wird sehr weitgehend zerkleinertes Holz, jedoch nicht Sägemehl, in Druckgefäßen während kurzer Bruchteile von Minuten auf einen Druck von 100 at gebracht. Der Druck wird plötzlich von 100 auf 0 at herabgesetzt, wo durch eine explosionsartige Ausdehnung des in den Holzmembranen eingeschlossenen Dampfes sich vollzieht, was eine Zersprengung der Faserbündel zur Folge hat. Die Masonit Company in Laurel, Mississippi, U. S. A., stellt nach diesem Verfahren einen recht brauchbaren Rohstoff für die Pappenfabrikation dar.

Von der lockernden Wirkung des Dampfes ist übrigens schon in einer älteren Industrie Gebrauch gemacht worden. In der sogenannten **Braunholzstoff-Industrie** unterzieht man zunächst die Holzstempel einer ausgiebigen Dämpfung mit Wasserdampf unter Druck, worauf eine Zerfaserung an Schleifsteinen erfolgt. Bei dieser Dämpfung ist unvermeidlich eine Gelb- bis Braunfärbung der Holzfaser, so daß dieses Material nur für die Pappenfabrikation (Lederpappen) brauchbar ist. In neuster Zeit soll man in der Tschechoslowakei (Lignocell-Verfahren) durch eine Kombination von Dämpfung und Auskochung mit Wasser unter Druck die Braunfärbung vermeiden können, so daß derart vorbereitete Holzstempel in der Schleifarbeit nahezu weiße Fasermassen ergeben. — Man könnte die oben erwähnte Arbeitsweise der Masonit-Company in gewissem Sinne als eine Fortentwicklung der Braunholzindustrie betrachten. Wesentlich für die Lösung des hier vorliegenden Problems sind Verfahren zur Erweichung von kleinstückigem Holz und brauchbare Maschinen zur nachträglichen Zerfaserung der erweichten Holzstücke.

Eine Voraussetzung für eine solche kommende Industrie, wenn sie sich nicht auf das Industrie-Abfallholz beschränkt, ist die Entrindung der minderwertigen Hölzer. Diese Entrindung wird gegenwärtig sowohl bei der Holzstoffindustrie als auch bei der Holzzellstoffindustrie durchgeführt, indem man entweder die geraden Holzstempel in Schälmaschinen von den Rinden- und Bastresten befreit, oder durch Reibung der Holzstempel aneinander in geeigneten Maschinen, neuestens in der Thorne-Maschine, die Rinde entfernt. Während die Schälmaschinen die Rinde sowohl bei frischem wie bei lange gelagertem Holz selbstverständlich gleich gut entfernen, kommt es bei der Entrindung durch Abreibung sehr auf das Lageralter des Holzes an. Ist die Rinde sehr zusammengetrocknet, so läßt sie sich schwieriger abreiben als Rinde von kurz gelagertem Holz. Man hat die Entrindung durch Dämpfung und Kochen mit Wasser schon seit langem versucht. Es sind z. B. von forstlicher Seite fahrbare Apparaturen ersonnen worden, welche die Entrindung im Walde durch Dampf vorzunehmen gestatten. Es hat sich nun gezeigt, daß man die Rinde durch Zusätze von Chemikalien, welche je nach der Holzart sauren oder basischen Charakter tragen können, weitgehend erweichen kann, so daß sie sich nachträglich viel leichter abreiben läßt, als wenn man nur mit Dampf oder Wasser allein eine Erweichung anstrebt[2]). Es wird demnach möglich, auch minderwertige Hölzer, welche nicht grade gewachsen sein brauchen, von der Rinde zu befreien, indem man die durch Chemikalien und Wasser oder Dampf erweichte Rinde in Trommeln, welche mit den groben Klötzen von minderwertigem Holz oder Stücken von Holzprügeln oder stärkerem Reisig gefüllt sind, durch Umdrehung der Trommel abreiben läßt.

Diese Entrindung ist, wie schon erwähnt, auch für die **Holzzellstoff-Industrie** eine Vorbedingung. Bei der Holzzellstoffherstellung wird das Holz entweder mit Alkalien unter Druck oder mit Calciumbisulfitlösung unter Druck behandelt. Hierdurch geht die verholzende Materie, insbesondere das Lignin, in Lösung, während die fasrige Cellulose zurückbleibt. Bei der sogenannten alkalischen Kochung können geringe Verunreinigungen des in Hackspanform angewendeten Holzes durch Rindenteilchen in den Kauf genommen werden, weil sie im Kochprozeß verschwinden. Bei der sogenannten sauren Sulfitkochung aber dürfen solche Rindenteilchen nicht vorhanden sein, weil sie den Kochprozeß überstehen und den fertigen Zellstoff unverkäuflich machen. Nun hat sich die alkalische Kochung nur in dem wenig dicht bevölkerten Skandinavien und neuerdings auch in den Südstaaten von Nordamerika entwickeln können, weil mit der Herstellung des Holzzellstoffes mit Hilfe von Alkalien und Schwefelnatrium — welch letzteres qualitäts- und ausbeuteverbessernd wirkt — sehr unangenehme Gerüche verbunden sind oder doch waren. In Deutschland dagegen sind dieser Industrie große Konzessionsschwierigkeiten entstanden. Die Mehrzahl aller Fabriken, welche Holzzellstoff herstellen, arbeiten nach dem Sulfitverfahren, müssen also die Rinde auf das sorgfältigste und vollständigste entfernen, was bisher nur bei gradwüchsigem Holze möglich ist[3]). Krummwüchsiges Holz und mindere Holzsortimente sind bislang von der Verwendung für Holzzellstoff ausgeschlossen, wenn nicht eine völlige Entrindung gewährleistet werden kann. Dies ist nach den in Eberswalde durchgeführten Versuchen wohl möglich, wie in der „Lehrschau Holz" in Königsberg an ausgestellten Probestücken gezeigt wurde. Die angedeutete Methode der Entrindung läßt sich auch auf ganz junge Durchforstungshölzer anwenden, die man bisher im Forstbetriebe nicht gewinnen kann, weil die Hauungskosten höher sind als der Wert des bei der Durchforstung gewonnenen Holzes. Unterwirft man diese ganz jungen Stangen der Entrindung, so bekommt man ein stark ästiges Holzmaterial, welches sich aber überraschenderweise in dem gewöhnlichen Sulfitkochprozeß zu einem blendend weißen Zellstoff verkochen läßt, wobei die Äste bis auf geringe Spuren vollständig verschwinden. Es bietet sich also nunmehr die Möglichkeit, eine gründlichere Durchforstung in jüngeren Lebensaltern des Bestandes durchzuführen zum Nutzen der Forstwirtschaft. Aber auch die Gewinnung eines Zellstoffes, der nicht mehr der Bleiche bedarf, aus solchen Durchforstungshölzern ist bemerkenswert.

[1]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 716 [1929].

[2]) Ausstellung auf der Lehrschau Holz in Königsberg.

[3]) Neustens werden Sägewerkabfälle nach möglichst sorgfältiger Assortierung der Rindenteile auf Zellstoff minderer Qualität verkocht.

Für Holzmaterial, bei welchem die Entrindung aus irgendwelchen Gründen eine nicht vollständige gewesen ist, kann man jetzt nach dem Sulfitverfahren einen Zellstoff erzeugen, bei welchem die Rindenreste in dem fertigen Zellstoff nicht mehr sichtbar sind. Durch gewisse Abänderungen des üblichen Sulfitkochprozesses hat es sich ermöglichen lassen, daß auch die Rindenteilchen aufgeschlossen werden und Fasermaterial ergeben[4]). Die Farbe derartiger Zellstoffe ist ein gelbliches Braun, so daß sie nur für Packpapier und dergl. verwendbar sind.

Einen sehr kräftigen Eingriff in die Holzsubstanz bedeutet auch das Verfahren der **Holzverzuckerung**, welches sich gegenwärtig Bergius in Deutschland einzuführen bemüht. Durch sogenannte überkonzentrierte Salzsäure (40—42 % Chlorwasserstoff) kann man nach Willstätter die im Holz enthaltene Cellulose zur Quellung und Lösung bringen und in Traubenzucker verwandeln, während das Lignin in der Säure unlöslich ist. Die Traubenzuckerlösung kann nach Bergius mit Hilfe von zerstäubten heißen Heizölen von dem Wasser und der Salzsäure befreit werden, so daß man einen pulverförmigen Holzzucker erhält. Dieser Holzzucker soll als Futtermittel, insbesondere bei der Schweinemast Verwendung finden. Nach Angaben der Hydrolyse A.-G., welche Bergius zur Ausarbeitung des Verfahrens gegründet hat, soll man die Wirtschaftlichkeit dadurch erreichen, daß man von minderwertigem Holz, nämlich von Knüppel und Reisig, trotz der hohen Rindenprozente ausgehen kann. Es wird erhofft, daß der Holzzucker bei der Schweinemast die von dem Ausland eingeführten Mais und Gerste ersetzen kann. Bezüglich der Holzart muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Holzverzuckerung für den Westen ein Buchenproblem, für den Osten die Verwertung von Fichte und Kiefer bedeutet. Neben diesem Verfahren, welches in einer Versuchsfabrik in Genf technisch gut durchgearbeitet ist, taucht neustens ein weiteres Verfahren der Spritbrennerei Tornesch in Holstein auf. Bei diesem Verfahren sind größere Mengen Säure nicht nötig; es wird nur mit Spuren von Säure gearbeitet. Dennoch soll die gesamte Cellulose, wie bei dem Bergiusverfahren, verzuckert werden. Genauere Angaben über das Verfahren[5]) können aus patentrechtlichen Gründen noch nicht gemacht werden, so daß man abwarten muß, wie sich der Wettbewerb zwischen diesen beiden Verfahren gestaltet und welches als wirtschaftlich bei der Verwertung minderwertiger Hölzer angewendet werden kann.

Das bei der Holzzellstoffgewinnung abfallende Lignin geht in die sogenannte **Sulfitablauge**, welche gegenwärtig den Flüssen zugeführt wird. Auf diese Weise werden ungeheure Mengen organischer Substanz vergeudet, und zum Teil die Flüsse stark überlastet. Man hat außerordentlich viel Arbeit darauf verwendet, die Sulfitablauge in irgendwelcher Weise zu verwerten. Das Problem ist dadurch so schwierig, daß es sich um ganz gewaltige Mengen handelt. Deutschland erzeugt im Jahre 1 Million Tonnen Zellstoff, der mindestens 1 Million Tonnen organischer Substanz in Gestalt von Sulfitablauge entspricht. Man hat den in der Sulfitablauge enthaltenen Zucker durch Vergärung nutzbar gemacht, wodurch aber der Sulfitablauge nur 10 % der vorhandenen organischen Substanz entzogen wurden. Die Herstellung von Gerbstoff und Klebstoff kann sich niemals zu großen Dimensionen entwickeln, weil der Weltmarkt für diese Stoffe nicht genügend aufnahmefähig ist. Abgesehen von den anscheinend nicht dauernd erfolgreichen Versuchen, die Sulfitablauge unter dem Dampfkessel nach gehöriger Eindickung durch Zerstäubung zu verbrennen, ist es in neuster Zeit möglich geworden, eine pulvrige gut filtrierbare Kohle aus der rohen, nicht eingedickten Sulfitablauge abzuscheiden. Nach dem in Eberswalde ausgearbeiteten Verfahren[6]) wird die Sulfitablauge nach Zusatz kleiner Mengen von Schwefelsäure unter Druck erhitzt, wobei 80% der organischen Substanz in Gestalt von Kohle erhalten werden, welche auf besonderen Rosten, ähnlich wie die 40—60% Wasser enthaltende Rohbraunkohle verbrannt oder durch Brikettierung in eine Form gebracht werden kann, welche auf den gewöhnlichen Rostsystemen verbrennbar ist.

Bei der Holzverzuckerung fällt das Lignin als trockne Masse von Holzfaserstruktur an. Es ist gegenwärtig noch nicht gelungen, hieraus durch weitere chemische Eingriffe oder durch Trockendestillation wertvolle Erzeugnisse zu gewinnen, so daß man dieses Lignin ebenfalls vorläufig nur durch Verbrennung nutzbar machen kann. Die Aussicht zur Verkohlung in Zukunft nur das Lignin zu verwenden, ist gegenwärtig also noch in sehr weiter Ferne. Zur Zeit muß man noch, wenn es sich um die Gewinnung von Verkohlungsprodukten handelt, mit der Verkohlung des gesamten Holzes, also von dessen drei Hauptbestandteilen: Cellulose, Holzgummi und Lignin rechnen. Die gegenwärtige **Verkohlung in Retorten** leidet unter dem Übelstand, daß die Wärmeübertragung von der Eisenwand durch Lufthüllen zum Holzkörper eine sehr schlechte ist. Da auch die Holzsubstanz ein schlechter Wärmeleiter ist, erfolgt bei der großen Zahl von Lufthüllen im porösen Holzkörper selbst der Wärmeaustausch außerordentlich langsam, was die lange Zeitdauer der Verkohlung (etwa 72 Stunden) zur Folge hat. Man kann die Wärmeübertragung durch einen Ersatz der Luft als Wärmeüberträger durch konzentrierte Salzlösung außerordentlich beschleunigen. Da man ferner in konzentrierten Salzlösungen die Holzsubstanz zur starken Quellung bringen kann, ergibt sich die Möglichkeit, chemische Eingriffe, welche schließlich zur Verkohlung führen können, an dieser stark gequollenen Holzsubstanz sehr rasch durchzuführen. Wie sich in Eberswalde[7]) herausgestellt hat, kann man durch Zugabe kleiner Säuremengen zur Salzlösung oder durch Anwendung einer Salzlösung, welche verhältnismäßig leicht eine Säure abspaltet (Magnesiumchlorid, Salzsäure) zu einer Naßverkohlung gelangen, wenn man Temperaturen von 180° und einen Druck von 5—10 at obwalten läßt. Es vollzieht sich dann innerhalb von etwa 8 Stunden eine weitgehende Verkohlung, indem die Cellulose des Holzes zunächst in Zucker übergeht, der unter der Wirkung der Säure und verhältnismäßig hoher Temperatur verkohlt und dann die weiteren Holzbestandteile zersetzt und in Mitleidenschaft zieht. Der Hauptvorteil dieser Naßverkohlung ist aber, daß die abgespaltene Menge von Holzgeist und Essigsäure nicht längere Zeit mit hoch erhitzten Gefäßwandungen in Berührung kommen, wobei sie Zersetzung erleiden kön-

[4]) Ausstellung auf der „Lehrschau Holz" in Königsberg.
[5]) Vgl. H. Bausch, Ztschr. angew. Chem. 42, 790 [1929].

[6]) Auf der „Lehrschau Holz" in Königsberg ausgestellt. Vgl. auch Schwalbe, Die Naßverkohlung von Holz und Sulfitzellstoffablauge, Papierfabrikant 27, 309—311 [1929].
[7]) Präparate, ausgestellt auf der „Lehrschau Holz" in Königsberg.

nen, sondern bei sehr mäßigen Temperaturen (180°) sofort abdestilliert werden. Die Ausbeuten an Essigsäure sind um die Hälfte höher, und Ähnliches gilt von der Holzgeist-Ausbeute, wie durch Versuche in halbtechnischem Maßstabe in einer Versuchsanlage in Pirna bei der Firma Hoesch & Co., Sulfitcellulosefabriken, durch eine größere Reihe von Versuchen bewiesen worden ist[8]).

Es ist zu hoffen, daß durch diese neue Modifikation der Verkohlung die in ihrer Wirtschaftlichkeit schwer bedrohte Holzverkohlungsindustrie wieder lebensfähig gemacht werden kann, um so mehr, als die Holzverkohlung nun nicht mehr auf Scheitholz als Rohstoff angewiesen ist, sondern auch Knüppel und Reisig verbrauchen kann; denn, um eine Naßverkohlung durchführen zu können, muß man ja das Holz so weit zerkleinern, daß es völlig von der Salzlösung durchdrungen werden kann. — Neben der Retortenverkohlung hat man für Holzabfälle, also minderwertiges Holz, versucht, das Schwelverfahren von der Braunkohle auf Holz zu übertragen, und hat transportable Apparattypen ersonnen, mit deren Hilfe es möglich sein soll, den Holzabfall im Walde schon zu erfassen und zur Verkohlung heranzuziehen.

Für die Nutzung von Industrieabfällen muß endlich der Verbrennung des Holzes gedacht werden[9]). Man versucht angeblich gegenwärtig in Schweden mit Erfolg aus Sägemehl Briketts zu pressen, welche im Feuer beständig sind, also nicht zerfallen, und die sich in ihrem Preise billiger stellen als die Braunkohlenbriketts, die auf dem schwedischen Markte von Deutschland angeboten werden.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß die endgültige Lösung einer Reihe von Problemen neue Zukunftsaussichten für eine Nutzbarmachung der minderwertigen Hölzer eröffnet. Es sind dies, um sie noch einmal zusammenzufassen: die Entrindung, die Erweichung des Holzes durch chemische Mittel und seine mechanische Zerfaserung, während bei anderen Verfahren: Holzverzuckerung, Naßverkohlung, Sulfitlaugenverkohlung, wesentliche technische Schwierigkeiten nicht mehr bestehen.

Es soll nun noch schließlich zusammengestellt werden, in welcher Weise die wichtigsten deutschen Holzarten: Fichte, Kiefer, Buche, am zweckmäßigsten verwertet werden. Von der Buche ist zu sagen, daß sie für die Herstellung von Holzstoff wegen ihrer Kurzfaserigkeit und in Rücksicht auf andere Umstände nicht geeignet erscheint, daß sie aber sehr wohl für die Gewinnung von Zellstoff für die Verzuckerung und Naßverkohlung in Frage kommt. — Von der Fichte ist festzustellen, daß sie in erster Linie für Holzstoff und Zellstoff Verwendung finden könnte, weil sich in viel Jahrzehnte langer Erfahrung der ganzen Welt herausgestellt hat, daß keine andere Holzart so vorzüglich für die Fasergewinnung geeignet ist wie gerade die Fichte. Man sollte also diese schon in den jugendlichen Stadien als ganz junge Durchforstungshölzer nach Entrindung auf Faserstoff verarbeiten, auch alles krummwüchsige Holz einer solchen Verwendung nach gehöriger Entrindung zuführen.

Die Kiefer könnte in ähnlicher Weise in erster Linie für Faserrohstoff genutzt werden, wenn es gelingt, sie in dem sogenannten Sulfitverfahren auf Faserstoff zu verarbeiten. Für Holzstoff erscheint sie in Rücksicht auf ihren Harzgehalt nicht so geeignet wie die Fichte. Selbstverständlich kann man sie zur Verkohlung und zur Verzuckerung ohne Schwierigkeit heranziehen Die Aussichten für eine baldige bessere Verwertung der Brennholzknüppel und Reisigsortimente sind also durchaus günstig. Gelingt es, diese minderwertigen Hölzer den gekennzeichneten Verwendungen zuzuführen, so wird damit gleichzeitig erreicht, daß der schon jetzt bestehende Mangel an Papierholz (Fichte) gemildert werden kann. Dies würde eine erhebliche Verminderung der Papierholzeinfuhr und damit eine Besserung der Handelsbilanz bewirken können, zum Nutzen der deutschen Forstwirtschaft, der Holzstoff- und Zellstoffindustrie und so auch zum Nutzen für die deutsche Volkswirtschaft. [A. 126.]

[8]) Vgl. auch Schwalbe, Papierfabrikant 27, 309—311 [1929].

[9]) Für die Verbrennung von Holzabfällen sind Dauerrostkonstruktionen, insbesondere in Sowjet-Rußland, entwickelt worden, neben den schon älteren Treppenrostkonstruktionen.

Über die Kompressibilität des Aethylens.

Von H. Danneel, Münster, und Hugo Stoltzenberg, Hamburg.

(Eingeg. 18. Juni 1929.)

Auf Anregung der Firma Stoltzenberg wurden von Prof. Hermann Richter in Hamburg eingehende und vielseitige Versuche über den Wert des Äthylens im Vergleich mit Acetylen für das Schweißen und Schneiden von Metallen angestellt. Das Ergebnis war in großen Zügen, daß sich Äthylen zum Schweißen von Leichtmetallen besser eignet als Acetylen, hauptsächlich, weil es eine sogenannte weichere Flamme gibt. Voraussetzung dafür ist die Verwendung geeigneter Brenner. Beim Schneiden bietet es gegenüber Acetylen gewisse wirtschaftliche Vorteile. Daher ist die Einführung des Äthylens in die Schweißindustrie als ein wertvoller Fortschritt zu buchen. Ein Vorteil ist, daß die Gasflaschen mehr Äthylen aufnehmen als Acetylen, auf Calorien berechnet.

Es zeigte sich nämlich bei den technischen Füllungen der Gasflaschen, daß das Äthylen sich in den in Frage kommenden Druckgebieten weit leichter komprimieren läßt, als die Gastheorie es voraussehen läßt. Man kann 14—15 kg Äthylen in eine normale Gasflasche von etwa 40 l einfüllen, ohne die vorgeschriebene Druckgrenze von 190 at bei 40° zu überschreiten. Das sind etwa 5000 Mol, d. h. 12,5 Mol pro Liter, die nach dem Gasgesetz $p \cdot v = R \cdot T \cdot n$ bei 15° etwa 300, bei 40° einen Druck von 320 at haben sollten. Es tritt also bei der Kompression neben den in der Nähe des kritischen Punktes üblichen Abweichungen von normalem Verhalten noch eine weitere durch eine reversible Assoziation der Äthylenmolekeln verursachte Abweichung ein. Das wurde schon von Amagat in seinen klassischen Messungen[1]) festgestellt. Die dort und auch sonst viel gebrauchte Form der tabellarischen Niederlegung, die Werte von $p \cdot v$ als Funktion von p angibt,

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) 29, 68 [1893].

Für Holzmaterial, bei welchem die Entrindung aus irgendwelchen Gründen eine nicht vollständige gewesen ist, kann man jetzt nach dem Sulfitverfahren einen Zellstoff erzeugen, bei welchem die Rindenreste in dem fertigen Zellstoff nicht mehr sichtbar sind. Durch gewisse Abänderungen des üblichen Sulfitkochprozesses hat es sich ermöglichen lassen, daß auch die Rindenteilchen aufgeschlossen werden und Fasermaterial ergeben[4]). Die Farbe derartiger Zellstoffe ist ein gelbliches Braun, so daß sie nur für Packpapier und dergl. verwendbar sind.

Einen sehr kräftigen Eingriff in die Holzsubstanz bedeutet auch das Verfahren der **Holzverzuckerung**, welches sich gegenwärtig Bergius in Deutschland einzuführen bemüht. Durch sogenannte überkonzentrierte Salzsäure (40—42% Chlorwasserstoff) kann man nach Willstätter die im Holz enthaltene Cellulose zur Quellung und Lösung bringen und in Traubenzucker verwandeln, während das Lignin in der Säure unlöslich ist. Die Traubenzuckerlösung kann nach Bergius mit Hilfe von zerstäubten heißen Heizölen von dem Wasser und der Salzsäure befreit werden, so daß man einen pulverförmigen Holzzucker erhält. Dieser Holzzucker soll als Futtermittel, insbesondere bei der Schweinemast Verwendung finden. Nach Angaben der Hydrolyse A.-G., welche Bergius zur Ausarbeitung des Verfahrens gegründet hat, soll man die Wirtschaftlichkeit dadurch erreichen, daß man von minderwertigem Holz, nämlich von Knüppel und Reisig, trotz der hohen Rindenprozente ausgehen kann. Es wird erhofft, daß der Holzzucker bei der Schweinemast die von dem Ausland eingeführten Mais und Gerste ersetzen kann. Bezüglich der Holzart muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Holzverzuckerung für den Westen ein Buchenproblem, für den Osten die Verwertung von Fichte und Kiefer bedeutet. Neben diesem Verfahren, welches in einer Versuchsfabrik in Genf technisch gut durchgearbeitet ist, taucht neustens ein weiteres Verfahren der Spritbrennerei Tornesch in Holstein auf. Bei diesem Verfahren sind größere Mengen Säure nicht nötig; es wird nur mit Spuren von Säure gearbeitet. Dennoch soll die gesamte Cellulose, wie bei dem Bergiusverfahren, verzuckert werden. Genauere Angaben über das Verfahren[5]) können aus patentrechtlichen Gründen noch nicht gemacht werden, so daß man abwarten muß, wie sich der Wettbewerb zwischen diesen beiden Verfahren gestaltet und welches als wirtschaftlich bei der Verwertung minderwertiger Hölzer angewendet werden kann.

Das bei der Holzzellstoffgewinnung abfallende Lignin geht in die sogenannte **Sulfitablauge**, welche gegenwärtig den Flüssen zugeführt wird. Auf diese Weise werden ungeheure Mengen organischer Substanz vergeudet, und zum Teil die Flüsse stark überlastet. Man hat außerordentlich viel Arbeit darauf verwendet, die Sulfitablauge in irgendwelcher Weise zu verwerten. Das Problem ist dadurch so schwierig, daß es sich um ganz gewaltige Mengen handelt. Deutschland erzeugt im Jahre 1 Million Tonnen Zellstoff, der mindestens 1 Million Tonnen organischer Substanz in Gestalt von Sulfitablauge entspricht. Man hat den in der Sulfitablauge enthaltenen Zucker durch Vergärung nutzbar gemacht, wodurch aber der Sulfitablauge nur 10% der vorhandenen organischen Substanz entzogen wurden. Die Herstellung von Gerbstoff und Klebstoff kann sich niemals zu großen Dimensionen entwickeln, weil der Weltmarkt für diese Stoffe nicht genügend aufnahmefähig ist. Abgesehen von den anscheinend nicht dauernd erfolgreichen Versuchen, die Sulfitablauge unter dem Dampfkessel nach gehöriger Eindickung durch Zerstäubung zu verbrennen, ist es in neuster Zeit möglich geworden, eine pulvrige gut filtrierbare Kohle aus der rohen, nicht eingedickten Sulfitablauge abzuscheiden. Nach dem in Eberswalde ausgearbeiteten Verfahren[6]) wird die Sulfitablauge nach Zusatz kleiner Mengen von Schwefelsäure unter Druck erhitzt, wobei 80% der organischen Substanz in Gestalt von Kohle erhalten werden, welche auf besonderen Rosten, ähnlich wie die 40—60% Wasser enthaltende Rohbraunkohle verbrannt oder durch Brikettierung in eine Form gebracht werden kann, welche auf den gewöhnlichen Rostsystemen verbrennbar ist.

Bei der Holzverzuckerung fällt das Lignin als trockne Masse von Holzfaserstruktur an. Es ist gegenwärtig noch nicht gelungen, hieraus durch weitere chemische Eingriffe oder durch Trockendestillation wertvolle Erzeugnisse zu gewinnen, so daß man dieses Lignin ebenfalls vorläufig nur durch Verbrennung nutzbar machen kann. Die Aussicht zur Verkohlung in Zukunft nur das Lignin zu verwenden, ist gegenwärtig also noch in sehr weiter Ferne. Zur Zeit muß man noch, wenn es sich um die Gewinnung von Verkohlungsprodukten handelt, mit der Verkohlung des gesamten Holzes, also von dessen drei Hauptbestandteilen: Cellulose, Holzgummi und Lignin rechnen. Die gegenwärtige **Verkohlung in Retorten** leidet unter dem Übelstand, daß die Wärmeübertragung von der Eisenwand durch Lufthüllen zum Holzkörper eine sehr schlechte ist. Da auch die Holzsubstanz ein schlechter Wärmeleiter ist, erfolgt bei der großen Zahl von Lufthüllen im porösen Holzkörper selbst der Wärmeaustausch außerordentlich langsam, was die lange Zeitdauer der Verkohlung (etwa 72 Stunden) zur Folge hat. Man kann die Wärmeübertragung durch einen Ersatz der Luft als Wärmeüberträger durch konzentrierte Salzlösung außerordentlich beschleunigen. Da man ferner in konzentrierten Salzlösungen die Holzsubstanz zur starken Quellung bringen kann, ergibt sich die Möglichkeit, chemische Eingriffe, welche schließlich zur Verkohlung führen können, an dieser stark gequollenen Holzsubstanz sehr rasch durchzuführen. Wie sich in Eberswalde[7]) herausgestellt hat, kann man durch Zugabe kleiner Säuremengen zur Salzlösung oder durch Anwendung einer Salzlösung, welche verhältnismäßig leicht eine Säure abspaltet (Magnesiumchlorid, Salzsäure) zu einer Naßverkohlung gelangen, wenn man Temperaturen von 180° und einen Druck von 5—10 at obwalten läßt. Es vollzieht sich dann innerhalb von etwa 8 Stunden eine weitgehende Verkohlung, indem die Cellulose des Holzes zunächst in Zucker übergeht, der unter der Wirkung der Säure und verhältnismäßig hoher Temperatur verkohlt und dann die weiteren Holzbestandteile zersetzt und in Mitleidenschaft zieht. Der Hauptvorteil dieser Naßverkohlung ist aber, daß die abgespaltene Menge von Holzgeist und Essigsäure nicht längere Zeit mit hoch erhitzten Gefäßwandungen in Berührung kommen, wobei sie Zersetzung erleiden kön-

[4]) Ausstellung auf der „Lehrschau Holz" in Königsberg.

[5]) Vgl. H. Bausch, Ztschr. angew. Chem. 42, 790 [1929].

[6]) Auf der „Lehrschau Holz" in Königsberg ausgestellt. Vgl. auch Schwalbe, Die Naßverkohlung von Holz und Sulfitzellstoffablauge, Papierfabrikant 27, 309—311 [1929].

[7]) Präparate, ausgestellt auf der „Lehrschau Holz" in Königsberg.

nen, sondern bei sehr mäßigen Temperaturen (180°) sofort abdestilliert werden. Die Ausbeuten an Essigsäure sind um die Hälfte höher, und Ähnliches gilt von der Holzgeist-Ausbeute, wie durch Versuche in halbtechnischem Maßstabe in einer Versuchsanlage in Pirna bei der Firma Hoesch & Co., Sulfitcellulosefabriken, durch eine größere Reihe von Versuchen bewiesen worden ist[8]).

Es ist zu hoffen, daß durch diese neue Modifikation der Verkohlung die in ihrer Wirtschaftlichkeit schwer bedrohte Holzverkohlungsindustrie wieder lebensfähig gemacht werden kann, um so mehr, als die Holzverkohlung nun nicht mehr auf Scheitholz als Rohstoff angewiesen ist, sondern auch Knüppel und Reisig verbrauchen kann; denn, um eine Naßverkohlung durchführen zu können, muß man ja das Holz so weit zerkleinern, daß es völlig von der Salzlösung durchdrungen werden kann. — Neben der Retortenverkohlung hat man für Holzabfälle, also minderwertiges Holz, versucht, das Schwelverfahren von der Braunkohle auf Holz zu übertragen, und hat transportable Apparattypen ersonnen, mit deren Hilfe es möglich sein soll, den Holzabfall im Walde schon zu erfassen und zur Verkohlung heranzuziehen.

Für die Nutzung von Industrieabfällen muß endlich der Verbrennung des Holzes gedacht werden[9]). Man versucht angeblich gegenwärtig in Schweden mit Erfolg aus Sägemehl Briketts zu pressen, welche im Feuer beständig sind, also nicht zerfallen, und die sich in ihrem Preise billiger stellen als die Braunkohlenbriketts, die auf dem schwedischen Markte von Deutschland angeboten werden.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß die endgültige Lösung einer Reihe von Problemen neue Zukunftsaussichten für eine Nutzbarmachung der minderwertigen Hölzer eröffnet. Es sind dies, um sie noch einmal zusammenzufassen: die Entrindung, die Erweichung des Holzes durch chemische Mittel und seine mechanische Zerfaserung, während bei anderen Verfahren: Holzverzuckerung, Naßverkohlung, Sulfitlaugenverkohlung, wesentliche technische Schwierigkeiten nicht mehr bestehen.

[8]) Vgl. auch Schwalbe, Papierfabrikant 27, 309—311 [1929].

[9]) Für die Verbrennung von Holzabfällen sind Dauerrostkonstruktionen, insbesondere in Sowjet-Rußland, entwickelt worden, neben den schon älteren Treppenrostkonstruktionen.

Es soll nun noch schließlich zusammengestellt werden, in welcher Weise die wichtigsten deutschen Holzarten: Fichte, Kiefer, Buche, am zweckmäßigsten verwertet werden. Von der Buche ist zu sagen, daß sie für die Herstellung von Holzstoff wegen ihrer Kurzfaserigkeit und in Rücksicht auf andere Umstände nicht geeignet erscheint, daß sie aber sehr wohl für die Gewinnung von Zellstoff für die Verzuckerung und Naßverkohlung in Frage kommt. — Von der Fichte ist festzustellen, daß sie in erster Linie für Holzstoff und Zellstoff Verwendung finden könnte, weil sich in viel Jahrzehnte langer Erfahrung der ganzen Welt herausgestellt hat, daß keine andere Holzart so vorzüglich für die Fasergewinnung geeignet ist wie gerade die Fichte. Man sollte also diese schon in den jugendlichen Stadien als ganz junge Durchforstungshölzer nach Entrindung auf Faserstoff verarbeiten, auch alles krummwüchsige Holz einer solchen Verwendung nach gehöriger Entrindung zuführen.

Die Kiefer könnte in ähnlicher Weise in erster Linie für Faserrohstoff genutzt werden, wenn es gelingt, sie in dem sogenannten Sulfitverfahren auf Faserstoff zu verarbeiten. Für Holzstoff erscheint sie in Rücksicht auf ihren Harzgehalt nicht so geeignet wie die Fichte. Selbstverständlich kann man sie zur Verkohlung und zur Verzuckerung ohne Schwierigkeit heranziehen Die Aussichten für eine baldige bessere Verwertung der Brennholzknüppel und Reisigsortimente sind also durchaus günstig. Gelingt es, diese minderwertigen Hölzer den gekennzeichneten Verwendungen zuzuführen, so wird damit gleichzeitig erreicht, daß der schon jetzt bestehende Mangel an Papierholz (Fichte) gemildert werden kann. Dies würde eine erhebliche Verminderung der Papierholzeinfuhr und damit eine Besserung der Handelsbilanz bewirken können, zum Nutzen der deutschen Forstwirtschaft, der Holzstoff- und Zellstoffindustrie und so auch zum Nutzen für die deutsche Volkswirtschaft. [A. 126.]

Über die Kompressibilität des Aethylens.

Von H. Danneel, Münster, und Hugo Stoltzenberg, Hamburg.

(Eingeg. 18. Juni 1929.)

Auf Anregung der Firma Stoltzenberg wurden von Prof. Hermann Richter in Hamburg eingehende und vielseitige Versuche über den Wert des Äthylens im Vergleich mit Acetylen für das Schweißen und Schneiden von Metallen angestellt. Das Ergebnis war in großen Zügen, daß sich Äthylen zum Schweißen von Leichtmetallen besser eignet als Acetylen, hauptsächlich, weil es eine sogenannte weichere Flamme gibt. Voraussetzung dafür ist die Verwendung geeigneter Brenner. Beim Schneiden bietet es gegenüber Acetylen gewisse wirtschaftliche Vorteile. Daher ist die Einführung des Äthylens in die Schweißindustrie als ein wertvoller Fortschritt zu buchen. Ein Vorteil ist, daß die Gasflaschen mehr Äthylen aufnehmen als Acetylen, auf Calorien berechnet.

Es zeigte sich nämlich bei den technischen Füllungen der Gasflaschen, daß das Äthylen sich in den in Frage kommenden Druckgebieten weit leichter komprimieren läßt, als die Gastheorie es voraussehen läßt. Man kann 14—15 kg Äthylen in eine normale Gasflasche von etwa 40 l einfüllen, ohne die vorgeschriebene Druckgrenze von 190 at bei 40° zu überschreiten. Das sind etwa 5000 Mol, d. h. 12,5 Mol pro Liter, die nach dem Gasgesetz $p \cdot v = R \cdot T \cdot n$ bei 15° etwa 300, bei 40° einen Druck von 320 at haben sollten. Es tritt also bei der Kompression neben den in der Nähe des kritischen Punktes üblichen Abweichungen von normalem Verhalten noch eine weitere durch eine reversible Assoziation der Äthylenmolekeln verursachte Abweichung ein. Das wurde schon von Amagat in seinen klassischen Messungen[1]) festgestellt. Die dort und auch sonst viel gebrauchte Form der tabellarischen Niederlegung, die Werte von $p \cdot v$ als Funktion von p angibt,

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) 29, 68 [1893].

bezogen auf den Druck von 1 g bei 0° und 760 mm Hg, ist an sich schon recht unübersichtlich, besonders aber für den vorliegenden Zweck. Amagats Zahlen erstrecken sich über die Temperaturen von 0° bis 198,5° und bis zu 1000 at, geben aber in dem uns interessierenden Gebiet zu wenig Kurvenpunkte, nämlich nur solche von 50 zu 50 at und von 20 zu 20°. Es zeigte sich denn auch, daß die Kurven einen anderen Verlauf nehmen, als man erwartete, denn sie wiesen Umkehrpunkte auf, die man aus den Kurven von Amagat nicht erkennt (s. Landolt-Börnstein). Im allgemeinen sind auch die von uns gefundenen Drucke um einige Prozente höher, als sie Amagat angibt.

Unsere den vorhandenen Mitteln angepaßte Meßweise war sehr einfach, die ihr anhaftende Ungenauigkeit wurde durch eine große Zahl von Beobachtungen wettgemacht, und zwar, wie die resultierenden Kurven zeigen, anscheinend ziemlich vollständig. Die Messungen geschahen in fünf je etwa 2 l fassenden Stahlflaschen, die amtlich auf 225 at geprüft waren. Eigengewicht und Volumen der Flaschen wurden durch Wägung mit Wasser, ferner mit Luft von Atmosphärendruck, von 0,1 und von 0,01 at, weiter durch immer wiederkehrende Kontrolle während der Messungen genau festgestellt, die Genauigkeit der daraus auf Luftleere extrapolierten Zahlen dürften den Inhalt auf zehntel cm³, das Flaschengewicht auf zehntel Gramm sicher ergeben. Der Volumeninhalt der sorgsam geeichten Manometer, der etwa 17,3 cm³ betrug, wurde natürlich in Rechnung gestellt.

Bei der Durchführung der Messungen wurden allerlei Vorsichtsmaßregeln angewendet, von denen einige sicherlich in Anbetracht der sonstigen Versuchsungenauigkeiten, die nun einmal der Methode anhaften, nicht nötig gewesen wären. Es kostete aber weniger Zeit und Mühe, diese Vorsichtsmaßregel bei allen Versuchen anzuwenden, als durch besondere Versuchsreihen ihren möglichen Einfluß zu ermitteln. Es handelte sich hier ja auch nicht um die Ausarbeitung einer Methode, sondern nur um die Resultate. Der Gang war folgender:

Vor jeder Versuchsreihe wurde die Flasche (es kamen deren immer zwei gleichzeitig zur Beobachtung) mit Alkohol ausgewaschen, bei 100° evakuiert, mit Äthylen von Atmosphärendruck gefüllt, nochmal evakuiert und zur Kontrolle in diesem Zustand noch einmal gewogen, an eine Äthylenflasche von 40 l geschraubt und mit dem Gas von etwa 150 Atmosphärendruck gefüllt. Die 40-l-Flasche wurde dabei auf den Kopf gestellt, weil sich erfahrungsgemäß die Verunreinigungen im oberen Teil der Flasche anreichern, wenn die Temperatur unter 10° liegt, wohl infolge teilweiser Verflüssigung. Das Manometer wurde an die Meßflasche angeschraubt, die Verbindung zwischen Flascheninnerem und dem Manometer hergestellt und die Flasche in ein großes Wasserbad versenkt, das sich durch Einblasen von hochgespanntem Dampf heizen ließ. Die Temperatur wurde schrittweise erhöht, eine Weile konstant gehalten, was durch Dosierung der Dampfzufuhr sehr leicht gelang; Temperatur und Druck wurden abgelesen, es wurde weiter erhitzt, wieder abgelesen, und so fort, bis man zu etwa 200 at gelangte. Die Messungen wurden bei absteigender Temperatur wiederholt. Die Flasche wurde nach Entfernung des Manometers außen sorgfältig gewaschen und getrocknet; ihr Gewicht wurde bestimmt und damit die in ihr enthaltene Gewichtsmenge Äthylen ermittelt. Man ließ nun einen Teil des Äthylens abblasen, wieder wurde gewogen, die Flasche kam wieder in das Wasserbad, und die Versuchsreihe wurde bei auf- und absteigender Temperatur wiederholt, und so fort. bis die Flasche einen Druck von nahezu einer Atmosphäre bei etwa 15° zeigte. Das abgeblasene Gas wurde zuerst häufiger analysiert, später bei jeder Neufüllung nur einmal, da kaum Differenzen beobachtet wurden. Im Durchschnitt ergab sich folgende Zusammensetzung:

C_2H_4	CO	$CH_4 + C_2H_6$	N_2	H_2	
97,0	0,3	0,6	1,32	0,7	Vol.-%
97,8	0,305	0,17	1,322	0,056	Gew.-%

Auf diese Weise wurde mit allen fünf Flaschen mehrfach hantiert, so daß eine große Anzahl zusammengehörender Werte von Flaschenfüllung in Gramm Äthylen, von Druck und von Temperatur erhalten wurde. Für den vorliegenden technischen Zweck hätten weniger Bestimmungen genügt, die Herren von der amtlichen Flaschenprüfung wollten aber zuverlässige Werte haben, und da die Versuchsanlage nun einmal stand, entschloß man sich, die unvollständigen Zahlen von Amagat zu ergänzen oder zu verbessern.

Die erste störende Erfahrung war die, daß der Druck bei ansteigender Temperatur stets um einige Prozente niedriger befunden wurde als bei absteigender. Als Ursache wurde eine sehr langsame Einstellung des thermischen Gleichgewichtes erkannt, d. h. man hatte vor der Ablesung nicht lange genug gewartet. Folgender Versuch zeigt das:

Wartezeit	0	¼	½	1	2	3	4	5	7 Std.
p =	76,8	77,9	78,6	79,5	80,7	81,4	81,8	82,0	81,9

Die Messung betrifft eine Flasche, der man durch Abblasen Äthylen entnommen hatte, um den Druck von 120 at auf 80 herunterzubringen, und die man dann in das 15° warme Wasserbad brachte, das man auf 21,5° aufheizte. Mit den Ablesungen wurde begonnen, als das Wasserbad die 21,5° erreicht hatte. Es war dies ein besonders krasser Fall.

Das Nachhinken der Temperatur ist bei niedrigen Temperaturen natürlich am stärksten, Versuche zwischen 0° und 10° gaben auch nach 24 h noch keine Konstanz, so daß alle Messungen unter etwa 14° verworfen wurden. Im übrigen wurde nun außer dem in dem Wasserbade schwimmenden Thermometer ein zweites benutzt, das fest an die Flasche gelegt und mit Aluminiumfolie bedeckt wurde; dann wurde so lange mit der Ablesung gewartet, bis beide Instrumente auf 0,1° übereinstimmten. Zur Beleuchtung der Meßgenauigkeit mögen folgende Zahlen dienen: Die Flaschen wurden auf 0,05 g genau gewogen, die Menge des darin befindlichen Äthylens also ebenso, so daß bei schwachen Füllungen ein Wägefehler von ½% möglich war. Die Ablesungen der Drucke waren auf etwa 0,1 at genau, ebenso der Temperatur auf 0,1°.

Als ein die Aufstellung der Kurven sehr erleichternder Umstand, der auch aus den Zahlen von Amagat hervorgeht, wurde festgestellt, daß bei allen Füllungen

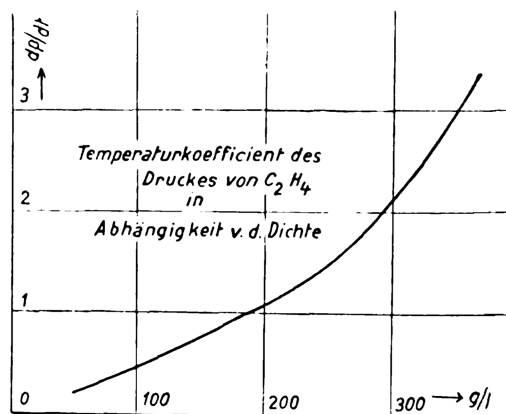


Abb. 1.

(Gramm Äthylen pro Liter) die Temperaturabhängigkeit eine gerade Linie ist, eine durch unsere Messungen sehr scharf bewiesene Tatsache. Dadurch wurde es möglich, auf bestimmte Temperaturen zu interpolieren, wenn die Messungen bei Temperaturen gemacht waren,

die etwas davon abwichen. Der Temperaturkoeffizient des Druckes, dp/dT, nimmt mit der Dichte des Äthylens sehr zu. Diese Abhängigkeit läßt sich gleichfalls durch eine stetige Kurve darstellen, die die Beobachtungen genau genug deckt, um auch sie zur Interpolation verwenden zu können. Abb. 1 zeigt diese Abhängigkeit für 97%iges Gas.

Es galt nun noch, die an 97%igem Äthylen gefundenen Werte auf reines Äthylen umzurechnen. Das ist möglich, wenn man annimmt, daß die verunreinigenden Gase sich in diesen Verdünnungsgebieten wie ideale Gase verhalten, was bei hohen Drucken des Gesamtgases wohl nicht genau stimmt; aber, da es sich um Korrektionswerte zweiter Ordnung handelt, können sich keine großen Fehler einschmuggeln. Die Mengen der miteingeschlossenen Gase in Mol wurden berechnet, und danach ihr Partialdruck, dieser dann von den Drucken der Tabelle für 97%iges Äthylen abgezogen. So ist die Tabelle und die Kurvenschar der Abb. 2 zustande gekommen.

Druck des Äthylens als Funktion der Temperatur und der Dichte.

C_2H_2 g l	C_2H_2 Mol/l	Druck in Atmosphären bei den Temperaturen:							dp dt
		15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	
30	1,070	21,2	21,8	22,5	23,2	23,8	24,5	25,1	0,13
40	1,426	27,1	27,9	28,8	29,6	30,5	31,3	32,2	0,17
50	1,782	31,9	32,9	33,8	34,7	35,8	36,8	37,8	0.20
60	2,140	36,2	37,3	38,5	39,6	40,7	41,8	43,1	0,23
70	2,500	40,0	41,3	42,6	44,0	45,3	46,7	48,0	0,27
80	2,850	43,0	44,6	46,2	47,8	49,4	51,0	52,6	0,32
90	3,21	45,7	47,5	49,3	51,1	53,0	54,9	56,8	0,37
100	3,565	47,9	50,0	52,1	54,3	56,4	58,5	60,6	0,43
110	3,92	49,6	52,0	54,5	56,9	59,3	61,8	64,3	0,49
120	4,275	51,0	53,7	56,5	59,3	62,1	64,9	67,6	0,555
130	4,63	52,1	55,2	58,3	61,5	64,7	67,8	70,9	0,625
140	5,00	53,0	56,5	59,9	63,3	66,8	70,3	73,8	0,695
150	5,35	53,6	57,4	61,1	64,9	68,7	72,5	76,3	0,755
160	5,71	54,1	58,1	62,2	66,2	70,3	74,4	78,5	0,815
170	6,07	54,5	58,8	63,2	67,5	71,8	76,3	80,6	0,87
180	6,42	55,0	59,7	64,5	69,2	73,9	78,6	83,4	0,94
190	6,775	55,4	60,4	65,5	70,6	75,6	80,7	85,7	1,01
200	7,13	55,8	61,1	66,5	71,9	77,3	82,7	88,1	1,075
210	7,48	56,2	61,9	67,6	73,3	79,1	84,8	90,5	1,145
220	7,84	56,7	62,8	68,9	75,0	81,1	87,2	93,3	1,22
230	8,20	57,4	63,8	70,3	76,7	83,2	89,7	96,2	1,295
240	8,56	58,3	65,1	72,0	78,8	85,7	92,6	99,5	1.375
250	8,92	59,3	66,6	74,0	81,3	88,6	95,9	103,2	1,46
260	9,27	60,5	68,4	76,3	84,2	92,1	100,0	107,9	1,59
270	9,62	62,0	70,6	79,1	87,7	96,2	104,7	113,3	1,71
280	10,00	64,0	73,1	82,3	91,4	100,6	109,8	119,0	1,84
290	10,34	66,8	76,7	86,5	96,4	106,3	116,2	126,1	1,98
300	10,70	70,1	80,8	91,4	102,1	112,7	123,4	134,1	2,13
310	11,05	73,8	85,2	96,6	108,1	119,5	130,9	142,4	2,29
320	11,41	78,0	90,3	102,6	114,9	127,2	139,5	151,8	2,46
330	11,77	83,2	96,4	109,6	122,9	136,1	149,3	162,4	2,64
340	12,12	89,8	104,0	118,1	132,3	146,4	160,5	174,7	2,83
350	12,48	97,9	112,8	127,7	142,6	157,5	172,3	187,3	2,98
360	12,84	107,1	123,0	138,9	154,8	170,7	186,6	202,5	3,18

Man sieht an den Kurven die starke Einbuchtung, die weit größer als bei vielen anderen Gasen ist, bei denen die van der Waalsche Konstante hoch liegt, z. B. wie beim Kohlenoxyd. Der große Temperaturkoeffizient hängt mit der großen Dilatationswärme des Äthylens in zu erwartendem Sinne zusammen.

Messungen mit reinem Äthylen verboten sich wegen der Schwierigkeit der Beschaffung in so großen Mengen, wie eine Meßweise, wie wir sie anwandten, verlangt. Die Tabelle ist ein Produkt geworden, dem einige Interpolationen und Umrechnungen anhaften, so daß neue Messungen wohl kleine Änderungen bringen können, aber wohl kaum große.

Man kann an die Kurven eine Anzahl theoretischer Erörterungen anknüpfen, den Assoziationskoeffizienten berechnen, die Funktion zwischen p und p.v formulieren, die van der Waalschen Größen a und b berechnen usw. Wir werden uns freuen, wenn irgend jemand sich der Mühe unterzieht.

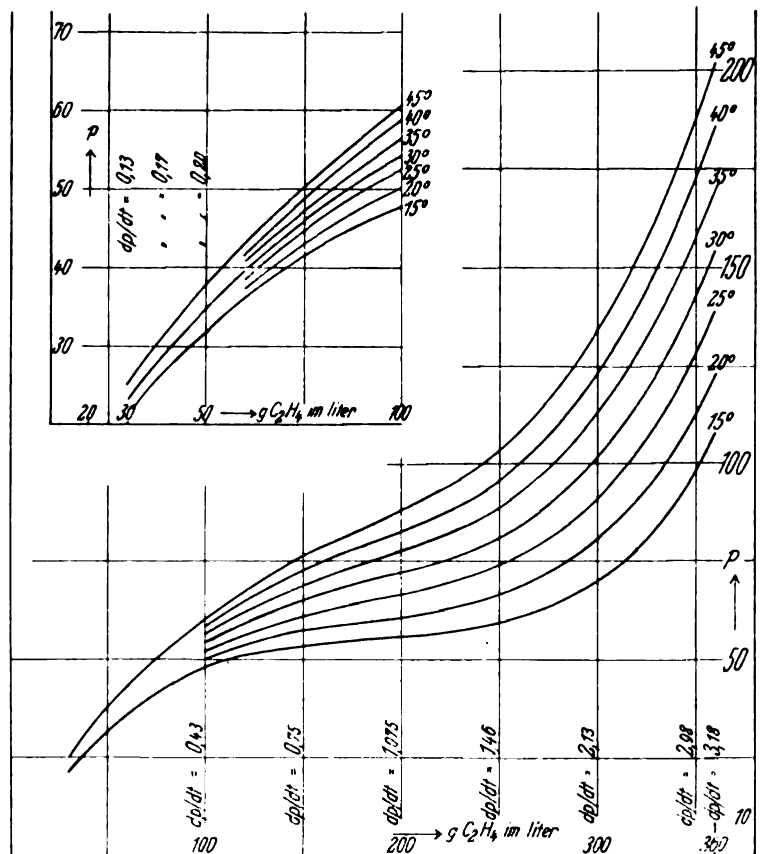


Abb. 2.

Zusammenfassung.

Da Versuche ergeben hatten, daß das Äthylen zum Schweißen und Schneiden der Metalle in manchen Fällen geeigneter ist als Acetylen, stellten Verfasser sich die Aufgabe, diejenige Äthylenmenge zu bestimmen, die man in einer Gasflasche von 40 l versenden kann, ohne daß der Druck bei 40° die als Maximum vorgeschriebenen 190 at überschreitet.

Die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur wurde bei verschiedenen Dichten des Äthylens bestimmt.

dp/dt ist bei allen Gasdichten eine lineare Funktion. Der Temperaturkoeffizient steigt aber stark beschleunigt mit der Dichte des Gases.

Die erhaltenen Werte weichen etwas von den in die Tabellensammlungen übergegangenen Werten von Amagat ab.

Die Isothermen des Druckes steigen mit zunehmender Dichte des Gases zunächst schnell, aber verzögert, durchlaufen einen Wendepunkt, um dann stark beschleunigt zu steigen.

Es wurde aus den Messungen durch Interpolation eine Tabelle nebst Kurvenschar aufgestellt, die den Druck des Äthylens für die Dichten von 30 bis 360 g/l bei den Temperaturen 15, 20, 25, 30, 35, 40 und 45° wiedergibt. [A. 116.]

Eintritt Deutschlands in die Union internationale de chimie.

Der Vorstand des Verbandes Deutscher Chemischer Vereine, den die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, die Deutsche Chemische Gesellschaft und der Verein deutscher Chemiker im Vorjahre gebildet haben*), hat nach eingehenden Verhandlungen die Einladung der Union internationale de chimie zum Beitritt Deutschlands einstimmig angenommen und Deutschland zur Mitgliedschaft in der Union mit dem Vorbehalt angemeldet, daß die in Neuregelung begriffene Satzung des Conseil international des recherches[1]) die Autonomie und freie Entwicklung der Union nicht beeinträchtigt.

Träger der deutschen Mitgliedschaft ist der Verband Deutscher Chemischer Vereine.

In Rücksicht auf die Notwendigkeit, Verwirrungen und Widersprüche zu vermeiden, bittet der Vorstand des Verbandes die deutschen Fachgenossen, den Geschäftsführer des Verbandsvorstandes, Herrn Geheimrat Professor Dr. Marckwald, Berlin W 10, Sigismundstr. 4, von allen Verhandlungen mit ausländischen Organen der Union internationale de chimie zu unterrichten und in erheblichen Fällen vor einer Entschließung die Meinung des Verbandsvorstandes zu erfragen.

Die Union hat im Vorjahre eine neue Satzung und Geschäftsordnung angenommen, deren Text in deutscher Übersetzung nachstehend mitgeteilt ist. Bei einer internationalen Besprechung in Scheveningen am 29. und 30. Juni 1929 beschlossene Änderungen und Auslegungen, die inzwischen den Gegenstand übereinstimmender Anträge der zuständigen Landesvertretungen von Dänemark, Frankreich, England, Holland, Italien und der Vereinigten Staaten an den Vorstand der Union gebildet haben, sind in der Übersetzung berücksichtigt bzw. kenntlich gemacht. Undeutlichkeiten der französischen Textfassung sind auf Grund eines Briefwechsels mit dem derzeitigen Präsidenten (Professor Biilmann, Dänemark) und dem früheren Präsidenten (Professor Cohen, Holland) nach Kräften klargestellt.

Der Vorstand
des Verbandes Deutscher Chemischer Vereine:

Haber, Vorsitzender. Willstätter, stellv. Vorsitzender.

Bodenstein, Vertreter der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Schlenk, Wieland, Vertreter der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Duden, Stock, Vertreter des Vereins deutscher Chemiker.

Marckwald, Geschäftsführer des Verbandes.

Satzung der Union internationale de chimie (U. I. C.)[2]).

Art. 1.

Die U. I. C. bezweckt:

Das dauernde Zusammenwirken der chemischen Vereinigungen der Länder, welche Mitglieder der U. I. C. sind;

die Herstellung von Beziehungen zwischen ihren wissenschaftlichen und technischen Einrichtungen;

die Förderung der Chemie in ihrer vollen Breite, namentlich durch Hauptversammlungen der U. I. C. und durch Kongresse.

Die U. I. C. hat ihren Sitz vorläufig in Paris[3]).

Art. 2.

Organe der U. I. C. sind der Vorstand (conseil), die Mitgliederversammlung (assemblée générale) und die Kommissionen.

Die Zusammenkunft aller drei Organe heißt die Hauptversammlung (conférence) der U. I. C.

Art. 3.

Mitglieder der U. I. C. sind die Länder. Träger der Mitgliedschaft des einzelnen Landes ist sein „Chemischer Rat" sein „Verband chemischer Vereine"[4]), seine „Chemische Vereinigung" oder ersatzweise seine Akademie der Wissenschaften oder in Ermangelung solcher Institutionen für eine Übergangszeit seine Regierung[5]).

Art. 4.

Die Mitgliedsländer zahlen einen Jahresbeitrag, der sich nach der Einwohnerzahl wie folgt richtet:

Gruppe	Einwohnerzahl in Millionen	Jahresmindestbeitrag in U. S. A.-Dollars
A	unter 3	75
B	5—10	150
C	10—15	225
D	15—20	375
E	20—30	525
F	über 30	675

Der Einwohnerzahl eines Landes wird die Einwohnerzahl seiner Kolonien und Protektoratsgebiete, die keine unabhängige Regierung haben, auf Verlangen des Mutterlandes zugerechnet. Die erforderlichen Angaben werden der amtlichen Statistik des Mutterlandes entnommen.

Die Verpflichtung der einzelnen Mitgliedsländer erstreckt sich nur auf die Kosten der allgemeinen Verwaltung.

Jede andere Ausgabe setzt die vorhergehende Zustimmung des Mitgliedslandes voraus.

Art. 5.

Jedes Mitgliedsland kann aus der U. I. C. austreten, falls es seine finanziellen Verpflichtungen erfüllt hat.

Es kann aus der Mitgliedsliste gestrichen werden, wenn es seinen Beitrag nicht leistet oder sonst aus einem wichtigen Grunde. Zur Streichung befugt ist der Vorstand, der seinen Beschluß mit einer Dreiviertel-Mehrheit der abgegebenen Stimmen faßt, nicht ohne dem betroffenen Lande vorher Gelegenheit zur Erklärung seines Verhaltens gegeben zu haben.

Art. 6.

Der Vorstand der U. I. C. setzt sich aus Vertretern aller Mitgliedsländer zusammen. Die Anzahl dieser Ver-

*) Siehe diese Ztschr. S. 297.

[1]) Dachorganisation sämtlicher internationaler Unionen.

[2]) Die Bezeichnung der Union lautet bisher offiziell: „Union internationale de la chimie pure et appliquée." Die Änderung des vollen Namens in „Union internationale de chimie" ist in Scheveningen vereinbart worden.

[3]) Nach Vereinbarung in Scheveningen wird diese Bestimmung dahin ausgelegt und so gehandhabt, daß bei jedem internationalen Kongreß für Chemie eine neue Abstimmung über diesen Punkt erfolgt.

[4]) Für Deutschland zutreffend.

[5]) Dieser Art. 3 ist nicht im Einklange mit Art. 2 der Geschäftsordnung, soweit die vorübergehende oder dauernde Mitgliedschaft einer Akademie in Frage kommt. Nach Meinung des derzeitigen Präsidenten (Prof. Biilmann, Dänemark) und des früheren Präsidenten (Prof. Cohen, Holland) entspricht der Art. 2 der Geschäftsordnung dem Willen der Union, und Art. 3 der Satzung wird dementsprechend redaktionell zu ändern sein.

treter im Vorstande (der Vorstandsmitglieder) regelt sich nach folgender Tabelle:

Gruppe	Landesvertreter im Vorstande (Vorstandsmitglieder)
A	1
B	2
C	3
D	4
E	5
F	6

Diese Vorstandsmitglieder werden in jedem Lande durch die Körperschaft ernannt, die der Träger der Mitgliedschaft ist[6]).

Art. 7.

Der Vorstand der U. I. C. hat zur Führung der Geschäfte ein Präsidium (bureau), das sich wie folgt zusammensetzt:

1 Präsident,
8 Vizepräsidenten,
1 Generalsekretär und
die 3 letzten Präsidenten.

Der Vorstand wählt den Präsidenten aus den früheren oder amtierenden Vizepräsidenten und die Vizepräsidenten aus den Vorstandsmitgliedern.

Präsident, Vizepräsidenten und Generalsekretär werden jeweils auf vier Jahre gewählt. Von den acht Vizepräsidenten werden alle zwei Jahre vier gewählt.

Von den Mitgliedern des Präsidiums ist nur der Generalsekretär nach Ablauf seiner Amtsperiode in das gleiche Amt sofort wiederwählbar.

Art. 8.

Der Vorstand versammelt sich mindestens alle zwei Jahre einmal. Weitere Sitzungen beruft der Präsident nach Bedürfnis ein. Die Einberufung muß erfolgen, wenn ein Viertel der Mitgliedsländer sie beantragt.

Der Vorstand bestimmt Zeit und Ort der Hauptversammlung (conférence) der U. I. C., die mindestens alle zwei Jahre tagt. Er stellt den Haushaltsplan fest.

Er empfängt und prüft die Kommissionsberichte.

Wissenschaftliche Maßnahmen empfiehlt der versammelte Vorstand den Mitgliedsländern mit einfacher Mehrheit der anwesenden Vorstandsmitglieder.

Solche vom Vorstand beschlossene Empfehlungen, betreffend Einführung internationaler wissenschaftlicher Gebräuche (Nomenklatur, Formelzeichen, Maße usw.), sind versuchsweise für ein Jahr in Anwendung zu bringen. Der endgültige Beschluß in solchen Fragen erfolgt durch schriftliche Abstimmung, bei der jedem Mitgliedsland so viel Stimmen zustehen, als es Vertreter im Vorstand der U. I. C. hat. Zur Gültigkeit eines solchen Beschlusses bedarf es einer Zweidrittel-Mehrheit der abgegebenen Stimmen, und zugleich müssen die abgegebenen Stimmen die Mehrheit aller den Mitgliedsländern insgesamt zustehenden Stimmen ausmachen.

In Verwaltungs- und Geldsachen faßt der Vorstand Beschlüsse durch Abstimmung nach Ländern, wobei jedes Land so viel Stimmen hat, als ihm Vertreter im Vorstande der U. I. C. zustehen. Es bedarf nicht der Anwesenheit aller Vertreter eines Landes im Vorstande der U. I. C., damit dieses Land die Vollzahl der ihm zustehenden Stimmen abgeben darf. Die Vertreter eines Landes im Vorstand der U. I. C. können vielmehr einen unter ihnen bevollmächtigen, bei der Abstimmung in ihrem Namen alle Landesstimmen abzugeben.

Es wird nur über Gegenstände abgestimmt, die auf der Tagesordnung stehen, und die Tagesordnung muß mindestens vier Monate vor der Vorstandssitzung versandt werden.

Indessen darf in dringlichen Fällen durch einstimmigen Beschluß aller anwesenden Vorstandsmitglieder ein Gegenstand auf die Tagesordnung gesetzt werden.

Schriftliche Stimmabgabe ist zulässig[7]). Bei Stimmengleichheit gilt die Abstimmung als erfolglos.

Art. 9.

Über die Sitzung[8]) wird Protokoll geführt. Zwei Ausfertigungen des Protokolls sind von dem Vorsitzenden und von dem Schriftführer zu unterzeichnen, die in der Sitzung fungieren.

Der Generalsekretär verwahrt die Papiere und sorgt für die Ausführung der Beschlüsse des Vorstandes und des Präsidiums, insbesondere für die Versendung der Tagesordnung.

Art. 10.

Das Präsidium hat die Aufgaben:

1. über die genaue Beachtung der Satzung zu wachen;

2. die Tagesordnung der Vorstandssitzungen und der Mitgliederversammlungen aufzustellen. Auf die Tagesordnung muß jeder Gegenstand gesetzt werden, den ein Mitgliedsland dem Präsidium sechs Monate vor der betreffenden Tagung für die Tagesordnung übermittelt;

3. die Maßnahmen durchzuführen, deren Programm der Vorstand ausgearbeitet hat, und insbesondere die Tagung des Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie sicherzustellen;

4. während der Zeit zwischen zwei Vorstandssitzungen die laufenden Geschäfte zu besorgen;

5. dem Vorstand den Tätigkeitsbericht der U. I. C., die Abrechnung und den Haushaltsplan vorzulegen;

6. die Repräsentation der U. I. C. auszuüben oder Persönlichkeiten dafür zu bestimmen.

Art. 11.

Die Mitgliederversammlung besteht aus den Vertretern der Mitgliedsländer im Vorstand und aus den darüber hinaus zur Mitgliederversammlung entsandten Vertretern.

Die Entsendung von Vertretern zur Mitgliederversammlung erfolgt durch die Landesorganisation, die der Träger der Mitgliedschaft ist. Die Zahl der Vertreter eines Landes bei der Mitgliederversammlung darf nicht über 15 hinausgehen.

Das Präsidium des Vorstandes fungiert zugleich als Präsidium der Mitgliederversammlung.

Die Mitgliederversammlung tagt bei der Hauptversammlung der U. I. C.

Der Mitgliederversammlung sind Tätigkeitsbericht und Bilanz vorzulegen.

Berichte[9]) und Abrechnung sind spätestens vier Monate vor der Hauptversammlung an die Mitgliedsländer zu versenden.

Art. 12.

Die Ausgaben werden vom Präsidenten verfügt und vom Generalsekretariat ausgeführt.

Der Präsident vertritt die U. I. C. bei allen Maßnahmen des bürgerlichen Lebens und allen Rechtshand-

[6]) In Deutschland der Verband Deutscher Chemischer Vereine.

[7]) Das Bereich dieser Vorschrift bezüglich der Zulässigkeit schriftlicher Abstimmung ist nicht deutlich. Befragung des derzeitigen Präsidenten (Prof. Biilmann, Dänemark) und des früheren Präsidenten (Prof. Cohen, Holland) hat das Erfordernis einer Neufassung ergeben.

[8]) Gemeint ist: Sitzung des Vorstandes.

[9]) Nach Auskunft des früheren Präsidenten (Prof. Cohen, Holland) sind unter Berichten zu verstehen einerseits alle Kommissionsberichte, andererseits die Bilanz und der Tätigkeitsbericht.

lungen. Er kann seine Befugnisse einem Vorstandsmitglied oder dem Generalsekretär übertragen.

Art. 13.

Satzungsänderungen sind dem Vorstand lediglich auf Vorschlag des Präsidiums oder auf Verlangen eines Mitgliedslandes zu unterbreiten.

Vorgeschlagene Satzungsänderungen werden auf die Tagesordnung der Vorstandssitzung gesetzt, sofern sie dem Präsidium sechs Monate vor derselben schriftlich zugegangen sind.

Die Abstimmung erfolgt nach Ländern gemäß Art. 8.

Schriftliche Stimmabgabe ist erlaubt.

Eine Satzungsänderung wird mit Zweidrittel-Mehrheit der abgegebenen Stimmen beschlossen.

Art. 14.

Die Auflösung der U. I. C. kann nur in einer drei Monate zuvor einberufenen Sondersitzung des Vorstandes ausgesprochen werden, bei der mindestens Dreiviertel der Mitgliedsländer vertreten sind.

Wird diese Beteiligung nicht erreicht, so tritt der Vorstand nach einem Zeitraum von mindestens sechs Monaten erneut zusammen. Bei dieser zweiten Sitzung ist er unabhängig von der Zahl der vertretenen Mitgliedsländer beschlußfähig.

Schriftliche Stimmabgabe ist erlaubt.

Die Auflösung kann nur mit Zweidrittel-Mehrheit der abgegebenen Stimmen beschlossen werden.

Art. 15.

Im Falle der Auflösung der U. I. C. wird ihr Vermögen von einem oder mehreren Beauftragten des Vorstandes liquidiert. Der Liquidationserlös wird vom Vorstand einer oder mehreren internationalen Organisationen als Schenkung überwiesen.

Art. 16.

Für die Auslegung der Satzung ist im Zweifelsfalle der französische Text allein maßgeblich.

Geschäftsordnung.

Art. 1.

Träger der Mitgliedschaft eines Landes ist eine Körperschaft, deren Charakter die Mitarbeit der Vereinigungen dieses Landes gewährleistet, deren Sonderaufgabe in der Pflege der reinen und angewandten Chemie besteht.

Art. 2.

Diese Körperschaft soll vorzugsweise ein „Landesrat" sein, der sich aus Vertretern der chemischen Vereinigungen zusammensetzt oder ein „Verband" dieser Vereinigungen.

In Ländern, in denen nur eine einzige chemische Vereinigung besteht, mag diese Träger der Mitgliedschaft werden.

Provisorisch kann die Landesakademie der Wissenschaften oder in deren Ermanglung die Landesregierung als Träger der Mitgliedschaft auftreten, falls noch keine chemische Vereinigung besteht oder die bestehenden Vereinigungen keinen Landesrat oder Landesverband haben bilden können. In diesem Falle liegt dem Mitgliedslande ob, einen Landesrat oder Landesverband binnen sechs Jahren vom Zeitpunkt seines Eintritts in die U. I. C. zu bilden. Dieselbe Verpflichtung besteht gegebenenfalls für Länder, die schon Mitglieder der U. I. C. sind, und zwar binnen sechs Jahren nach der Bekanntgabe dieser Geschäftsordnung.

Art. 3.

Länder, die noch nicht Mitglieder der U. I. C. sind, können auf ihren Antrag aufgenommen werden. Der Antrag wird von dem Präsidenten dem Vorstand der U. I. C. vorgelegt und der Vorstand beschließt die Aufnahme mit Dreiviertel-Mehrheit der Gesamtstimmen der bereits der U. I. C. angehörigen Länder.

Art. 4.

Im Falle der Behinderung des Präsidenten tritt bis zur nächsten Hauptversammlung (conférence) derjenige Vizepräsident für ihn ein, den das Präsidium bei der Wahl dafür bestimmt hat.

Kapitel II.

Kommissionen.

Art. 5.

Der Vorstand der U. I. C. kann die Einsetzung ständiger oder nichtständiger Kommissionen beschließen.

Diese Kommissionen werden entweder mit der Verwaltung bestimmter Einrichtungen der U. I. C. oder mit dem Studium bestimmter Fragen beauftragt.

Art. 6.

Die Mitglieder der ständigen Kommissionen werden vom Vorstand der U. I. C. auf vier Jahre bestellt und sind wiederwählbar.

Die wissenschaftlichen Kommissionen haben das Recht, sich durch einstimmige Kooptation zu ergänzen. Durch Bestätigung der Wahl macht der Vorstand der U. I. C. das kooptierte Kommissionsmitglied zum ordentlichen. Die Kommissionen bestimmen selbständig ihre Präsidien (bureaux).

Art. 7.

Die Kommissionen berichten schriftlich über die ihnen unterbreiteten Fragen. Der Bericht ist von den Kommissionsmitgliedern zu unterzeichnen und an den Vorstand der U. I. C. sechs Monate vor dessen nächster ordentlicher Sitzung[10]) zu senden.

Kommissionsberichterstatter, die dem Vorstand nicht angehören, können zu der Vorstandssitzung einberufen werden, in welcher die den Kommissionen vorgelegten Fragen behandelt werden.

Art. 8.

Die gemeinsame Tagung des Vorstandes, der Mitgliederversammlung und der Kommissionen heißt die Hauptversammlung (conférence) der U. I. C.[11]).

Art. 9.

Die Hauptversammlung der U. I. C. tagt niemals zweimal unmittelbar nacheinander im gleichen Lande.

Art. 10.

Das Mitgliedsland, in welchem die Hauptversammlung stattfindet, bestellt im Benehmen mit dem Vorstand der U. I. C. durch die Korporation, die Träger seiner Mitgliedschaft ist[12]), eine Kommission zur Organisation der Hauptversammlung. Diese Kommission arbeitet das Programm der Hauptversammlung aus und besorgt den Empfang und die Unterbringung der Delegierten.

Kapitel IV.

Kongreß.

Art. 11.

Der internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie, der unter den Auspizien der U. I. C. veranstaltet wird, tritt grundsätzlich alle vier Jahre zusammen.

[10]) Im allgemeinen wird die ordentliche Vorstandssitzung mit der Hauptversammlung (conférence) zusammenfallen.

[11]) Erläuternde Wiederholung des zweiten Absatzes des Satzungsartikels 2.

[12]) In Deutschland der Verband Deutscher Chemischer Vereine.

Seine Veranstaltung liegt in den Händen eines Komitees, das von dem Lande eingesetzt wird, in welchem der Kongreß tagt.

Der Vorstand der U. I. C. setzt eine Kommission ein, die mit diesem Landeskomitee zusammen arbeitet.

Art. 12.

Das Landeskomitee stellt das Programm und die Geschäftsordnung des Kongresses im Benehmen mit der von der U. I. C. bestellten Kommission auf.

Art. 13.

Die Kongreßsprachen sind deutsch, englisch, französisch und italienisch.

Mitteilungen können in einer anderen Sprache erfolgen, falls eine Zusammenfassung oder eine Übersetzung in einer der vier Kongreßsprachen mitgegeben wird.

Um Irrtümer in der Auslegung zu vermeiden, sind alle Berichte, Anträge, Beschlüsse und offiziellen Aktenstücke, sofern sie nicht von Haus aus französisch abgefaßt sind, in das Französische zu übersetzen.

Art. 14.

Das Präsidium der U. I. C. legt der Hauptversammlung, die auf den Kongreß folgt, einen Generalbericht über die Beschlüsse vor, die zur Annahme gelangt sind.

Art. 15.

Die Mitarbeit der U. I. C. bei der Veranstaltung der Kongresse legt der U. I. C. keine wirtschaftliche Verantwortung auf.

Kapitel V.

Geschäftsordnung.

Art. 16.

Die Geschäftsordnung tritt nach ihrer Genehmigung durch den Vorstand der U. I. C. in Kraft.

Art. 17.

Eine Änderung der Geschäftsordnung darf dem Vorstande der U. I. C. nur auf den Vorschlag des Präsidiums der U. I. C. oder auf Verlangen einer Landesvertretung vorgelegt werden.

Die Vorschläge zur Änderung der Geschäftsordnung werden auf die Tagesordnung des Vorstandes gesetzt, sofern sie beim Präsidium der U. I. C. schriftlich wenigstens sechs Monate vor der Vorstandssitzung eingegangen sind.

Die Abstimmung erfolgt nach Ländern gemäß Art. 8 der Satzung der U. I. C.

Schriftliche Stimmabgabe ist zugelassen.

Zur Änderung der Geschäftsordnung bedarf es einer Mehrheit von Zweidrittel der abgegebenen Stimmen.

Art. 18.

Für die Auslegung der Geschäftsordnung ist im Zweifelsfalle der französische Text allein maßgebend.

[A. 179.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

3. Tagung der Deutschen Gesellschaft für Lichtforschung gemeinsam mit der Deutschen Pharmakologischen Gesellschaft.

Münster, 25. bis 28. September 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Friedrich, Berlin.

Prof. Dr. Peemöller, Hamburg: *Gedenkworte für Niels Finsen anläßlich seines 25. Todestages am 24. September 1929.*

Vortr. entwarf ein Lebensbild Finsens, des Begründers der modernen Lichtforschung und Lichttherapie, und ging auf die Arbeiten Finsens und seine Bedeutung für die Lichtbehandlung ein. Auch Deutschland besitzt ein, ähnlich wie das Finsen-Institut in Kopenhagen, organisiertes Lichtforschungsinstitut in Hamburg am Eppendorfer Krankenhaus. —

Referate zum Hauptverhandlungsgegenstand: Licht und Rachitis.

Prof. Gyorgy, Heidelberg: *Klinischer Teil.*

Mit der Entdeckung des bestrahlten Ergosterins glaubte man das Rätsel der Rachitis gelöst, übersah aber, daß der rachitisch wirksame Stoff aus dem bestrahlten Ergosterin noch nicht isoliert und chemisch definiert ist. Es ist bisher noch nicht gelungen, die Strahlenwirkung durch chemische Einflüsse zu ersetzen. In letzter Zeit hat sich, wie bei allen mit großen Erwartungen eingeführten Heilmitteln, auch beim bestrahlten Ergosterin eine absteigende Linie gezeigt. Die hohe, an Hormone erinnernde Wirksamkeit wird nicht bestritten, aber es wird über Schädigungen berichtet. Die toxischen Wirkungen sind als eine spezifische Überdosierung, als Hypervitaminose, besser Aktinose, erkannt worden. An einer realen Existenz der spezifischen Avitaminose kann nicht gezweifelt werden. Es ist möglich, daß das bestrahlte Ergosterin seine Wirkung im intermediären Stoffwechsel auf dem Umweg über die Wirksamkeit der Epithelkörperhormone entfaltet. Der rachitische Schutzstoff, d. h. das bestrahlte Ergosterin, bewirkt zunächst eine Normalisierung des Kalk- und Phosphorsäurestoffwechsels und eine verstärkte Einlagerung von Knochenkalk im Skelett. Zwischen der therapeutischen und toxischen Wirkung des Ergosterins bestehen nicht nur quantitative, sondern auch qualitative Unterschiede. Es wäre verfehlt, die Heilwirkung des Lichts als Vergiftung zu deuten, und ebenso verfehlt, dem bestrahlten Ergosterin die toxischen Fähigkeiten zuzuschreiben. Bei der bestrahlten Milch darf die Frage der Überdosierung nicht zu hoch eingeschätzt werden, doch war bisher eine genaue Dosierung noch nicht möglich. Für bestrahlte Trockenhefe, Trockeneigelb, Mehl, ist die Kenntnis einer genauen Dosierung, d. h. die Standardisierung des Präparates, unbedingt erforderlich. Die in Amerika durchgeführte Standardisierung des bestrahlten Ergosterins unter Beziehung auf Lebertraneinheiten erscheint sehr zweckmäßig. Bei geeigneter Dosierung sind Schädigungen nicht zu erwarten, und die Verabreichung von Vigantol ist bei der indirekten Strahlenbehandlung als die Methode der Wahl anzusehen. Vor der Einführung des Vigantols als dosierbare Handelsware hat die bestrahlte Milch größere Bedeutung gehabt, zur Zeit hat sie eine solche nur für die Prophylaxe, als Therapeutikum ist sie nicht so zuverlässig wie das Ergosterin. Die Prophylaxe mit bestrahlter Milch könnte nach Ansicht des Vortr. billig gestaltet werden, heute ist sie infolge der hohen Preise der die Instrumente herstellenden Firmen zu teuer. Zusatz von bestrahltem Ergosterin zur Milch ist heute noch mit Schwierigkeiten verbunden. Das Ergosterin muß gleichmäßig in der Milch verteilt werden, um eine Konzentrierung in der Rahmschicht zu vermeiden. Mit wäßrigen oder kolloidalen Aufschwemmungen von bestrahltem Ergosterin lassen sich diese Übelstände vermeiden, aber die Präparate sind nicht haltbar. In größeren Städten mit zentralisierten Molkereibetrieben könnte die mit diesem Zusatz versetzte Milch als Prophylaktikum die bestrahlte Milch verdrängen. Der Vorzug besteht darin, daß die Milch im nativen Zustand bleibt und Überfütterungen vermieden werden können. Nach dem heutigen Stand der Rachitisforschung können wir hoffen, daß die Krankheit mit leicht erhältlichen, billigen Mitteln bekämpft werden kann. —

Prof. Dr. Mohr, Kiel: *Physikalischer Teil.*

Nachdem man die bestrahlte Milch in die Rachitisbehandlung eingeführt hat, ist diese Frage für die Milchwirtschaft von Bedeutung geworden. Deshalb hat das Milchforschungsinstitut in Kiel sich mit der Frage der bestrahlten oder mit Ergosterin versetzten Milch näher befaßt. Vortr. zeigt die Hanauer Lampe von Dr. Scholl, bei der die Milch über ein Kühlersystem über Kohlensäure fließt, aber nicht unter Druck bestrahlt wird, so daß der saure Geschmack verschwindet. Er zeigt dann die Apparaturen von Bogdandy, Buhtz, Scheidt, Philips, Wamoscher und Vita Ray. Ein Vergleich der

Durchflußgeschwindigkeiten zeigt, daß diese in der Hanauer Lampe sehr kurz ist, längere Zeit erfordert sie in der Apparatur von Wamoscher, Vita Ray und Scheidt. Für die einzelnen Wellenlängen scheinen die Lampen verschieden wirksam zu sein. Man kann durch Emulgatoren das Vigantol so verteilen, daß eine stabile Emulsion mit Milch eintritt. Selbst bei längerer Bestrahlung zeigten sich keine Unterschiede zwischen der rohen und bestrahlten Milch hinsichtlich Fettgehalt, Jodzahl, Katalase usw. Über die Veränderungen des Eiweiß, des Albumins, Caseins und Glucins haben wir noch keine endgültigen Angaben. Es wurden Versuche an Ratten durchgeführt und geprüft, ob durch Abkochen der bestrahlten Milch oder Zentrifugieren eine Beeinflussung eintritt. Ein Einfluß dieser Behandlung konnte nicht festgestellt werden. Die Versuche zeigten weiter, daß bestrahlte Magermilch nicht genügt. Bestrahlung des Rahms wirkt merklich; wahrscheinlich wäre es von Vorteil, eine Trennung der Milch in Rahm und Magermilch durchzuführen und dann Magermilch und bestrahlten Rahm wieder zu mischen. Die im Krankenhaus durchgeführten Versuche mit Verabreichung der bestrahlten Milch an Kindern zeigte auch nach Versuchsdauer bis zu einem Jahre keine gesundheitlichen Schädigungen, und die Heilerfolge sind befriedigend. —

Dr. Gött, Bonn: *„Erfahrungen mit der Rachitis-Prophylaxe.“*

Vortr. berichtet über Beobachtungen in den Bonner Fürsorgestellen.

Dr. Huldschinsky, Berlin: *„Über schwache Lichtquellen zur Behandlung von Rachitis.“*

Die Rachitisprophylaxe ist kein reines Lichtproblem. Für die Entstehung der Rachitis haben wir drei verschiedene und nicht gleichwertige Ursachen anzunehmen, die Disposition des Organismus, das Wachstum und dann den Lichtmangel als auslösendes Moment. Bei der Heilung muß man größere Dosen verwenden, für die Prophylaxe aber nur kleine Dosen von Ergosterin; auch bei der direkten Bestrahlung ist es vom wirtschaftlichen und ärztlichen Standpunkt aus wichtig, bei der Prophylaxe kleine Dosen zu geben. Gute Ergebnisse erzielt man mit schwachen Bogenlampen und Magnesiumlampen. Das Bedürfnis nach einer einfach zu bedienenden handlichen Lampe führte zur Entwicklung der neuen Osramlampe Vitalux. Die mit diesen Lampen durchgeführten Versuche an Ratten, die zwar nicht ohne weiteres auf den kindlichen Organismus bezogen werden können, beweisen immerhin, daß man hier eine wirksame, leicht anwendbare, schwache Ultraviolettquelle besitzt, die eine gute prophylaktische Behandlung gestattet. —

Dr. Schultz, Grebenstein bei Kassel: *„Die Experimentalrachitis bei der Ratte als Test für die induzierte Strahlenenergie.“*

Bei der Unsicherheit der physikalischen und chemischen Methoden ist zur Zeit noch der biologische Versuch am Tier notwendig, aber die Versuchsbedingungen und die Wertbestimmungen müssen vereinheitlicht werden. —

Dr. H. Kreitmair, Darmstadt: *„Demonstration der experimentellen Rachitis und ihrer Beeinflussung durch bestrahltes Ergosterin an durchsichtigen Spalteholzpräparaten.“*

Durch das Verfahren von Spalteholz gelingt es, an ganzen Tieren wie an abgeschnittenen Extremitäten die Verkalkungsvorgänge der wachsenden Knochen bei experimenteller Rachitis und ihrer Beeinflussung durch bestrahltes Ergosterin sichtbar zu machen. Die Knochenfärbung wurde mit verdünnter Alizarinlösung vorgenommen. Außer Ratten, dem Testobjekt für den Nachweis und die Auswertung von Vitamin D, werden auf gleiche Weise präparierte Hühnerküken gezeigt, bei denen Beinschwäche künstlich erzeugt bzw. durch bestrahltes Ergosterin verhindert wurde. Die Methode ist langwierig, doch kann man sie bei der Gehaltsbestimmung besonders wichtiger Präparate zur Sicherung der Röntgen- oder der histologischen Diagnose benutzen. —

Prof. Fromherz, Basel: *„Wirkungen des bestrahlten Ergosterins auf das Calcium des Organismus.“*

Nach den gemeinsamen Untersuchungen des Vortr. mit Démole geht die Erhöhung des Serumcalciums etwa parallel den Dosen an bestrahltem Ergosterin. Die Parallelität zwischen der Wirkung und der Dosis legte die Vermutung nahe, man könne auf diese Weise eine Wertbestimmung durchführen. Verschieden bestrahlte Proben wurden verglichen; mit der Länge der Bestrahlung wuchs die Wirkung, und es konnte auf diese Weise eine Wertbestimmung ausgearbeitet werden. Es wurden große Kalksteigerungen im Serum beobachtet bei Tieren, die entweder keine oder eine starke Organverkalkung erlitten haben. Das Serumcalcium ist also nicht für die Organverkalkung maßgebend. Die von amerikanischen Autoren behauptete Steigerung der Nebennierenfunktion konnte widerlegt werden. —

Prof. Heubner, Düsseldorf: *„Calcium- und Phosphatanalysen an vitasterin vergifteten Kaninchen.“*

Vortr. hat gemeinsam mit Prof. Windaus verschiedene von Windaus hergestellte Präparate auf Toxität und antirachitische Wirksamkeit geprüft. Präparate, die das Maximum der Wirksamkeit hatten, werden in ihrer Wirkung durch weitere Bestrahlung oder durch Behandlung mit Sauerstoff gestört. Diese überstrahlten oder mit Sauerstoff behandelten Präparate sind aber nicht toxischer als die maximal wirksamsten. Genaue Angaben über die Wirksamkeit und Toxität kann Vortr. noch nicht machen, aber es spricht nichts dagegen, daß der Abfall parallel läuft. Man hat also nur ein Prinzip anzunehmen, das heilend und toxisch wirkt. Zur Bestimmung der Einheiten ist Vortr. der Ansicht, daß es nicht praktisch ist, die Dosis auf die bestrahlte Menge zu beziehen, sondern auf das umgewandelte Ergosterin. —

Dr. Paulsen, Oslo: *„Über das Vorkommen des antirachitischen Vitamins in Fischleberölen.“*

Das Vitamin D findet sich besonders in den Nahrungsmitteln, die für die Ernährung des ersten Jahres dienen. Besonders groß ist die Menge im Fisch. Haifische enthalten zwei- bis achtmal so viel Vitamin A als der Dorsch, der Gehalt an Vitamin D ist jedoch nur gering. Interessant ist das Verhalten der verschiedenen Trane gegen ultraviolette Bestrahlung. Die antirachitische Wirkung des Dorschtrans wird durch Bestrahlung nicht erhöht. Der Fisch hat schon die Vorstufe des Provitamins ausgenutzt. Die Wirkung des Haitrans wird durch die Bestrahlung erhöht, denn diese Fische besitzen das Provitamin in überflüssiger Menge, verarbeiten aber nur die erforderlichen geringen Mengen. —

In der gemeinsamen Sitzung der Gesellschaft für Lichtforschung und der Deutschen Pharmakologischen Gesellschaft wurden Referate über

Strahlenwirkungen

erstattet.

Prof. Gudden, Erlangen: *„Theoretisches über die Wirkungen von Strahlen auf chemische Umsetzungen.“*

Vortr. geht bei seinen Ausführungen über den Mechanismus der Strahlenwirkung zunächst auf die Dunkelreaktionen ein, um sie dann mit den Lichtreaktionen zu vergleichen. Die Dunkelreaktionen werden nicht nur durch die Angabe der am Anfang und am Schluß vorhandenen Moleküle charakterisiert, wir brauchen auch die Angabe der Reaktionswärme, Reaktionsgeschwindigkeit und Energiewerte, die sich auf die gleiche Anzahl von g/mol beziehen. Man bekommt stets ein Gleichgewicht, das gekennzeichnet ist dadurch, daß bei dem Vorgang keine äußere Arbeit geleistet wird. Praktisch von Bedeutung ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese können wir beeinflussen durch die Temperatur oder durch Katalysatoren. Beide Wirkungen werden durch den Begriff der Energieschwelle verständlich. Diese Schwelle wird durch die kinetische Energie der Bewegung der Moleküle überwunden. Nicht immer wird der energieärmste stabile Zustand gleich erreicht. Bei den Lichtreaktionen können die Vorgänge auch umgekehrt verlaufen. Die Reaktionen können vom Gleichgewicht weglaufen, entgegen der Affinität. Die Gesetzmäßigkeiten sind andere als bei den Dunkelreaktionen. Es gibt hier kein Gegenstück zum Massenwirkungsgesetz. Die Lichtreaktionen sind abhängig von der Intensität der Bestrahlung und von der Lichtmenge. Die Quantentheorie gestattete erst eine Erklärung der Vorgänge. Je nach der Größe des hr können bei den Lichtreaktionen eintreten: Ionisation, Dissoziation, Umlagerung, Anregung. Die Anregung wird entweder wieder ausgestrahlt (Fluorescenz) oder es tritt ein Zusammenstoß mit einem anderen Molekül ein. Dieser kann entweder wieder zur Dissoziation führen oder man

kann einen chemischen Umsatz bekommen. Wenn die Moleküle nicht miteinander reagieren können, dann zerstreut sich die Energie, oder der Zusammenstoß kann so erfolgen, daß das Molekül, das ursprünglich die Energie hatte, diese an das zweite Molekül abgibt. Vortr. führt Beispiele an, wo für jedes absorbierte Lichtquant ein, zwei oder drei Moleküle umgesetzt werden. Vortr. verweist auf die optische Sensibilisierung, um dann auf die Gleichgewichtsverschiebungen einzugehen. Im Röntgenlicht liegen Verhältnisse vor, die denen bei extremer Temperatur sehr nahe liegen. Das Wunder des Lichts besteht nur im Licht selbst, die chemischen Umsetzungen des Lichts stellen kein Wunder mehr dar. —

Prof. Dr. Haffner, Tübingen: *„Biologische Wirkungen der sichtbaren und ultravioletten Strahlen."*

Man hat die Gesamtwirkungen der Strahlen auf den Körper mit der Annahme eines Alterationsprozesses erklärt. Die Erfahrungen mit dem Vitamin zeigen, daß in dem unspezifisch erscheinenden Komplex spezifische Reaktionen verdeckt sein können. Für das Zustandekommen des Primäreffekts kann man zwei wesentliche Wege unterscheiden, die Umwandlung der absorbierten Energie in Wärme und dadurch Temperaturerhöhung oder direkte photochemische Umsetzung der absorbierten Energie in chemisch veränderte Substanz. Zwischen diesen beiden Wegen kann man unterscheiden, wenn man untersucht, ob die Wirkung der gesamten aufgenommenen Energie oder Anzahl der Quanten parallel geht. Bei den Vorgängen, wo spezifisch chemische Substanzen entstehen, liegt eine photochemische Umsetzung vor. Vortr. legt an einigen Beispielen dar, daß wohl die einfachen Gesetzmäßigkeiten der nicht organisierten Chemie auch hier anzutreffen sind, daß sie aber kompliziert sind durch die komplizierte Struktur und besondere Zusammensetzung des biologischen Systems. Sowohl der chemische Weg wie der Wärmeweg sind bei den biologischen Wirkungen der Strahlen realisiert. Wir müssen nach einer spezifischen Reaktion suchen und die Gesamtstrahlung ersetzen durch die Strahlung mit speziellen Wellenlängen. —

Prof. R. Holthusen, Hamburg: *„Biologische Wirkungen der Röntgen- und Corpuscularstrahlen."*

Der primäre Angriffspunkt der Strahlen liegt aller Wahrscheinlichkeit nach im Eiweißmolekül. Der Strahleninsult beruht nicht nur auf dem Ausfall lebenswichtiger Moleküle, sondern auch auf dem Auftreten beim Zerfall von Protoplasma entstehender, durch ihre pharmakologischen Wirkungen nachweisbarer Substanzen. Sie sind für die allgemeinen Wirkungen der Strahlen verantwortlich zu machen und wahrscheinlich auch für einen Teil der örtlichen Wirkungen. Die allgemeine Bedeutung der Strahlenforschung für die Biologie beruht darauf, daß die Röntgenbestrahlung eine ganz allgemeine und unspezifische Form der Einwirkung auf den Organismus darstellt, aus der sich die grundlegenden Gesetze der Einwirkung auf die Zellen besonders klar übersehen lassen. —

Dr. E. Keeser, Berlin: *„Über Rotationsdispersion."*

Die Bestimmung der Drehungsgröße bei nur einer Wellenlänge bedeutet insofern eine Einseitigkeit, als sie die Möglichkeit offenläßt, daß bei anderen Wellenlängen die Drehwerte der untersuchten Stoffe voneinander abweichen. Eine sehr viel weiter gehende Charakterisierung ermöglicht die Untersuchung der Rotationsdispersion. Diese verläuft bei vielen Stoffen normal, d. h. sie nimmt mit abnehmender Wellenlänge zu, dagegen wird in den Fällen der sog. anomalen Rotationsdispersion ein besonders charakteristisches Verhalten beobachtet. — Für den Biologen besitzen unter den optisch aktiven Flüssigkeiten die alkalischen Kupfer-Eiweiß-Lösungen ein besonderes Interesse. Diese entstehen, wenn man zu einer alkalischen Eiweißlösung Kupfersulfat hinzutropfen läßt, das der Flüssigkeit eine rotviolette Farbe verleiht. Diese zu der Gruppe der Biuret-Reaktion gehörende Erscheinung wurde qualitativ unter gekreuzten Nicols mit einer Glimmerlamelle untersucht, die Helligkeitsunterschiede nur im elliptischen Licht zeigt, also z. B. beim Durchtritt durch eine zirkulardichroitische Lösung. Die Untersuchungsmethode eignet sich für die Erforschung chemisch-konstitutioneller und damit biologischer Fragen. —

Dr. Risse, Freiburg: *„Einige Bemerkungen zum Mechanismus chemischer Röntgenreaktion in wäßrigen Lösungen."*

Wenn man reines Wasser in einem Bergkristallgefäß mit dem Gesamtspektrum der Quarzlampe bestrahlt, läßt sich kein Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, auch nicht, wenn man Thiosulfat zusetzt. Bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen entsteht nach einiger Zeit stets Wasserstoffsuperoxyd. Fragt man nun, woher das Wasserstoffsuperoxyd entsteht, so wird in der Hauptsache der gelöste Luftsauerstoff zur Erklärung herangezogen. Bei jeder Untersuchung chemischer oder biologischer Natur in wäßrigen Lösungen, wo Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen ist, müssen wir uns fragen, ob die Wirkungen der Röntgenstrahlen nicht auf die Wirkung des sich bildenden Peroxyds zurückzuführen ist. —

Dr. Adler, Münster: *„Die Beeinflussung des Gewebestoffwechsels durch Röntgen- und Radiumbestrahlung."*

Aus den Versuchen geht hervor, daß durch die Bestrahlung eine Änderung des Stoffwechseltypus eintritt. —

Dr. Lingnac: *„Über den Einfluß der Ultraviolettstrahlung auf die Bildung und Änderung des Hautmelanins."*

Die Pigmentierung der Haut ist eine Oxydation. Strahlen erhöhen die Oxydation in der Haut. Ultraviolettstrahlen können unter Umständen Wasserstoffsuperoxyd bilden, wozu komplizierte organische Stickstoffverbindungen erforderlich sind, die in der Epidermis vorhanden sind. Die Versuche zeigen, daß nicht nur durch Wärme, sondern auch durch Ultraviolettstrahlen Melanine in abgestorbener Haut erzeugt werden können. Die Melaninbildung findet aber nur bei Anwesenheit von Sauerstoff statt. Die Ultraviolettstrahlen erhöhen die Aktivität des Sauerstoffs. Die erste Phase bei der Bestrahlung ist die Pigmentierung, die Bildung des Melanins, die zweite Phase die Depigmentierung, die Protolyse und der Abbau des Melanins. —

Dr. v. Neergaard, Zürich: *„Über den Wirkungsmechanismus therapeutischer Lichtbestrahlung bei infektiös toxischen Erscheinungen."* —

Dr. Menschel, Zwickau: *„Über eine Behandlungsmethode bei Lungentuberkulose mit D-Vitamin (Vigantol)."*

Vortr. berichtet über Ergebnisse der Vigantolbehandlung bei offener Lungentuberkulose. Es konnte fast stets eine günstige Wirkung beobachtet werden, und zwar handelt es sich bei der Vigantolbehandlung um die Beeinflussung des exsudativen Prozesses, eine Resorption des Exsudats. Man kann sich vielleicht diese Wirkung auf den exsudativen Prozeß vorstellen durch eine Erhöhung des Calciumspiegels im Blut. Die Untersuchungen zeigten eine weitere wichtige Wirkung des Vigantols auf den Stoffwechsel. Es wurden gute Gewichtszunahmen beobachtet, die nicht etwa auf Wasseranreicherung zurückzuführen sind. Die Leukozytenzahl im Blut sinkt. Bei den mit Vigantol behandelten Tieren zeigte sich eine schnellere Gerinnung des Bluts bei Verletzungen. —

Dr. Pfannenstiel, Münster: *„Die Bedeutung hoher Vitamingaben für die Tuberkulosetherapie."*

Die Versuche zeigten, daß Lebertran, Hefe und bestrahltes Ergosterin in kleinen Dosen den serologischen Zustand verbesserten, große Dosen von bestrahltem Ergosterin führten aber zu einer Verschlechterung. Die toxische Wirkung des bestrahlten Ergosterins muß auch als eine den Eiweißstoffwechsel regulierende, endokrine Wirkung angesehen werden. —

Dr. H. Kreitmair, Darmstadt: *„Zur Pharmakologie des Harmins bzw. Banisterins."*

Die Indianer im Gebiet des Orinoco und des Amazonenstroms gebrauchen als Rauschmittel ein Extrakt, das sie aus verschiedenen Pflanzen gewinnen. Niedenzu untersuchte ein Stück einer derartigen Droge, das von Merck 1926 auf Alkaloid verarbeitet worden war, und stellte fest, daß es sich um eine Malpighiacee, wahrscheinlich Banisteria Caapi Spruce handle. Deshalb legte Lewin der daraus gewonnenen Pflanzenbase den Namen Banisterin bei. Das Alkaloid zählt zu den zentralerregenden Giften. Von den Merckschen Chemikern Wolfes und Rumpf wurde die chemische Identität des Banisterins mit dem Harmin, einem Alkaloid der Steppenraute Peganum Harmala, das schon seit 1847 bekannt und leicht zugänglich ist, festgestellt, und kurz darauf vom Vortr. die pharmakologische Übereinstimmung bewiesen. Das Alkaloid ist von großer Bedeutung geworden für die Behandlung des Parkinsonismus, neuerdings auch für die Behandlung der Epilepsie. Vortr. beschreibt ausführlich die Ergebnisse der pharmakologischen Prüfung.

Fünfzehn Jahre Kaiser Wilhelm-Forschungs-Institut in Mülheim-Ruhr.

Am 15. November feierte das Kaiser Wilhelm-Institut für Kohleforschung in Mülheim-Ruhr anläßlich der Einweihung eines neuen Hörsaales das fünfzehnjährige Jubiläum seines Bestehens.

Außer Vertretern der Reichs-, Staats-, und städtischen Behörden sowie den Mitgliedern des Kuratoriums unter Führung von Generaldirektor Fickler (Harpener Bergbau) waren in Vertretung der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft Generaldirektor Vögler und Generaldirektor Glum anwesend, ferner eine Reihe von Fachleuten aus Industrie und Wirtschaft. Generaldirektor Fickler übergab als Vorsitzender des Kuratoriums das neue Hörsaalgebäude seiner Bestimmung. Der Direktor des Instituts, Geh.-Rat Prof. Dr. F. Fischer, sprach über *„Gelöste und ungelöste Probleme der Kohlenforschung"*. Vortr. berichtete über Arbeiten zur Erforschung der Zusammensetzung des durch Lösungsmittel aus Kohle gewinnbaren Bitumens und über dessen Einfluß auf die Qualität des Kokses. Im Auftrage des Präsidenten der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, Exzellenz von Harnack, überbrachte Generaldirektor Vögler Gruß und Dank der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft. Er brachte die Freude zum Ausdruck, daß getreu dem Leitsatz Emil Fischers, die Kohle sei nicht Brennstoff, sondern Rohstoff, hier Pionierarbeit geleistet worden sei.

RUNDSCHAU

Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. Auf der Mitte November in Hamburg stattgefundenen Tagung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft wurde einstimmig beschlossen, folgende Änderung in der Organisation der Notgemeinschaft vorzunehmen: „Der Hauptausschuß der Notgemeinschaft soll fortan aus 15 Mitgliedern bestehen, von denen zehn durch die Mitgliederversammlungen der Notgemeinschaft, die übrigen fünf durch den Reichsminister des Innern ernannt werden sollen. Die Amtszeit der Mitglieder des Hauptausschusses beträgt drei Jahre. Der Hauptausschuß tagt unter dem von ihm gewählten Vorsitzenden des Hauptausschusses. Das Präsidium der Notgemeinschaft besteht aus dem Präsidenten, dem Vorsitzenden des Hauptausschusses und der erforderlichen Anzahl von Vizepräsidenten." Außerdem soll die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft von nun an den amtlichen Namen führen: **„Deutsche Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung."** Als abgekürzte Namensform wurde die Bezeichnung **„Deutsche Forschungsgemeinschaft"** festgesetzt. (87)

Kohlenausstellung. Eine Kohlenausstellung, die alles Wesentliche über Entstehung, Verbreitung, Gewinnung und Chemie der Kohle zeigt, ist in der Preußischen Geologischen Landesanstalt, Berlin N 4, Invalidenstr. 44, eingerichtet worden. Auch die wichtigsten Kohlenarten werden vorgeführt. (83)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Ernannt wurde: Dr. P. Debye, Prof. der Physik an der Universität Leipzig, zum Ehrenmitglied der English Chemical Society.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. M. Planck, Berlin, wurde von der Royal Society anläßlich der Feier des 267. Gründungstages die Copley-Medaille verliehen.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. F. Wüst, Direktor a. D. des Kaiser Wilhelm-Instituts für Eisenforschung, Düsseldorf, wurde von der Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen zum korrespondierenden Mitglied in der mathematisch-physikalischen Klasse gewählt.

Prof. Dr. A. Eucken, Breslau, wurde der durch den Tod von Prof. R. Lorenz erledigte Lehrstuhl der physikalischen Chemie an der Universität Frankfurt a. M. angeboten.

Gestorben sind: Dr. C. Brendel, Leiter der chemisch-technischen Abteilung des Instituts für Zuckerindustrie, Berlin, am 1. Dezember. — Dr. L. Lewin, a. o. Prof. der Pharmakologie und Toxikologie, Berlin, im Alter von 79 Jahren am 1. Dezember. — Dr. B. Marquardt, Leipzig, Mitbegründer und Leiter der Marquardt & König G. m. b. H., Vorsitzender des Aufsichtsrates der Leipziger Rauchwaren-Färberei Akt.-Ges., am 26. November. — Dr. Oßberger, Volontärassistent am chemischen und pharmazeutischen Institut der Universität Halle, infolge einer Zyankali-Vergiftung. — Med.-Rat Prof. Dr. Süß, Regierungschemiker und Vorsteher der Abteilung für Nahrungsmittelkontrolle am hygienischen Institut der Technischen Hochschule Dresden, am 21. November im Alter von 70 Jahren.

Ausland. R. Zeynek, o. ö. Prof. für medizinische Chemie an der deutschen Universität Prag, feiert am 9. Dezember seinen 60. Geburtstag.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 8.)

Lehrbuch der Chemie für höhere Lehranstalten. Von Prof. Rudolf Winderlich, Oberstudienrat an der Oberrealschule zu Oldenburg i. O. Teil 2. Oberstufe. Ausgabe für Gymnasien, Realgymnasien und Mädchenbildungsanstalten mit 147 Abbildungen. 213 Seiten. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn A.-G., Braunschweig 1928. Geb. RM. 4,60.

Der Verf. des Buches hat sich die Aufgabe gestellt, ausgehend von den Experimenten des Lehrers und der Schüler ein gut begründetes Verständnis für das chemische Geschehen zu vermitteln. Er hat sich dabei an das Wort von Berzelius gehalten: „Wer eine wissenschaftliche Darstellung macht, darf keine Mühe sparen, so klar und so leicht faßlich für diejenigen zu werden, welche sie auffassen sollen."

Die neue Bearbeitung des Buches ist im Vergleich mit der ursprünglichen stark gekürzt worden. Der Verf. hofft, damit den Anstalten helfen zu können, die nicht über ausreichende Zeit für den chemischen Unterricht verfügen, obwohl er bekennt, daß das Buch noch mehr Stoff bringt, als selbst an einer Oberrealschule bei wirklichem Übungsunterricht bewältigt werden kann.

Wenn man das Buch ohne Rücksicht auf die vorausgeschickte Aufgabenstellung durchsieht, so muß man bekennen, daß der Verf. eine gute Darstellung von dem Stand an Einzelkenntnissen in der Chemie bringt. Es ist geradezu erstaunlich, was aus dem Gebiete der anorganischen Chemie an Einzelheiten auch unter Berücksichtigung vieler Fragen aus dem Gebiete der angewandten Chemie auf engem Raume (145 S.) in einer für den Kenner der Sache leicht verständlichen Sprache mitgeteilt wird. Mancher Student, der Chemie als Nebenfach hat, würde das Buch mit Vorteil benutzen können, um seine Kenntnisse in kurzer Zeit für eine Prüfung aufzufrischen. Aus der organischen Chemie werden (auf 43 S.) die folgenden Gebiete behandelt: Alkohol; Essigsäure; Kohlenwasserstoffe, Petroleum; Alkohole, Aldehyde, Ketone; organische Säuren; Ester, Äther; Fette und Seifen; Kohlehydrate; Harnstoff, Eiweiß; Benzol, Ringkohlenwasserstoffe, Kautschuk; Phenole, aromatische Säuren; Nitroverbindungen, Amidoverbindungen; Farbstoffe.

Über die Behandlung der allgemeinen Grundlagen ist folgendes zu sagen: Manche Grundbegriffe, wie Äquivalent, Atom und Molekül, werden in ausreichender Weise begründet. Auch die Ionentheorie findet eingehende Behandlung; ja es werden hübsche, leicht ausführbare Versuche mitgeteilt, durch welche die Dissoziation gelöster Stoffe anschaulich gemacht wird. Dagegen wird über einen so wichtigen Vorgang wie Hydrolyse und einen soviel gebrauchten Begriff wie Komplex viel zu wenig gesagt. Die Massenwirkung ist gar nicht erwähnt, die Umkehrbarkeit eines Vorganges so nebenher (als ob sie selbstverständlich wäre). Die ziemlich ausführlichen Darlegungen über chemisches Gleichgewicht werden in mehr beschreibender Weise gebracht, ohne daß der Begriff chemisches Gleichgewicht klar charakterisiert wäre.

Der Referent kann sich somit dem Standpunkt nicht anschließen, daß damit „den Schulen geholfen werden könne, die nicht über ausreichende Zeit für den chemischen Unterricht verfügen". — Der Verf. begründet das Unterlassen weiterer Kürzungen damit, daß niemals Einstimmigkeit für eine bestimmte Auswahl erreicht werden könne, und daß dem Lehrer

genug Freiheit bleiben müsse, die ihm geeignet erscheinende Auswahl zu treffen. Dies ist an sich gewiß zutreffend und wäre gültig, wenn es sich um ein Buch für Lehrer handelte. Aber da es als Buch für Schüler an Gymnasien, Realgymnasien und Mädchenbildungsanstalten gedacht ist, erscheint die vorgebrachte Begründung doch nicht stichhaltig. Der Referent ist der Ansicht, daß durch Beschränkung des Umfanges des Gebotenen unter stärkerer Betonung der grundlegenden Vorstellungen die Aufgabe, die der Verf. sich gestellt hat, eher hätte erfüllt werden können. *W. Böttger.* [BB. 371.]

Die Kolloide in Biologie und Medizin. Von Prof. Dr. H. Bechhold, Direktor des Institutes für Kolloidforschung zu Frankfurt a. M. Fünfte, völlig umgearbeitete Auflage. 586 S., mit 87 Abbildungen und Tafeln. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929. Geb. RM. 35,—.

Unter den deutschen Büchern über Kolloidchemie haben die „Kolloide in Biologie und Medizin" von Anfang an, d. h. schon mit der ersten Auflage im Jahre 1911, eine besondere Note gehabt. Vielen Nichtbiologen und Nichtmedizinern erschien dieses Buch für die Einführung in das Studium ihrer eigenen kolloidchemischen Probleme besonders geeignet. Dem technologisch orientierten Referenten ist es ebenso gegangen. Die Erklärung liegt in folgendem: Es gibt kaum irgendwelche kolloidchemischen Vorgänge, die nicht in Biologie und Medizin, in Toxikologie und Pharmakologie eine Rolle spielten. Dieses Buch umfaßt somit die Erscheinungen der ganzen Kolloidforschung. Es stellt sie aber nicht als eigenen Forschungszweig und sozusagen als Selbstzweck dar, sondern als angewandte Wissenschaft. Und da enthüllt es sich, daß in solch angewandter Form die kolloide Wissenschaft am leichtesten Eingang findet und am lebendigsten ihre besondere Stellung in der Naturforschung zu dokumentieren vermag.

Das Buch, dessen dritte und vierte Auflage nach der zweiten Auflage des Jahres 1918 unverändert abgedruckt wurde, war lange vergriffen und wurde längst erwartet. Wie kritisch der Verfasser Veraltetes ausgemerzt und Neues verwendet hat, geht daraus hervor, daß der Umfang des Buches trotz der lawinenhaft anschwellenden Kolloidliteratur nur um zwei Bogen gegen die letzte Auflage gewachsen ist. Der Bauplan des Buches, in dem sich das viele Neue organisch eingliedert, ist der alte geblieben. Der I. Teil, „Einführung in die Kolloidforschung" (in Gemeinschaft mit Dr. Hans Karplus bearbeitet) umfaßt 1. Was sind Kolloide? 2. Grenzflächen; 3. Teilchen, Micelle, Molekel, Ion, Dynade, Individualgruppe; 4. Bewegungserscheinungen; 5. Formbeständigkeit der Kolloide; 6. Optische und elektrische Eigenschaften der Kolloide; 7. Methoden der Kolloidforschung. Der II. Teil, „Die Biokolloide", behandelt 1. Kohlehydrate; 2. Lipoide; 3. Proteine; 4. Die Nahrungs- und Genußmittel; 5. Die Enzyme; 6. Immunitätsreaktionen (bearbeitet mit Dr. L. Reiner). Der III. Teil, „Der Organismus als kolloides System" gliedert sich in 1. Stoffverteilung und Stoffwechsel; 2. Formbildung und Formveränderung; Wachstum und Entwicklung; 3. Zelle und Gewebe; 4. Die Bewegungen der Organismen; 5. Blut, Atmung, Kreislauf und seine Störungen; 6. Resorption; 7. Sekretion und Sekrete; 8. Der Nerv, das Integumentum und die Faserstoffe. In einem IV. Teil sind 1. Toxikologie, Pharmakologie und Therapie; 2. Mikroskopische Technik untergebracht.

Der Verf. sagt zwar, das Werk soll kein „Nachschlagebuch" sein. Es soll einen Überblick über den heutigen Stand der Forschung geben. Es ist aber doch so vieles und dieses ist so übersichtlich zusammengetragen, daß bei dem ausgezeichneten Sach- und Literaturregister das Buch eine Fundgrube für den Suchenden ist. Daß bei dem riesigen Material auch ein Versehen vorkommen kann, ist selbstverständlich. So heißt es auf S. 181, daß „merkwürdigerweise" das Röntgendiagramm der gedehnten Gelatine die größte Ähnlichkeit mit der des Kollagens habe. Nicht merkwürdigerweise! Die Dehnungsversuche wurden vom Referenten und J. R. Katz angestellt, weil sie erwarteten und voraussagten, daß bei der Dehnung der Gelatine sich das Röntgendiagramm des Faserkollagens einstellen würde.

Man muß einem vielseitigen und vielbeschäftigten Forscher und Experimentator wie Bechhold sehr dankbar sein, daß er diese Neuauflage seines Buches geschaffen hat, die für ihn ein großes Opfer an Zeit und Arbeit, für den Leser einen ganz außerordentlichen Gewinn bedeutet. *O. Gerngroß.* [BB. 228.]

Physikalische Chemie der Silicate. Von Wilhelm Eitel. Gr. 8°. XII u. 552 Seiten mit 459 Abbildungen im Text und 1 Tafel. Verlag Leopold Voß, Leipzig 1929. Geh. RM. 60,—; geb. RM. 63,—.

Seitdem nach längerem Stillstand im letzten Jahrzehnt die Forschungstätigkeit auf dem Gebiete der Silicate in Technik und Wissenschaft sowohl in Deutschland als auch im Auslande stark gewachsen ist, weil auch insbesondere die Silicatindustrie die Notwendigkeit solcher Forschung für den technischen Fortschritt erkannt hat, hat naturgemäß auch die Publikationstätigkeit auf diesem Gebiete stark zugenommen, sehr zum Nutzen der Silicatforschung, denn die Erkenntnis auf diesem Gebiet, die Einsicht in die Vorgänge beim Schmelzen, Umwandeln, Brennen usw. von Silicaten und in die Konstitution der Silicate in ihren verschiedenen technischen Formen ist erheblich gesteigert worden.

Das vorliegende Buch des Verfassers, des Leiters des Kaiser Wilhelm-Instituts für Silicatforschung, stellt eine begrüßenswerte Bereicherung unserer Literatur auf diesem Gebiete dar insofern, als es die gesamten Neuerscheinungen in klarer und übersichtlicher Weise zusammenfaßt und eine Neugliederung des Stoffes von einem Gesichtspunkte aus gibt, der über das rein wissenschaftliche, d. h. physikalisch-chemische Interesse weit hinausgreift bis in die Technik der Silicate hinein. Es mag dahingestellt bleiben, ob die Verteilung des Stoffes, die mehr oder weniger ausgiebige Behandlung der einzelnen Gebiete den Wünschen aller entspricht. Aber man kann hier sagen: „Wer vieles bringt, wird manchem etwas bringen." So werden der Chemiker wie der Physiker, der Mineraloge wie der Silicattechniker auf ihre Kosten kommen. Erstaunlich ist die weitgehende Erfassung der neueren Weltliteratur, die das Werk gerade als Nachschlagewerk wertvoll macht, unterstützt durch ein reichhaltiges Sach-, Namen- und Mineralregister. 459 Abbildungen, von denen manche hätten wegfallen, manche etwas übersichtlicher dargestellt werden können, sparen Text und erleichtern das Verständnis. Die Ausstattung des Buches durch den Verlag ist, wie gewohnt, gut.

Aus dem Buche, wie auch sonst aus der Literatur, gewinnt man übrigens wiederum den Eindruck, daß das Interesse der Silicatforschung sich in steigendem Maße den Gläsern zuwendet. *G. Gehlhoff.* [BB. 135.]

Aluminium. Die Leichtmetalle und ihre Legierungen. Besprechung von Melchior. V.D.I., Berlin 1929.

Das Buch wird im allgemeinen seiner Aufgabe gerecht. Einzelne Kapitel, besonders die Einleitung, die sich mit der Geschichte und mit der Gewinnung des Aluminiums befaßt, sowie der metallographische Teil, enthalten viel Bekanntes, das in ähnlichen Handbüchern schon ausführlicher beschrieben worden ist. In Kapitel 4 ist eine Menge Material über die technologischen Eigenschaften der Aluminium-Knetlegierungen zusammengestellt. Die Abhängigkeit der Härte, Festigkeit und Dehnung von den verschiedenen Graden der Durchknetung und der thermischen Behandlung setzt in der vom Verf. gegebenen Form viel Verständnis auf diesem Gebiet voraus. Es würde vielleicht zweckmäßig sein, sich nur auf das Wichtigste zu beschränken und dies ausführlich hervorzuheben. Die übrigen Kapitel lesen sich flott und sind auch inhaltsreich, so daß das Buch den Bedürfnissen der Praxis entgegenkommt. Den Abschluß des Buches bildet eine listenmäßige Darstellung der Normen für Aluminium, sehr zum Vorteil des Ganzen. *Dornauf.* [BB. 265.]

Die unsichtbaren Strahlen im Dienste der Kriminalistik, Photographie radierter Schriften. Von G. Kögel, Prof. an der Techn. Hochschule Karlsruhe. 180 S., 88 Abb. Graz, Ulrich Mosers Buchhandlung (J. Meyerhoff) 1928. Preis RM. 16,70.

Zur Abfassung des vorliegenden Werkes wurde der durch seine Arbeiten über die „Palimpsestphotographie" bekanntgewordene Forscher aus zwei Gründen veranlaßt: einmal wollte er seine Erfahrungen auf diesem Gebiete niederlegen, zumal sich in letzter Zeit Prioritätsschwierigkeiten ergeben haben, zum anderen stellt das Buch die Niederschrift seiner

Vorlesungen im Kriminalistischen Institut der Polizeidirektion Wien (Leiter Prof. Türkel) dar.

Im Sinne der Untersuchungsmethoden mit ultraviolettem Licht, die bekanntlich in letzter Zeit vermehrte Anwendung gefunden haben, beschäftigt sich die Schrift zunächst mit der Frage der Filter und der ultravioletten Lichtquellen. Anschließend kommen der apparative und der optische Teil und schließlich die rein photographischen Dinge zur Sprache. Bei den behandelten Untersuchungsmethoden ist zu unterscheiden zwischen Aufnahmen im ultravioletten Licht, bei denen letzteres allein in gewissen Spektralbereichen auf die Platte wirkt, und solchen Aufnahmen, bei denen lediglich das Fluorescenzleuchten photographiert wird, das die ultraviolette Strahlung an dem Objekt hervorruft. Im zweiten Falle gibt also die panchromatisch sensibilisierte Platte das, was unser Auge z. B. im Lichte der Analysen-Quarzlampe von Heraeus beobachtet, während bei der ersten Anordnung das Fluorescenzlicht durch geeignete Vorsatzfilter ausgelöscht, und durch die photographische Platte lediglich das Reflexionsvermögen des Versuchsobjektes für ultraviolettes Licht registriert wird.

Wie sich diese vom Verfasser bearbeiteten Methoden für kriminalistische Zwecke verwerten lassen, wird an einer reichen Anzahl vorzüglich reproduzierter Tafeln in einem Anhang dargetan. Das Werk bildet somit ein wertvolles Gegenstück zu dem Buche Svedbergs, in dem dieser seine bekannten Versuche zur photographischen Analyse des Codex argenteus in Upsala niedergelegt hat, denn die Schrift von Kögel, die auf theoretische Ausführungen weniger Wert legt, enthält für die praktische Anwendung des Verfahrens eine große Zahl wichtiger Winke. *J. Eggert.*

Die Schmalfilm-Kinematographie, ein Leitfaden für Fachleute und Amateure. Von Otto Paul Herrnkind. 175 Seiten. A. Hartleben's Verlag, Wien und Leipzig 1929. Preis brosch. RM. 6,50; geb. RM. 7,50.

Der Referent hatte vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift Gelegenheit, auf die rasche Entwicklung der Schmalfilm-Kinematographie in Deutschland hinzuweisen[1]), nachdem sich diese neue und für viele (z. B. auch wissenschaftliche) Zwecke überaus nützliche Art der Amateur-Photographie in Amerika bereits in überraschend großem Umfange durchgesetzt hat. Es ist daher verständlich, wenn sich auf diesem Gebiet die zugehörige Literatur zu bilden beginnt. Als einer der ersten Versuche, dem Laien eine Anleitung zu geben, ist das vorliegende Büchlein zu betrachten, welches sich mit den Aufnahme- und Wiedergabefragen, der Entwicklung und der sonstigen Behandlung (Verstärken, Kleben usw.) befaßt, einen Einblick in die im Handel befindlichen Apparaturen gewährt und schließlich auch auf besondere Aufnahmeverfahren (Trickaufnahmen, Titel, Zeitraffer usw.) eingeht.

Obgleich das Werkchen eine ganze Anzahl von Unvollkommenheiten aufweist und sich auch nicht von Fehlern freihält, sei es dem interessierten Amateur, besonders dem Anfänger, empfohlen, da er auf diese Weise einen Überblick über das auf diesem Gebiet bisher Gebotene erhält — der Fortgeschrittene oder gar der Fachmann jedoch dürfte höhere Ansprüche stellen. *J. Eggert.* [BB. 78.]

Chemisches, chemisch-technisches, pharmazeutisches und kosmetisches Adreßbuch und Exportverzeichnis. 3. Ausgabe. Nach amtlichen und authentischen Quellen mit Unterstützung führender Wirtschafts- und Fachverbände bearbeitet von Herb. Loesdau. Band V der Ala-Industrie-Adreßbücher des Deutschen Reiches. Preis geb. RM. 22,—.

Das Adreßbuch enthält nach einem einleitenden Aufsatz von Prof. Großmann über „Die deutsche chemische Industrie und ihre Stellung auf dem Weltmarkt" Verzeichnisse der deutschen Gesandtschaften und Konsulate, der deutschen Handelskammern im In- und Ausland, sowie der Fachverbände. Das dann folgende Firmenverzeichnis ist nach Art des „Reichsadreßbuchs" nach Orten gegliedert. Es enthält außer den chemischen Fabriken im weitesten Sinne auch alle am Chemikalien- und Arzneimittelhandel beteiligten Firmen (Apotheken, Drogerien usw.) und die öffentlichen chemischen Laboratorien. Das dann folgende Branchen- und Bezugsquellen-Verzeichnis macht den Eindruck, als seien nur die Firmen aufgenommen, die ihre Aufnahme in diese Rubrik bezahlt haben; es ist dementsprechend zu werten. So sind z. B. unter dem Stichwort „Arzneimittel" sechs kleine Firmen aufgeführt, während die großen Firmen, die unsere Weltgeltung auf diesem Gebiete ausmachen, gänzlich fehlen. Wichtig, wenn auch nicht vollständig, ist dann wieder das sich hieran anschließende „Verzeichnis der wichtigsten gesetzlich geschützten Warennamen", während die den Schluß bildenden Verzeichnisse der Banken sowie der Fachzeitschriften und Tageszeitungen den gleichen Mangel wie das Branchenverzeichnis haben. Sehr mangelhaft ist das Verzeichnis der Fachzeitschriften, das in seiner Unvollständigkeit in keiner Weise ein Bild unseres hochentwickelten chemischen Fachzeitschriftenwesens bietet und z. B. sogar die „Zeitschrift für angewandte Chemie" und „Die Chemische Fabrik" vermissen läßt. Unbedingt zu verlangen ist, daß diese betreffenden Teile des Adreßbuches nicht als dem eigentlichen Adreßbuch gleichwertige redaktionelle Abschnitte erscheinen, sondern als Anzeigenanhang gebührend gekennzeichnet werden. Abgesehen von dieser Einschränkung kann der vorliegende Band unseren Fachgenossen und den Kaufleuten in unseren Firmen als wichtiges Hilfsmittel für ihre Werbearbeit bestens empfohlen werden. *Scharf.* [BB. 345.]

[1]) Eggert-Mediger: Fortschritte in der Photographie in den letzten zehn Jahren. Ztschr. angew. Chem. 42, 653, 684, 700 [1929].

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Braunschweig. Sitzung (gemeinsam mit dem akademischen Klub) am Freitag, dem 8. November 1929, im Saal des Ärztehauses.

Nach einigen kurzen Gedenkworten zum Tode des verstorbenen Mitgliedes, Geh.-Rat Prof. Dr. Beckurts, sprach Prof. Dr. W. A. Roth von der hiesigen Technischen Hochschule über *„Taufe und Wiedertaufe der chemischen Elemente."*

Nach einer kurzen Übersicht über die Wandlung des Begriffs „Element" im Laufe der Zeiten kam Vortr. auf die Namengebung der Elemente zu sprechen, wo neben kühner Phantasie und feinster Experimentierkunst auch menschliche Eitelkeit und politische Rivalitäten eine Rolle gespielt haben. Es sind öfters Irrtümer vorgekommen, so daß neue Elemente als Gemische von alten erkannt wurden und schön ausgedachte Namen wieder verschwanden. Öfters kamen Doppelbenennungen vor, wenn etwa gleichzeitig zwei Forscher dasselbe Element fanden oder zu finden glaubten. Manche Elemente wurden verwechselt, so daß ein Namensaustausch stattfand.

Drei Gruppen von Namen kann man bei den im Laufe der letzten anderthalb Jahrhunderte entdeckten Elementen unterscheiden: die mythologische, die Farbgruppe und die geographische Gruppe, wo die Länder oder deren Hauptstädte den Namen hergaben. In den letzten Jahren sind die geographischen und nationalen Bezeichnungen besonders bevorzugt worden, so wurden die letzten zwei in Deutschland entdeckten Elemente nach den beiden am schwersten bedrohten Landstrichen Deutschlands „Rhenium" und „Masurium" genannt, Namen, die auch von der Gegenseite anerkannt werden mußten.

In den Vortrag waren chemisch-historische Anekdoten eingeflochten, die das rein wissenschaftliche Thema belebten.

Bezirksverein Leipzig. Sitzung am Dienstag, dem 12. November 1928, 7,30 Uhr abends, im Gebäude des mitteldeutschen Braunkohlensyndikats. Vorsitzender: Dr. Lampe. Vortrag Dr. Stuhlmann, Clausthal: *„Neuerungen auf dem Gebiete des Kokereiwesens."* An Hand von Lichtbildern zeigte Vortr., welche Fortschritte im Laufe der letzten Jahre auf dem Gebiete der Verkokungsindustrie allgemeine Bedeutung gewonnen haben. Ferner wurde ein Einblick gegeben in die wirtschaftliche Bedeutung der Koksindustrie und ihrer Nebenprodukte; zum Schluß rollte sich der ganze Betrieb einer modernen Verkokungsanlage in einem von der Firma Krupp aufgenommenen Film vor den Augen der Zuhörer ab.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin — Verantwortlich für geschäftliche Mitteilungen des Vereins: Prof. Dr. A. Klages, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei, jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20. Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin; Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 50 — **14. DEZEMBER 1929 • SEITE 1133—1148** — **42. JAHR**

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 1133—1148 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11 | 14. Dezember 1929, Nr. 50

Über die Einwirkung von Silicofluoriden auf Zement und Beton.

Von Dr.-Ing. E. Gruner und Dipl.-Ing. U. Werther.
Anorg.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Dresden.

(Eingeg. 9. Juli 1929.)

Dichtungsmittel für poröse Baumaterialien stehen schon seit langer Zeit in Verwendung. Besonders war es der Sandstein, der infolge seiner manchmal sehr geringen Beständigkeit gegenüber den Atmosphärilien in gewissen Fällen eine Behandlung verlangte, die ihn vor eindringenden Wässern bzw. Lösungen schützen sollte. Schutzanstriche, wie Ölfarbe, haben aber gerade bei Sandsteinen vielfach zum Gegenteil geführt, wie es beispielsweise für den Dresdener Zwinger W. Fischer[1]) beschrieben hat. Infolge der verschieden großen Wärmeausdehnung des Steines und des Anstrichs bildeten sich Haarrisse, die zwar das Eindringen aggressiver Wässer gestatteten, nicht aber deren Verdunstung. Infolgedessen blieben derartig behandelte Steine im Innern immer feucht und waren einer Zerstörung viel leichter ausgesetzt als nicht behandelte Steine. Besser bewährten sich Schutzanstriche, die auf der Oberfläche des Steines und in seinen Poren Kieselsäure bzw. unlösliche Silicate oder Silicofluoride entstehen ließen.

Auch für Betongegenstände sind derartige Schutzanstriche angewandt worden, wobei sich im Laufe der Zeit ihre Zahl ganz erheblich vermehrte. Ihrer Wirkungsweise nach lassen sich die Schutzanstriche in mehrere Gruppen einteilen:

1. Dichtungsmittel, die einen vollständigen Abschluß des Betonkörpers von den angreifenden Stoffen herbeiführen (Öl- und Teeranstriche).
2. Dichtungsmittel, die, ohne einen direkten Abschluß zu bewirken, infolge der Ausfüllung der Poren des Betons dichtend wirken, ohne aber mit den Bestandteilen des Zementes in Wechselwirkung zu treten (Wasserglasanstriche).
3. Dichtungsmittel, deren porenfüllende Wirkung nur durch Umsetzung mit einem Teil der Zementbestandteile erreicht werden kann (Silicofluorid-Anstriche „Fluate"[2]).

Ob eine solche, unter 3 beschriebene Wirkungsweise, die zwar die Porosität und damit die Wasserdurchlässigkeit vermindert, auch die sonstigen Eigenschaften des Betons in günstigem Sinne zu beeinflussen vermag, erscheint mindestens zweifelhaft. Die Fachliteratur[3]) berichtet indessen fast ausschließlich nur über die rein mechanische Seite der Behandlung von Betonkörpern und Silicofluoridlösungen. R. Grün[4]) gibt in diesem Zusammenhange an, daß die Silicofluoridlösungen sich mit dem freien Kalk des Zementes umsetzen und unlösliches Calciumfluorid bilden, das dann die Porosität des Betons vermindern soll. Ihre dichtende Wirkung sei aber nur gering.

[1]) W. Fischer, Natur u. Museum 1927, H. 11, S. 505. Senckenbergische Naturforschende Gesellschaft, Frankfurt a. M.

[2]) H. Ost, Lehrb. der chem. Technologie, 14. Aufl., S. 284.

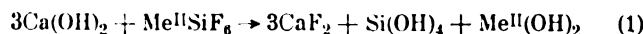
[3]) Faure, Kessler, D.R.P. 27 083, Kl. 80, 5. 6. 83. Totmajer, Tonind.-Ztg. 25, 1742 [1901]. Bauchspieß, Zement u. Beton 3, 171 [1904]. Pauly, Beton-Ztg. 1909, 788. Grittner, Armierter Beton 1913, Nr. 1. Schmidt, Chem. Ztrbl. 1926, III, 1323.

[4]) R. Grün, Der Zement, Berlin 1927, S. 147.

Die ungenügende Aufklärung, die die Literatur über den Einwirkungsvorgang bietet, war die Veranlassung zur Ausführung der vorliegenden Arbeit[5]).

Die Eignung der Silicofluoride als Dichtungsmittel wird sich zunächst nach deren Löslichkeit richten. Zink- und Magnesium-Silicofluorid, die beide mit 6 Mol. Wasser kristallisieren, werden infolge ihrer großen Löslichkeit den Ansprüchen am ehesten gerecht werden.

Der Vorgang, nach dem die Umsetzung zwischen dem Kalk des Zementes und der Silicofluoridlösung verläuft, kann durch das Schema



$$3Ca(OH)_2 + Me^{II}SiF_6 \rightarrow 3CaF_2 + Si(OH)_4 + Me^{II}(OH)_2 \qquad (1)$$

ausgedrückt werden, wobei Me^{II} durch Zink oder Magnesium zu ersetzen ist. Als $Ca(OH)_2$ kommt zunächst der an sich im Zement enthaltene freie Kalk in Frage. Außerdem bilden sich infolge der Hydrolysierbarkeit der wesentlichen Zementbestandteile beim Anmachen mit Wasser geringe Mengen Calciumhydroxyd, das dann ebenfalls zur weiteren Umsetzung mit dem Silicofluorid befähigt ist.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche, deren Resultate in Tabelle 1 zusammengestellt sind, sollen diese Einwirkungen zeigen. Zur Verwendung kam ein oberschlesischer Zement, der 3,6% freien Kalk enthielt. Dessen Bestimmung geschah nach der Methode von H. Rathke[6]) durch Bindung des freien Kalkes zu Ca-Glycerat und darauffolgende Titration mittels einer $^{n}/_{10}$-Lösung alkoholischer Weinsäure.

Für Versuch 1 wurden 100 g Zement, dessen Zusammensetzung ebenfalls aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, mit 500 cm^3 Wasser verrührt und etwa 24 Stunden sich selbst überlassen. Für die Versuche 2—7 wurden gleichfalls 100 g Zement verwendet und mit 500 cm^3 einer 1,5, 3 und 5%igen Lösung von Zink- bzw. Magnesiumsilicofluorid wie bei Versuch 1 behandelt. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser wurden die Rückstände bei 100° getrocknet und dann der Analyse unterworfen.

Bei der Behandlung des Zementes mit Wasser geht, wie Versuch 1 zeigt, außer etwas Kieselsäure ein erheblicher Teil des Kalkes in Lösung. Nach R. Lorenz und G. Haegermann[7]) stellt sich dabei zwischen Zement und dem in Lösung gegangenen Kalk ein Gleichgewicht ein, das, nachdem die Störungserscheinungen infolge des adsorptiven Kalkentzuges aus der Lösung durch das entstandene Kieselhydrat behoben sind, nach etwa 24 Stunden erreicht ist. Der Verlust des Zementes an Kieselsäure beruht dann auf der teilweisen Bildung kolloider Kieselsäure. In Lösung geht außerdem beinahe der gesamte, wahrscheinlich als Gips enthaltene Sulfatgehalt des Zementes. Nur wenig verändert erscheint aber nach der Behandlung mit Wasser der Gehalt an Magnesium- und fast gar nicht der an Aluminium- und Eisenoxyd. Infolge der Hydratation der Zementbestandteile wird eine erhebliche Menge Wasser vom Zement aufgenommen.

[5]) U. Werther, Diplomarbeit, Dresden 1929.

[6]) H. Rathke, Tonind.-Ztg. 65, 1318 [1928].

[7]) R. Lorenz u. G. Haegermann, Ztschr. anorg. allg. Chem. 118, 193 [1921].

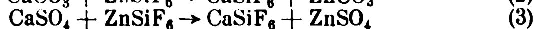
Tabelle 1.
Analysenwerte des mit Wasser, Zink- und Magnesiumsilicofluoridlösungen verschiedener Konzentration behandelten Zementes.

	Zusammensetzung des Zementes		Zusammensetzung der Rückstände nach Behandlung mit 1. Wasser		2. 1,5% $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ Lösung		3. 1,5% $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ Lösung		4. 3% $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ Lösung		5. 3% $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ Lösung		6. 5% $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ Lösung		7. 5% $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ Lösung	
	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol
SiO_2	20,53	3,80	17,56	3,33	21,88	4,00	20,46	3,88	23,44	4,33	22,06	4,00	25,12	5,25	24,01	5,00
Al_2O_3 } Fe_2O_3	9,79	1,00	9,09	1,00	9,10	1,00	9,72	1,00	9,20	1,00	9,08	1,00	8,33	1,00	8,24	1,00
CaO	62,93	12,44	51,94	11,62	48,24	9,55	47,68	9,44	44,31	9,00	45,49	9,00	38,47	8,50	38,34	8,50
(freier Kalk)	(3,6)	(0,75)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	1,14	0,33	0,84	0,30	0,95	0,25	4,00	1,11	0,96	0,22	4,66	1,22	0,92	0,25	5,36	1,62
ZnO	—	—	—	—	2,63	0,33	—	—	3,72	0,44	—	—	5,01	0,75	—	—
SO_3	1,07	0,11	0,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H_2O	0,80	—	20,63	14,37	17,09	10,55	17,32	10,66	14,04	9,00	15,00	9,33	14,20	10,00	16,60	11,50
CO_2	3,70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-	—	—	—
F	—	—	—	—	2,02	0,75	2,99	0,80	7,25	2,00	6,45	1,77	13,40	4,50	11,85	3,90
—$O(F_2)$	—	—	—	—	0,87		1,69	—	3,10	—	2,71	—	5,61	—	4,99	—
Summe	99,96	—	100,22	—	100,04	—	100,42	—	99,82	—	100,03	—	99,84	—	99,59	—

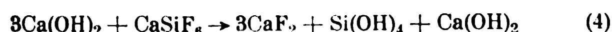
Bei der Einwirkung der Silicofluoride (Vers. 2—7) auf den Zement muß gemäß Gleichung (1) der Gehalt an Kieselsäure, in Molen ausgedrückt, steigen, und der Kalkgehalt der gleiche bleiben, da sich ja das Calciumhydroxyd unter dem Einfluß des Silicofluorides in Calciumfluorid umwandelt, und als Niederschlag im Rückstande verbleibt. Während die Anreicherung an Kieselsäure auch tatsächlich eintritt, zeigt Tabelle 1 an Stelle eines gleichbleibenden Kalkgehaltes eine Verminderung desselben. Versuch 1 gibt nach dem Auslaugen des Zementes mit Wasser einen restlichen Kalkgehalt von 11,62 Molen CaO an. Die Differenzen zwischen diesem Werte und den nach dem Behandeln mit Silicofluoridlösungen verschiedener Konzentration gefundenen Kalkgehalten erweisen sich für Zink- und Magnesiumsilicofluoridlösungen als gleich groß, wenn man von den Unregelmäßigkeiten der Werte der verdünntesten (1,5%igen) Lösungen absieht, die aber ebensogut nur innerhalb der Fehlergrenzen liegen können:

a) bei einer 1,5%igen $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$-Lösung 2,07 mol
„ „ 3 „ „ 2,62 „
„ „ 5 „ „ 3,12 „
b) bei einer 1,5%igen $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$-Lösung 2,18 mol
„ „ 3 „ „ 2,62 „
„ „ 5 „ „ 3,12 „

Die Gründe für die Verminderung des Kalkgehaltes sind ohne weiteres nicht ersichtlich. Sie können aber in einer Summe von Vorgängen gesucht werden, die sich zwischen dem als Verunreinigung im Zement enthaltenen Calciumcarbonat und dem Gips einerseits und den Silicofluoridlösungen andererseits abspielen, und die rein qualitativ durch die Reaktionsgleichungen


$$CaCO_3 + ZnSiF_6 \rightarrow CaSiF_6 + ZnCO_3 \quad (2)$$

$$CaSO_4 + ZnSiF_6 \rightarrow CaSiF_6 + ZnSO_4 \quad (3)$$

ausgedrückt werden können. Das dabei entstehende sehr leicht lösliche Calciumsilicofluorid wird dann entweder analog der Gleichung (1) mit dem durch die Hydrolyse des Zementes frei gewordenen Kalk reagieren können:


$$3Ca(OH)_2 + CaSiF_6 \rightarrow 3CaF_2 + Si(OH)_4 + Ca(OH)_2 \quad (4)$$

wobei sich ein Teil des Kalkes dem Umsatz zu Calciumfluorid entzieht oder aber als $CaSiF_6$ in Lösung bleiben können.

Die rechnerische Behandlung auf Grund des Carbonat- und Sulfatgehaltes des Zementes ergab jedoch, daß in jedem Falle mehr Kalk in Lösung geht als dem Gleichgewicht von R. Lorenz und G. Haegermann und den Reaktionen (2), (3) und (4) entspricht. Eine Erklärung dieser Fehler kann jedoch infolge der immerhin noch unbekannten Zusammensetzung der Zementbestandteile nicht versucht werden.

Wesentlich besser stimmen die Steigerungen des Kieselsäuregehaltes und der Beträge an Zink- bzw. Magnesiumoxyd und an Fluor in den bei der Behandlung mit verschieden starken Silicofluoridlösungen hinterbleibenden Rückständen mit den quantitativen Erfordernissen der Reaktionsgleichung (1) überein. Tabelle 2 gibt eine Gegenüberstellung der theoretisch zu erwartenden und der tatsächlich beobachteten Steigerungen an Kieselsäure, Zinkoxyd, Magnesia und Fluor unter Berücksichtigung der bei Versuch 1, d. h. durch Auslaugen mit Wasser beobachteten Veränderungen des Zementes.

Tabelle 2.
Veränderung der Gehalte an Kieselsäure, Zinkoxyd, Magnesia und Fluor des mit Wasser und Silicofluoridlösungen verschiedener Konzentration behandelten Zementes, ausgedrückt in Molen, mit Gegenüberstellung der theoretischen Werte.

	Durch H_2O werden gelöst: Vers. 1	Theoretisch zu erwartende Werte bei Vers. 2 u. 3	tatsächliche Werte	Theoretische Werte bei Vers. 4 u. 5	tatsächliche Werte	Theoretische Werte bei Vers. 6 u. 7	tatsächliche Werte
SiO_2	0,47	3,58	4,00 Vers. 2 3,88 Vers. 3	3,83	4,33 Vers. 4 4,00 Vers. 5	4,50	5,25 Vers. 6 5,00 Vers. 7
ZnO	—	0,25	0,33	0,50	0,44	0,80	0,75
MgO	0,84	0,50	1,11	0,75	1,22	1,10	1,62
F	—	1,50	1,50 Vers. 2 1,60 Vers. 3	3,00	2,00 Vers. 4 1,77 Vers. 5	4,60	4,50 Vers. 6 3,90 Vers. 7

Durch alle Versuche aber erweist sich der Gehalt an Al_2O_3 und Fe_2O_3 als annähernd konstant. Das kann nicht anders sein, da sich selbst bei einem Angriff der Silicofluoride auf die Aluminate bzw. Ferrite der Zementbestandteile entweder alles Aluminium bzw. Eisen als Hydroxyd oder als Fluorid im Rückstand wiederfinden müßte.

Aus den bisher beschriebenen Versuchen geht eindeutig hervor, daß von einer Reaktion der Silicofluoridlösungen mit dem freien Kalk des Zementes nur dann die Rede sein kann, wenn beide in einem der Gleichung (1) entsprechenden Verhältnis vorhanden sind, bzw. wenn der freie Kalk im Überschuß ist. Das erstere ist bei den 1,5%igen Silicofluoridlösungen (Versuch 2 und 3) der Fall. Die weitere Einwirkung der stärkeren Lösungen erstreckt sich dann auf die hydrolysierbaren Bestandteile des Zementes. Sie kann so weit gehen, daß ihre vollkommene Zerstörung erreicht wird. Die weiter

unten beschriebenen Versuche über die Einwirkung solcher Lösungen auf die mechanischen Eigenschaften des Betons werden das beweisen.

Bei der Einwirkung von Zink-Silicofluorid auf die Bestandteile des Zementes kann aber außerdem ein weiterer Vorgang sich vollziehen. Die Anwendung von Zinkoxyd zwecks quantitativer Entfernung der Kieselsäure bei der Fluorbestimmung in Silicaten nach Berzelius[8]) läßt eine gewisse Reaktionsfähigkeit zwischen Zinkhydroxyd und Kieselhydrat vermuten. Demzufolge werden dann, wenigstens bei längerer Einwirkungsdauer des Zinksilicofluorides auf die Bestandteile des Zementes, mindestens ein Teil der entstandenen Hydrate nicht als solche, sondern als Zinksilicat vorliegen. Ob das der Fall ist und ob auch bei der Anwendung von Magnesium-Silicofluorid eine Silicatbildung eintritt, sollen die nachfolgenden Versuche zeigen.

Versuch 8. Zu aufgeschlämmtem $Ca(OH)_2$ wurde eine Zinksilicofluoridlösung gebracht, die gerade so konzentriert war, daß sie dem angewandten $Ca(OH)_2$ im Sinne der Gleichung (1) entsprach. Unter Ersatz des verdampfenden Wassers wurde die Suspension 8 Stunden lang bei Siedehitze gehalten. Danach wurde durch Filtration der Niederschlag von der Lösung getrennt, zunächst mit Wasser, und dann mehrmals mit verd. Natronlauge zur Entfernung des Zinkhydroxydes und des Kieselhydrates gewaschen, bis im Waschwasser keine Kieselsäure (mittels der Probe von F. Oberhauser und J. Schormüller[9])) mehr nachweisbar war. Auf diese Weise bleibt ein Niederschlag zurück, der nur qualitativ untersucht wurde, der aber neben CaF_2 beträchtliche Mengen von Kieselsäure und Zink enthielt. Während Zink vielleicht teilweise als Fluorid vorliegen könnte, kann die im Rückstand verbliebene Kieselsäure nur in gebundenem Zustande vorhanden sein, so daß eine Bildung von Zinksilicat als wahrscheinlich angenommen werden kann.

Versuch 9. Derselbe Versuch wurde mit Magnesiumsilicofluoridlösung wiederholt. Zur Entfernung der Kieselsäure wurde wieder mit verd. Natronlauge gewaschen, bis keine Kieselsäure im Filtrat mehr nachweisbar war. Die qualitative Untersuchung des Rückstandes ergab, daß die gesamte Kieselsäure mit der Natronlauge in Lösung geht, und daß lediglich ein Gemenge von CaF_2 und $Mg(OH)_2$ (vielleicht etwas MgF_2) zurückbleibt. Eine Magnesiumsilicatbildung war also nicht eingetreten.

Damit erscheint als weiteres Ergebnis bei der Untersuchung über die Einwirkung von Zink- und Magnesiumsilicofluorid auf Zement ein unterschiedliches Verhalten beider Salze insofern, als bei Anwendung von Zinksilicofluorid eine Zinksilicatbildung eintritt, bei Verwendung von Magnesiumsilicofluorid eine Magnesiumsilicatbildung aber ausbleibt. Vielmehr wird das im Zement zurückbleibende Magnesium in überragendem Maße als Hydroxyd vorhanden sein. Wenn auch wahrscheinlich im Laufe der Zeit eine teilweise Magnesiumsilicatbildung erwartet werden kann, so wird diese Reaktion doch immer so langsam verlaufen, daß die schädlichen Einflüsse des Magnesiumhydroxydes im abgebundenen Beton sich bemerkbar machen und treibende Wirkungen zeigen können.

Für die Praxis kommen zwei Anwendungsmöglichkeiten der Silicofluoridlösungen in Frage: Man setzt, um eine gleichmäßige Verstopfung der Poren zu erreichen, eine gewisse Menge Zink- bzw. Magnesiumsilicofluorid dem Anmachewasser zu, oder man bestreicht die zu dichtenden Stücke mit den Lösungen bzw. taucht sie in diese ein. Aus den oben beschriebenen Versuchen ist ersichtlich, daß im ersten Falle die Menge des dem Anmachewasser zugesetzten Silicofluorides nicht gleichgültig sein kann. Sie wird sich nach Möglichkeit nach der Menge des im Zement enthaltenen freien Kalkes richten müssen, soll sie auf die mechanischen Eigenschaften des Betons einen günstigen Einfluß haben, d. h. die Wasserdurchlässigkeit vermindern und eventuell die Druckfestigkeit erhöhen.

Auch für die folgenden Versuche kam wieder der oberschlesische Zement mit 3,6% freiem Kalk zur Verwendung. Um die gleichen Verhältnisse zu schaffen wie bei den Versuchen 1—7, ergab sich nach Berechnung der für die Probekörper notwendigen Wassermenge ein Konzentrationsoptimum, das bei einer $^1/_{20}$ molaren oder 1,5%igen $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$-Lösung lag. In den folgenden Tabellen sind zunächst die Prüfungsergebnisse der Druckfestigkeit von Normenkörpern angegeben, zu deren Anmachewasser wachsende Mengen von Zink- bzw. Magnesiumsilicofluorid zugesetzt wurden. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für mit reinem Wasser angemachte Probekörper angeführt (Versuch 10).

Tabelle 3.
Beeinflussung der Druckfestigkeit durch $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$-Lösungen.

Vers.-Nr.	Konz. der Lösungen	Druckfestigkeit in kg/cm² in Mittelwerten nach	
		7 Tagen	28 Tagen
10	Wasser	378	584
11	$^1/_{20}$ molar	390	605
12	$^1/_{10}$ molar	394	544
13	$^1/_2$ molar	223	434
14	1 molar	Die Probe bindet nicht mehr ab, sondern zeigt bereits nach 24 Std. bröcklige Beschaffenh.	

Tabelle 4.
Beeinflussung der Druckfestigkeit durch $MgSiF_6 \cdot 6\ H_2O$-Lösungen.

Vers.-Nr.	Konz. der Lösungen	Druckfestigkeit in kg/cm² in Mittelwerten nach	
		7 Tagen	28 Tagen
10	Wasser	378	584
15	$^1/_{20}$ molar	386	598
16	$^1/_{10}$ molar	364	526
17	$^1/_2$ molar	301	386
18	1 molar	Die Probe bindet nicht mehr ab, sondern zeigt, wie bei Nr. 14, bereits nach 24 Std. bröcklige Beschaffenh.	

Aus den Versuchswerten ist zunächst ersichtlich, daß sowohl für Zink- als auch für Magnesiumsilicofluorid annähernd die gleichen Ergebnisse erzielt worden sind. Bei Anwendung des ersteren steigt die Druckfestigkeit während der ersten Abbindezeit (innerhalb 7 Tagen) allmählich an, bis der Gehalt des Anmachewassers an Zinksilicofluorid einer $^1/_{10}$ molaren Lösung entspricht. Bei Verwendung des letzteren ist dieses Maximum bereits bei einer $^1/_{20}$ molaren Lösung erreicht. Bei Anwendung stärkerer Lösungen geht dann die Druckfestigkeit außerordentlich rasch zurück, um bei einer Konzentration des Anmachewassers von der Stärke einer 1 molaren Zink- bzw. Magnesiumsilicofluoridlösung gleich Null zu sein.

Bei der Prüfung nach 28 Tagen ist natürlich eine weit höhere Druckfestigkeit erreicht. Sie steigt ebenfalls an, erreicht aber ihr Maximum bei einer Konzentration des Anmachewassers von der Stärke einer $^1/_{20}$ molaren Lösung, d. h., der oben erwähnten optimalen Konzentration, und zwar sowohl für Zink- als auch für

[8]) Vgl. P. F. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Teil, 9. Aufl., S. 404.

[9]) F. Oberhauser u. J. Schormüller, Ztschr. anorg. allg. Chem. 178, 381 [1929].

Magnesiumsilicofluorid. Immerhin beträgt die Zunahme der Druckfestigkeit nur wenige kg/cm², so daß eine Zugabe von Silicofluorid zum Anmachewasser zur Erreichung größerer Druckfestigkeiten in der Praxis nicht lohnend erscheint.

Ganz ähnliche Verhältnisse treffen wir an bei der Prüfung der mit Silicofluoridlösungen angemachten Probekörper auf Wasserdurchlässigkeit.

Tabelle 5.
Beeinflussung der Wasserdurchlässigkeit durch $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$-Lösungen.

Vers.-Nr.	Konz. der Lösungen	Wasserdurchlässigkeit bei 1 at	
		nach 7 Tagen	nach 28 Tagen
19	Wasser	in 22 sec. 50 cm³	in 22 sec. 50 cm³
20	1/40 molar	„ 24 „ 50 „	„ 24 „ 50 „
21	1/20 „	„ 26 „ 50 „	„ 28 „ 50 „
22	1/10 „	„ 23 „ 50 „	„ 23 „ 50 „
23	1/2 „	„ 16 „ 50 „	„ 17 „ 50 „

Tabelle 6.
Beeinflussung der Wasserdurchlässigkeit durch $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$-Lösungen.

Vers.-Nr.	Konz. der Lösungen	Wasserdurchlässigkeit bei 1 at	
		nach 7 Tagen	nach 28 Tagen
19	Wasser	in 22 sec. 50 cm³	in 22 sec. 50 cm³
24	1/40 molar	„ 23 „ 50 „	„ 23 „ 50 „
25	1/20 „	„ 23 „ 50 „	„ 23 „ 50 „
26	1/10 „	„ 17 „ 50 „	„ 16 „ 50 „
27	1/2 „	„ 10 „ 50 „	„ 8 „ 50 „

Auch hier wirken Zink- und Magnesiumsilicofluorid nur dann in günstigem Sinne ein, wenn deren Konzentration im Anmachewasser nicht größer ist, als dem freien Kalk im Zement entspricht. Die Abhängigkeit der Wasserdurchlässigkeit von der theoretisch errechneten Silicofluoridkonzentration tritt dabei noch schärfer hervor als bei den Versuchen zur Prüfung auf Festigkeit; denn stärkere Lösungen als 1/20 molare setzen die zum Durchtritt von 50 cm³ Wasser erforderliche Zeit sofort und außerordentlich beträchtlich herab.

Hier wie dort aber zeigen Zink- und Magnesiumsilicofluoridlösungen beinahe die gleichen Wirkungen auf die Probekörper; immerhin erscheint die von Zinksilicofluorid durchweg eine Kleinigkeit günstiger als die von Magnesiumsilicofluorid.

Die hier nur andeutungsweise hervortretenden Unterschiede zwischen der Wirkung von Zink- und Magnesiumsilicofluoridlösungen treten aber deutlicher hervor, wenn die Behandlung der Probekörper erst nach erfolgtem Abbinden mit diesen Lösungen geschieht, wie dies auch der in der Praxis üblichen Anwendungsart entspricht. Dabei wurden die auf Wasserdurchlässigkeit zu prüfenden Probekörper entweder längere Zeit in Silicofluoridlösungen eingetaucht oder mehrmals mit diesen bestrichen. In beiden Fällen wurde die Behandlung vom 20. Tage an vorgenommen. Die Probekörper lagerten dann bis zu der am 28. Tage erfolgten Prüfung auf Wasserdurchlässigkeit an feuchter Luft.

Aus den Resultaten der Tabelle 7 kann zunächst festgestellt werden, daß die mit Silicofluoridlösungen behandelten Probekörper gegenüber den unbehandelten (Vers. 19) eine erheblich geringere Wasserdurchlässigkeit besitzen. Während Zinksilicofluorid die Zeit, die bis zum Durchtritt von 50 cm³ Wasser erforderlich ist, von 22 Sekunden auf 2 Minuten vermehrt, kommt man bei Benutzung von Magnesiumsilicofluorid nur auf 45 Sekunden. Wieweit dabei die bessere Wirkungsweise des Zinksalzes auf der in Versuch 8 festgestellten Zinksilicatbildung und die schlechtere des Magnesiumsalzes auf dem Ausbleiben einer entsprechenden Vereinigung des Magnesiumhydroxydes mit dem Kieselhydrat beruht, entzieht sich der Untersuchung. Doch erscheint eine treibende Wirkung, also eine Verzögerung der Porosität durch das freie $Mg(OH)_2$ nicht ausgeschlossen.

Tabelle 7.
Einfluß von Silicofluoridlösungen auf die Wasserdurchlässigkeit bereits abgebundener Betonkörper.

Nr.	Art der Behandlung	Wasserdurchtritt bei 1 at, geprüft am 28. Tage nach der Herstellung der Probekörper
19	Mit Wasser angemacht, ohne Behandlung mit Silicofluoriden	in 22 sec 50 cm³
28	Probekörper 3× täglich 3 Tage lang mit 1/10 molarer $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$-Lösung bestrichen	Beginn d. Wasserdurchtrittes nach 2 Minuten
29	Probekörper 3× täglich 3 Tage lang mit 1/10 molarer $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$-Lösung bestrichen	Beginn d. Wasserdurchtrittes nach 45 sec.
30	Probekörper 3 Tage lang in 1/10 molarer $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$-Lösung eingetaucht	Beginn d. Wasserdurchtrittes nach 2 Minuten
31	Probekörper 3 Tage lang in 1/10 molarer $MgSiF_6 \cdot H_2O$-Lösung eingetaucht	Beginn d. Wasserdurchtrittes nach 45 sec.

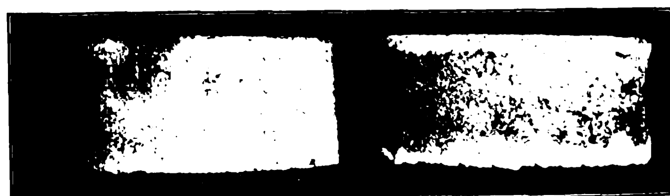


Abb. 1.

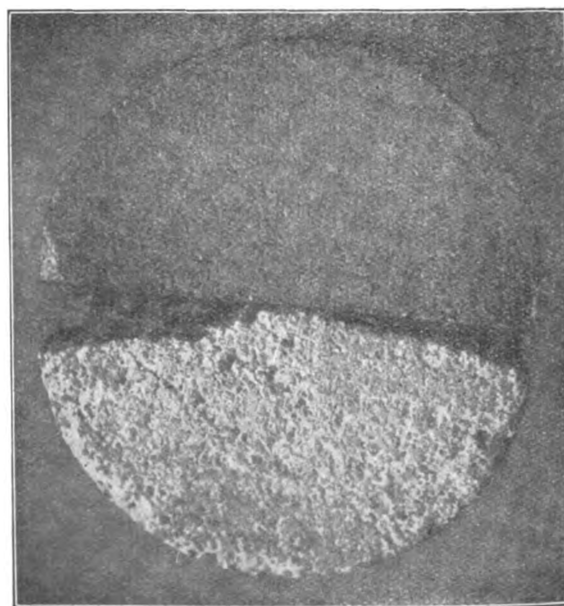


Abb. 2.

Aus Tabelle 7 ergibt sich auch gleichzeitig die günstigste Art der Behandlung: Während mit Silicofluoridlösungen angemachte Probekörper nach den früheren Tabellen nur sehr wenig verminderte Wasserdurch-

lässigkeit zeigen, erweisen sich die erst nach dem Abbinden behandelten Probekörper wesentlich dichter. Von ihnen erhalten wieder diejenigen den Vorzug, die mit Silicofluoridlösungen bestrichen worden sind. Sie zeigen eine glatte Oberfläche, während die in die Lösungen eingetauchten Probekörper durchweg eine zerstörte Oberfläche aufweisen. Die „Diffusionstiefe" ist an einer etwa 2 mm dicken weißen Schicht erkennbar (Abb. 1). Die Festigkeit innerhalb dieser Schicht ist ganz erheblich vermindert, und die Probekörper „sanden ab" (Abb. 2).

Eine mikroskopische Untersuchung zum Nachweis der Reaktionsprodukte auf Grund ihrer optischen Eigenschaft im polarisierten Lichte verlief ergebnislos, offenbar weil innerhalb der zwischen Einwirkungsdauer und Untersuchung gelegenen Zeit die amorph ausgeschiedenen Körper noch keine Zeit gefunden haben, in den kristallinen Zustand überzugehen.

Mit all diesen Versuchen läßt sich die übliche Anschauung, daß die Silicofluoridlösungen nur mit dem freien Kalk des Zementes reagieren, widerlegen. Im Verhältnis zum freien Kalk überschüssiges Silicofluorid wirkt im Maße seines Überschusses zerstörend auf die Zementbestandteile ein.

Zusammenfassung.

1. Die durch die Reaktionsgleichung $Me^{II}SiF_6 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaF_2 + Me^{II}(OH)_2 + Si(OH)_4$ ausgedrückte Einwirkung zwischen Silicofluoridlösungen und den Bestandteilen des Zementes wird einer quantitativen Bearbeitung unterzogen. Dabei stellt sich heraus, daß zwar die an Me^{II}, SiO_2 und F im Zement verbleibenden Anteile im allgemeinen den Erfordernissen der Reaktionsgleichung entsprechen, nicht aber der Gehalt an zurückbleibendem Kalk. Die Unregelmäßigkeiten werden auf die Einwirkung der Silicofluoridlösungen mit dem $CaCO_3$ und dem Gips des Zementes zurückgeführt.

2. Entgegen vielseitigen Angaben, daß Silicofluorid keinen schädlichen Einfluß auf Zement und Beton ausüben, sondern im Gegenteil die mechanischen Eigenschaften (besonders die Wasserdurchlässigkeit) verbessern, wird festgestellt, daß nur die Anteile an Silicofluorid diesen Ansprüchen genügen, die in einer dem freien Kalk des Zementes äquivalenten Menge vorliegen. Ein Überschuß an Silicofluorid wirkt zerstörend auf Zement und Beton ein, wie die chemischen Untersuchungen und die technischen Prüfungen es erwiesen.

An dieser Stelle ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. R. Dietz für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Geheimen Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. F. Foerster für freundlichst gewährten Rat und Hilfe herzlich zu danken. Zu großem Danke sind wir ebenfalls dem Versuchs- und Materialprüfungsamte an der Technischen Hochschule verpflichtet, das in entgegenkommender Weise einen Teil der Versuche ausführte. [A. 125.]

Neue Farbstoffe, Musterkarten und Textilhilfsmittel.

Von Prof. Dr. PAUL KRAIS.
Deutsches Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.

(Eingeg. 23. Juli 1929.)

Farbstoffe und Musterkarten.

Seit dem letzten Bericht[1]) ist eine große Anzahl neuer Farbstoffe in Deutschland und der Schweiz herausgebracht worden. Es ist beachtlich, daß man durch die amerikanische Gesellschaft der Textilchemiker und Koloristen, die in eifriger Tätigkeit Ordnung in die Farbstoffnomenklatur und Normung in die Echtheitseigenschaften zu bringen sucht, jetzt gute Übersichten erhält. So sind z. B. in deren Jahrbuch von 1928[2]) Berichte der verschiedenen Echtheitsausschüsse enthalten, ferner eine alphabetische Liste von in Amerika fabrizierten Farbstoffen, nebst deren Nummern im „Schultz" und im englischen Colour Index, soweit vorhanden. Es handelt sich hier um 3200 Farbstoffmarken, die von 49 Firmen hergestellt werden. Ferner ist in dem kürzlich erschienenen Bericht des Unterausschusses für Lichtechtheit[3]) eine vergleichende Aufstellung der Lichtechtheit von Färbungen auf Baumwolle, Wolle, Seide und beschwerte Seide unter verschiedenen Belichtungsbedingungen gegeben, die von großem Interesse ist.

Für den nachfolgenden Bericht ist wiederum eine Anzahl von Farbtonmessungen von Prof. Dr. Klughardt und Dipl.-Ing. Weinges durchgeführt worden; die in der Tabelle zusammengestellten Messungen sind im Text durch einen * und eingeklammerte Nummern gekennzeichnet.

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel.

Chloraminbrillantrosa B* (164) und 3 B* (165) sind gut egalisierende Direktfarbstoffe für Baumwolle und Kunstseide und geben Farbtöne von großer Reinheit.

Chloraminlichtgelb 2 R ist ein neuer Direktfarbstoff, der schöne goldgelbe Töne auf Baumwolle und Kunstseide gibt.

Chloraminechtschwarz V gibt mit 10% volles Schwarz, das durch Nachbehandeln mit Bichromat und Formaldehyd gut wasser-, wasch- und schweißecht wird.

Lichtechte Direktfarbstoffe auf Baumwollstück, 4 Farbstoffe in je 2 Stärken ausgefärbt, dazu noch 12 Modetöne in Mischfärbungen.

Sandonblau RG ist ein Küpenfarbstoff, der schon mit 3 bis 4% volle Marineblaus von sehr guter Echtheit auf Baumwolle gibt.

Sandothrengelb NGK* (193—195, ein rötliches Küpengelb sehr guter Echtheit.

Sandothrenbraun G* (189, 190) und 2 R* (191, 192) sind sehr kräftig färbende, echte Küpenbrauns. Sehr reine und lebhafte, beuch- und chlorechte Töne gibt das neue

Sandothrenviolett N 4 R.

Viscoschwarz eignet sich besonders zum Färben von Viscoseseide und von Mischungen dieser mit Baumwolle, während

Viscolanschwarz besonders für Wollseide (Gloria), Wolle-Viscose- und Seide-Viscose-Gemische geeignet ist.

Modenuancen auf Viscose, 36 Farbtöne auf Garn in je drei Stufen.

Kupferammoniakseide, zwei Musterkarten, von denen die eine 24 Färbungen auf Tanninbeize mit basischen Farbstoffen, die andere 82 Direktfarbstoffe und elf Diazotierungsfarbstoffe in je zwei Färbungen vorführt.

Modenuancen auf mercerisiertem Baumwoll- und Kunstseidetrikot, 60 vorzüglich ausgeführte Direktfärbungen.

Reserveartikel unter Sandothrenfarben, neun Zeugdruckmuster auf sandothrenblauem, anilinschwarzem und naphtholrotem Grund.

Artisildirektfarben im Druck auf Acetatseide, sechs sehr lebhafte Blumenmuster.

Xylenechtgelb ES ist ein ausgiebiger, bestens egalisierender neuer Säurefarbstoff für Wolle, dessen gute Eigen-

[1]) Ztschr. angew. Chem. 42, 43 [1929].
[2]) 1928 Year Book of the American Association of Textile Chemists and Colorists, Howes Publishing Co., Inc., 90 William Street, New York City.
[3]) American Dyestuff Reporter 1929, S. 407.

schaften durch 28 Musterfärbungen illustriert werden. Es handelt sich um ein bräunliches Gelb, das für viele Modetöne besonders gut geeignet ist, weil es ihnen eine gewisse Wärme im Aussehen gibt.

Omegachromechtblau B und BN sind Chromechtfarbstoffe, die sich besonders für Kammzugfärberei eignen.

Omegalichtviolett R dient hauptsächlich zum sauren Überfärben von Indigo. Es weist die bekannte Indigoreaktion auf (also wohl die Gelbfärbung mit Salpetersäure).

Walkechte Säurefarbstoffe, 36 Färbungen auf loser Wolle.

Modenuancen auf Wollfilz, 42 Färbungen aus vier Typfarbstoffen.

Beizenfarbstoffe auf Wollstück, eine sehr reichhaltige Musterkarte, in der mehrere verschiedene Chrombeizverfahren und die Aluminiumbeize für Alizarinrot vorgeführt werden.

Seewasserechte Färbungen auf Wolltrikot, 14 Typ- und 20 Mischfärbungen.

Wolle-Viscose, 44 Färbungen, bei denen die Wolle gefärbt, die Viscoseseide weiß geblieben ist, dann 30 Färbungen, bei denen es gerade umgekehrt ist, ferner 32 Zweifarbeneffekte und endlich 50 Färbungen, bei denen Wolle und Kunstseide gleich gefärbt sind.

Neutrale Färbungen auf Chromleder, 32 in neutraler Färbung hergestellte Muster, die auch in tiefen Tönen fast durchweg reibecht sind.

J. R. Geigy A.-G., Basel.

Die Baumwollfarbstoffe, 3. Auflage, enthält alle Einzelheiten betr. die Direkt-(Diphenyl-), Diazotierungs-(Diazophenyl-), basischen (übliche Namen), Schwefel-(Eclips-), Küpen-(Tinon-)Farbstoffe der Firma, deren Farbtöne zugleich durch meist 3%ige Muster dargestellt sind.

Diazophenylschwarz AW ist ein Diazotierungsschwarz, das sich dadurch auszeichnet, daß es die Acetatseide in Mischgeweben und Baumwolle oder Viscoseseide vollständig weiß läßt, so daß man waschechte Schwarz-Weißeffekte erzielen kann.

Eclipsgelbolive 5GN ist ein neuer Schwefelfarbstoff von guten Echtheitseigenschaften.

Tinonchlorgelb GK Plv. ist ein rötlichgelbe, chlorechte Färbungen gebender Küpenfarbstoff.

Gallazolechtbraun R gibt im Baumwolldruck rotbraune, lichtechte Chromlacke.

Direktfarbstoffe auf Kunstseide mit einem Nachtrag. Es sind 65 Farbstoffe in je drei Färbungen auf Viscoseseide vorgeführt.

Modefarben auf Viscose für Frühling 1929, 96 Garnfärbungen.

Säurewalkscharlach G gibt besonders schwefelechte Färbungen auf Wolle, Seide und Wollseide.

Eriosolidrot G konz., Eriosolidschwarz B und Erioanthracenrubin R sind neue sauerfärbende Wollfarbstoffe.

Die Wollfarbstoffe, 3. Auflage, enthält unter Bemusterung der einzelnen Farbstoffe in meist 2- oder 3%igen Färbungen alles Nähere über die sauerfärbenden (Erio-, Polar-), neutralfärbenden (Neutral-), basischen (Seto-), Chromierungs-(Eriochrom-)farbstoffe der Firma.

Saure Wollfarbstoffe, eine reichhaltige Musterkarte auf Wollstück, jeder Farbstoff in drei Schattierungen ausgefärbt.

Kammgarn, 54 Mischfärbungen, aus 20 Eriochromtypen hergestellt.

Saisonfarben, 128 Töne, je vier Stufen, mit Eriofarben hergestellt.

Seide, Wollseide, II. Band der Rezeptbuchserie der Firma (I. Band Wolle vgl. vorigen Bericht). Über 250 Seiten, auf denen die Seiden- und Wollseidenfärberei in allen ihren Einzelheiten in vorbildlicher Weise beschrieben und mit Arbeitsvorschriften, Echtheitszusammenstellungen und chemischen Daten vervollständigt wird.

Fettlösliche Farbstoffe, 27 Muster von stearinlöslichen, meist basischen Farbstoffen.

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel.

Rosanthrenbrillantorange 4R* (185—188) ist ein sehr klares, rotstichiges Orange, dessen Farbton durch Diazotierung und Entwicklung mit Betanaphthol oder Gelbentwickler etwas verändert wird.

Cibanongelb GK* (166—168) ist ein neuer Küpenfarbstoff, der auch für Buntbleichartikel geeignet ist. Da er bei 25 bis 30° gefärbt wird, ist er auch für Kunstseide geeignet.

Cibanonmarineblau RA und GA sind neue, klar und kräftig färbende und druckende Küpenfarben von guten bis sehr guten Echtheitseigenschaften.

Cibanondunkelblau BO, MB, MBA und Cibanonschwarz BF werden in einer Musterkarte in je drei Färbungen auf Baumwollgarn und -stück vorgeführt.

Kunstseidenschwarz GN wird in vier Mustern aus der Praxis in 12%igen Färbungen vorgeführt.

Cibacetfarben. Ein Prospekt teilt mit, daß eine Reihe dieser Acetatseidenfarbstoffe nunmehr auch in Pulverform geliefert wird.

Cibacetviolett B in Teig, Teig doppelt und Pulver wird im warmen Seifenbad gefärbt, und man erhält klare Töne von guter bis sehr guter Echtheit.

Cibacetdiazoschwarz BBN in Teig doppelt gibt schon mit 2 bis 3% im warmen Seifenbad gefärbt und dann diazotiert und mit Entwickler II (Betaoxynaphthoesäure) entwickelt ein tiefes Schwarz, das vorzüglich lichtecht ist und auch sonst sehr gute Echtheitseigenschaften besitzt. Ohne Nachbehandlung werden

Cibacetmarineblau BN grünlich und Cibacetschwarz BN grünlich, beide in Teig doppelt, gefärbt.

Cibacetfarbstoffe, eine Musterkarte mit 20 Typfarben in 2 bis 3 Schatten und 24 Mischfärbungen auf Acetatseidenstoff.

Die Cibacetfarbstoffe auf gemischten Geweben, ein Musterbuch mit 35 verschiedenartigen Färbungen auf Acetatseide und Baumwolle, 16 auf Acetatseide und Wolle und 65 auf Acetatseide und Naturseide.

Benzylrot B* (161) ist ein saurer Wollfarbstoff von besonders lebhaftem Ton und guter Echtheit.

Brillantbenzylechtblau B und Benzylechtviolett 3B werden in zahlreichen Mustern sowohl für sich selbst auf Wolle, Seide und im Zeugdruck, als auch in licht- und tragechten Marineblaus vorgeführt.

Neolangrau BS* (176, 177) und RS* (178, 179) sind sauerfärbende Seidenfarbstoffe von guter Echtheit.

Chromechtblau BB ist ein Chromierungsfarbstoff für lose Wolle, Garn und Stück.

Halbwollfarbstoffe werden in 58 Färbungen vorgeführt, die mit den Halbwoll- und Polytexfarbstoffen der Firma hergestellt sind. Sie werden im neutralen Glaubersalzbad gefärbt.

I. G. Farbenindustrie A.-G.

Siriusgrün BB* (196) ist ein neuer, einheitlicher, direkt färbender Baumwollfarbstoff von guter Lichtechtheit, Abendfarbe und Aviviererechtheit, empfehlenswert für Baumwolle, Kunstseide und Seide.

Diazolichtgelb 3GL* (169) eignet sich besonders für Entwicklung mit Entwickler Z, mit dem es volle, lebhafte Gelbs von guter Echtheit auf Baumwolle und Kunstseide gibt.

Diazolichtgrün GFL* (170), ebenso entwickelt, wird für die gleichen Zwecke empfohlen.

Variaminblau B ist eine neue Base, die mit den Naphtholen der AS-Reihe Marineblaufärbungen gibt. Ein besonders lebhaftes, kochechtes Blau wird mit dem neuen Naphthol AS-E erhalten. Die mit zehn verschiedenen Naphtholen erhältlichen Töne werden vorgeführt. Erleichtert wird die Anwendung durch das

Variaminblausalz B, welches die Variaminblaubase B in diazotierter, haltbarer Form enthält.

Variaminentwickler A dient dazu, das für die Nachbehandlung der Färbung von Variaminblau B ursprünglich empfohlene Schwefelnatrium zu ersetzen, indem es den Farbumschlag von Granat nach Blau erheblich beschleunigt.

Echtscharlach GGS Base, Echtrot RBE Base und Echtviolett B Base* (171) sind neue Basen für die Naphthol AS-Färberei,

Echtrotsalz RL und Echtschwarzsalz K sind haltbare Diazoverbindungen für den gleichen Zweck, und

Naphthosol K ist ein neues Anteigmittel für Naphthol AS-Produkte, das wegen seiner Kalkbeständigkeit und Netzkraft

besonders empfohlen wird; es wird jetzt unter der Bezeichnung

Eunaphthol K geliefert.

Naphthol AS, Anwendungsvorschriften, ein Rezeptbuch von 110 Druckseiten, das elf schematische Abbildungen der Apparatur enthält.

Naphthol AS auf Baumwollgarn, enthält 95 Färbungen mit genauen Vorschriften.

Kryogenbraun ROON* (174, 175) ist ein neues Schwefelbraun, leicht löslich und gut egalisierend, für Appartfärberei und Stückware geeignet.

Algolpurpur R i. Tg.* (160) wird als Küpenfarbstoff nach dem Verfahren IK auf Baumwolle und Kunstseide gefärbt, auch IW ist anwendbar. Die Färbungen haben gute bis sehr gute Echtheit.

Indanthrengelb 3R i. Tg. wird am besten nach dem Verfahren IW gefärbt und besitzt hervorragende Echtheitseigenschaften. Ein gleiches gilt für

Indanthrenoliv 3G i. Tg. u. Plv., Indanthrenbraun 3GT i. Tg. u. Plv. und Indanthrenviolett FFBN i. Tg. u. Plv.

Indocarbon CLG konz. ist ein neues Produkt, das sich von der älteren Marke CL konz. durch einen grüneren Farbton unterscheidet. Die Echtheitseigenschaften sind sehr gut.

Ätzen von Färbungen mit Indanthrenfarbstoffen ohne Vorpräparation, eine Karte mit 32 Mustern.

Indanthrendruckpurpur R i. Tg. ist ein neuer einheitlicher Farbstoff, der besonders chlorechte Drucke auf Pflanzenfasern, Kunstseide und unbeschwerter Seide liefert.

Baumwollstückware, gefärbt auf dem Jigger mit Indigosolen, nennt sich eine Musterkarte nebst Nachtrag mit insgesamt 62 Farbtönen. Diese ist gemeinsam mit Durand & Huguenin A.-G. in Basel herausgegeben.

Färbungen auf Leinengarn, 80 Muster, die mit direkten, Entwicklungs- und Schwefelfarbstoffen hergestellt sind. Für gutes Durchfärben sind besondere Vorschriften gegeben.

Celloxan wird als Zusatz zum Färben der Acetatseide mit basischen Farbstoffen empfohlen. Es ermöglicht das Färben tiefer Töne, ohne den Glanz und die Festigkeit zu beeinträchtigen.

Beize für Acetatseide dient demselben Zweck, auch in der Druckerei; in der Färberei wird es als Vorbeize angewandt.

Cellitbraun R, Cellitongelb 3G Plv., -orange R Plv., -echtrosa F3B Plv. und noch eine Anzahl anderer Farbstoffe dieser Klasse werden jetzt auch in Pulverform geliefert.

Cellitechtrot BB, Cellitonechtgelb G i. Tg., -echtblaugrün B i. Tg., -echtmarineblau B und GT i. Tg. und -echtschwarz B und G i. Tg. sind neue Farbstoffe für Acetatseide von hervorragend guten Echtheitseigenschaften.

Färbungen auf Kunstseidenstrang (Agfa-Viscose), ein Buch mit 300 Mustern.

Saisonfarben für Frühjahr 1929, 4 Musterkarten mit 24 unter sich nahezu gleichen Farbtönen auf Baumwolle, Agfa-Viscose, Wolle und Seide.

Tabelle der Farbtonmessungen.

Die mit (!) versehenen Färbungen besitzen auffällige Oberflächenstrukturen (Rippen) im Stoff. Deshalb wechseln bei ihnen die Meßwerte stark mit der beobachteten Lage. Diese Meßwerte gelten für die Lage, wo die obere Grenzlinie des Stoffs senkrecht zum auffallenden Licht verläuft. — Die Numerierung schließt sich an den letzten Bericht an.

Nr.	Farbstoff	Firma	%	Stoff	Farbton	Weiß	Bezugshelligkeit
160	Algolpurpur R i. Tg.	I. G.	10	Baumwolle	10,5	0,109	0,600
161	Benzylrot B	Ciba	1	Wolle	7,8	0,025	0,666
162	Brillantsulfoflavin FF	I. G.	2	Wolle (!)	23,9	0,036	0,822
163	{ Brillantsulfoflavin FF Sulforhodamin B }	I. G.	{ 3 3 }	Wolle (!)	7,1	0,020	1,420
164	Chloraminbrillantrosa B	Sandoz	1	Baumw. merc.	9,1	0,129	0,959
165	„ 3B	Sandoz	1	Baumw. merc.	9,65	0,132	0,940
166	Cibanongelb GK	Ciba	1	Baumwolle (!)	2,5	0,120	0,772
167	„ „	Ciba	2	Baumwolle (!)	2,7	0,091	0,784
168	„ „	Ciba	3	Baumwolle (!)	3,0	0,061	0,783
169	Diazolichtgelb 3GL (Entw. Z)	I. G.	4	Baumwolle (!)	2,2	0,052	0,773
170	Diazolichtgrün GFL (Entw. Z)	I. G.	3	gebl. Bw.-velvet	21,5	0,005	0,029
171	Echtviolett B Base, Naphthol AS	I. G.	6g+8,7g	Baumwolle (!)	1,13	0,018	0,221
172	Helindongrün B Küpe	I. G.	5	Wolle	19,5	0,053	0,161
173	„ „ „	I. G.	20	Wolle	19,5	0,017	0,057
174	Kryogenbraun ROON	I. G.	3	Baumwolle	4,75	0,060	0,240
175	„ „	I. G.	6	Baumwolle	5,15	0,038	0,157
176	Neolangrau BS	Ciba	0,25	Seide unbeschw.	16,5	0,270	0,451
177	„ „	Ciba	0,5	Seide unbeschw.	16,0	0,200	0,361
178	„ RS	Ciba	0,25	Seide unbeschw.	16,0	0,338	0,453
179	„ „	Ciba	0,5	Seide unbeschw.	15,3	0,207	0,359
180	Palatinechtbraun RN	I. G.	0,5	Wolle (!)	7,0	0,101	0,435
181	„ „	I. G.	2	Wolle (!)	6,5	0,030	0,247
182	Palatinechtdunkelgrün BN	I. G.	6	Wolle	19,5	0,018	0,035
183	Palatinechtrosa BN	I. G.	1	Wolle (!)	8,55	0,076	0,592
184	„ „	I. G.	3	Wolle (!)	8,5	0,026	0,417
185	Rosanthrenbrillantorange 4R mit Betanaphthol entw.	Ciba	1	Baumwolle	6,2	0,071	0,803
186	„ „ „	Ciba	4	Baumwolle	6,3	0,038	0,739
187	Rosanthrenbrillantorange 4R mit Gelbentw. C entw.	Ciba	1	Baumwolle	5,85	0,074	0,811
188	„ „ „ „	Ciba	4	Baumwolle	6,0	0,037	0,770
189	Sandothrenbraun G	Sandoz	2	Baumw. merc.	4,8	0,077	0,592
190	„ „	Sandoz	4	Baumw. merc.	5,65	0,042	0,319
191	„ 2R	Sandoz	2	Baumw. merc.	5,7	0,089	0,600
192	„ „	Sandoz	4	Baumw. merc.	6,2	0,031	0,483
193	Sandothrengelb NGK	Sandoz	0,5	Baumw. merc.	2,0	0,256	0,901
194	„ „	Sandoz	1	Baumw. merc.	2,5	0,137	0,870
195	„ „	Sandoz	3	Baumw. merc.	2,8	0,105	0,810
196	Siriusgrün BB	I. G.	3	Baumwolle gebl.	21,4	0,001	0,035
197	Supranolrot R	I. G.	3	Wolle (!)	7,2	0,018	0,542
198	„ „	I. G.	3	Wollseide	7,2	0,023	0,758
199	„ „	I. G.	4	Seide beschw.	7,2	0,016	0,691
200	Supranolscharlach G	I. G.	4	Seide beschw.	6,8	0,018	0,696

Brillantsulfoflavin FF* (162, 163) ist ein neuer einheitlicher, saurer Wollfarbstoff, der Gelbs von bisher nicht erreichter Klarheit gibt, auch auf unbeschwerter Seide.

Alizarinsaphirol A3R gibt sehr echte Färbungen und egalisiert gut.

Alizarincyanolgrau G gibt sehr echte Grautöne von guter Lichtechtheit (5).

Supranolscharlach G* (200), -rot R* (197—199), -brillantrot B sind neue, echte Wollfarbstoffe, ebenso

Palatinechtrosa BN* (183, 184), -echtdunkelgrün BN* (182) und -echtbraun RN* (180, 181).

Isochromgrün 3BF ist ein neuer Chromierungsfarbstoff, auch für Zeugdruck geeignet.

Helindongrün B Küpe* (172, 173) färbt Wolle nach dem HN-Verfahren und gibt Grüns, an die die höchsten Echtheitsansprüche gestellt werden können.

Lichtechte Färbungen auf Wollgarn, in saurem Bad hergestellt, eine Musterkarte mit 168 Färbungen.

Supramin- und Radiofarbstoffe auf Stückware, 56 Mischfärbungen aus 22 Typfarbstoffen.

Tragechte Modetöne für Herrenkonfektion, 30 Färbungen aus 5 Typfarbstoffen.

Die Helindonfarbstoffe, ein Musterbuch mit 183 Färbungen.

Helindonfarbstoffe auf Kammzug, desgleichen 112 Färbungen.

Strumpffarben auf Wolltrikot mit Kunstseide plattiert, 24 Muster, und

Färbungen auf Halbwollgolfers, 42 Muster und zwei Karten, in denen das Gleichtonfärben verschiedener Textilmaterialien besonders gut vorgeführt wird.

Färbungen auf Haargarn, etwa 100 Muster, auf viererlei verschiedenem Material sauer gefärbt.

Färbungen auf beschwerter Seide, 200 Garnfärbungen, mit sauren, substantiven und basischen Farbstoffen hergestellt.

Textilhilfsmittel.

H. Th. Böhme A.-G., Chemnitz.

Avirol AH wird als Netzmittel besonders in der Baumwollveredlung (Beuchen, Abkochen, Vornetzen bei der Mercerisation, Färben usw.) empfohlen, wegen seiner Säurebeständigkeit aber auch in der Woll- und Seidenfärberei.

Avirol AH extra dient gleichen Zwecken, besitzt aber noch erhöhte Netzkraft, so daß man die von Avirol AH gebrauchten Mengen bei diesem Mittel auf die Hälfte herabsetzen kann.

Homogenol KS dient dazu, der Kunstseide (auch in Mischgeweben) Weichheit, Glätte und seidenähnlichen Charakter zu geben.

C. H. Boehringer Sohn, Niederingelheim.

Milchsäure in der Textilveredlung, eine 48 Druckseiten starke Broschüre, bei der die Anwendung der Milchsäure in der Wollfärberei, beim Chromsud, Nachchromierverfahren, in der Blauholzfärberei der Wolle, in der Baumwollfärberei (Anilinschwarz), zum Griffigmachen von Baumwolle und Kunstseide, im Zeugdruck, beim Avivieren der Seide geschildert wird.

Chemische Fabrik Pyrgos, Radebeul.

Aktivin als Desinfektions-, Stärkeaufschließungs- und Bleichmittel wird in drei neuen Druckschriften (Nr. 69, 70 und 85) beschrieben. Die Marke Aktivin S wird besonders für Textilzwecke empfohlen.

Deutsche Hydrierwerke A.-G., Berlin-Charlottenburg.

Hexalin und Methylhexalin, ihre technische Bedeutung und Anwendung, so nennt sich eine 56 Seiten starke, sehr interessante Broschüre, in der diese Verbindungen (Hexahydrophenol und -kresol) und ihre Ester beschrieben sind und ihre Anwendungsarten besonders als Lösungsmittel und als Fettlöser geschildert sind.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

Kalkfreie Sulfitzelluloseablauge ist ein Produkt, das sich als Zusatz zu Färbeküpen mit Ciba- und Cibanonfarbstoffen bewährt hat, besonders bei den rasch aufziehenden Marken. Die Färbungen egalisieren besser, und die Küpen werden haltbarer.

I. G. Farbenindustrie A.-G.

Eulan neu ist eine Marke des bekannten Mottenschutzmittels, die den Vorzug der Waschechtheit besitzt. Es ist chrombeständig, wasch-, walk-, bleich- und lichtecht und kann somit schon beim Färben loser Wolle, von Kammzug oder Strang angewandt werden, wenn man mottensichere Waren erzeugen will. Ein illustriertes Gutachten von Dr. K. Stirm, Aachen, bestätigt dies.

Eulysin A ist ein basisch reagierendes Netz- und Anteigungsmittel, das in 10%iger Lösung verwendet wird und auch als Zusatz zu der Brennflotte bei der Vorappretur von Wollstückware empfohlen wird, wo es das Einbrennen der Schmälze verhindert und die folgenden Wasch- und Walkvorgänge erleichtert.

IG-Wachs BJ ist ein Ersatz für Bienenwachs, wird in ungebleichtem und gebleichtem Zustand angeboten und soll in der Textilindustrie als Zusatz zu Schlichte-, Appretur- und Lüstriermassen dienen. Es enthält 22% Unverseifbares und schmilzt bei 75—77°.

Laventin KB weist gegenüber der älteren Marke BL einige Vorzüge auf. Es dient als Fettlöser und wird meist in Verbindung mit Seife angewandt, z. B. beim Reinigen von Abfallwolle, in der Wäsche und Walke von Wollstücken, aber auch als Zusatz zur Beuchflotte von Baumwolle, zum Detachieren und in der Kleiderfärberei.

Leonil in der Woll- und Halbwollveredlung nennt sich eine 15 Seiten starke Broschüre, die als Ersatz für die frühere Leonilbroschüre dient, welche vergriffen ist.

Nekal BX trocken, über das wir schon früher berichteten, wird durch einen Prospekt nebst Muster aus der Praxis als Zusatz beim Färben von Pflanzenfasern auf der Indigohydrosulfitküpe empfohlen.

Ortoxin K ist ein Schlichtemittel für Viscose- und Kupferseide.

Servital A ist ein Hilfsmittel für die Wollwäsche, dessen Zusatz eine bedeutende Verringerung des Seifen- und Sodaverbrauchs gestattet.

Leico-Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M.

Leicogummi. Dieses schon länger bekannte Pflanzengummi aus Johannisbrotkernen wird in seinen Verwendungsarten (Schlichte, Appretur) in einer Broschüre von 20 Druckseiten geschildert.

Oranienburger Chemische Fabrik A.-G., Berlin-Charlottenburg (früher Chemische Fabrik Milch A.-G., Berlin).

Amercit wird wegen seiner Klarlöslichkeit in Mercerisierlauge als Zusatzmittel zum Netzen empfohlen.

Cyklorane werden in mehreren Marken als Netzmittel, Fettlöser und Waschmittel empfohlen.

Oranite sind Hilfsmittel, die verschiedenen Zwecken dienen, so z. B. die Marke B für Färben, Drucken und Bleichen pflanzlicher Faserstoffe, FW zum Färben in saurer Flotte, KS für Carbonisation, C für basische Farben.

Perpentole gibt es ebenfalls in mehreren Marken, so ist E als Zusatz bei der Beuche empfohlen, ebenso B, während H besonders zum Entfernen fester Verunreinigungen (Graphit, Metalle, Schmutz) dient, SN entfernt Pech und BE ist ein Emulgierungsmittel für Wachse, Fette, Harze und dgl.

Setorane dienen als Hilfsmittel bei der Veredlung der Kunstseide, und zwar H als Präparation, KN als Präparation für Seidengriff, FL zum Schmiegsammachen des Fadens, und S ist ein Pulver, welches geschlossenen Faden gibt.

Oranienburger Emulgator Nr. 300 ist ein Mittel zur Herstellung von Spinnschmälzen, man kann durch seine Anwendung die teilweise Verseifung des Oleins durch Ammoniak, die unwirtschaftlich ist, ersparen.

Röhm & Haas A.-G., Darmstadt.

Degomma DL ist ein vollkommen lösliches Entschlichtungsmittel, das auf größte Billigkeit Anspruch macht infolge seiner hohen Wirksamkeit. Auch zur Herstellung von Schlichten und Appreturen wird es empfohlen.

Darmstädter Flocken-Hautleim wird für die Textilindustrie überall da empfohlen, wo bisher gewöhnlicher Leim verwendet wurde. Das Produkt zeichnet sich durch Gleichmäßigkeit aus und wird auch als Schutzkolloid für die Wollfärberei empfohlen. [A. 130.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

10. Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft.

Heidelberg, 27. bis 30. September 1929.

Vorsitzender: Direktor Dr. Harkort, Velten.

Bei der Feier der zehnten Wiederkehr des Gründungstages der D. K. G. verkündete der Vorsitzende, Dr. Harkort, daß die Gesellschaft beschlossen habe, zwei Denkmünzen zu verteilen. Die Seeger-Denkmünze erhielt der Schüler und Mitarbeiter Seegers, Dr. Cramer, Berlin, die zweite Seeger-Denkmünze ist Geheimrat Heinecke, dem früheren Leiter der Staatlichen Porzellanmanufaktur, Berlin, zugedacht. Die erste Böttger-Denkmünze erhielt Generaldirektor Nikolaus Jungeblut, der die ganze Steinzeugindustrie Deutschlands zu einer wirtschaftlichen Einheit zusammengeschlossen hat, die zweite Böttger-Denkmünze erhält Geheimrat Dr. Rosenthal, Selb.

Prof. Dr. G. Keppeler, Hannover: *„Unterscheidungsmerkmale der keramisch wichtigen Tone."*

Da die Tone meist Gemische mehrerer mineralogischer bzw. chemischer Individuen sind, wäre es wertvoll, die Bestandteile dieser Gemische nach Art und Menge genau feststellen zu können. Ein Weg zu diesem Ziele wurde mit der „rationellen Analyse" beschritten, die durch den Schwefelsäureaufschluß den Gehalt an sog. „Tonsubstanz", Quarz und Feldspat feststellt. Dabei entsteht die Frage, ob es berechtigt ist, den Glimmer, der beim Schwefelsäureaufschluß sich wie Tonsubstanz verhält, ganz zu vernachlässigen. Vortr. ist der Ansicht, daß man diese Frage nicht auf sich beruhen lassen sollte. Wenn auch in vielen Fällen der Glimmergehalt des Tones sich praktisch nicht auswirkt, deutet doch eine Reihe von Erscheinungen darauf hin, daß in anderen Fällen seine Wirkung zutage tritt. Es sind deshalb von einer größeren Anzahl von Tonen Glimmerbestimmungen vorgenommen worden, und zwar wurde der Glimmer als Differenz erhalten der Werte für Tonsubstanz, die der übliche Schwefelsäureaufschluß und die Glühanalyse nach Kalauner-Matejka ergeben. Es zeigte sich, daß es praktisch glimmerfreie Tone gibt, daß aber auch Gehalte von wenigen Prozenten bis 30% in den untersuchten Tonen gefunden wurden. Ordnet man nach dem Verhältnis von Glimmergehalt zu Tonsubstanz, so schälen sich Gruppen von Tonen heraus, die in ihrer praktischen Anwendung häufig zusammengehören, z. B. die feuerfesten Bindetone, Steinzeugtone. Eine zweite für die Kennzeichnung der Tone sehr wichtige Eigenschaft ist die Teilchenfeinheit. Die in der deutschen Keramik übliche Schlämmanalyse ist für die Festlegung des Charakters der Tonsubstanz nicht ausreichend. Der Gehalt an den Teilchen, die kleiner als ein Mikron sind, und zwar prozentual bezogen auf den Gehalt an Tonigem, bietet im allgemeinen einen Hinweis auf das mechanische Verhalten des Tones. Das Herausfallen des geschlämmten Zettlitzer Kaolins zeigt aber, daß die charakteristische Teilchengröße noch kleiner als ein Mikron ist, und daß es notwendig ist, Methoden zur noch weiter gehenden Differenzierung zu finden. Diese Versuche sind mit den Tonen in ihrem natürlichen Zustande und mit reinstem destillierten Wasser vorgenommen worden, um jeden sekundären Einfluß auszuschließen. Die colorimetrische Bestimmung der alkalischen Auslaugungen gab brauchbare Hinweise auf manche Eigenschaften der Tone. Am nächsten steht die Aufteilbarkeit der Tone zur Wasserstoffionenkonzentration der Aufschlämmungen. Die Aufteilbarkeit ist dann vorhanden, wenn das mit Ton in Berührung befindliche Wasser mindestens neutrale oder alkalische Reaktionen zeigt. Ausnahmen von diesem Verhalten zeigen nur Tone, die bei der colorimetrischen Bestimmung einen erheblichen Humusgehalt aufweisen. In diesem Falle kann die Wasserstoffionenkonzentration beachtlich unter 7 fallen, ohne daß die Aufteilbarkeit des Tones leidet. —

Im Anschluß an die Ausführungen von Prof. Keppeler teilt Prof. Dr. Eitel mit, daß er im Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatforschung die gleichen Probleme verfolgt und eine exakte Methode der Primärteilchenbestimmung versucht hat, die sich auf optischem Wege erreichen läßt. Man kann die verfeinerte Ultrasedimentation optisch mit polarisiertem Licht verfolgen und kann in Abhängigkeit der Zeit die Charakteristik der Teilchen in den Suspensionen verfolgen. Diese Methode läßt sich mit Umgehung der Stokesschen Formel, die, streng genommen, nur für kugelige Teilchen gilt, auch auf blättchenförmige Teilchen ausdehnen. Diese Arbeiten können den Weg öffnen, der von allen, die sich mit den komplizierten Problemen des Tons befassen, so brennend gesucht wird. Dr. Singer, Berlin, führt aus der Praxis Beispiele an, die zeigen, wie wichtig die Bestimmung des Glimmers in den Tonen ist. Porzellanmassen und Steingute neigen um so mehr zu Rissen und Gießflecken, je mehr Glimmer die Massen enthalten. Die Glimmerteilchen bewegen sich beim Gießen an der Oberfläche des Gießschlickers, und es bilden sich beim Trocknen oder Brennen Risse. Die überlegene Bedeutung von China Clay und Zettlitzer Kaolin ist auf ihre Glimmerfreiheit zurückzuführen. Auch die Brennfarbe wird durch Glimmer stark beeinflußt. Glimmer führt eine frühere Sinterung der Massen herbei und lagert sich in Schlieren ab, wodurch beim Brennen sehr leicht Verfärbungen auftreten. Die Steinzeugtone stören trotz des Glimmergehalts in der Fabrikation nicht so sehr, denn erstens gießt man Steinzeugtone nicht, und die Verarbeitung durch das Drehen wird durch den Glimmergehalt nicht so beeinflußt. Die Steinzeugtone sind auch meist gefärbt, so daß die Verfärbung nicht so stört wie bei den Porzellanen. —

Prof. Dr. O. Krause, Breslau: *„Die Einwirkung des Kalkes auf Tonsubstanz und Steinguttone."*

Der Zweck der Untersuchungen war, festzustellen, wie die Brennvorgänge vor sich gehen und welches Kristallgefüge die Massen nach dem Brennen haben. Bei sehr hohem Kalkgehalt tritt bei 1100° ein Umbiegen der Druckfestigkeitskurve ein, die Festigkeit nimmt von da an wieder ab. Unter Berücksichtigung der einzelnen gemessenen Eigenschaften und der Röntgendiagramme kann man feststellen, daß ein Zerfall der Tonsubstanz bei 575° einsetzt, daß aber in der Masse kein freies CaO enthalten ist, d. h., daß das freie CaO sofort unter Bildung von nicht faßbaren Verbindungen von Kalk-Kieselsäure-Tonerde reagiert. Weiter ist bemerkenswert, daß bei 930 bis 1000° keine Linien gefunden werden, die dem Mullit zuzuordnen sind, und daß auch der exotherme Vorgang entfällt. Bei 1100° haben wir die Christobalitumwandlung, die bei 1200° verschwindet. Bei allen Temperaturen ist etwa 2% Kieselsäure gelöst. Bei 1200° haben wir eine Zunahme der Löslichkeit, bis zu 12%. Die Porosität ist bis zu 1100° nahezu konstant und fällt bei 1200° ab, d. h., daß hier praktisch erst Sinterung eintritt. Die Röntgenbilder zeigen, daß bis 1100° nur wenig amorphe Substanz vorhanden ist, erst bei 1200° wird das Vorhandensein von amorpher Phase merklich. Auch das zeigt, daß von dieser Temperatur ab erst tatsächlich Sinterung eintritt. Die Sinterung von Kalkmassen ist also abhängig von der Bildung eines flüssigen Anteils, der unter 1200° nicht an sich beständig sein darf.

Dr. Singer bemerkt, es lasse sich spektroskopisch nachweisen, daß glasige Anteile von 1000° ab in Kalkgutmassen vorkommen. Diese glasigen Teile im porösen Steingut sind interessant genug, um wissenschaftlich und industriell weiterverfolgt zu werden. Eine gewisse Wirkung des Kalks auf gesinterte Massen ist in den Keramitsteinen bekannt.

Prof. Rieke verweist darauf, daß nach in seinem Institut im Gange befindlichen Arbeiten die Reaktion zwischen Tonsubstanz und Kalk deutlich bei tieferen Temperaturen, etwa 800°, einsetzt und sich Calcium-Alumo-Silicate bilden, die mit steigender Brenntemperatur sich in der Zusammensetzung verschieben und einem Gleichgewicht zustreben, das bei etwa 1100° erreicht wird. —

Prof. Dipl.-Ing. F. Kraze, Cöthen: *„Verhalten bituminösen Schiefertons im Brand."*

Die unter der Konkurrenz der ausländischen Kohle leidenden Kohlenbergwerke wollen die aus der Tiefe geholten Schiefertone einer besseren Verwendung zuführen und streben die Herstellung von Klinkern aus diesen Schiefertonen an. Die Schwierigkeiten, zu einem geklinkerten Produkt zu kommen, mit nicht über 5% Porosität, wachsen mit dem kohligen Anteil. Vortr. berichtet über die in einem westfälischen Kohlenbergwerk ausgeführte Verziegelung der aus der Tiefe geholten Schiefertone. Aus grobkörnigen Massen war es bei keiner Brenngeschwindigkeit möglich, den kohligen Rest aus den Ziegeln herauszubrennen. Die Porosität von 16% genügt nicht, um Klinker herzustellen. Durch eine Steigerung der Brenn-

temperatur auf 1100° wird noch nicht die Kohle entfernt, bei 1200° wird unter Mitwirkung der aus der Kohle entweichenden Gase eine Auftreibung herbeigeführt, die Kohle aber auch nicht ganz entfernt. Selbst bei 1380° ist noch keine Entkohlung eingetreten, obwohl schon Sinterung auftritt. Es war in der groben Körnung nicht möglich, die Kohlereste zu entfernen. Es wurde dann versucht, den Einfluß des Maukens auf das Verhalten des Bitumens festzustellen. Das Mauken bewirkte eine Entgasung und Verdichtung, wie sie beim ungemaukten grobkörnigen Material nicht zu erreichen war, und bewirkt einen günstigen Einfluß auf die Struktur. Die verdichtungsfördernde Wirkung des Maukens tritt bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes auf. Durch Behandlung mit Baryt erzielt man gleichfalls eine bessere Entgasung, aber die groben Ziegel haben mit oder ohne Barytbehandlung noch nicht die für Klinker erforderliche Dichte erreicht. An feiner gekörnten Schiefertonmassen erzielte man überraschend bessere Ergebnisse, und die Einflüsse der kohligen Bestandteile auf die Eigenschaften des Scherbens verschwinden. Man erhält gute Erfolge und frühzeitige Entgasung durch Zusatz von gebranntem Klinkermehl. Der Zusatz von 10% Scherbenmehl verringert die Porosität, und diese Behandlung ist zu empfehlen, um mit geringer Mühe zu Klinkern mit 7% Porosität zu gelangen. Eine weitere Herabsetzung der Porosität gelingt durch Zusatz von Braunstein. —

Prof. Dr. W. Eitel, Berlin: *„Über den Natrongehalt der Feldspate.“*

Die Natur liefert uns für den keramischen Fabrikationsvorgang eine ganze Reihe verschiedener Mineralien, die unter dem Sammelbegriff der Feldspate gehen. Neben den reinen Molekülarten des Orthoklas, Albits und Anorthits (Kali-, Natron- und Kalkfeldspats) ist besonders die weitreichende Mischkristallbildung in jener Mineralfamilie bemerkenswert und auch praktisch bedeutsam. Wie schon die Analysen zeigen, enthalten die in der Keramik bevorzugten Feldspate der mitteldeutschen oder norwegischen Granitpegmatitgesteine einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Albitsubstanz beigemengt. Es ist nun aber in hohem Grade bemerkenswert, daß dieser Natronfeldspatgehalt nur zu einem kleinen Teil noch molekular „in fester Lösung“ in dem überwiegenden Kalifeldspat eingemengt zu finden ist, sondern oft in sehr verschieden feiner Form als „perthitische Entmischungen“ wieder individualisiert ausgeschieden ist. Die Art dieser Entmischungen läßt sich theoretisch aus unseren heutigen Anschauungen über das Gleichgewichtsdiagramm Orthoklas-Albit noch nicht in allen Teilen erklären. Vor allem ist die Erkenntnis wichtig, daß nicht nur Entmischungen der genannten Art vorkommen, sondern auch hydrothermale Neubildungen von nachträglich zugeführter Albitsubstanz auftreten. Diese sind vor allen Dingen auf feinen Capillarspalten im Kalifeldspat aufgestiegen, die thermischen Kontraktionssprüngen entsprechen. Ein genaues mikroskopisches Studium führt allein zu einer völligen Klarheit über die verschiedenen in der Praxis vorkommenden Feldspattypen. Ihr physikalisch-chemisches Verhalten wird ja nicht nur von der analytischen Zusammensetzung bestimmt, sondern auch von der Feinheit des Verbandes zwischen den Anteilen des Kali- und des Natronfeldspates, und gerade diese ist von überraschender Vielgestaltigkeit, wie mikrophotographische Demonstrationen ergeben.

Dr. Singer zeigt an einem Beispiel aus der Industrie, wie wertvoll diese theoretischen Untersuchungen sind. Bei Ton mit Feldspat tritt die Verdichtung schon bei 900° ein, und mit der Frühverdichtung erzielt man Produkte, die in ihren physikalischen Eigenschaften sehr verschieden sind von den Produkten, deren Verdichtung erst bei 940 bis 1000° beginnt. Bisher hat man auf diesem Gebiet rein empirisch gearbeitet. Die Untersuchungen von Prof. Eitel setzen uns in die Lage, bewußter und zielsicherer die gewünschten Ergebnisse zu erreichen und ermöglichen ein zuverlässiges industrielles Arbeiten. —

Prof. Dr. W. Steger, Berlin: *„Messungen von Spannungszuständen in gebrannten keramischen Massen.“*

Wenn eine Glasur nicht zum Scherben paßt, aber auf ihr sitzt, sind Dauerspannungen vorhanden. Bei spannungslosen starren Körpern muß nicht nur die äußere, sondern auch die innere Spannung im Gleichgewicht sein und jedes Teil sich in spannungslosem Zustand befinden. Dies ist bei keramischen Stoffen sehr selten der Fall, und viele Fabrikationsfehler sind auf das Vorhandensein der Spannungen zurückzuführen, die eine Deformation bewirken. Man kann den Spannungszustand experimentell durch die Deformation untersuchen. Vortr. benutzt die Biegung dünner Plättchen. Der vor der Untersuchung herzustellende spannungsfreie Zustand wird erzielt durch Erwärmen bis auf den Erweichungspunkt. Dies geschieht in besonderen Öfen. Auch das Meßblättchen hat eine bestimmte Länge und Form, es ist in der Mitte verjüngt. Man kann die Biegung mit steigender oder fallender Temperatur messen. Vortr. beschreibt diese Messung und eine graphische Darstellung. Man kann die Neigung der Glasuren zu Haarrissen aus den Zahlen ablesen. Beim Erhitzen und Abkühlen treten Änderungen der Spannungen auf. Die Erhitzungs- und Abkühlungskurven zeigen bei allen Steingutmassen und Glasuren einen verschiedenen Verlauf. Spannungsfreier Zustand wird erreicht, wenn der Scherben oder die Glasur, oder beide weich werden. Man kommt dann von der elastischen Deformation zur plastischen. Man kann innere Spannungen systematisch erzeugen und untersuchen, entweder durch Erhitzen, oder indem man dem Scherben verdichtende Zusätze zufügt. So kann man mit der Knallgasflamme die Brennhaut verdichten. Praktisch am wichtigsten sind die Spannungen bei glasierten Massen. Man nimmt den spannungslosen Zustand von Glasur und Scherben an, wenn die Ausdehnung der beiden Stoffe gleich ist, es gibt aber keine Glasur und Masse, die bei jeder Temperatur zusammenpassen. Die Wärmeausdehnungszunahme mit steigender Temperatur ist bei so verschiedenen Werkstoffen, wie Scherben und Glasur, verschieden. Gefrittete Glasuren können durch innere Spannungen leicht zu Rissen führen. Mit Zinnoxyd getrübte Glasur zeigt keine Rißbildung. Bei Hartporzellanen zeigen Erhitzungs- und Abkühlungskurven die gleiche Form, letztere liegt nur tiefer. Durch thermische Behandlung kann man die Spannungszustände beeinflussen. Mehrmaliges Brennen verringert die Spannungen. —

Dr.-Ing. e. h. W. Hofmann, Freiberg i. Sa.: *„Einiges über das Transportwesen in der keramischen Industrie.“* —

Dir. Dr. F. Müller, Heidelberg: *„Fortschritte im Steinzeugmaschinenbau.“*

Vortr. zeigt das Wesentlichste aus der Entwicklungsgeschichte der Steinzeugmaschinen. In der chemischen Industrie spielt die Förderung von Gasen und Flüssigkeiten eine große Rolle. Strahlpumpen mit unbeweglichen Steinzeugteilen genügten für die Förderung kleiner Mengen. Bei Flüssigkeiten wurden auch Emulseure verwendet, auch sog. Druckbirnen kommen zur Verwendung, die heute schon in großen Einheiten bis zu 1500 l hergestellt werden. Als man porenfreie Steinzeugteile herstellen konnte, wurden Druckautomaten verwendet, in Dauerbetrieben haben sie sich bewährt, sie sind aber nur für reine kalte Flüssigkeiten anwendbar. Mit diesen Druckautomaten können 10 m³ stündlich bewältigt werden. Sie sind oft mit Eisenschutzpanzern umgeben. Nach der Herstellung dichtscherbiger Steinzeuge hat man auch Kolbenpumpen mit Kugelventilen aus Steinzeug hergestellt. Zur Überwindung großer Druckhöhen und Flüssigkeitsmengen verwendet man Kolbenpumpen mit Riemen- oder Motorantrieb. Die Führung des Kolbens befindet sich außerhalb der chemischen Einflüsse. Die Kolbenpumpen werden auch zur Förderung und Komprimierung von Gasen angewandt. Zur Abführung der Kompressionswärme werden die Kolben mit einem Kühlwassermantel umgeben. Zur Bewegung großer Gasmengen verwendet man Exhaustoren, zur Flüssigkeitsförderung Kreiselpumpen. Heute bestehen die Exhaustoren nur mehr aus drei Teilen, dem Gehäuse mit Ober- und Unterteil und dem Flügelrad. Diese Maschinen können stündlich 250 m³ bewältigen, die Umlaufzahl konnte sehr gesteigert werden und damit auch die Leistung. Für manche Zwecke reichen aber die Leistungen der Exhaustoren nicht aus, man verwendet Siemenssche Ringpumpen. Die Kreiselpumpen aus Steinzeug konnten in letzter Zeit sehr verbessert werden, und es gelang auch, im Stillstand dichte, stopfbüchsenlose Kreiselpumpen zu bauen. Die Abdichtung erfolgt durch Berührung von Steinzeug auf Steinzeug. Eine Neuerung ist die selbstansaugende Kreiselpumpe. Hinsichtlich des Wirkungsgrades stehen die Steinzeugkreiselpumpen denen aus Metall hergestellten etwas nach. Durch gestaffelte Pumpengrößen hat man den wirtschaftlichen Verhält-

nissen entsprochen. Vortr. zeigt eine Reihe von Steinzeugmaschinen für chemische Zwecke, so Rührwerke verschiedenster Gestalt und Größe, sog. Intensivrührer, die mit sehr hohen Umlaufszeiten arbeiten. Die Entwicklung des Drehfilters ist noch im Anfangsstadium. Vortr. zeigt dann Transportschnecken, Trommelmühlen, Walzen, Galvanisiertrommeln, Wollbehandlungsapparate nach dem Verfahren der I. G., Ätzapparate. Für die systematische Erforschung der Steinzeugmassen für den Maschinenbau sind besondere Richtlinien herausgegeben. Für größere Gegenstände dürfen bestimmte Materialstärken nicht unterschritten werden. Die Berechnungen der Maschinenteile auf Grund der Festigkeits- und Elastizitätslehre bedeuten nur eine rohe Annäherung, solange man die keramischen Spannungen nicht genau kennt und beseitigen kann. Das Steinzeug steht zur Zeit noch im Konkurrenzkampf mit anderen säurefesten Materialien, wie Aluminium, V2A-Stahl usw. Gefäße von 5000 l Inhalt, Rohrleitungen von größten Abmessungen werden verlangt. —

Dr.-Ing. A. Guilleaume, Bonn: „*Beziehungen zwischen den Eigenschaften und der Verwendung von Schleifscheiben.*“

Die Schleifscheiben werden hauptsächlich in der metallverarbeitenden Industrie verwendet. Rohmaterialien für künstliche Schleifmittel sind Korund und Siliciumcarbid. Die Korunde werden geglüht, die gebräuchlichste Körnung beträgt zwischen 2 und 0,1 mm Durchmesser. Unter Härte ist die Bindekraft zu verstehen, mit der die Schleifkörper in der Scheibe festgehalten werden. Die äußersten Grenzen der Härte liegen so weit auseinander, wie z. B. die Festigkeiten von lockerem Schamottstein und dichtgebranntem Klinker. Als Bindemittel verwendet man Ton, Feldspat und Flußmittel. Die Bindungen müssen bei den angewandten Brenntemperaturen der Scheiben zwischen SK 9 bis 13 einen hohen Grad der Sinterung erreicht haben. Die Schleifscheibenbindungen nehmen eine Zwischenstellung ein zwischen den Massen und Glasuren, sie enthalten 1,25 bis 3 Al_2O_3 und 45 bis 10 Teile SiO_2. Bei der Fabrikation der Schleifscheiben sind drei Methoden in Anwendung, das Preßverfahren, das Gießverfahren und das Einstampfen der Masse in die Form. Zur Prüfung der Scheiben läßt man sie unter höherer Geschwindigkeit laufen, als im Betrieb erforderlich ist. Die wichtigste Prüfung ist die auf die Härte. Vor kurzem ist von Zeiss ein Härteprüfer herausgebracht worden, der nach der Methode der Sandstrahlgebläse arbeitet. Außer mit keramischen Bindungen stellt man auch Schleifscheiben mit Wasserglasbindungen oder vegetabilischen Bindungen her, die keramischen Bindungen haben den Vorteil der größeren Festigkeit und Porosität. Neuerdings ist es aber auch gelungen, vegetabilische Scheiben mit hoher Porosität und Schnittfestigkeit herzustellen. Stoffe mit geringen Festigkeiten, wie Gußeisen, Messing, Aluminium, brauchen ein splitteriges hartes Schleifmittel, Materialien von hohen Festigkeiten lassen sich durch Korunde gut bearbeiten. Hartes Material muß mit weichen Scheiben, weiches Material mit harten Scheiben geschliffen werden. Die in den Schleifmittelwerken angewendeten verschiedenen Härteskalen machen es dem Verbraucher schwer, sich zurechtzufinden, vielleicht wird der Härteprüfer von Zeiss hier zu einer Vereinheitlichung führen. Zum Schluß gibt Vortr. einen Überblick über die vielfache Verwendungsfähigkeit der Schleifscheiben. In der Automobilindustrie gibt es bei der Herstellung der Motoren kaum einen Teil, der nicht mit der Schleifmaschine in Berührung kommt. Erst durch die Schleifverfahren wird der Grad der Genauigkeit erreicht, der durch andere Verarbeitungen nicht erzielt wird. Außerdem handelt es sich oft um die Bearbeitung gehärteter Teile, die anders nicht zu bearbeiten sind. Außer in der metallverarbeitenden Industrie finden die Schleifscheiben Anwendung für Glas, künstliche Edelsteine, Horn, Porzellan, Perlmutter, feuerfeste Stoffe usw. usw. Vielfach handelt es sich um die Entfernung von Material, wonach der Schliff einen bestimmten Rauhigkeitsgrad nicht überschreiten darf. —

Dr. F. Hartmann, Dortmund: „*Herstellung und Anwendung von Dolomitsteinen.*“

Auf der Suche nach billigen feuerfesten Stoffen kommt man immer wieder auf den Dolomit zurück, trotzdem ist die Verwendung des Dolomits nicht vielseitig geworden, da die Dolomitsteine in Berührung mit Luft sehr leicht zerfallen. Der gebrannte Dolomit wird entweder mit Teer oder Flußmitteln vermengt als Stampfmasse verwendet, oder man stellt aus gebranntem Dolomit und Teer Steine her, oder vermengt Dolomit mit Flußmitteln und formt dann die Steine. Man unterscheidet eisenarmes und eisenreiches Dolomit. Die Zusammensetzung schwankt in der Praxis innerhalb weiter Grenzen. Besonders geeignet sind Dolomite mit niedrigen Flußmitteln und höherem Magnesiumcarbonatgehalt. Für die Verwendung in Stahlwerkbetrieben sollen die Dolomite nicht über 3% Eisenoxyd enthalten. Ein Gemenge von Calciumoxyd und Magnesiumoxyd schmilzt bei 2300°, ohne daß sich eine Verbindung bildet. Durch Zusatz von Oxyden erniedrigt sich der Schmelzpunkt. Ein Gemenge aus je 50 Teilen Dolomit- und Siliciumoxyd hat einen niedrigen Erweichungspunkt. Vergleicht man den Einfluß der Kieselsäure auf Tonerde und Magnesia, so beeinflußt eine Erhöhung des Siliciumgehalts die Erniedrigung des Erweichungspunktes der Magnesia weniger als den der Tonerde. Tonerde aber erniedrigt den Schmelzpunkt von Kalk mehr. Das Brennen des Dolomits bewirkt eine Schwindung. Das Brennen erfolgt entweder im Schachtofen, in dem eine Temperatur von 1500° erreicht wird, oder im Drehrohrofen, in dem die Temperatur auf 1800° steigt. Über den Verlauf der Sinterung von Dolomit ist noch wenig bekannt. Vortr. hat versucht, im Laboratorium die Versinterung zu verfolgen und hat als Maß die Volumenabnahme genommen. Rohmaterial hat nach zweistündigem Erwärmen ein Raumgewicht von 2,8, getrockneter, calcinierter Dolomit 1,5 Raumgewicht bei 1200°, nach zwei Stunden bei 1490° 2,9 und bei 1800° 3,1. Durch Glühen in der Dauer von 20 m oder 1 h wird der Grad der Versinterung beeinflußt. Der Verlauf der Versinterung läßt sich noch weiter erfassen. Dolomit zerfällt durch Kohlensäureabgabe zu CaO und MgO, die sich nicht verbinden. Magnesit erhält durch das Glühen ein anderes Raumgewicht, nach zwei Stunden 3,55. Die beim Glühen auftretenden Gefügeänderungen kann man im Debye-Scherrer-Diagramm verfolgen. Beim Glühen der Magnesiasteine ändert sich das Diagramm. Bei 600° ist schon das Periklasgitter gebildet. Der Schachtofendolomit zeigt eine geringere Härte als der Drehrohrofendolomit, letzterer wird hauptsächlich in Siemens-Martin-Öfen verstampft. Schachtofendolomite eignen sich besonders zur Herstellung von Steinen. Der hierzu verwendete Teer darf keinen zu geringen Pechgehalt besitzen. Wichtig ist der Verkokungsrückstand des Teers, bezogen auf Pech. Feinkörniger Schachtofendolomit braucht etwa 15% Teer, grobkörniger Drehrohrofendolomit nur 7 bis 8%. Die Dolomitsteine müssen schnell verbraucht werden, damit sie nicht zerfallen. Die Verschwelung wird meist erst im Ofen durchgeführt und ist bei 500 bis 550° beendet. Die grün eingebauten Steine werden rasch angeheizt, die Festigkeit der verschwelten Steine beträgt 50 bis 70 kg/cm². Beim Anheizen zeigen die verschwelten Dolomitsteine eine Wärmeausdehnung, die vom Teergehalt abhängt. Bei 15% Teer ist die Ausdehnung größer als bei Steinen mit 7% Teer. Von 450° ab tritt eine Schwindung ein, es erfolgt dann wieder eine Ausdehnung. Drehrohrofendolomit mit 7% Teer dehnt sich stärker aus als der poröse Schachtofendolomit mit 7% Teer. Vielfach werden Dolomitsteine mit Flußmittelzusätzen verwendet. Dolomit zerrieselt rasch in feuchter Luft. Auch ein Teerüberzug kann das Zerrieseln nicht verhindern. Im Betrieb zeigt sich, daß Dolomit mit Flußmitteln langsamer zerfällt. Der Schutz des gebrannten Dolomits durch Flußmittel beruht darauf, daß hierbei ternäre Mischungen entstehen oder glasige Umhüllungen. Man muß die Entstehung instabiler Verbindungen vermeiden. Es ist gelungen, Mischungen herzustellen, die nach dem Brennen nicht zerfallen. Man kann Steine erreichen mit 2,1 und 2,8 Dichte und etwa 2010° Schmelzpunkt. Einschränkend für die Verwendung der Dolomitsteine ist die geringe Widerstandsfestigkeit gegenüber schroffem Temperaturwechsel. Versuche, Schacht- und Drehrohrofendolomite mit Zusatz von Eisenoxyd, Aluminiumoxyd und Magnesiumoxyd, Martinschlacke, Thomas- und Hochofenschlacke herzustellen, zeigten, daß die Druckfestigkeiten erhöht werden konnten. Die Wärmeausdehnung wird durch Zusatz von Schlacke verringert. Zusatz von Eisenoxyd verringert bei Schachtofendolomit gleichfalls die Wärmeausdehnung. Der Erweichungsbeginn wird bei Drehrohrofendolomit gegenüber Schachtofendolomit durch die Zusätze erniedrigt. Die Punkte der haltlosen Erweichung liegen beieinander. Aluminiumoxyd verschlechtert die Widerstandsfähigkeit, Eisenoxyd und Schlacke verbessern sie.

50. Hauptversammlung des Verbandes Landwirtschaftlicher Versuchsstationen.

Salzburg, 13. und 14. September 1929.

Prof. Dr. F. Honcamp, Rostock: *„Der Einfluß der Chemie auf die Entwicklung der Landwirtschaft."*

Vortr. gibt eine Übersicht über den Stand der Landwirtschaft bis in das 19. Jahrhundert und erörtert die Bedeutung künstlicher Düngemittel. Selbst wenn die Kalisalzstätten und Phosphatlager einmal völlig abgebaut sein sollten, wird die Chemie neue Quellen erschlossen haben. So sind seit Jahren Bestrebungen im Gange, Kalidüngemittel aus Rohsalpeter, aus Seetang und kalihaltigen Rückständen eingetrockneter Salzseen zu gewinnen. Die Chemie der Ernährung und Düngung der Pflanzen steht heute schon auf ziemlich festem Boden. Nicht in gleichem Maße gilt dies hinsichtlich der Bodenforschung. In der Bekämpfung pflanzlicher und tierischer Schädlinge landwirtschaftlicher Kulturpflanzen kommt den chemischen Bekämpfungsmitteln große Bedeutung zu. Vortr. geht dann auf die Bedeutung der Chemie für die tierische Ernährungs- und Fütterungslehre ein, wobei er die Verschiedenwertigkeit der verschiedenen Eiweißstoffe für die tierische Ernährung hervorhebt. Eine Anzahl von Proteinstoffen ist in ernährungsphysiologischer Hinsicht unvollständig. Es ist anzunehmen, daß, je arteigener das Futtereiweiß dem tierischen Eiweiß ist, welches neu aufgebaut oder ersetzt werden soll, desto größer auch seine biologische Wertigkeit sein wird. Diese biologische Wertigkeit der Eiweißstoffe in den verschiedenen Futtermitteln hat für die praktische Landwirtschaft deshalb so große Bedeutung, weil wir bezüglich der Versorgung des landwirtschaftlichen Nutzviehs mit Eiweiß noch in großem Umfang auf die ausländische Zufuhr angewiesen sind. Als einen der größten Erfolge der Chemie bezeichnet Vortr. die Arbeiten, die während des Krieges zeigten, daß es auf chemischem Wege durch einen Quellungsvorgang der Strohrohfasern gelang, die an sich schwer verdaulichen Cellulosekomplexe des Strohs für die Pflanzenfresser leichter verdaulich zu machen. Aussichtsreicher als die Strohaufschließung ist wahrscheinlich die Holzhydrolyse. Weit wichtiger als die Beschaffung von Kohlenhydraten ist aber die von Futtereiweiß. Man hat dies durch Vermehrung von Mineralhefe zu gewinnen versucht. Zur Erzeugung solcher Mineralhefe werden als Rohstoffe Melasse oder Zucker, ferner schwefelsaures Ammoniak und Superphosphat benötigt. Deren Beschaffung wäre gleichbedeutend mit der Beschaffung ausreichender Mengen von Futtereiweiß durch inländische Erzeugung, aber auch mit der Lösung der ganzen Zuckerfrage, denn die für den Zucker bestehenden Absatzschwierigkeiten infolge der Überproduktion an Rübenzucker und der Konkurrenz des Zuckerrohrbaus dürften auf diese Weise behoben werden. —

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Tacke, Bremen: *„Agrikulturchemie und Moorkultur."*

Um den Reaktionszustand des Bodens den Bedürfnissen der verschiedenen Kulturpflanzen anzupassen, war ein Verfahren zur quantitativen Ermittlung der freien Humussäuren im Moorboden notwendig, welches zuerst Mitte der neunziger Jahre durch die Moorversuchsstation in Vorschlag gebracht wurde. Seit Jahrzehnten werden in der deutschen Hochmoorkultur je nach der Nutzungsform verschiedene Mengen Kalk verwendet. Auch auf schwach gekalktem Hochmoor kann durch die Nebenwirkung des Kalks in den alljährlich zugeführten Phosphatdüngemitteln in wenigen Jahren eine solche Anreicherung mit Kalk eintreten, daß Rückschläge eintreten. Durch Benutzung physiologisch saurer Düngemittel muß die ungünstige Wirkung des Kalkes beseitigt werden. In dem humusreichen Boden spielen bei günstiger Bodenreaktion Denitrifikationsvorgänge eine große Rolle. In den tieferen, der Luft nicht zugänglichen Schichten der Niederungsmoore findet sich nicht selten durch Reduktion aus Eisensalzen entstandenes Schwefeleisen. Werden Schichten dieser Art bei den Meliorationsarbeiten an die Oberfläche gebracht und dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so bildet sich neben Eisensulfat freie Schwefelsäure, die das Pflanzenwachstum auf Jahre hinaus völlig vernichten kann. Eine wichtige Forderung bei der Nutzbarmachung der Moore ist die Regelung der Feuchtigkeitsverhältnisse. Der Moorboden ist reich an kolloiden Stoffen. Der Schwerpunkt der agrikulturchemischen Arbeit im Dienste der Moorkultur dürfte für die nächste Zukunft auf kolloidchemischem Gebiet liegen. Die kolloiden Substanzen binden durch Adsorption Phosphorsäure, so daß sie den Pflanzenwurzeln unzugänglich ist. Wird durch Wasserentziehung das kolloide Gefüge zerstört, so wird dadurch die Adsorptionskraft geschwächt, und ein erheblicher Teil der Phosphorsäure wird wasserlöslich. Ähnlich verhält es sich mit dem Kali des Moorbodens. Die Wirkung des früher viel geübten Moorbrennens auf das Löslichwerden der ursprünglich den Pflanzen nicht zugänglichen Pflanzennährstoffe erscheint hiernach unter einem erweiterten Gesichtspunkt. Nicht allein die Mineralisierung der Humusmasse durch das Verbrennen wirkt hierbei, sondern wahrscheinlich in noch höherem Grade die Erwärmung und Austrocknung auf die nicht verbrannte obere Schicht. Vortr. betont zum Schluß, daß die Technik der Moorkultur dank der Agrikulturchemie heute schon ein sicheres Mittel darstellt, um das noch vorhandene ausgedehnte Moorödland Deutschlands in blühendes Kulturland überzuführen. —

Prof. Dr. Kaserer, Wien: *„Über das landwirtschaftliche Versuchs- und Untersuchungswesen in Österreich."* —

Dr. Maiwald, Breslau: *„Vorführung einer neuen colorimetrischen Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure."*

Vortr. führt ein im agrikulturchemischen Institut der Universität Breslau ausgearbeitetes Verfahren von Dr. Zindzaze, Georgien, zum Nachweis der Phosphorsäure vor. Das Verfahren beruht auf der Blaufärbung der Phosphorsalze mit Molybdänblau. Das Verfahren ist durchgeprüft worden bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln und Rohphosphaten, auch bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Böden in Zusammenhang mit der Lemmermann-Methode. Anwesenheit von Salzsäure und Salpetersäure beeinflussen die Reaktion, die zu untersuchenden Stoffe müssen in schwefelsaure Lösung überführt werden. Die Methode ist auch anwendbar zur Bestimmung von Arsensäure. —

Priv.-Doz. Dr. Giesecke, Göttingen: *„Das landwirtschaftliche Versuchswesen in der Türkei."* — Dr. F. Vogel, Weihenstephan: *„Regelung der Standorts- und Wasserverhältnisse bei Gefäßversuchen mit mehrjährigen Pflanzen."* —

Prof. Dr. Popp, Oldenburg: *Bericht über die Tätigkeit des Ausschusses für Düngemitteluntersuchung.*

Zur Untersuchung von Stickstoff und Mischdüngemitteln verweist Vortr. bezüglich des Kalkstickstoffes auf das von Prof. Mach vorgeschlagene Verfahren des halbstündigen Aufschlusses mit Schwefelsäure unter Zusatz von Quecksilberoxyd und Kaliumsulfat. Die Untersuchungen von Mach haben gezeigt, daß halbstündiges Kochen genügt, um allen Stickstoff im Kalkstickstoff in Salpetersäure überzuführen, und die vom Ausschuß für Düngemitteluntersuchung durchgeführten Arbeiten haben dies bestätigt. Deshalb stellt der Ausschuß den Antrag, die neue Methode von Mach mit kurzer Aufschlußdauer neben der bisher üblichen Methode derart zuzulassen, daß eine der beiden der stets ausgeführten Doppelbestimmungen nach der neuen Methode durchgeführt wird. Bei auftretenden Differenzen ist das Ergebnis nach der alten Methode maßgebend, wenn es sich bei einer Wiederholung der Analyse bestätigt. Diesem Antrag stimmt die Versammlung zu.

Der Ausschuß hat sich dann mit der Nitrophoskauntersuchung beschäftigt, besonders mit der Bestimmung des Kalis in diesen Mischdüngern. Vergleichende Untersuchungen nach verschiedenen Verfahren auch unter Berücksichtigung der Vorschriften der Kali-Forschungsanstalt des Kali-Syndikats haben gute Übereinstimmung gegeben, doch sind noch weitere Untersuchungen wünschenswert.

Auch zur Untersuchung und Beurteilung von magnesiumhaltigem Düngekalk sollen noch weitere Arbeiten durchgeführt werden. Der Ausschuß für Düngemitteluntersuchung hat sich im letzten Jahr auch mit der Abfassung einer Begriffsbestimmung für Mischdüngemittel beschäftigt, eine Klärung konnte aber noch nicht durchgeführt werden. Eine Anfrage aus dem Ausland führte zu einer Erörterung über den Begriff Hornmehl. Die Bezeichnung „Voll-Hornmehl" für ein Produkt, bei dem außer dem eigentlichen Horn auch die Hornknochen mit vermahlen werden, wird als zu Irrtum Anlaß gebend angesehen. Das Produkt wäre richtig als „Hornknochenmehl" zu bezeichnen. Neuerdings kommt ein Endlaugenkalk unter dem

Namen Altenit in den Handel, dem aber trotz der Reklame keine andere Bedeutung und kein anderer Preis zukomme als den anderen Kalkdüngemitteln mit gleichen Gehalten an basisch wirksamen Bestandteilen. —

Prof. Dr. Honcamp, Rostock: *Bericht des Ausschusses für Fütterungsversuche.*

Vortr. berichtet über die in den Jahren 1927/28 und 1928/29 im Auftrag und mit Unterstützung des Reichsministeriums für Ernährung und Landwirtschaft durchgeführten Fütterungsversuche. Die mit aufgeschlossenem Stroh nach dem neuen Dämpfverfahren ohne Chemikalien (der Gesellschaft für mechanische Cellulose in Berlin) durchgeführten Ausnutzungsversuche an Hammeln zeigten, daß durch die Aufschließung Verluste an Rohnährstoffen eintreten, aber eine höhere Verdaulichkeit des aufgeschlossenen Strohs vorhanden ist. Aus den Ergebnissen der praktischen Fütterungsversuche mit Fischmehl an Schweinen zieht Vortr. folgende Schlußfolgerungen: wenn auch die fettarmen Fischmehle mit und ohne Salz in der Mehrzahl der Fälle ins Hintertreffen geraten sind, so liegt keinerlei Veranlassung vor, auf eine Begrenzung des Fettgehaltes zu verzichten. Zwar ist ein Fettgehalt bis zu 10% unbedenklich, wenn normale Mengen Fischmehl, etwa 250 g je Tag und Tier, verfüttert werden, aber ein hoher Fettgehalt vermindert den Proteingehalt, auf den es gerade ankommt. Die im Futtermittelgesetz geforderte Angabe des Salzgehalts von Fischmehlen besteht zu Recht. Eine genauere Fixierung, etwa 5 bis 6% Salz als Höchstgrenze dürfte zu erwägen sein. —

Dr. Grosser, Magdeburg: *Bericht des Ausschusses für Saatwarenuntersuchung.* —

Prof. Dr. Mach, Augustenberg: *Bericht des Ausschusses für Futtermitteluntersuchung.*

Im Vorjahr hatte bereits der Futtermittelausschuß den Antrag gestellt, die Phosphorwolframsäuremethode zur Bestimmung des Chlornatriums in Futtermitteln zur Verbandsmethode zu erklären, was in erster Lesung auch geschah. Die Versammlung stimmte dem vorjährigen Beschluß auch in der zweiten Lesung zu, wodurch sowohl das Veraschungsverfahren wie das Phosphorwolframsäureverfahren nebeneinander bestehen. Auf Grund der gemeinsamen Untersuchungen des Ausschusses über die Bestimmung der Phosphorsäure in tierischen Futtermitteln stellt der Redner den Antrag, das Veraschungsverfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure als Verbandsmethode zuzulassen. Die Benutzung dieses Verfahrens soll jedoch noch nicht obligatorisch sein, weil noch geprüft werden soll, ob der Aufschluß nach Kjeldahl ebenso brauchbar ist. Das Verfahren lautet: Man mischt 5 g Substanz und etwa 2 g feingepulvertes oder gefälltes Calciumcarbonat im Platinkessel, verascht über der Bunsenflamme, spült den Rückstand mit Wasser in eine 500-cm³-Flasche, wäscht den Platinkessel mit Salpetersäure aus und löst die Asche kalt mit Salpetersäure. Man füllt auf und fällt in 15 cm³ des Filtrats die Phosphorsäure nach Lorenz. — Die Versammlung stimmte dem Antrag zu.

Prof. Dr. Mach, Augustenberg: *Bericht des Ausschusses für Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln.*

Vortr. stellt den Antrag, das im Vorjahr in der ersten Lesung angenommene Verfahren zur Bestimmung von Kupfer in Kupfervitriol in der zweiten Lesung anzunehmen. Das geschah. Der Ausschuß hat sich dann noch mit der Bestimmung des Thalliums in Zeliopräparaten und Thalliumlösungen beschäftigt, wobei sowohl die Chromat- wie die Jodidmethode benutzt wurde. Es wurde beantragt, die Jodidmethode zur Verbandsmethode zu erheben, was in der ersten Lesung angenommen wurde. Nach der hierfür zu benutzenden Arbeitsvorschrift kocht man 5 g gemahlene Zeliokörner oder 5 g Zeliopaste im Kjeldahlkolben mit 100 cm³ Salzsäure (spez. Gew. 1,1) und 10 cm³ konz. Schwefelsäure nach Zugabe von Glasperlen oder Siedesteinchen bis zum Verschwinden der Salpetersäure. Gegen Ende muß, um das Stoßen zu vermeiden, die Flamme kleiner gehalten werden. Zu dem dunkel gefärbten Rückstand setzt man Natriumnitrat in kleinen Portionen zu, bis die Flüssigkeit farblos bleibt. Um die Reste von Natriumnitrat im Kolbenhals zu entfernen und die Nitrosylschwefelsäure zu zerstören, kocht man unter Zufügen von frischen Siedesteinchen mit Wasser ab, gibt etwa 25 cm³ 6%ige schweflige Säure zur Reduktion des möglicherweise gebildeten Thallisulfats zu, kocht das überschüssige Schwefeldioxyd weg, verdünnt mit Wasser und neutralisiert mit Ammoniak (Indikator Rosolsäure). Den Kolbeninhalt spült man in ein 200-cm³-Kölbchen, gibt 5 cm³ Eisessig zu, füllt auf und erhitzt 100 cm³ des Filtrats bis auf 80 bis 90° und fällt mit 25 cm³ Jodkaliumlösung (4%ig). Nach dem Abkühlen filtriert man durch einen Berliner Filtertiegel, spült den Niederschlag mit wenig Waschflüssigkeit, die 1% Kaliumjodid und 1% Essigsäure enthält, in den Tiegel, wäscht mit wenig 80%igem Aceton nach und trocknet ½ Stunde bei 120 bis 130°. —

Prof. Dr. Bünger, Kiel: *Bericht des Ausschusses für Milchwirtschaft.*

Vortr. berichtet über seine Untersuchungen über den Einfluß des Weideaustriebs auf den Fettgehalt der Milch. Den ersten Anstoß für diese Untersuchungen gaben Beobachtungen im Jahre 1923, in dem kurz nach dem Weideaustrieb in vielen Milchviehbeständen ganz abnorme Schwankungen im Fettgehalt der Milch eintraten. Es wurden Fälle beobachtet, in denen bei einzelnen Kühen der Milchfettgehalt auf 1,5%, ja unter 1% im Tagesgemelk vorübergehend herunterging. Es kann also gelegentlich ohne ein direktes Verschulden des Milcherzeugers eine Milch in den Verkehr gelangen, deren Fettgehalt wesentlich unter einer etwa polizeilich festgesetzten unteren Grenze liegt. Da, wo überhaupt wesentliche Schwankungen im Fettgehalt der Milch nach dem Weideaustrieb auftreten, erreichen diese ihren Tiefstand in der Regel erst etwa zwei Wochen nach Beginn des Weidegangs. Rauhe Witterung zu Beginn des Weidegangs bedingt oft sehr starke Schwankungen im Fettgehalt. Einen großen Einfluß hat auch die voraufgegangene Winterfütterung. Da, wo stark fetttreibende Futtermittel, wie Palmkernkuchen und Kokoskuchen, gefüttert wurden, wurde ein stärkerer Rückgang im Milchfett beobachtet. Weiter zeigte sich, daß da, wo in der letzten Zeit im Stall kein Saftfutter, insbesondere Rüben, gegeben wurde, der Rückgang im Fettgehalt sich stärker ausprägte als wo zum Beginn des Weideganges Saftfutter verabreicht war. Der Milchkuh macht es offenbar Schwierigkeiten, sich sofort auf das ganz anders geartete, oft an Eiweißstoffen und Amidsubstanzen sehr reiche junge Weidefutter einzustellen. Auf Anregung des Ausschusses für Futtermitteluntersuchung übernimmt der Ausschuß für Milchwirtschaft, die Methode der Fettbestimmung in Molkereierzeugnissen, insbesondere Trockenmilch, nachzuprüfen. —

Prof. Dr. Lemmermann, Berlin: *Bericht des Ausschusses für Bodenuntersuchung und Düngungsversuche.*

Zur Zeit bestehen noch einige Differenzen hinsichtlich der Ausführung der Bodenuntersuchung, doch dürften sich die Ansichten bald ausgleichen lassen. Bei der Bestimmung der pH-Zahl hat es sich herausgestellt, daß bestimmte Richtlinien zu beobachten sind, wenn man zu richtigen Werten gelangen will. Die Bodenproben dürfen nicht zu weit ausgetrocknet sein; die Bestimmung muß immer in möglichst dicken Suspensionen ausgeführt werden, man darf pH nicht im Filtrat bestimmen. Vielleicht ist es überhaupt unmöglich, ein allgemeines Schema für alle Böden aufzustellen, man muß die wirtschaftlichen Verhältnisse kennen, die Fruchtfolge usw., und danach die Verhältnisse des Bodens beurteilen. Man wird sich auch noch darüber aussprechen müssen, wieweit es zweckmäßig ist, für die Beurteilung verschiedene Methoden zugrunde zu legen. —

In der geschäftlichen Sitzung wurde zum ersten Vorsitzenden des Verbandes Prof. Dr. Neubauer, Breslau, gewählt. Geheimrat Prof. Dr. Tacke, Bremen, wurde zum Ehrenmitglied des Verbandes ernannt. Die nächstjährige Hauptversammlung findet voraussichtlich in Königsberg i. Pr. statt.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Donnerstags, für „Chem. Fabrik" Montags.)

Ernannt wurden: Dr. F. K. Bonhoeffer, Priv.-Doz. für Chemie, Assistent am Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie, in der philosophischen Fakultät der Universität Berlin zum nichtbeamteten a. o. Prof. — Reg.-Chemiker O. Bühlmann, an der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel, München, zum Oberreg.-Chemiker und Abteilungsleiter an der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel, Erlangen. — Oberreg.-Chemiker Dr.

O. Mayer, an der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel, München, zum Oberreg.-Chemiker und Abteilungsleiter an der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel, Würzburg. — Von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen, zu korrespondierenden Mitgliedern ihrer mathematisch-physikalischen Klasse: Dr. A. Eucken, Prof. der physikalischen Chemie, Breslau, Dr. H. von Wartenberg, Prof. der anorganischen Chemie, Danzig, und Geh. Rat Dr. M. Wien, Prof. der Physik, Jena.

Dr. H. Geiger, Prof. der Physik an der Universität Tübingen, wurde von der Royal Society in London für die Entdeckung und Ausarbeitung von Methoden zur Zählung von Alpha- und Betastrahlen die Hughes-Medaille verliehen.

Sir Ch. V. Raman, Prof. der Physik, Kalkutta, wurde im Anschluß an einen Vortrag, den er im Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. B. über den nach ihm benannten „Raman-Effekt" hielt, der Ehrendoktor der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität daselbst verliehen.

Dr. Ch. Gerthsen, Assistent am physikalischen Institut der Universität Tübingen, ist die Lehrberechtigung für Physik erteilt worden.

Dr. phil. G. Pfeiffer hat sich an der Landwirtschaftlichen Hochschule Bonn-Poppelsdorf als Priv.-Doz. für physiologische Chemie habilitiert.

Prof. Dr. A. Eucken, Breslau, hat die Berufung an die Universität Frankfurt a. M. abgelehnt[1]), dagegen den Ruf auf den Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Universität Göttingen angenommen[2]).

Frau Dr. Herzfeld-Hoffmann hat sich als bisher erste und einzige Patentanwältin Deutschlands in Berlin niedergelassen.

Prof. Dr. M. Bergmann, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Lederforschung Dresden, hat die ihm angebotene o. Professur für organische Chemie an der holländischen Reichsuniversität Utrecht nicht angenommen.

Prof. Dr. K. Amberger, Oberreg.-Chemiker und Abteilungsleiter an der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel, Würzburg, und Dr. A. Reuß, Reg.-Chemiker an der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel, Erlangen, wurden an die Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel, München, versetzt.

Ausland. Ernannt: R. Robinson, Prof. der organischen Chemie an der Universität London, zum Prof. der Chemie in Oxford als Nachfolger von Prof. Perkin.

Gestorben: Ing.-Chemiker J. M. Krasser, Bregenz. — Patentanwalt Ing. P. Schinnerer vom Patentanwaltbüro Ing. A. Baumann und Ing. J. Bing, Wien. — Dr. O. Seitz von der Thallmayer & Seitz A.-G., Drogengroßhandlung und chemische Fabrik, Budapest, in Wien.

NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Lehrbuch der anorganischen Chemie für Landwirte und Biologen. Von Percy Brigl. 356 Seiten mit 33 Abbildungen. Verlag E. Ulmer, Stuttgart 1929. Geb. RM. 11,—.

Entsprechend der hervorragenden Stellung der Chemie in ihrem Lehrplan wird jetzt an landwirtschaftlichen Instituten der Universitäten und an landwirtschaftlichen Hochschulen auf den Chemieunterricht der studierenden Landwirte ganz besonderer Wert gelegt, und es finden meist unabhängig von den rein chemischen Hochschulinstituten spezielle chemische Vorlesungen und praktische Experimentierkurse durch besondere Lehrkräfte statt, die den Jüngern der Landwirtschaft das Interesse für Chemie erwecken und seine große Wichtigkeit für die Praxis besonders eindringlich vor Augen führen sollen. Bei dieser Art des Unterrichts machte sich schon längst das Bedürfnis nach einem Lehrbuch geltend, das den für den Nichtchemiker häufig recht abschreckenden großen Wissensstoff der gebräuchlichen chemischen Lehrbücher sinngemäß, ohne an Wissenschaftlichkeit und Gründlichkeit einzubüßen, auf ein kleineres Maß reduziert und dabei liebevoller als dies bisher geschehen ist auf die den Landwirt besonders interessierenden chemischen Probleme eingeht.

Mit dem vorliegenden Werke hat sich der Verfasser bemüht, diese Lücke auszufüllen, und man wird gern zugestehen, daß ihm die mit großem Geschick unternommene Lösung dieser Aufgabe gut gelungen ist. Er geht dabei von Erfahrungen aus, die er in seinen chemischen Vorlesungen an der Landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim gesammelt hat. Die Stoffeinteilung, die in anorganisch-chemischen Lehrbüchern bisher üblich ist, wird im wesentlichen beibehalten. Um dem Schüler die Kenntnisse von den theoretischen Grundbegriffen der allgemeinen und physikalischen Chemie zu vermitteln, sind größere Abschnitte über Atom und Molekül, Reaktionskinetik, Lösungen, Elektrolyse, Ionentheorie, Thermochemie, Verbrennungsvorgänge, Kolloide, Periodisches System, Spektralerscheinungen, Komplexverbindungen u. a. in übersichtlicher und zweckmäßiger Weise eingeschaltet. Didaktische Gründe rechtfertigen auch Kapitel über Radium und Radioaktivität sowie über den inneren Bau der Atome, während über sonstige seltenere Elemente und Verbindungen nur das prinzipiell wichtige mitgeteilt wird. Auch die hauptsächlichsten technischen Verfahren der anorganischen Chemie, die zum Teil durch übersichtliche schematische Zeichnungen erläutert werden, haben eingehende Berücksichtigung erfahren, wobei vor allem die für die Landwirtschaft wichtigsten Industrien wie die des Haber-Bosch-Verfahrens, des Superphosphat- und Thomasphosphatprozesses und andere gewürdigt werden. Besonderer Wert ist schließlich auch darauf gelegt, die Bedeutung der Chemie für die Vorgänge im Ackerboden, für die Düngerzusammensetzung und -wirkung und für viele andere die landwirtschaftliche Praxis interessierenden agrikulturchemischen und biologischen Probleme hervorzuheben.

Das gut ausgestattete und mit einem brauchbaren Personen- und Sachverzeichnis versehene Lehrbuch wird zweifellos ein recht geeignetes Hilfsmittel für den chemischen Unterricht an landwirtschaftlichen Hochschulinstituten und Landwirtschaftsschulen bilden und darüber hinaus dem akademisch gebildeten Landwirt und andern interessierten Kreisen ein treffliches Bild von den gewaltigen Leistungen der Chemie für unsere Volkswirtschaft und besonders für die Landwirtschaft vermitteln. *F. Ehrlich.* [BB. 126.]

Die visuelle Leitfähigkeitstitration und ihre praktischen Anwendungen. Von Prof. Dr. G. Jander und Dr. O. Pfundt. 64 Seiten, 36 Abbildungen. Sammlung „Die chemische Analyse", Ferdinand Enke, Stuttgart. Preis geh. RM. 6,80, geb. RM. 8,60.

Die Verf. ersetzen das Telephon der Kohlrauschschen Wechselstrombrücke zur Messung des Leitvermögens von Elektrolyten durch ein Thermokreuz und sind dadurch imstande, an Stelle des akustischen Indikators ein Gleichstrom-Zeiger- oder -Spiegelgalvanometer zu benutzen. Die über diese Methode mitgeteilten Erfahrungen rechtfertigen die ihr durch die Verf. zuteil werdende Empfehlung, obwohl (in Amerika) auch mit visuell zeigenden Dynamometern gute Erfolge erzielt wurden. Besonderen Wert erhält die kleine Monographie durch die zahlreichen Beispiele, welche z. T. neue Anwendungsmöglichkeiten für das konduktometrische Verfahren eröffnen. *H. Cassel.* [BB. 92.]

Thermodynamik. Die Lehre von den Kreisprozessen, den physikalischen und chemischen Veränderungen und Gleichgewichten. Eine Einführung zu den thermodynamischen Problemen unserer Kraft- und Stoffwirtschaft. Von Dr. W. Schottky, wissenschaftlichem Berater der Siemens & Halske-A.-G., früher o. Prof. für theoretische Physik an der Universität Rostock, in Gemeinschaft mit Dr. H. Ulich, Priv.-Doz. für physikalische Chemie an der Universität Rostock, und Dr. C. Wagner, Priv.-Doz. an der Universität Jena. Mit 90 Abb. im Text und einer Tafel. XXVI und 619 Seiten. Jul. Springer, Berlin 1929. Preis geb. RM. 58,80.

Der Titel könnte auch lauten: Neue Systematik der Thermodynamik mit praktischen Anwendungen. Es ist ein kühnes Unterfangen, die verschiedenen Anschauungs- und Bezeichnungsweisen von Helmholtz, Gibbs, van 't Hoff, Nernst, Lewis und Randall und von Planck durch

[1]) Ztschr. angew. Chem. 42, 1130 [1929].
[2]) Ebenda 42, 1012 [1929].

neuartige Begriffe und Bezeichnungen systematisch zusammenzufassen und aufeinander zurückzuführen. Aber die drei so verschieden orientierten Verfasser führen das schwierige Werk so durch, daß man keine Inhomogenität, keine Naht bemerkt und trotz aller Schwierigkeiten und der ungewohnt anderen Anordnung des Stoffes bis zu Ende mitgeht. Das Werk und diese bewunderungswürdige Zusammenarbeit verdienen die größte Anerkennung. Ob die angestrebte Reform sich praktisch bewährt, d. h. ob die neuen Größen der Arbeits- und Wärmekoeffizienten, die durch mathematische „Stammbäume" mit den bisher benutzten, mit ihren Bestimmungsgrößen in Zusammenhang gebracht werden, sich allgemein Geltung verschaffen, vermag der Referent nicht zu sagen. Vielleicht läßt sich eher eine Voraussage machen, wenn der eine der Verfasser (Ulich) erst das angekündigte kleinere Werk (Thermodynamik für Chemiker) fertiggestellt hat. Daß die so wichtige und für den nicht mathematisch eingestellten Chemiker so schwierige Thermodynamik zur Zeit in den großen Physikhandbüchern und in Einzelwerken so häufig behandelt wird, ist ein Zeichen der Zeit. Von den in letzter Zeit erschienenen Bearbeitungen ist die vorliegende nach Ansicht des Referenten die interessanteste — aber nicht die leichteste.

Das den Verfassern vorschwebende Ziel geht aus der sehr lebendigen Einleitung von Schottky hervor, die einen integrierenden Bestandteil des Buches bildet.

Ein großer Teil der Physik und die gesamte physikalische Chemie wird vollkommen homogen und straff nach den neuen Prinzipien behandelt. Zum Schluß werden einfache, namentlich technisch wichtige Einzelfälle mit Zahlen, und zwar den besten modernen Daten durchgerechnet. Auf die originelle Behandlung des Nernstschen Satzes sei besonders hingewiesen.

Das Buch ist Max Planck und Walther Nernst gewidmet; in vielen Punkten schließen sich die Verfasser an das Buch von Lewis und Randall an. Niemand, der sich für die Grundprinzipien der Chemie und Physik interessiert, darf an diesem Buche vorübergehen, aber es erfordert ein ernsthaftes Versenken. *W. A. Roth, Braunschweig.* [BB. 156.]

Die Bodenazidität, nach agrikulturchemischen Gesichtspunkten dargestellt. Von Prof. Dr. H. Kappen. Mit 35 Abbildungen und einer farbigen Tafel. VII und 363 Seiten. Verlag Julius Springer, Berlin 1929. Preis geh. RM. 36,—, geb. RM. 38,80.

Der auf dem Gebiete der Aziditätsforschung verdienstvolle Verfasser hat unser heutiges Wissen über die Bodenazidität in dem vorliegenden Werke unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammengetragen, um es über den engeren Kreis der Agrikulturchemiker und Bodenkundler hinaus auch weiteren Kreisen zu übermitteln. Das Buch ist insbesondere an Lehrer an landwirtschaftlichen Schulen, Versuchsringleiter und wissenschaftlich vorgebildete Landwirte gerichtet, um die Frage der Bodenversäurung im Interesse der praktischen Landwirtschaft leichtverständlich, aber doch streng wissenschaftlich klarzulegen. Verf. bespricht das Wesen der Azidität der Mineralböden, die Bodenreaktion und ihre Bestimmung, sowie das Verhalten des sauren Bodens zu Säuren, Basen und Salzen, ferner die hydrolytische Azidität, Austauschazidität, die Neutralsalzzersetzung und die aktive Azidität. Weitere Abschnitte behandeln die Absorptionskraft der sauren Böden, die Bedeutung der Versäurung für die physikalischen und biologischen Eigenschaften des Bodens und sodann an der Hand eines reichen Materials und der Ergebnisse zahlreicher Versuche sehr eingehend die Bedeutung der Bodenazidität für die Landwirtschaft und die Bekämpfung der durch Bodenreaktion entstandenen Schäden. Verf. weist auf die große Bedeutung der Bodenreaktionskarten für den praktischen Landwirt hin, die er an farbigen Tafeln erläutert. Alles in allem: das Buch steht auf der Höhe wissenschaftlicher Forschung und bedarf keiner besonderen Empfehlung. *Schucht.* [BB. 341.]

Lehrbuch der Metallkunde des Eisens und der Nichteisenmetalle. Von Dr. phil. Franz Sauerwald, a. o. Prof. an der Technischen Hochschule Breslau. Mit 399 Textabbildungen. 462 Seiten. Julius Springer, Berlin 1929. RM. 29,—.

Das Buch behandelt das Gesamtgebiet der Metallkunde. Es gliedert sich in einen allgemeinen und einen speziellen Teil. Der erste Teil behandelt zunächst die Einstoffsysteme, die Ermittlung des Kristallbaues der Metalle, ihre physikalischen Eigenschaften, insbesondere die mechanischen, und ihre Prüfung. Sodann zieht Verf. die Mehrstoffsysteme (Legierungen) in den Kreis seiner Betrachtungen, zeigt die Zustandsdiagramme von Zwei-, Drei- und Vierstoffsystemen und wie die Diagramme experimentell gewonnen werden. Ein anschließendes Kapitel über Systeme mit Nichtmetallen behandelt einerseits Probleme der theoretischen Hüttenkunde, andererseits das Gegenteil der Verhüttung — die Korrosionserscheinungen — und die Wege zu ihrer Bekämpfung. Das letzte Kapitel des allgemeinen Teils befaßt sich mit den technischen Verarbeitungsprozessen, dem Gießen, der Formgebung in festem Zustande, der Stoffverbindung und -trennung auf metallurgischer Basis (Schweißen, Löten, Schneiden) und der Oberflächenbehandlung. Kurz wird auch noch auf die Auswertung von Betriebsergebnissen (Großzahlforschung) hingewiesen. — Der zweite, spezielle Teil ist, wie begreiflich, zum größten Teile dem Eisen und dem Stahl gewidmet, zunächst den Eisen-Kohlenstofflegierungen, ihren Eigenschaften und ihrer Verarbeitung, dann den metallischen Eisenlegierungen. Von den Nichteisenmetallen erfährt nur das Kupfer als das wichtigste und seine Legierung eine eingehendere Behandlung, die anderen Metalle sind, wenn überhaupt, nur kurz gestreift. — Das Buch ist für den akademischen Unterricht bestimmt, kann aber wegen seiner Eigenart, vor allem seiner knappen Darstellung, keines der bekannten Bücher über die Teilgebiete der Metallkunde ersetzen, sondern setzt die Kenntnis derselben in der Hauptsache voraus. Hingegen kann es aufgefaßt werden als Studienplan für das ausgedehnte Fachgebiet. Jedem einzelnen Abschnitt folgt ein nahezu lückenloser Hinweis auf die internationale Zeitschriften- und Buchliteratur, die zum eingehenden Studium nicht nur anregt, sondern dasselbe geradezu verlangt. Deshalb wird das Werk wohl weniger in den Kreisen der Studierenden, als vielmehr in der Industrie Anklang finden, deren technischen Angehörigen es als Zusammenfassung der wissenschaftlich-technischen Fortschritte ein stets verwendetes, wertvolles Nachschlagebuch sein wird. — Die Ausstattung — Druck, Strichzeichnungen und insbesondere auch die Wiedergabe der Photogramme — ist vorzüglich. *Fürth.* [BB. 258.]

Einfaches chemisches Praktikum für Keramiker, Glastechniker, Metalltechniker usw. zum Gebrauch an Fachschulen, Gewerbeschulen und zum Selbstunterricht. V. und VI. Teil: Anleitung zu keramischen Versuchen für Schule und Praxis. Fünfte, vermehrte und verbesserte Auflage. Von Prof. Dr. Eduard Berdel. Müller & Schmidt, Coburg 1929. 146 S. RM. 6,—.

Berdels seit Jahrzehnten auch dem im Betriebe tätigen Keramiker bestens bekannter Leitfaden will eine möglichst vielseitige Anleitung zur Herstellung keramischer Massen aller Art samt der zugehörigen Glasuren, gefärbten und ungefärbten, geben. Von diesem Gesichtspunkte aus muß man das Werkchen beurteilen. Knappe Form und reicher Inhalt zeichnen es aus. Der letztere ist gegenüber dem der vorigen Auflage durch eine Umarbeitung des Abschnittes „Steingutglasuren" noch verbessert und durch Einfügung je eines Abschnittes über „Feuertonware" und „Bunzlauer Kochgeschirr" erweitert worden. — Bei dem Wenigen, was mir beim kritischen Durchlesen des Büchleins aufgefallen ist, handelt es sich um folgendes: Es erscheint mir zweckmäßig, auch in diesem „Chemischen" Praktikum auf die Bedeutung der Korngröße der benutzten Rohstoffe wenigstens kurz hinzuweisen, da die Mahlfeinheit bei den Brennreaktionen eine wichtige Rolle spielt. Der Abschnitt über Farbkörper für Schmelzfarben enthält reichliche und recht brauchbare Angaben, doch hätte vielleicht bei Anführung der Farbflüsse noch erwähnt werden können, für welche Farben die einzelnen Flüsse verschiedener Zusammensetzung am geeignetsten sind. — Die Tatsache, daß die fünfte Auflage von Berdels Buch schon so kurze Zeit nach der vierten erscheinen konnte, ist im übrigen der beste Beweis für die Wertschätzung, die dasselbe in der keramisch-chemischen Fachwelt genießt, und ich möchte die vielseitige keramische Erfahrung des Herrn Verfassers besonders hervorheben, die es ihm ermöglicht, auf allen Gebieten der Keramik, von der einfachen Töpferware bis zum Hartporzellan, so vorzügliche und nützliche Winke und Anweisungen zu geben. *Funk.* [BB. 180.]

Analyse der Azofarbstoffe. Von Dr. sc.-techn. A. Brunner. Mit 5 Textabbildungen und 3 Tafeln. V und 124 Seiten. Julius Springer, Berlin 1929. Geh. RM. 10,—, geb. RM. 11,50.

Schon H. E. Fierz-David hat in seinem Buche über künstliche organische Farbstoffe die Analyse der Azofarbstoffe kurz behandelt. In dem vorliegenden Bande wird vom Verf. — einem Schüler des genannten Gelehrten — eine Sammlung der in dem Laboratorium der techn.-chem. Abteilung der Züricher technischen Hochschule ausgeführten Arbeiten veranstaltet. Auch eigne Untersuchungen von Brunner sind eingeflochten.

Bei der Analyse der Azofarbstoffe tritt gegenüber dem allgemeinen Analysengang für Farbstoffe die Möglichkeit hinzu, daß man durch Reduktion des unbekannten Farbstoffes einen Zerfall in zwei oder mehrere Bruchstücke herbeiführen kann, die im einfachsten Fall eines Monoazofarbstoffes aus der Diazokomponente und einer zweiten Verbindung bestehen, die um eine Aminogruppe reicher ist als die Kupplungskomponente. Gelingt es, diese Bruchstücke zu identifizieren, so muß der Aufbau des unbekannten Farbstoffes sich ermöglichen lassen.

Die Farbstoffabriken haben nach diesen Grundsätzen sich stets über die Handelsfarbstoffe der Konkurrenz orientiert. In dem vorliegenden Buche sind neben den Methoden zur allgemeinen Untersuchung die Unterlagen für die Spaltungsmethoden sehr zweckmäßig gegeben.

Neuerdings kann — auf Grund der Arbeiten von Formanek — auch die spektroskopische Analysenmethode zur Unterstützung herangezogen werden; auch hierfür gibt Verf. Ratschläge. Das Buch darf dem Fachmanne in einschlägigen Fällen als zweckmäßig empfohlen werden, aber auch der Student wird bei seiner Lektüre Belehrung erhalten.

F. Mayer. [BB. 314.]

Technologie und Wirtschaft der Seide. Von Ley-Raemisch. Bd. VI, 2 der Technologie der Textilfasern. 551 Seiten mit 375 Abb. Herausgegeben von R. O. Herzog. Verlag Julius Springer, Berlin 1929. Preis geb. RM. 66,—.

Wenn auch ein derartiges Werk selbstverständlich zu einem großen Teil auf der bekannten in- und ausländischen Fachliteratur fußen muß, so ist es doch den Verfassern gelungen, so viel Neues und aus eigener Erfahrung Geschöpftes zusammenzutragen, daß man dieses Werk ohne Bedenken als das beste Seidenbuch bezeichnen kann, das die Literatur bis heute aufzuweisen hat. — Die Gewinnung der Rohseide, die Prüfungsvorschriften, die Verarbeitung der Seidenabfälle und die Veredlung der Rohseiden (Entbasten, Beschweren, Färben usw.) nehmen 300 Druckseiten ein. Dann folgt die Verarbeitung zu Geweben und Wirkwaren und deren Prüfung auf 180 Seiten. Dieser Teil ist von Dr. H. Ley verfaßt, während der anschließende wirtschaftliche Teil (50 Seiten) von Dr. E. Raemisch stammt, und das Ganze durch ein sehr eingehendes Sachverzeichnis zusammengefaßt ist. Der technische Teil legt ein glänzendes Zeugnis von der Beherrschung des vielverzweigten Themas durch seinen Verfasser ab; der wirtschaftliche ist durch seine Vollständigkeit besonders wertvoll, indem, soweit möglich, auch neue Daten mit angegeben sind. Die Gefahr der Trockenheit, die sonst statistischen Darstellungen so leicht anhaftet, hat der Verfasser in glücklicher Weise zu vermeiden gewußt, indem er an sorgfältig durchgeführten Beispielen und Gegenüberstellungen die Entwicklungen von Jahr zu Jahr und von Land zu Land, endlich von Erdteil zu Erdteil in klarer und spannender Weise zu schildern versteht. Man kann dieses Werk daher jedem, der mit Seide, oder auch mit Kunstseide oder mit Textilien überhaupt technisch, kaufmännisch oder wissenschaftlich zu tun hat, aufs wärmste empfehlen.

P. Krais. [BB. 242.]

Einrichtung und Betrieb eines Gaswerkes. Von A. Schäfer, Direktor des Städt. Gas- und Wasserwerkes, Ingolstadt. Unter Mitarbeit von Dipl.-Ing. E. Langthaler. Verlag von R. Oldenbourg, München und Berlin 1929. Preis gebunden RM. 44,—.

Das im Gasfach so stark verwendete Buch von Schäfer liegt, nachdem die letzte Auflage 12 Jahre vergriffen war, in vierter Auflage vor. Der Verfasser war stets bemüht, das Buch, das in der ersten Ausgabe mehr oder weniger ein Hilfs- und Nachschlagebuch für den Betrieb war, in den folgenden Auflagen nach der wissenschaftlichen Seite hin zu vertiefen. Dieses Streben tritt bei der vorliegenden Auflage ganz besonders in Erscheinung. In vielen Teilen ist das Buch vollständig neu bearbeitet worden, wenn Verf. auch das Gerüst nicht geändert hat. Diese Neubearbeitung war nötig. Hat doch die Gasindustrie durch das Ruhrgasprojekt und die anschließende lebhafte öffentliche Diskussion, durch die immer mehr der Kokerei sich nähernde Betriebsweise, durch die vielen neuen Zweige der Kohlenveredlung einen nicht vorausgesehenen Aufschwung erlebt, dem die literarischen Hilfsmittel notwendigerweise folgen müssen. Da neue Auflagen der anderen großen Handbücher der Gasindustrie fehlen, so wird das vorliegende Buch sehr schnell Eingang in die Fachkreise finden. — Mit Rücksicht auf den Umfang ist das Kapitel über die Gasverteilung fortgefallen. Auf diesem Gebiete gibt es aber viele neue Werke, die besonders die neuen Erfahrungen der Ferngasversorgung behandeln, so daß die Weglassung hier nicht als Mangel bezeichnet werden kann. — Der kleine Abschnitt „Gaserzeugung aus Braunkohlen" entspricht nicht den neuesten Erfahrungen; auf diesem Gebiete sind in der letzten Zeit Fortschritte gemacht worden, die zu einer Ablehnung nicht mehr berechtigen. —

Die Ausstattung des Buches ist sehr gut.

Fürth. [BB. 153.]

Petroleum-Vademecum, International Petroleum Tables, Tafeln für die Erdölindustrie und den Mineralölhandel, Tables pour l'Industrie et le Commerce du Pétrole. Von Techn. Rat h. c. Ing. Robert Schwarz. 6. Edition. Verlag für Fachliteratur, Berlin und Wien. 20,— RM. = 5 $.

Erst wenn man diese neueste Auflage des für alle Petroleumfachleute nahezu unentbehrlichen Taschenbuches mit früheren Ausgaben vergleicht, bemerkt man, welch umfangreiche und sorgfältige Arbeit geleistet wurde, um das große Zahlenmaterial, das hier vorliegt, zu sichten, zu verbessern und zu ergänzen. Das in Deutsch, Englisch und Französisch verfaßte Buch gibt im ersten Teil chemisch-physikalische und andere vergleichende Tabellen, wobei auf die Umrechnung der Einheiten der von den verschiedenen Nationen angewandten Systeme für Maße, Gewichte, spez. Gewichte, Temperaturangaben, Viscositäten usw. Wert gelegt ist; im zweiten Teil sind die Mineralölzolltarife der einzelnen Staaten wiedergegeben und durch die Währungen der verschiedenen Länder ergänzt. Der dritte Teil enthält die statistischen Angaben über Produktion, Ein- und Ausfuhr und Verarbeitung von Erdöl, seinen Derivaten und verwandten Produkten.

Einige Holzschnitte mit den Plänen der wichtigsten Petroleumhäfen der Welt bilden eine wertvolle Ergänzung. — In Tabelle 28, die die sehr willkommenen Bezeichnungen der verschiedenen Mineralölprodukte in zwanzig der wichtigsten Länder enthält, sollte der Ausdruck „Petrolatum" für Vaseline in U. S. A. angeführt werden. — Das bereits in allen Kreisen der Mineralölindustrie eingeführte Buch bedarf keiner besonderen Empfehlung.

Naphtali. [BB. 289.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Fachausschuß für Anstrichtechnik beim Verein deutscher Ingenieure und Verein deutscher Chemiker.

Dem Förderausschuß gehören an: Reichsverkehrsministerium, Berlin W 8; Reichswehrministerium, Berlin; Reichsbahnzentralamt, Berlin SW 11; Verband deutscher Farbenfabriken E. V., Berlin; Lithopone-Kontor G. m. b. H., Köln a. Rh.; I. G. Farbenindustrie, Kolor. Abtlg., Ludwigshafen; Verein deutscher Lackfabrikanten E. V., Berlin N 58; Verein deutscher Bleifarbenfabrikanten E. V., Düsseldorf; Verband der Maler, Lackierer, Anstreicher, Tüncher und Weißbinder Deutschlands, Hamburg; Verein deutscher Ingenieure E. V., Berlin NW 7; Verein deutscher Chemiker E. V., Berlin W 35.

In dem neuen Geschäftsjahre 1929/30 sind dem Fachausschuß wiederum namhafte Beträge zur Durchführung großzügiger wissenschaftlicher und technischer Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der Anstrichtechnik zur Verfügung gestellt worden.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für geschäftliche Mitteilungen des Vereins: Prof. Dr. A. Klages, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN • • • GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS: PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
ANSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
FERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

VERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A: „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

1) Teil A und B zusammen	Inland	RM. 57.—,	Ausland	RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„	„ 38.—,	„	„ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„	„ 28.—,	„	„ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„	„ 36.—,	„	„ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„	„ 66.—,	„	„ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„	„ 84.—,	„	„ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3.

REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.

ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.

WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.

ERFÜLLUNGSORT: Berlin: Gerichtsstand: Berlin-Mitte.

NR. 51 — 21. DEZEMBER 1929 • SEITE 1149—1164 — 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 1149—1164 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 9 | 21. Dezember 1929, Nr. 51

Richard Wolffenstein †

Von Prof. Dr. H. SCHEIBLER, Berlin-Lichterfelde.

(Eingeg. 28. Oktober 1929.)

Am 5. Juni 1929 starb in Berlin-Dahlem der Dozent und a. o. Professor an der Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg Dr. Richard Wolffenstein infolge eines Herzleidens.

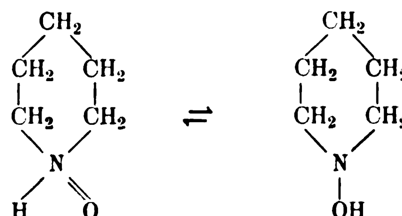
Er wurde am 21. August 1864 in Berlin als Sohn einer daselbst alteingesessenen Kaufmannsfamilie geboren. Er studierte auf den Universitäten Leipzig, Heidelberg, München und Berlin und promovierte 1888 auf Grund einer auf Anregung von Carl Liebermann im Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule angefertigten Dissertation. Nachdem er seine Ausbildung im hygienischen Institut der Universität Berlin vervollständigt hatte, war er fünf Semester als Assistent von A. Pinner an der Tierärztlichen Hochschule Berlin tätig, dann kurze Zeit bei A. Ladenburg in Breslau. 1893 kehrte er an die Technische Hochschule Berlin zurück, an der er bis zu seinem Tode gewirkt hat. 1895 habilitierte er daselbst mit der Habilitionsschrift: „Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Alkaloide", wurde 1896 erster Assistent am Organischen Laboratorium, erhielt 1900 den Professortitel und 1921 einen Lehrauftrag für Chemie und Technologie der Heilstoffe.

Die ersten Veröffentlichungen Wolffensteins befassen sich mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Oxynaphthoësäure[1]). Dann führte er auf Anregung von Pinner mit diesem gemeinsam mehrere Arbeiten über Nicotin aus, die wesentlich zur Aufklärung der Konstitution dieses Alkaloids beitrugen[2]).

Nach Wiederaufnahme seiner Tätigkeit im Charlottenburger Laboratorium wandte sich Wolffenstein in mehreren selbständigen Untersuchungen der Erforschung der Schierlingsalkaloide zu. Die Verfahren zur Abscheidung von reinem d-Coniin wurden verbessert und die Nebenalkaloide N-Methylconiin und γ-Conicein gleichfalls in reinem Zustande isoliert. Durch Reduktion des letzteren wurde das auf synthetischem Wege schwer erhältliche dl-Coniin bequem zugänglich gemacht[3]).

Weitere mit Coniin nahe verwandte Piperidinbasen: 1- und 2-Methyl-piperidin (α- und β-Pipecolin), 2, 4- und 2, 6-Dimethyl-piperidin (die Lupetidine) und 2-Methyl-5-äthylpiperidin (Kopellidin) wurden vornehmlich in stereochemischer Beziehung untersucht. So wurden die sechs isomeren Formen der letzteren Base hergestellt[4]).

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd auf die Piperidine und ihre N-Alkylderivate entdeckte Wolffenstein die N-Oxyde dieser sekundären und tertiären Basen. Anfänglich hielt er die aus Piperidin entstandene, stark reduzierende Verbindung, die sich vom Ausgangskörper durch einen Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom unterschied, für den durch Ringspaltung entstandenen δ-Amino-valeraldehyd. Bei der Alkylierung entstanden jedoch dieselben Produkte, die auch aus N-Alkyl-piperidin mit Wasserstoffsuperoxyd gebildet wurden und die den Charakter von Trialkylamin-N-oxyden hatten. Ferner erwies sich das Einwirkungsprodukt von Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidin als N-Oxyd bzw. sekundäres Hydroxylamin:



da es mit Phenylisocyanat ein Reaktionsprodukt lieferte, das bei der Anwendung gelinde wirkender Reduktionsmittel in Pyridin und Anilin zerfällt. — Durch Wasseraustritt konnte außerdem N-Piperidinoxyd in Tetrahydro-pyridin umgewandelt werden[5]).

Unter den weiter untersuchten Reaktionen zwischen Wasserstoffsuperoxyd und organischen Verbindungen sei die Einwirkung auf Aceton hervorgehoben, die zu dem explosiven trimolekularen Acetonsuperoxyd führte[6]).

Gelegentlich der Beschäftigung mit Wasserstoffsuperoxyd fand Wolffenstein im Jahre 1894 ein Verfahren auf, um hochprozentige Lösungen und reines Hydroperoxyd selbst aus verdünnten wässerigen Lösungen herzustellen. Es zeigte sich, daß Wasserstoffsuperoxyd durchaus keine so labile Verbindung ist, wie damals allgemein angenommen wurde. Um eine wässerige Lösung zu konzentrieren, darf diese keine alkalisch reagierenden Verbindungen, nicht die geringsten Spuren von Schwermetallsalzen und keine suspendierten festen Körper jeder Art, auch solche von ganz indifferentem chemischen Charakter, enthalten. Die Lösung konnte auf dem Wasserbad bis auf 50—60% konzentriert werden; durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck erhielt Wolffenstein schließlich reines Hydroperoxyd[7]). Diese wissenschaftlich bedeutungsvollen Untersuchungen sind später auch der Industrie zugute gekommen, nicht nur bei der Herstellung von 30%iger Wasserstoffsuperoxydlösung (Perhydrol), sondern auch bei der Darstellung der Persalze und der Überschwefelsäure[8]). Ersteres kommt seit 1900 in den Handel und findet als viel gebrauchtes Desinficiens und Desodorans auf allen Gebieten der Medizin Anwendung. Von den auf Anregung Wolffensteins technisch dargestellten Persalzen seien erwähnt: Magnesium- und Zink-superoxyd (Magnesium- und Zink-perhydrol), die beide medizinische Verwendung finden. Diese Präparate werden von E. Merck in Darmstadt hergestellt[9]).

Eine ausführliche Untersuchung hat Wolffenstein den Percarbonaten gewidmet. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumsuperoxyd erhielt er eine Reihe von Salzen[10]), die aber, wie spätere Untersuchungen von anderer Seite zeigten, nicht nur Monoperoxy-carbonate, z.B. Na_2CO_4, und Percarbonate (Monoperoxy-dicarbonate), z. B. $Na_2C_2O_6$, sondern auch Carbonate mit Kristall-Wasserstoffsuperoxyd, z. B. Na_2CO_3, 1½ H_2O_2, sind[11]).

Die Einwirkung von Persulfaten auf organische Verbindungen, besonders auf aromatische Körper, die Methylgruppen als Seitenkette besitzen, ist der Gegenstand einer Reihe von Abhandlungen. Meist wird ein Wasserstoffatom der Seitenkette durch Oxydation eliminiert, und es erfolgt die Vereinigung je zweier Radikale, so entsteht aus Toluol Dibenzyl, aus p-Toluylsäure Dibenzyl-di-p-carbonsäure, aus p-Tolunitril Dibenzyl-di-nitril. p-Kresol liefert mit Kaliumpersulfat in neutraler Lösung das entsprechende Reaktionsprodukt, nämlich Dioxy-dibenzyl, während in saurer Lösung eine zweite Oxygruppe an den aromatischen Kern tritt, und ein Dioxytoluol gebildet wird, aber nicht das erwartete 1-Methyl-3,4-dioxybenzol, sondern unter Wanderung der Methylgruppe 1-Methyl-2,5-dioxybenzol[12]). — Erwähnt seien hier auch die analytischen Untersuchungen über Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in organischen Persulfaten[13]) sowie über die Bestimmung der Sulfopersäure[14]).

Bei der Behandlung aromatischer Verbindungen mit Salpetersäure in Gegenwart von Quecksilber wurde festgestellt, daß vor der Nitrierung noch Oxydation erfolgt; so entstehen aus Benzol die Nitrophenole sowie die Di- und Tri-nitrophenole. Benzoesäure liefert als Hauptprodukt 2, 4, 6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure[15]).

Mehrere Untersuchungen befassen sich mit der Cellulose, besonders mit Cellulose-xanthogenaten, die durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Cellulose bzw. Acetylcellulose in Gegenwart von Alkali hergestellt wurden. Die Produkte enthielten je nach der Darstellungsweise wechselnde Mengen von Xanthogenatgruppen, da je nach dem mehr oder weniger fortgeschrittenen Abbau der Cellulose eine wechselnde Anzahl von Hydroxylgruppen freigelegt worden ist[16]).

Sehr bemerkenswert ist das von Wolffenstein aufgefundene Darstellungsverfahren von Estern der Salicylsäure und Acetylsalicylsäure. Diese wurden durch Umsetzung der Säurechloride mit den Alkoholen in Gegenwart salzsäurebindender Mittel, z. B. Bariumcarbonat, Pyridin, Chinolin usw. erhalten. So wurde auch der für pharmakologische Zwecke wichtige Acetylsalicylsäure-trichlor-tert.-butylester dargestellt. — Diese in analogen Fällen später vielfach verwandte Methode ist zum erstenmal von Wolffenstein beschrieben worden[17]).

Seinem ältesten Arbeitsgebiet, der Erforschung der Alkaloide, ist Wolffenstein immer treu geblieben. So zeigte er, daß sich Cotarnin recht bequem durch Elektroreduktion in Hydrocotarnin überführen läßt[18]). — Die Ladenburgsche Synthese des Atropins aus Tropin und Tropasäure, die nur mit geringer Ausbeute erfolgt, konnte zu einer quantitativ verlaufenden Reaktion gestaltet werden durch Kondensation von Acetyl-tropasäurechlorid mit Tropin-hydrochlorid und darauf folgende Abspaltung der Acetylgruppe aus dem zunächst gebildeten Acetyl-atropin[19]). Ferner wurden halogensubstituierte Fettsäurechloride mit Tropin kondensiert. Die so erhaltenen halogensubstituierten Tropeine spalten, besonders wenn das Halogen sich in β-Stellung befindet, leicht Halogenwasserstoff ab und gehen in ungesättigte Alkaminester über[20]). Nachdem sich Wolffenstein bereits vor längerer Zeit mit der Konstitutionsaufklärung des Sparteins beschäftigt hatte, führte er in den letzten Jahren eine weitere Untersuchung dieses Alkaloids aus. Er zeigte, daß die beiden tertiären Stickstoffatome nicht gleichwertig sind und schlug, um dies zum Ausdruck zu bringen, eine asymmetrische Formel statt der von Moureu angegebenen symmetrischen vor. Ferner erreichte er durch Behandlung mit Natriumhypobromid die Eliminierung von zwei Wasserstoffatomen. Das so entstandene kristallisierte Dehydro-spartein erwies sich als eine ungesättigte Base, die bei der katalytischen Hydrierung eine mit Spartein isomere gesättigte Base: Pseudospartein, lieferte[21]).

Von den Arbeiten Wolffensteins auf pharmakologischem Gebiete sei zunächst eine Untersuchung über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung in der Pyridinreihe erwähnt[22]). Mit Atophan (2-Phenyl-cinchoninsäure) nicht nur chemisch nahe verwandt, sondern gleichfalls wie dieses als wirksame Heilmittel bei Gicht erwiesen sich o-Oxy-chinolin-salicylsäureester[23]) sowie 2-Phenyl-cinchonoyl-urethan (Fantan)[24]). Letzteres wird seit kurzem von E. Merck hergestellt. — Pilocarpinartige Wirkung zeigte Pyridin-β-carbonsäure-methylester-chlormethylat (Cesol)[25]), das sich zur Bekämpfung der Pferdekolik bewährt hat. Nahe verwandt ist Methyl-hexahydropyridin-β-carbonsäureester-brommethylat (Neu-Cesol)[26]). Es bewährte sich als ein brauchbares Mittel zur Vermehrung der Speichelsekretion sowie gegen Durstzustände. Beide Präparate werden von E. Merck hergestellt. — Die Ester des tertiären Trichlorbutylalkohols erwiesen sich in ihrem pharmakologischen Verhalten deutlich verschieden von dem freien Alkohol, der ein ausgesprochenes Schlafmittel ist. Manche dieser Ester zeigten die Eigenschaften des Alkohols in abgeschwächtem Maße, manche erwiesen sich als krampfauslösend[27]). Trichlor-tert.-butyl-salicylsäureester und Trichlor-tert.-butyl-acetylsalicylsäureester bilden die wirksamen Bestandteile einer antirheumatischen Salbe (Perrheumal), trichlorbutyl-malonsaures Kupfer (Tracumin) findet als Augensalbe Verwendung, trichlorbutyl-malonsaures Ammonium (Toramin) ist ein bekanntes Hustenmittel und trichlorbutyl-malonsaures Wismut (Milan) dient zur Beseitigung von Juckreiz; in einer Ölemulsion (Milanol) findet es als Antilueticum Verwendung. Die Derivate des Trichlor-tert.-butylalkohols werden von Athenstaedt und Redecker in Hemelingen bei Bremen hergestellt[28]).

Nach Wolffenstein besitzt eine Lösung von ameisensaurer Tonerde, welcher zur Zurückdrängung der Ionisation etwa die doppelte molekulare Menge Alkalisulfat zugesetzt wird, eine stärkere adstringierende Wirkung als essigsaure Tonerde, und zwar in Konzentrationen, die noch unter der für letztere gebräuchlichen liegen. Diese Beobachtung gab die Veranlassung zur Herstellung eines „Ormizet“ benannten Präparates, das von A. Mendel, Berlin, hergestellt wird[29]). — Als medikamentös sehr wertvoll erwiesen sich Eiweißderivate, die gleichzeitig zwei oder mehrere verschiedenartige Halogenatome in leicht abspaltbarer Form enthalten (Jobramag von A. Mendel, Berlin)[30]).

Der größte Teil der zahlreichen Patente, die Wolffenstein erteilt worden sind, hat bereits bei den chemischen und pharmakologischen Arbeiten Erwähnung gefunden; anzuführen sind vielleicht noch die folgenden:

Zur Konzentration von Salpetersäure aus ihrer wässerigen Lösung wurde an Stelle der als Trockenmittel ungeeigneten Chloride und Sulfate Calciumnitrat oder Magnesiumnitrat verwandt, die bei 150—200° entwässert worden waren[31]). — Der Arsensäurekomplex ließ sich in organische Verbindungen mit sauren Atomgruppen dadurch einführen, daß zunächst halogeniert und dann mit arsensaurem Silber umgesetzt wurde[32]).

Wolffensteins Feder verdanken wir das Werk: „Die Pflanzenalkaloide", eine zusammenfassende Darstellung seines Hauptarbeitsgebietes. Die beiden ersten Auflagen erschienen 1891 und 1900 als deutsche Bearbeitung von A. Pictets „Les alcaloids végétaux". Die dritte, besonders durch eingehende Schilderung des pharmakologischen Verhaltens der Alkaloide ergänzte Auflage, gab Wolffenstein 1922 allein heraus (Verlag Jul. Springer, Berlin).

[A. 169.]

Literatur:

1. Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 1966 [1887]; **21**, 1186 [1888].
2. Ebenda **24**, 61, 1373 [1891]; **25**, 1428 [1892] (mit A. Pinner).
3. Ebenda **27**, 2611, 2615 [1894]; **28**, 302 [1895]; **29**, 1956 [1896].
4. Ebenda **32**, 2520 [1899]; **34**, 2420 [1901] (mit W. Hohenemser); **32**, 2525 [1899]; **34**, 2426 [1901] (mit A. Marcuse).
5. Ebenda **25**, 2777 [1892]; **28**, 1459 [1895]; **37**, 3228 [1904] (mit F. Haase).
6. Ebenda **28**, 2265 [1895].
7. Ebenda **27**, 3307 [1894].
8. Vgl. Ullmann, Encykl. Bd. 11, S. 663.
9. Mitteilung von E. Merck, Darmstadt.
10. Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 275, 280 [1908] (mit E. Peltner); **43**, 639 [1910].
11. Vgl. E. H. Riesenfeld und W. Mau, ebenda **44**, 3595 [1911].
12. Ebenda **32**, 253, 432 [1899] (mit E. Moritz); **37**, 3215 [1904] (mit C. Fischer); **37**, 3221 [1904] (mit P. Kattwinkel); **41**, 297 [1908] (mit T. Kamagai).
13. Ebenda **37**, 3213 [1904] (mit A. Wolff).
14. Ebenda **56**, 1768 [1923] (mit V. Makow).
15. Ebenda **46**, 586 [1913] (mit O. Boeters); **46**, 589 [1913] (mit W. Paar); D. R. P. 194 883, 214 045.
16. Ebenda **32**, 2493 [1899]; **34**, 2415 [1901] (mit G. Bumke); **56**, 785 [1923] (mit E. Oeser). Kunstseide **7**, 2, 25, 74 [1925] (mit E. Oeser).
17. D. R. P. 245 533, 246 383, 258 888; Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 582 [1913] (mit J. Zeltner).
18. Ebenda **31**, 1577 [1898] (mit E. Bandow). D. R. P. 94945.
19. Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 723 [1908] (mit L. Mamlock).
20. Ebenda **41**, 733 [1908] (mit J. Rolle).
21. Ebenda **37**, 3238 [1904] (mit R. Wackernagel). Biochem. Ztschr. 186, 269 [1927] (mit J. Reitmann u. H. Rosenberg).
22. Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2408 [1901] (mit E. Wolffenstein).
23. Berliner Klin. Wochschr. **52**, 157 [1915]. D. R. P. 281 007.
24. Mitteilung von E. Merck, Darmstadt.
25. D. R. P. 340 874, 343 054.
26. D. R. P. 340 873, 348 379, 346 888.
27. D. R. P. 267 381, 289 001. Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 2035 [1915].
28. Mitteilung von Athenstaedt und Redecker, Hemelingen bei Bremen.
29. Chem. Ztrbl. **1917**, I, 257, 258 (mit A. Loewy); **1918**, I, 512; **1921**, II, 330, 468.
30. D. R. P. 420 392 u. Mitteilung von A. Mendel, Berlin.
31. D. R. P. 189 865, 191 912.
32. D. R. P. 239 073.

Beiträge zur Kenntnis der Zellstoffviscose. II[1]) [2]).

Von Prof. Dr. A. Lottermoser und Hans Radestock,

Laboratorium für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden.

(Vorgetragen in der Fachgruppe für Farben- und Textilchemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker 24. Mai 1929 in Breslau von A. Lottermoser.)

(Eingeg. 8. August 1929.)

Bei der Reaktion von Zellstoff mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff erhält man nicht unter allen Bedingungen eine einwandfreie Viscoselösung. Die vorliegende Arbeit befaßt sich damit, den Einfluß dieser Bedingungen zu studieren, indem diese Faktoren variiert und die so erhaltenen Produkte mit einander verglichen wurden, wozu uns besonders Viscositätsmessungen dienten.

Wir untersuchten den Einfluß der:

1. verschiedenen Zellstoffarten,
2. Konzentration der Tränklauge,
3. Einwirkungsdauer des Alkalis (Tränkzeit),
4. des Alters der Alkalicellulose (Vorreifezeit)

auf die daraus hergestellten Viscoselösungen.

Ausgangsmaterial und Herstellung der Viscoselösungen. Die verwendeten Zellstoffarten und ihre wichtigsten Eigenschaften sind in nebenstehender Tabelle 1 zusammengefaßt.

Da der Feuchtigkeitsgehalt der Zellstoffe nur unbedeutende Unterschiede aufweist, wurde das lufttrockene Material ohne besondere Trocknung verwendet. Die Zellstofftafeln wurden gleichmäßig fein gezupft und je

Tabelle 1.

Zellstoffart	Feuchtigkeitsgehalt*) %	Aschegehalt*) %	Mahlungsgrad	Harzgehalt %	Cu-Zahl	Anfangsviscosität
I. Schwedische Cellulose, gebleicht	8,0	0,62	mittel	0,5	3,1	23,4
II. Sulfit (Hösch), ganz gebleicht	8,6	0,74	schmierig	0,5	2,8	9,4
III. Sulfit (Hösch), halb gebleicht	8,8	0,80	mittel	0,5	2,5	32,0
IV. Sulfit (Hösch), ungebleicht	8,0	0,37	rösch	0,5	1,2	90,0
V. Sulfit (Hösch), zäh, ungebleicht	9,0	0,93	sehr rösch	0,5	1,5	102,0
VI. Sulfit (Köln-Rottweil), gebleicht	7,8	0,38	mittel	0,5	3,0	10,5
VII. Strohcellulose (Dohna), gebleicht	8,2	1,70	mittel	0,5	2,6	14,2
VIII. Natroncellulose (Königstein), gebleicht	8,5	0,40	schmierig	0,5	3,4	8,2
IX. Natroncellulose (Königstein), ungebleicht	8,7	0,53	mittel	0,5	3,0	28,0

*) Auf lufttrockenes Material bezogen.

[1]) I. A. Lottermoser und H. Radestock, Ztschr. angew. Chem. 40, 1506 [1927].

[2]) Auszug aus der Diplomarbeit von Hans Radestock, Dresden 1924.

1 g des Zellstoffes mit Natronlauge versetzt. Die überschüssige Lauge wurde bis auf das vierfache Gewicht des angewandten Zellstoffes abgesaugt, und der Zellstoff mit 2 cm³ Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach 6 bis 8 Stunden ist die Sulfidierung gewöhnlich beendet. Das Xanthogenat darf keine faserige Struktur mehr besitzen. Wirkt der Schwefelkohlenstoff länger ein, so entsteht ein dunkelbraunes, gummiartiges, schwer wasserlösliches Produkt. Das hellbraune, gallertartig verquollene Xanthogenat wurde nun mit oder ohne Alkalizusatz peptisiert, so daß in 200 cm³ Viscose 1 g Zellstoff enthalten war. — Die Viscosität wurde mit dem Ostwaldviscosimeter gemessen. Als Viscositätsgrad „V" bezeichnen wir das Verhältnis: Durchlaufzeit der Viscose / Durchlaufzeit des Wassers bei gleicher Temperatur. Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der gemessenen Werte sind aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen.

Tabelle 2.
Viscosität nach

0 Std.	12 Std.	24 Std.	50 Std.	72 Std.	Versuch Nr.
40,00	37,02	36,04	43,60	Koagulation	I
40,04	37,04	36.00	43,65	Koagulation	II
40,00	37,06	36,06	43,68	Koagulation	III
40,01	37,04	36,03	43,64		

Jede der Viscoselösungen war besonders hergestellt worden.

I. Einfluß verschiedener Zellstoffarten.

Wie sehr die mechanische und chemische Vorbehandlung der Zellstoffe auf die Viscosität der daraus hergestellten Viscoselösungen wirkt, zeigt die Betrachtung der Anfangsviscositäten in Tab. 1. Man kann danach sagen, daß mit steigender Bleichung und Mahlung des Zellstoffes die Viscosität der daraus hergestellten Viscoselösungen stark, bis auf den zehnten Teil, herabgesetzt werden kann.

II. Konzentration der Tränklauge.

Die verwendete Natronlauge wurde jedesmal frisch hergestellt, so daß ihr Carbonatgehalt immer kleiner als 1% war.

Bei Tränkung mit 2- bis 9%iger Natronlauge lieferte kein einziger der verwendeten Zellstoffe eine Viscose. Bei 11% war die Viscose schlecht; der Zellstoff war zum größten Teil nicht aufgeschlossen. Deshalb konnte die Viscosität dieser Lösung nicht bestimmt werden. Erst Laugen über 17% lieferten brauchbare Viscosen. Die Alkalicellulosen, die mit stärkerer als 25%iger Natronlauge hergestellt waren, brauchten statt der normalen Sulfidierungszeit von 7 Stunden 12 bis 24 Stunden, um eine einwandfreie Viscose zu liefern.

Tabelle 3.
Anfangsviscositäten bei verschiedener Tränklaugenkonzentration.

Zellstoff	17,5% NaOH	25% NaOH	30% NaOH	35% NaOH
I	23,4	16,5	13,8	10,2
II	9,8	8,2	7,4	6.3
III	32,0	28,0	25,2	21,0
IV	90,0	52,0	33,0	26,0
V	102,0*)	71,0	52,0	39,8
VI	10,0	7,8	6,0	5,4
VII	14,2	10,5	8,1	7,3
VIII	8,2	6,0	5,2	4,6
IX	28,0	24,4	19,6	17,1

*) Nicht faserfrei.

Diese Ergebnisse bestätigen die Erfahrung, daß eine klare und gute Viscoselösung am besten mit einer 17- bis 18%igen Lauge erhalten wird. Man könnte meinen, daß die am stärksten gequollene Cellulose, die in diesem Zustand am reaktionsfähigsten ist, die beste Viscose lieferte. Das Quellungsmaximum ist in 11- bis 12%iger Natronlauge erreicht[3]); eine Lauge dieser Konzentration gibt aber eine vollkommen unbrauchbare Viscose, die sehr viel nicht aufgeschlossene Cellulose enthält. Konzentrationen über 18% liefern zwar weiterhin klare, einwandfreie Sole, deren Viscosität jedoch viel niedriger ist. Mit steigender Konzentration der Tränklauge nimmt die Anfangsviscosität der Viscose um so schneller ab, je höher sie war. (Abb. 1.)

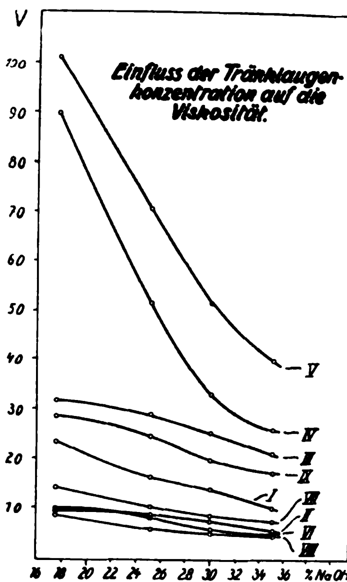


Abb. 1.

III. Tränkzeit.

Die Konzentration der Tränklauge (17,5 und 30%) wurde konstant gehalten und die Einwirkungsdauer der Natronlauge von ½ bis 90 Stunden variiert.

Beschaffenheit der Lösungen:

Konz. d. Tränklauge.

Unter 17,5%:

Auch bei sehr langer Tränkzeit liefert keiner der Zellstoffe eine einwandfreie Viscoselösung.

17,5%:

Nach ½stündiger Tränkungsdauer geben nur 2 von den verwendeten 9 Zellstoffen eine gute Viscoselösung (I und VI).

Nach 1 Stunde liefert ein weiterer Zellstoff (VII) ein brauchbares Produkt.

Nach 2 Stunden liefern alle Zellstoffe gute Lösungen.

30%:

nach ½ Stunde gibt noch kein Zellstoff,
nach 1 Stunde nur ein Zellstoff (VI),
nach 2 Stunden geben alle Zellstoffe gute Lösungen.

Eine zu kurze Tränkzeit kann auch nicht wettgemacht werden durch eine verlängerte Sulfidierungszeit. — Tränkt man länger als 2 Stunden, so entstehen durchweg einwandfreie, klare Lösungen; die verschiedene Tränkungszeit hat aber Unterschiede in der Viscosität der Sole zur Folge:

Viscosität der Lösungen.

Aus dem Kurvenbild Abb. 2 können wir deutlich zwei Regelmäßigkeiten herauslesen:

1. Verlängert man die Tränkzeit bis auf 24 Stunden, so sinkt die Viscosität. Eine weitere Verlängerung der Tränkzeit hat aber keine weitere Verminderung der Viscosität zur Folge, sondern die Viscosität steigt wieder, so daß nach 90stündiger Tränkzeit eine Viscosität resultiert, die auch durch 2stündige Tränkzeit zu erreichen ist.

[3]) A. Lottermoser und H. Radestock, Ztschr. angew. Chem. 39, 834 [1926].

2. Die Viscosität wird mit der Zeit um so mehr erniedrigt, je viscoser die Lösung ist. So hat z. B. (I) nach 2stündiger Tränkzeit einen Viscositätsgrad von 23,4, nach 24stündiger Tränkzeit 12,0; jedoch (VI) nach 2stündiger Tränkzeit 10,0, nach 24stündiger Tränkzeit 7,0. Die Viscosität der hochviscosen Lösung wurde also um rund 50% erniedrigt, die der wenig viscosen nur um 30%.

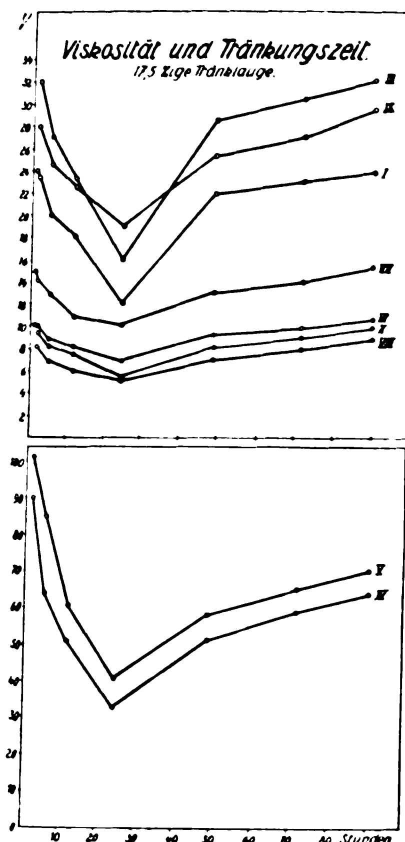


Abb. 2.

Diese beiden Feststellungen gelten sowohl für eine 17%ige Tränklauge (Fig. 2) als auch für eine 30%ige, für welche die Versuchsdaten aber nicht wiedergegeben sind.

Neuere Versuche, die demnächst veröffentlicht werden, haben ergeben, daß der Luftsauerstoff die Vorreife und die Reife maßgebend beeinflußt. Wieweit die oben mitgeteilten Erscheinungen auf die Wirkung des Luftsauerstoffes, der bei diesen Messungen nicht ausgeschlossen war, zurückzuführen ist, soll hier nicht erörtert werden.

IV. Alter der Alkalicellulose.

Wird die aus 17%iger bzw. 30%iger Natronlauge nach zweistündigem Tränken entstandene Alkalicellulose nach dem Abpressen nicht sofort xanthogeniert (wie wir bis jetzt immer verfuhren), sondern einige Zeit sich selbst überlassen, so bekommt man nach Schwefelkohlenstoffzusatz eine um so dünnflüssigere Viscose, je länger die Alkalicellulose sich selbst überlassen, „gealtert", „vorgereift", war.

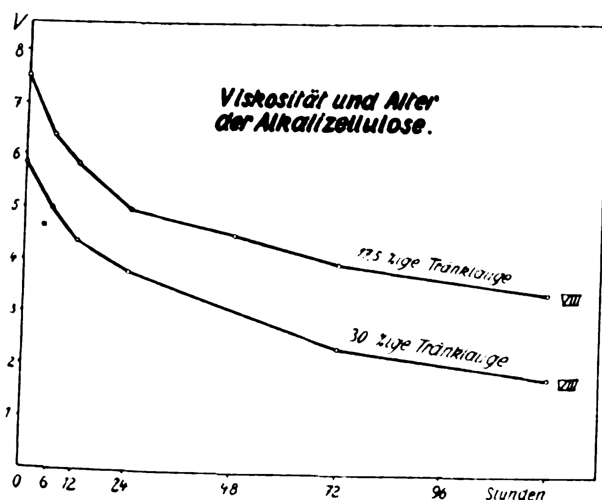


Abb. 3.

So ist z. B. die Viscosität nach 120stündiger Vorreifezeit nur ungefähr halb so groß wie die ohne Vorreife hergestellte. Am stärksten wirkt die Vorreife in den ersten 24 Stunden. Erhöhte Tränklaugenkonzentration beschleunigt die Alterung.

Bezüglich der Wirkung des Luftsauerstoffes sei auf das im vorhergehenden Abschnitt Gesagte hingewiesen.

V. Alterung von Viscoselösungen.

A. In Wasser peptisiert.

Nun wurde die Alterung der Viscoselösungen verfolgt, die aus Alkalicellulosen entstanden waren, welche

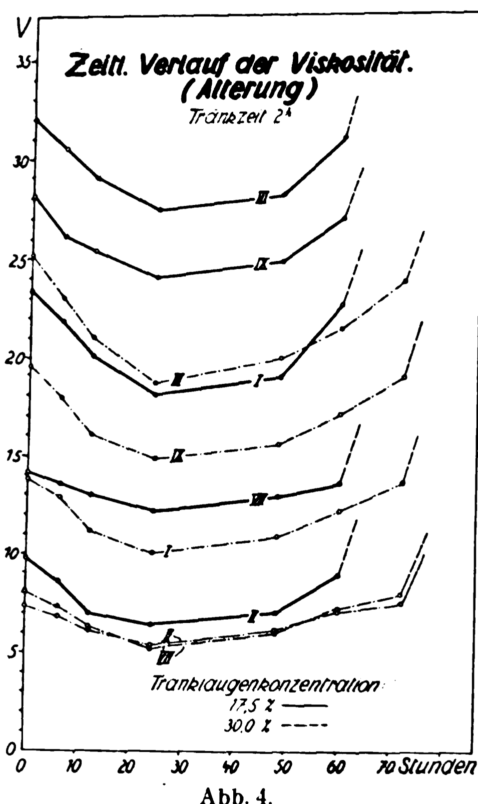


Abb. 4.

mit 17,5- und 30%iger Natronlauge dargestellt worden waren. Die Viscoselösungen enthielten alle 1 g Zellstoff in 200 cm³ Lösung und waren honiggelb bis gelbbraun. Die Alterung wurde viscosimetrisch verfolgt, und es zeigte sich, daß der zeitliche Verlauf der Viscosität bei allen Lösungen dasselbe Kurvenbild ergab.

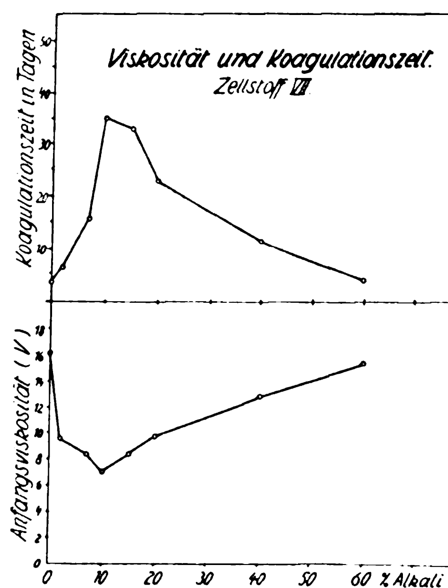


Abb. 5.

Die Viscosität sinkt 24 Stunden lang, steigt langsam wieder an, bis nach 60 Stunden (17,5%ige NaOH) bzw. 72 Stunden (30%ige NaOH) die Lösung koaguliert. Die Kurven für die verschiedenen Zellstoffe unterscheiden sich voneinander nur durch ihre verschiedene absolute Höhe gemäß ihrer verschieden hohen Anfangs-

viscosität. Auch durch eine längere Tränkzeit sowie höhere Tränklaugenkonzentration wird nur die absolute Höhe der Viscositätskurve in dem schon beschriebenen Sinne verändert, nicht aber der Alterungsverlauf der Viscoselösung. Von dem sehr umfangreichen Versuchsmaterial wurde daher nur ein kleiner Teil in Abb. 4 mitgeteilt. Läßt man die durch die Koagulation entstandene Gallerte länger stehen, so tritt Synärese ein.

B. In Alkali peptisiert.

Bei Betrachtung der vorangehenden Kurven (Abb. 4) fällt auf, daß die mit 30%iger Natronlauge hergestellte Viscoselösungen durchweg eine längere Koagulationsdauer haben, als die mit 17,5%iger Lauge hergestellten. — Verfolgt man die Abhängigkeit der Viscosität bzw. der Koagulationszeit der Viscoselösungen von der Konzentration der zur Peptisation der Viscose verwendeten Natronlauge, so erkennt man, daß bei 10% Alkali ein Minimum der Viscosität und ein Maximum der Koagulationszeit besteht.

Auch der Alterungsverlauf der in Alkali peptisierten Lösungen ist ein anderer als der in Wasser peptisierten. Während die Viscosität dieser Lösungen, die nach 24 Stunden ihr Minimum erreicht hatte, im weiteren Verlaufe wieder anstieg (Abb. 4), blieb bei den mit Alkali versetzten Lösungen die Viscosität lange Zeit konstant, um dann plötzlich und steil anzusteigen.

Bezüglich der Wirkung des Sauerstoffes verweisen wir auf das früher Gesagte. [A. 145.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Beiträge zur Kenntnis der Kakaobutter. II.: Die partielle Jodzahl der Fette, insbesondere der Kakaobutter.

(Studien auf dem Fettgebiet, 15. Mitteilung.)

Von Prof. Dr. H. P. Kaufmann,
Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 17. August 1929.)

Aus Rhodanzahl und Jodzahl läßt sich in der früher beschriebenen Weise die prozentuale Zusammensetzung der ungesättigten Bestandteile der meisten Fette ermitteln. Dieser erste Schritt vom Kennzahlensystem zur systematischen Fettanalyse in einer für den täglichen Gebrauch geeigneten Form ist an dem Beispiel der Kakaobutter in der vorigen Mitteilung geschildert worden[1]). Die Bestimmung der Rhodanzahl hat aber vorerst noch zwei Nachteile. Einmal kann die Rhodanlösung nicht längere Zeit auf Vorrat gehalten werden, zum anderen ist die Einwirkungsdauer von 24 Stunden für manche Zwecke, z. B. die laufende Kontrolle der Fetthydrierung, zu lang. Infolgedessen wurde das anfängliche Ziel, die partielle Absättigung mit Halogenen zu erreichen, weiter verfolgt.

Wenn man von mehreren Doppelbindungen einer Fettsäure nur einen Teil mit Halogen absättigen will, so ist es nötig, dessen Aktivität in geeigneter Weise zu regeln. Von den Faktoren, die hier in Frage kommen[2]), ist für praktische Zwecke die Beeinflussung durch den Zusatz von Fremdstoffen in erster Linie wichtig. Im vorliegenden Fall sollte Brom durch den Zusatz von Stoffen, die mit ihm in lockere Bindung treten, in seiner Aktivität derart abgeschwächt werden, daß die Anlagerung an Fette analog der des Rhodans verläuft. Die so auf bromometrischem Weg ermittelte, tunlichst mit der Rhodanzahl übereinstimmende Konstante soll als partielle Jodzahl bezeichnet werden. Die nachstehenden Versuche sind in Gemeinschaft mit Fräulein Dr. Lutenberg ausgeführt worden.

Als Ausgangsmaterial diente die bei der Jodzahlbestimmung bewährte Lösung des Broms in Methylalkohol, der mit Natriumbromid gesättigt ist. In dieser ist das Halogen im Vergleich zu anderen Bromlösungen in seiner Aktivität abgeschwächt. Substitutionsreaktionen treten bei der Einwirkung auf Fette nicht ein, aber die Addition führt zu Werten, die mit den üblichen Jodzahlen übereinstimmen. Zur Mäßigung der Reaktion wurden daher zahlreiche Zusätze anorganischer und organischer Stoffe geprüft. Bei diesen Versuchen erwies sich bisher nur die gleichzeitige Anwendung von Jod — unter genauer Regelung der übrigen Faktoren, vor allem Konzentration, Versuchsdauer und Fettlösungsmittel — als aussichtsreich. Setzt man einer $n/_{10}$-Lösung von Brom und Methylalkohol, der mit Natriumbromid gesättigt ist, die dem Brom äquivalente Menge Jod hinzu, so erweist sich die Aktivität einer derartigen Lösung bei Substitutions- oder Additionsreaktionen um einen weiteren Grad abgeschwächt. Salicylsäure liefert mit wäßriger Bromlösung ein Tetrabromid, mit methylalkoholischer Natriumbromid enthaltender Bromlösung ein Dibromid (das auf diesem Wege auch präparativ zu gewinnen ist[3])), es tritt aber keine Reaktion, bei sonst gleichen Bedingungen, ein, wenn außerdem Jod zugegen ist. Ähnliche Ergebnisse wurden bei dem Studium anderer Additions- und Substitutionsreaktionen erzielt.

Über die erste Anwendung der neuen Lösung auf dem Fettgebiet ist bereits an anderer Stelle[4]) berichtet und auf den Chemismus der stark herabgeminderten Halogenaktivität eingegangen worden. Bei diesen Versuchen handelte es sich um die Analyse von Holzölen. Die partiellen Jodzahlen entsprachen innerhalb geringer Fehlergrenzen den Rhodanzahlen. Am Glycerid der β-Elaeostearinsäure wurde bestätigt, daß das Halogen, wie das Rhodan, nur eine der drei Doppelbindungen der Fettsäure angriff. Bei der nachstehend beschriebenen Untersuchung anderer Fette erwiesen sich aber die Ergebnisse und die grundlegenden Reaktionen als weniger einfach.

Die Herstellung der Lösung — zahlreiche Vorversuche, die zu dieser führten, können hier nicht gebracht werden — geschah wie folgt:

Methanol „Kahlbaum" wird mit Natriumbromid (bei 130° völlig getrocknet und staubfein zerrieben) gesättigt. Hierzu wird aus einer Feinbürette die der 1/10 Normalität entsprechende Menge Brom „Kahlbaum" hinzugefügt (für 1 l 2,55 cm³). Außerdem wird die 1/10 Normalität entsprechende

[1]) Ztschr. angew. Chem. 42, 402 [1929].

[2]) Siehe H. P. Kaufmann u. E. Hansen-Schmidt, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 263, 32 [1925].

[3]) Diss. A. Kormann, Jena 1927.

[4]) H. P. Kaufmann und Ch. Lutenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 392 [1929].

Menge Jod auf der analytischen Waage abgewogen und gleichfalls zugegeben. Gut durchschütteln. Gefäße gut trocknen. Zur Titerbestimmung wird eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter mit wäßriger Kaliumjodid-Lösung (5%ig) zur Umsetzung gebracht und das Gesamtjod mit Natriumthiosulfat bestimmt. Der Titer der Lösung ist bei reinen Reagenzien konstant. Die fertige Lösung wird als Vorrat am besten in brauner Flasche und im Dunkeln aufbewahrt.

Für die Durchführung der Bestimmung erschien auf Grund orientierender Versuche folgende Arbeitsvorschrift zur allgemeineren Anwendung geeignet:

Menge des Fettes:	0,08—0,1 g	bei hohen Jodzahlen	(über 130)
	0,1 —0,12 „	„ mittleren „	(„ 70)
	0,2 —0,3 „	„ kleinen „	(„ 25)
	0,5 —1 „	„ kleinsten „	(unter 25)

Das abgewogene Fett wird in einem Jodzahlkolben (zweckmäßiger, da stabiler, sind Pulverflaschen mit gut eingeschliffenem Stopfen) in 15 cm³ eines Gemisches gleicher Volumenteile Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (beides Kahlbaumsche Präparate; der Tetrachlorkohlenstoff wird über P_2O_5 destilliert) gelöst. Dazu gibt man 20 cm³ der beschriebenen $n/_5$-BrJ-Lösung und läßt 2—3 Stunden im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit werden 10 cm³ einer 5%igen wäßrigen Kaliumjodidlösung hinzugefügt. Das ausgeschiedene und bereits vorhandene Jod werden in üblicher Weise mit Natriumthiosulfat bestimmt.

In dieser Weise wurden zahlreiche Fette untersucht. Indem man mit jedem einzelnen Fett eine Serie von Versuchen mit verschiedener Versuchsdauer durchführte, konnte festgestellt werden, ob und innerhalb welcher Zeiten ein Haltepunkt der Addition eintrat, der auf eine mit der Rhodanzahl übereinstimmende partielle Anlagerung schließen ließ. Hierbei konnten zwei Gruppen von Fetten unterschieden werden. Die eine lieferte partielle Jodzahlen, die mit den Rhodanzahlen übereinstimmten, wenn man die oben geschilderte Versuchsanordnung einhielt. Darüber gibt folgende Tabelle Auskunft:

Fett	JZ.	pJZ.	RhZ.
Cocosöl	10,7	8,4	8,3
Palmkernfett	16,8	12,9	13,0
Babassufett	18,8	15,2	15,1
Milchfett	25,6	20,7	21,7
Schweinefett	49,5	44,9	44,2
Erdnußöl	89,3	71,1	69,5
Maisöl	111,7	77,4	77,6
Sesamöl	112,2	76,7	78,1
Rüböl	106,0	79,7	80,9
Lebertran	156,8	99,7	101,0
Holzöl	157,0	82,6	81,4
Leinöl	180,5	117,5	117,6
Perillaöl	197,2	126,5	126,3

Bei diesen Fetten stimmen Rhodanzahl und partielle Jodzahl befriedigend (Differenz höchstens 2 Einheiten) überein. Bei einer zweiten Gruppe von Fetten (Rinderfett, Hammelfett, Olivenöl, Ricinusöl, Haselnußöl, Sojaöl, gehärtete Fette usw.) sind aber bei gleicher Versuchsanordnung erhebliche Abweichungen, teils nach unten, teils nach oben, vorhanden. Dies führte dazu, die reinen Säuren und ihre einfachen Glyceride in gleicher Weise zu prüfen, eine Aufgabe, an die man eigentlich vor der Untersuchung der Fette hätte gehen sollen, wie dies bei der erstmaligen Verwendung von Rhodan geschah[5]). Es ist aber ein glücklicher Zufall, daß umgekehrt verfahren wurde, denn die freien Säuren und einige untersuchte Glyceride zeigten ein unerwartetes Verhalten. Bei den in nebenstehenden Tabelle zusammengestellten Fetten liegen die verschiedensten ungesättigten Säuren vor, und in Anbetracht der Übereinstimmung von partieller Jodzahl und Rhodanzahl hätte man eine Bestätigung der mit Rhodan erhaltenen Befunde erwarten sollen. Ölsäure z. B. hätte eine mit der Jodzahl und Rhodanzahl übereinstimmende partielle Jodzahl, Linolsäure dagegen eine partielle Jodzahl ergeben müssen, die gleich der Hälfte der Jodzahl war. Jedoch trafen nur bei dem schon erwähnten Beispiel des β-Elaeostearinsäureglycerids diese Erwartungen ein. Die übrigen Säuren ergaben Werte, deren Deutung bisher nicht möglich ist, die auch einen genügend scharf ausgesprochenen Haltepunkt der Addition nicht erkennen lassen. Von diesen Versuchen soll nur die Prüfung von zwei Paaren cis-trans-isomerer Fettsäuren angeführt werden, und zwar deshalb, weil hier die Addition von Halogen nach der Methode der Bestimmung der partiellen Jodzahl Unterschiede in der Aktivität der stereoisomeren Säuren erkennen läßt, die bei der üblichen Jodzahlbestimmung nicht zutage treten.

Ölsäure[6])		Elaidinsäure[7])	
Zeit	pJZ.	Zeit	pJZ.
1 Std.	73,9	2 Std.	40,6
2 „	75,8	3 „	41,3
3 „	75,7	4 „	42,4
4 „	75,7	5 „	41,3
5 „	75,8	6 „	42,9
10 „	75,9	8 „	43,8

Erucasäure[7])		Brassidinsäure[7])	
Zeit	pJZ.	Zeit	pJZ.
2 Std.	61,6	2 Std.	39,8
3 „	63,0	3 „	40,8
5 „	68,0	5 „	41,8

Die neue Lösung läßt also erkennen, daß Ölsäure schneller als Elaidinsäure, Erucasäure schneller als Brassidinsäure addiert. Wenn man der Auffassung folgt, daß trans-Formen weniger aktiv sind als cis-Formen[8]) (vergleichsweise Fumar- und Maleinsäure), so ergibt sich daraus, daß Ölsäure und Erucasäure die cis-Konfiguration, Elaidinsäure und Brassidinsäure dagegen die trans-Konfiguration vorstellen. Die Literaturangaben über diese Frage sind widersprechend. Für die trans-Form der Ölsäure sprechen sich z. B. Becker und Janke[9]) und Nicolet und Pelz[10]) aus; das gleiche geschieht ohne nähere Literaturangaben in Ubbelohdes Handbuch der Öle und Fette[11]). Andere Forscher aber teilen der Ölsäure die cis-Konfiguration zu, so Adam[12]) auf Grund der Untersuchung monomolekularer Schichten nach der Langmuirschen Methode,

[5]) H. P. Kaufmann u. H. Wette, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 263, 675 [1925].

[6]) Das Präparat war reinste Ölsäure der JZ. 89,7, von Herrn Geheimrat Holde freundlichst überlassen.

[7]) Präparate von Kahlbaum, nochmals zweimal umkristallisiert.

[8]) A. Werner, Lehrbuch der Stereoisomerie, Verlag G. Fischer, Jena 1904, S. 217; siehe aber auch die Versuche von v. Anwers über die Crotonsäuren, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 715 [1923]; E. Ott, ebenda 61, 2124 [1928]. Knauss u. Smull dagegen behaupten, daß die cis-Modifikationen stereoisomerer Verbindungen allgemein mit Brom schwierig reagieren, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2808 [1927]; Chem. Ztrbl. 1928, I, 315.

[9]) Ztschr. physikal. Chem. 99, 267 [1921].

[10]) Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1145 [1922].

[11]) Verlag Hirzel, Leipzig 1929, Bd. I, S. 92.

[12]) Nature 107, 522 [1921].

weiterhin G. und R. Robinson[13]) sowie A. Gonzalez[14]) auf Grund der Ergebnisse partieller Reduktion der Stearolsäure. J. Boeseken und A. H. Belinfante[15]) führten Ölsäure und Elaidinsäure über Äthylester, Alkohol, Bromid und Jodid in die entsprechenden Octodecene über, wobei keine Umlagerung stattfindet. Ölsäure ergab das cis-Octodecen-(9), erkannt auf Grund der Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Octodecenoxyd-(9); Elaidinsäure lieferte bei gleicher Behandlung die trans-Form und das Octodecandiol-(9,10). Es wäre also Ölsäure als malenoide, Elaidinsäure als fumaroide Form zu betrachten. Wir schließen uns, wie auch Hilditch[16]), dieser Auffassung an.

Zahlreiche Versuche mit Ölsäure verschiedener Herkunft, mit Linolsäure, Elaidinsäure, Erucasäure usw. erbrachten keinerlei eindeutige Ergebnisse. Wie ist es nun zu erklären, daß Fette, in denen diese Säuren vorkommen, partielle Jodzahlen liefern, die gleich den Rhodanzahlen sind, während die freien Säuren sich abweichend verhalten? Bei der Ölsäure kann zunächst der Gedanke auftauchen, daß das untersuchte Präparat nicht einheitlich, etwa ein Gemisch Isomerer, sei. Auch in den Naturfetten könnte die als Ölsäure angesprochene Säure unter Umständen wechselnder Zusammensetzung sein. So fand Hilditch[17]) bei der Untersuchung von Rüböl, daß ein bis zwei Prozent der Gesamtfettsäuren aus isomeren Ölsäuren bestehen. Es könnten Beimischungen von Ölsäuren, deren Doppelbindung verschoben ist, vorliegen, wodurch die üblichen Konstanten nicht verändert zu sein brauchen. Aber weder die Darstellung von Ölsäure aus verschiedenen Fetten noch die Destillation im Hochvakuum ergab Präparate, die eindeutiges Verhalten zeigen. So muß die Erklärung vorläufig auf anderen Annahmen fußen.

Die durch die neue Bromlösung gegebene Addition des Broms kann als sehr selektiv angesprochen werden. Sie gestattet gewissermaßen, das Molekül einer ungesättigten Substanz auf verfügbare Valenzüberschüsse „abzutasten". Dementsprechend wären feine Nuancierungen in der Aktivität von Doppelbindungen zu erkennen. Nun ist es als wahrscheinlich anzusprechen, daß die Doppelbindung ungesättigter Fettsäuren in bezug auf die Menge verfügbarer Restaffinität durch die Art der Bindung der Säure beeinflußt wird. Die Doppelbindung der freien Säure wäre also in bezug auf ihre Aktivität anders als die Doppelbindung eines Glycerids der Ölsäure, und bei letzterem wiederum wäre ein Unterschied zwischen einfachem und gemischtem Glycerid zu machen. Der Ölsäurerest in einem Triolein könnte sich also gegenüber einem geeignet eingestellten Brom anders verhalten als ein solcher in einem Palmitoolein oder einem Oleodistearin. Es könnten so zwei Gruppen von Fetten denkbar sein: bei der einen wäre die Aktivität der ungesättigten Reste so beeinflußt, daß die neue Lösung Brom so reagieren läßt, wie Rhodan reagiert; bei der anderen aber ist die Aktivität so verschoben, daß Haltepunkte in dem bei der Bestimmung gewählten Zeitintervall nicht zu beobachten sind.

Einfache Glyceride liegen in den Naturfetten nur selten vor. Dies zeigen neuere Versuche von Hilditch und Lea, die nach der Methode von Armstrong und Hilditch sowie nach der von Hilditch die Zusammensetzung der Glyceride in einigen natürlichen Fetten ermittelten. Wir könnten also vermuten, daß im Holzöl das einfache Triglycerid der Elaeostearinsäure vorliegt, das wir in isolierter Form untersuchten. Die übrigen Fette zeigen nur in einer Gruppe diejenigen gemischten Glyceride, deren ungesättigte Bestandteile eine definierte selektive Bromierung erlauben. Es wäre also hier das Brom in Gegenwart von Jod, Natriumbromid und Methylalkohol selektiver als das Rhodan, das derart feine Unterschiede nicht macht.

Nicht unmöglich ist auch, daß stereochemische Verhältnisse eine Rolle spielen. Über diese sind wir bei den Fetten noch ganz unvollkommen orientiert. Könnte man mit einer geeigneten Regelung der Aktivität von Brom durch dessen Addition z. B. cis-trans-isomere ungesättigte Säuren auch in den Fetten identifizieren, so wäre dies ein Ergebnis von Belang.

Wie nun auch die theoretische Deutung des Mißerfolges bei der „zweiten Gruppe" von Fetten sei, fest steht, daß zahlreiche andere Fette in leicht reproduzierbarer Weise — für Nachprüfung unserer Ergebnisse an Fetten anderer Provenienz sind wir dankbar — mit der neuen Lösung Jodzahlen ergeben, die mit den Rhodanzahlen weitgehend übereinstimmen. Die partielle Jodzahl ergänzt und kontrolliert in geeigneten Fällen die Rhodanzahl. Die geringere Reaktionsdauer (2—3 Stunden) und die gute Titerbeständigkeit der Bromjodlösung sind Vorzüge gegenüber der Rhodanzahlmethode. Der Nachteil liegt in der größeren Empfindlichkeit, die schon daran erkennbar ist, daß nicht alle Fette wunschgemäß zu analysieren sind. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß diese subtile Methode bei technischen Verunreinigungen, beispielsweise mit Fetten der „zweiten Gruppe", nicht anwendbar ist. Sie kann also vorläufig die Rhodanzahl nicht ersetzen, die eine genaue und bewährte Konstante bleiben wird. Vielleicht ist die partielle Jodzahl aber geeignet, bei weiterer Erforschung, mit der wir beschäftigt sind, noch zweckmäßigere Anwendungen zu finden. So ist die partielle Jodzahl von gehärteten Fetten kleiner als die Rhodanzahl, da die festen Isoölsäuren das Halogen der neuen Lösung schwerer anlagern als Rhodan.

Als Abkürzung der neuen Konstante wird pJZ. in Vorschlag gebracht.

Die partielle Jodzahl der Kakaobutter.

Ein Beispiel eines Fettes, das mit Hilfe der partiellen Jodzahl genauer charakterisiert werden kann, ist die Kakaobutter.

Kakaopreßbutter (bezogen von der Firma Robert Berger, Pößneck) wurde in üblicher Weise untersucht. Um einen Haltepunkt erkennen zu können, kamen verschiedene Zeiten zur Anwendung:

Zeit:	sofort	15 Min.	30 Min.	45 Min.	1 Std.	2 Std.	3 Std.
pJZ.	5,33	27,79	30,08	30,33	30,07	30,58	30,64

Zeit:	4 Std.	5 Std.	6 Std.	8 Std.	10 Std.	15 Std.	24 Std.
pJZ.	30,95	31,08	30,89	31,22	31,10	32,07	33,54

Es zeigt sich, daß auch hier bei 2—3 Stunden ein Haltepunkt vorhanden ist, der sich allerdings noch über ein größeres Zeitintervall erstreckt. Um ein genaueres Bild zu erhalten, prüften wir nun bei 2—3stündiger Versuchsdauer zahlreiche Präparate reiner Preßbutter, die von industrieller Seite zur Verfügung gestellt worden waren.

[13]) Journ. chem. Soc. London 127, 175 [1925].
[14]) Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 24, 156; Chem. Ztrbl. 1926, II, 184.
[15]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 914 [1926].
[16]) Journ. chem. Soc. London 128, 1828 [1926].
[17]) Journ. Soc. chem. Ind. 46, 462 [1927].

Partielle Jodzahlen reiner Kakaopreßbutter.

Herkunft	JZ.	Einwaage g	Verbr. an cm³ $^n/_{10}$-BrJ	pJZ.
Kakaobutter v. Verb. D. Schokoladefabrikanten	36,8	0,2090	5,39	32,7
		0,2016	5,07	31,9
Berger	36,2	0,2047	5,13	31,8
		0,2847	5,30	31,3
Burkbraun	35,6	0,1843	4,44	30,7
		0,1972	4,70	30,2
Hartwig & Vogel	36,9	0,2066	5,20	31,9
		0,2091	5,35	32,5
Hauswaldt	35,5	0,3211	7,79	30,8
		0,2057	4,99	30,8
Hildebrand	35,8	0,2046	5,01	31,1
		0,2090	5,21	31,6
Most 1049	37,4	0,1974	4,98	32,0
		0,2264	5,75	32,2
Most 1050	36,7	0,2125	5,25	31,4
		0,2016	5,10	32,1
Mauxion	36,2	0,2138	5,31	31,5
		0,1981	4,93	31,6
Neugebaur & Lohmann	34,9	0,2214	5,50	31,3
		0,2025	4,94	30,9
Reichardt	36,3	0,2128	5,33	31,8
		0,2065	5,21	32,0
Schwerter I	37,6	0,2076	5,39	32,9
		0,2010	5,23	33,0
Schwerter II	36,1	0,2245	5,63	31,8
		0,1903	4,83	32,2
Riquet	36,3	0,2123	5,34	31,9
		0,2169	5,47	32,0
Rüger	36,3	0,3237	7,83	30,7
		0,3098	7,46	30,5
Sarotti	36,2	0,1963	4,87	31,5
		0,2022	5,01	31,4
Sprengel	36,5	0,2059	5,20	32,0
		0,2122	5,35	32,0
Stollwerck, präpariert	35,8	0,2073	5,03	30,8
		0,2075	5,12	31,3
Stollwerck, unpräpariert	35,9	0,2108	5,20	31,3
		0,2098	5,30	32,2

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die partielle Jodzahl der Kakaobutter innerhalb weniger Einheiten schwankt. Die meisten Werte liegen bei 31 und 32; 33 erreicht nur Schwerter I, das auch durch seine hohe Jodzahl und Rhodanzahl die äußerste Grenze nach oben gibt. Diese Werte zeigen eine Diskrepanz zwischen Jodzahl und partieller Jodzahl von etwa 5 Einheiten. Die partiellen Jodzahlen bleiben nur um eine Kleinigkeit hinter den Rhodanzahlen zurück. Welche Ursache dafür verantwortlich zu machen ist, kann vorerst nicht entschieden werden. Wenn nicht Fremdstoffe (Unverseifbares) daran schuld sind, so könnte ein geringer Teil einer ungesättigten Säure innerhalb eines Glycerids derart gebunden sein, daß ein verschiedenes Verhalten von Rhodan und Brom gegenüber der mehrfachen Bindung sich ergibt. Auf alle Fälle darf die partielle Jodzahl als neue, sehr eng umgrenzte Konstante reiner Kakaobutter willkommen sein. Ihr Wert wird besonders bei der Untersuchung von Verfälschungen mit gehärteten Fetten zutage treten, über die in einer der nächsten Mitteilungen berichtet werden soll. [A. 135.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Fachausschuß für Staubtechnik im Verein deutscher Ingenieure.

Dortmund, 27. September 1929.

Die Arbeitsgruppe Meßwesen hatte einen Entwurf für staubtechnische Begriffsbestimmungen ausgearbeitet, der in seiner ursprünglichen Form lautet:

1. Staub: Unter den obwaltenden Kräften flugfähige Teile fester Körper. — 2. Spezifisches Gewicht (Maßeinheit kg/m³): Das Gewicht der porenlosen Raumeinheit; wenn ohne nähere Angabe, unter Bezug auf 20° und 760 mm Hg. — 3. Raumgewicht (Maßeinheit kg/m³): Das Gewicht der Raumeinheit der festen, flugförmigen Körper im Anfallzustand mit Poren, aber ohne die Räume zwischen den Staubteilchen. — 4. Schüttgewicht (Maßeinheit kg/m³): Das Gewicht der Raumeinheit des lagernden Staubes. — 5. Rüttelgewicht (Maßeinheit kg/m³): Das Gewicht der Raumeinheit des Staubes bei dichtester Lagerung. — 6. Spezifisches Volumen (Maßgröße m³/kg): Der umgekehrte Wert des spezifischen Gewichts (siehe Ziffer 2). — 7. Körpervolumen (Maßgröße m³/kg): Der umgekehrte Wert des Raumgewichts (siehe Ziffer 3). — 8. Schüttvolumen (Maßgröße m³/kg): Der umgekehrte Wert des Schüttgewichts (siehe Ziffer 4). — 9. Rüttelvolumen (Maßgröße m³/kg): Der umgekehrte Wert des Rüttelgewichts (siehe Ziffer 5). — 10. Poren sind die nicht von Feststoffen erfüllten Räume innerhalb der Staubteilchen. — 11. Zwischenräume sind die Räume zwischen den lagernden Staubteilchen. — 12. Nebel: Gas mit schwebenden Flüssigkeitsteilchen (Staubgas oder Staubluft). — 13. Staubluft: Gas mit darin schwebendem Staub (Luft). — 14. Staubgehalt (Maßgröße g bzw. mg, die Meßgröße anzugeben, wenn Zweifel möglich sind): Das Gewicht des Staubes in einer Gasmenge. — 15. Staubdichte (Maßgröße g/m³ bzw. mg/m³, die Meßgröße anzugeben, wenn Zweifel möglich sind): Staubgewicht in 1 m³ Gas, wenn nicht näher angegeben, vom normalen Zustand (20° und 760 mm Hg). — 16. Gasreiniger sind Vorrichtungen zur Abscheidung von festen, flüssigen oder gasförmigen Beimischungen aus Gasen. — 17. Entstauber sind Einrichtungen zur Abscheidung von Staub aus Gasen. — 18. Rohgas ist das in den Entstauber einströmende Gas. — 19. Reingas ist das den Entstauber verlassende Gas. — 20. Entstaubungsanlage ist die Gesamtheit der zum Betrieb eines Entstaubers nötigen Vorrichtungen. — 21. Innerer spezifischer Energiebedarf des Entstaubers ist die aus einem Kubikmeter des zu reinigenden Gases zum Betrieb des Entstaubers entnommene Energie. — 22. Äußerer spezifischer Energiebedarf ist die für die Reinigung von 1 cm³ Gas zum Betrieb des Entstaubers von außen zugeführte Energie (elektrische Kraft, Riemenantrieb usw.). — 23. Effektiver spezifischer Energiebedarf des Entstaubers ist die Summe der zur Reinigung von 1 cm³ Gas beim günstigsten Entstauberbetrieb aufzuwendende innere und äußere Energie.

Patentanwalt Dr.-Ing. Meldau, Berlin: *Bericht der Arbeitsgruppe „Meßwesen" über staubtechnische Begriffsbestimmungen.* —

In der Aussprache wird zu den vorgeschlagenen Begriffsbestimmungen über spezifisches Gewicht, Raumgewicht, Schüttgewicht, Rüttelgewicht, spezifisches Volumen, Körpervolumen, Schüttvolumen und Rüttelvolumen gegen die Definition des spezifischen Gewichts Einwand erhoben. Es wird dann eingefügt: „spezifisches Gewicht des Staubbildners", um Mißverständnissen vorzubeugen. Im übrigen werden die vorgeschlagenen Definitionen angenommen; es sollen zu dem Entwurf noch Erläuterungen herausgegeben werden. Unverändert angenommen werden die Definitionen für Poren, Zwischenräume, Nebel und Staubluft. Zu den Begriffsbestimmungen Staubgehalt und Staubdichte dagegen erheben sich Bedenken, es wird dann an Stelle von 14, Staubgehalt, gesagt Staubanfall und an Stelle von 15, Staubdichte, Staubgehalt. Ein Unterschied zwischen diesen beiden Begriffen soll aber aufrechterhalten werden, um zu zeigen, daß es sich um verschiedene Maßgrößen handelt. Die Definitionen für Gasreiniger, Entstauber, Rohgas, Reingas- und Entstaubungsanlagen bleiben unverändert; es handelt sich hier nur um die Aufzählung allgemein üblicher technischer Bezeichnungen. Die letzten drei Definitionen, die sich mit dem

inneren spezifischen Energiebedarf, dem äußeren spezifischen Energiebedarf und dem effektiven spezifischen Energiebedarf des Entstaubers befassen, wurden zur Erklärung gegebener Gewährleistungen aufgenommen. Auf Vorschlag von Geheimrat Klein wird aber das Wort „Energiebedarf" ersetzt durch „Energieverbrauch" und statt „effektiver spezifischer Energiebedarf" gesagt „Gesamtverbrauch", außerdem soll angegeben werden, in welcher Meßgröße der Energieverbrauch angegeben werden soll. Es lassen sich ja alle Werte auf eine Größe bringen: mkg/cm³St. —

Direktor Schulte, Essen: „*Erfahrungen mit Rauchgasentstaubungsanlagen im Ruhrgebiet.*"

Es handelte sich bei der Zeche „Mont Cenis" darum, sehr schnell eine Rauchgasentstaubungsanlage in Betrieb zu nehmen, da vom Bergamt mitgeteilt wurde, daß der Betrieb in acht Tagen stillgelegt würde, wenn nicht die Staubbelästigungen bis dahin beseitigt wären. Für die Errichtung einer elektrischen Anlage fehlte die Zeit, und es wurde eine reine Naßentstaubung gewählt. Die Anlage besteht in einer Doppelberieselung; der erste Teil ist unter dem Vorwärmer angebracht, wo die Gase von oben nach unten streichen, und zwar durch eine Kaskadenberieselung. Die Rauchgase streichen von oben nach unten. Die Düsen sind aus hochwertiger Phosphorbronze, die eine Benetzung des Staubes bewirken und einen Teil des Staubes schon niederschlagen. Der Staub geht auf die Sohle des Fuchses. Diese Berieselung genügte jedoch noch nicht, und es wurde ein Aufbau mit Düsenberieselung im Schlot aufgesetzt. Eine weitere Gasentstaubungsanlage auf der Duisburger Kupferhütte arbeitet nach einem anderen System. Hier ist ein Exhaustor (Zyklon) in Verbindung mit einem Naßentstauber in Betrieb. Die Gase werden tangential umgewirbelt und durch einen Einbau im Zyklon gezwungen, eine große Geschwindigkeit anzunehmen. Durch Richtungsänderung und Querschnittsvergrößerung beim Austritt wird der Staub abgeschieden. Darüber befindet sich dann die Berieselungsanlage, die die Reste des Staubes entfernt. Die dritte Rauchgasentstaubungsanlage befindet sich im Gemeinschaftswerk Hattingen. Die Rauchgasbelästigungen sind in allen Fällen nur aufgetreten bei Saugzuganlagen mit Kohlenstaubfeuerung, während bei Anschluß an hohe Schornsteine keine Klagen über Rauchbelästigungen auftreten. In Hattingen wird eine reine Trockenreinigungsanlage verwendet; man stützt sich hier auf Erfahrungen in Hüttenwerken. Es wird eine Vorentstaubung mit Kettenfiltern vorgenommen. Mit dieser Anlage ist ein guter Entstaubungsgrad erreicht worden. Vortr. macht dann Angaben über die zu beseitigenden Rauchgasmengen, die Kosten und die Wirtschaftlichkeit der Anlagen. —

Dr. Schultes, Essen: „*Erfahrungen mit dem Allnerschen Gerät bei der Feststellung des Staubgehaltes von Gasen.*" —

Dr. Gume, Berlin: „*Mikroskopische Untersuchungen von Industriestauben.*"

Die große Formenmannigfaltigkeit des Staubes ist für die Staubtechnik von großer Wichtigkeit, Schütt- und Rüttelgewicht sind von der Form der Teilchen abhängig, auch das Schwebevermögen wird entscheidend durch die Form beeinflußt. Die Stokesche Formel gilt, streng genommen, nur für Kugeln. Vortr. weist darauf hin, daß das Schwebevermögen in die Begriffsbestimmungen für Staub nicht aufgenommen ist; man könnte in Anlehnung an die Einteilung in der Wetterkunde als maximal schwebefähig Stoffe von dem Durchmesser bezeichnen, deren Fallgeschwindigkeit der eines Wassertröpfchens von 50 $m\mu$ gleich ist. Das würde bei Kohlenstoff eine Größe von 44 $m\mu$, bei Flugasche 35 $m\mu$, bei Zement 28 $m\mu$ bedeuten. Die Form des Staubes ist auch für die Abscheidung von Bedeutung und spielt für das Haftvermögen eine Rolle. Auch die Deckkraft von Farben ist von der Korngröße abhängig. In der Gewerbehygiene spielt die Staubform ebenfalls eine große Rolle. Scharfe, zackige Staubkörner sind für den menschlichen Organismus schädlicher als runde. Zum Schluß verweist Vortr. auf die Bedeutung des polarisierten Lichts für die Untersuchung der Staube. —

Direktor Dr.-Ing. Froitzheim, Dortmund: „*Elektrofilteranlage der Vereinigten Stahlwerke, Abteilung Dortmund-Union.*" —

Reichsausschuß für Metallschutz.

Jahresversammlung in Wien, 6. bis 10. Oktober 1929, gemeinsam mit dem österr. Ausschuß für Metallschutz.

Oberreg.-Rat Prof. Dr. E. Maaß, Berlin: „*Einführung in die Theorien der Korrosionsforschung und ihre wirtschaftliche Bedeutung.*"

Unter „Korrosion" versteht man die Zerstörung eines festen Körpers, die durch unbeabsichtigte chemische oder elektrochemische Angriffe von der Oberfläche ausgeht. Insbesondere bei den metallischen Werkstoffen unterscheidet man folgende Erscheinungsformen der Korrosion: 1. gleichmäßige Zerstörung des Materials und 2. örtliche oder punktförmige Zerstörung (pittings). Außerdem findet man beim Roheisen, vor allem beim Gußeisen, die Graphitierung oder Spongiose. Für Zerstörungen von örtlichem Charakter an sonst gesunden Metalllegierungen ist die Bezeichnung „selektive Korrosion" üblich. Die älteren Korrosionstheorien besitzen nur noch historisches Interesse, nachdem man erkannt hat, daß die Korrosion an Metallen primär stets durch elektrochemische Vorgänge eingeleitet wird. Vortr. bespricht die Lösungstheorie von Nernst sowie die Doppel- oder Grenzschicht (molekularer Kondensator) nach Helmholtz. Bei der Auflösung von Metallen spielt die Ausbildung von Lokalelementen und Konzentrationselementen eine bedeutende Rolle. Auch Kolloide sind auf den Rostprozeß von Einfluß. Mit dem theoretischen Eindringen in das Wesen der Korrosion hat die praktische Korrosionsverhütung bisher nicht gleichen Schritt gehalten. Bei Ausführung von Eisenkonstruktionen muß die Verwendung ungleicher Metalle möglichst vermieden werden. Auch auf die Bauform ist Rücksicht zu nehmen, denn je einfacher die Linien sind, um so geringer ist die Gefahr der Angriffsmöglichkeit. Vortr. macht zuletzt zahlenmäßige Angaben über die jährlichen Verluste infolge Rostbildung. —

Prof. Dr. W. J. Müller, Wien: „*Über Passivität von Metallen.*"

Für die Passivität der Metalle existieren drei Theorien, die Metalltheorie (Schönbein), die Oxydhauttheorie (Faraday) und die Sauerstofftheorie (Belck). Die systematischen Untersuchungen des Vortr. ergaben als Hauptresultat, daß Passivität sowohl durch Schichten als auch durch eine Umwandlung des Metalles in der Oberfläche verursacht werden kann. Unter Verwendung einer geschützten Elektrode, d. h. einer Elektrode, an welcher jede Diffusion, außer der durch den elektrischen Strom eintretenden, vermieden wird, war es möglich, den Passivierungsvorgang bei einer Anzahl von Metallen quantitativ zu verfolgen. Die erste Phase jeder anodischen Passivierung ist ein Bedeckungsvorgang, wobei in vielen Fällen die normalen Hydrate der Sulfate die Deckschicht bilden. Bei Eisen, Chrom, Nickel und Blei tritt bei höheren Anfangsstromdichten während des Stromabfalls durch die Bedeckungspolarisation ein neuer Vorgang am Metall ein, der entweder in Sauerstoffentwicklung oder aber in hochwertigem Inlösunggehen bestehen kann. Dieser Vorgang ist mit einer effektiven Änderung des Polarisationszustandes des Metalles selbst verknüpft und tritt nur dann ein, wenn die im Metall wirksame effektive Stromdichte durch die Bedeckungspolarisation auf Werte von etwa 100 bis 200 Amp./qcm gestiegen ist. Ferner konnte Vortr. nachweisen, daß die spontane Passivität oder Luftpassivität darin besteht, daß sich alle unedlen Metalle an der Luft mit einer Oxyd- oder Hydroxydschicht bedecken. Diese Schicht bewirkt eine größere oder geringere Potentialverschiebung, welche im wesentlichen von dem Eigenpotential der Schicht gegen die Lösung abhängt. —

Prof. Dr. E. Schiebold, Leipzig: „*Kristallbau und chemischer Angriff.*"

Bei der Korrosion der Metalle handelt es sich um die Wechselwirkung zwischen der kristallinen Metallphase und dem korrodierenden Agens, wobei die Beschaffenheit der Kristalle eine entscheidende Rolle spielt. Durch den Zusammenbau der Kristalle zu dem vielkristallinen metallischen Werkstoff können zwar die Erscheinungen mannigfach verändert werden, doch nicht in dem Maße, daß die Eigenschaften des Einzelkornes ihren maßgebenden Einfluß verlieren. Nach kurzem Hinweis auf die Gesetzmäßigkeiten beim Kristallwachstum bespricht Vortr. die bisherigen Forschungen über die Auflösung von

Kristallen und die Anisotropie des chemischen Angriffs von Kristallbauwerken. Es zeigt sich, daß die gleichen Faktoren, welche die Auflösungs- bzw. Reaktionsgeschwindigkeit bei Kristallen der verschiedensten chemischen Zusammensetzung (Metalle, Legierungen, Salze, Silicate) bedingen, auch für die Korrosionsgeschwindigkeit mitbestimmend sind. Die neueren Theorien des Wachstums und der Auflösung von Kristallen, insbesondere von Kossel und Spangenberg, dürften bei entsprechender Abänderung auch auf metallische Systeme anwendbar sein. Von besonderem Interesse sind chemische Reaktionen an Kristallen, die ohne Einsturz des Kristallgebäudes vor sich gehen, wie der Basenaustausch und die Entwässerung der Zeolithe und dergleichen. Solche Reaktionen treten besonders beim sogenannten „offenen" Gittertypus auf, z. B. beim Graphit, während die dichtesten Packungen von Atomen chemisch relativ beständig sind. Für Untersuchungen über die Wechselbeziehungen zwischen Korrosion und technischem Gefügeaufbau dürften auch die Untersuchungen von Tammann über die Resistenzgrenzen von Mischkristallen von Bedeutung sein. —

Prof. Dr. M. Schlötter, Berlin: *„Glänzende Metallniederschläge."*

Vortr. faßt seine Ergebnisse folgendermaßen zusammen: 1. Um glänzende Metallniederschläge zu erzielen, braucht man nicht auf die Erzeugung kleinster Kristallite hinzuarbeiten, auch makrokristallinische Struktur des Niederschlags kann glänzende Wirkung geben. Notwendig ist nur, daß die Kristallite in einer Ebene gerichtet sind. 2. Glänzende Niederschläge sind nur dann zu erwarten, wenn das Metall in einer Kristallform sich abscheidet, die sich in einer Ebene richten läßt, also z. B. in Form von Würfeln oder Prismen. 3. Das Richten der Kristallite kann meist durch Konzentration, Temperatur, Stromdichte, Zusätze zum Elektrolyten usw. erreicht werden. 4. Die Abscheidung in einer bestimmten Kristallform ist nur durch entsprechende Wahl des Anions, d. h. also des anzuwendenden Metallsalzes zu erreichen. Entgegen der früheren Ansicht, daß die Glanzbildung bei galvanischen Niederschlägen fast ausschließlich durch Anlagerung von kolloidal gelösten Stoffen während des Niederschlagsprozesses verursacht wird, fand Vortr., daß man aus Lösungen, die normalerweise zu grobkristallischen Abscheidungen führen, durch Zusatz von Kolloiden zwar kleinkristallinische, ja mikrokristallinische Metalle abscheiden kann, daß man aber den kristallinischen Aufbau durch Zusatz von Kolloiden nicht auslöschen kann. —

Dr. Birett, Berlin: *„Neuere galvanische Verfahren zum Korrosionsschutz von Metallen."*

Während bis vor kurzem als Rostschutz durch galvanische Überzüge nur die Vernickelung bekannt war (die Verkupferung und das Auftragen von galvanischen Messingschichten wurde nur als Hilfsmittel bei der Vernickelung angewendet), hat in jüngster Zeit auch die Verchromung und die Verwendung von Cadmiumüberzügen Bedeutung erlangt. Die Verchromung dient als Schutz gegen thermisch korrodierende Einflüsse, als Härtung im Sinne einer Erhöhung der Verschleißfestigkeit und als Korrosionsschutz gegen Atmosphärilien. Im letzteren Falle ist die Verchromung als Korrosionsschutz nur dann wirksam, wenn die Poren im Chromniederschlag durch eine Unternicklung unschädlich gemacht werden. Das Cadmium ist im Gegensatz zu Chrom ein weiches Metall ohne innere Spannungen. Seine Abscheidung erfolgt aus cyanalkalischen Lösungen. Auf Grund der praktisch vollkommenen Porenfreiheit und der Eigenschaft des Cadmiumoxydes, eine dicht abschließende Haut auf dem Metall zu bilden, gehören Überzüge aus Cadmium zu den besten Schutzüberzügen gegen atmosphärische Korrosion. Von Nachteil ist, daß Cadmiumniederschläge sich mit den üblichen Mitteln nicht auf Hochglanz polieren lassen. Dagegen ist jetzt gelungen, Cadmium auch in glänzender Form abzuscheiden. —

Priv.-Doz. Reg.-Rat Dr. E. Liebreich, Berlin: *„Beitrag zur Lokalelementtheorie."*

Während de la Rive als Triebkraft der lokalen Ströme nur die aus der Spannungsreihe der Elemente zu entnehmenden Potentialdifferenzen ansah, führten Auren und Palmaer den Begriff der Überspannung in die Theorie ein, und forderten, daß das Potential der Überspannung des Wasserstoffes, d. h. das Potential, bei dem der Wasserstoff sich an dem edleren Bestandteil sichtbar entwickelt, dabei in Rechnung gesetzt werde. Vortr. konnte demgegenüber nachweisen, daß nicht die Mindestüberspannung, sondern die bereits darunterliegende Überspannung des noch nicht sichtbar entwickelten Wasserstoffs, welche zahlenmäßig durch die Größe der Polarisation an der Elektrode des edleren Metalls für die jeweils herrschende Stromdichte bestimmt ist, die Potentiale angibt, deren Differenz zum Potential des Grundmetalls die EMK des Elementes liefert. Maßgebend für den ersten Stromstoß ist die kathodische Stromdichte, welche sich beim ersten Stromschluß aus der Potentialdifferenz zwischen verunreinigendem edleren und dem unedleren Grundmetall ergibt. Für die Größe des sich nach dem primären Stromstoß einstellenden Stromes ist im allgemeinen nur der Polarisationszustand der Kathode, d. h. der Verunreinigung von Bedeutung. Für die Untersuchungen verwendete Vortr. die Kombinationen Pt/Zn, C/Zn, Cu/Zn, Hg/Zn, Fe/Zn, Pb/Zn, C/Fe, Hg/Fe, Fe/Zn und Hg/Cu. Sämtliche Messungen wurden unter Wasserstoff ausgeführt. Als Elektrolyt diente $^{n}/_{10}$-Schwefelsäure. Die Veränderung der Stromstärken, ebenso die des kathodischen Potentials wurden über 24 Stunden oder noch länger messend verfolgt. —

Dr. G. Schikorr, Berlin: *„Über die beim Rostvorgang auftretenden Eisenoxyde und -hydroxyde."*

Beim Rosten können alle bekannten, auf nassem Wege entstehenden Eisenoxyde und -hydroxyde auftreten. Vortr. erörterte die Bildungsweisen des schokoladebraunen $Fe_2O_3 \cdot aq$, des kristallinen ziegelroten Fe_2O_3, der gelben bis orangen Ferrihydroxyde (α- und γ-FeOOH), des grünen FeO . FeOOH . aq und des schwarzen Fe_3O_4 und geht dann auf ihr Erscheinen beim Rostprozeß ein. Sehr häufig besteht Rost zum allergrößten Teil aus FeOOH. Einen ziemlich reinen Rost der Zusammensetzung FeOOH erhält man, wenn man blanke Eisenblättchen sieben Stunden in gerührte Kochsalzlösung hängt, durch die man Sauerstoff perlen läßt. Längere Einwirkung ist zu vermeiden, da sonst niedere Oxyde in den Niederschlag hineingehen. Fast immer enthält Rost das schwarze Fe_3O_4. Das Ferroferrit bildet sich dadurch, daß Ferrihydroxyd durch atomaren Wasserstoff zu Ferrohydroxyd reduziert wird; das letztere reagiert mit weiterem Ferrihydroxyd zunächst zu grünem, dann zu schwarzem Ferroferrit. Man kann diese Vorgänge gut beobachten, wenn man FeOOH-Sol unter Luftabschluß mit Eisenspänen reagieren läßt. Die Entstehung von rein weißem „Rost", von Ferrohydroxyd, wurde bei Anlegung einer äußeren EMK gefunden. Wasserfreies rotes Fe_2O_3 bildet sich beim Rostvorgang bei Temperaturen über 70°, am besten in geschlossenen Gefäßen. Die Entstehung von braunem, amorphem $Fe_2O_3 \cdot aq$ konnte nur bei Einwirkung eines Gemisches von gleichen Teilen 33%igem Wasserstoffsuperoxyd und doppelt normaler Natriumchloridlösung auf Eisenspäne beobachtet werden. Es ist zu hoffen, daß bei besserer Kenntnis der beim Rostprozeß auftretenden Eisenoxyde und -hydroxyde auch in praktischen Fällen aus dem Korrosionsprodukt Schlüsse auf die Ursache der Korrosion gezogen werden können. —

Prof. Dr. O. Kröhnke, Berlin: *„Neuere Verfahren zum Schutze eiserner Gas- und Wasserleitungsrohre."*

Für Rohre in nicht aggressiven Böden reicht die Teerung oder die Umhüllung der Rohre mit teergetränkter Jute aus. Nachteilig ist, daß die Teerschichten spröde werden und Haarrisse bekommen. In den letzten Jahren werden an Stelle des Teers vielfach Asphaltite (Gilsonit, syrischer Asphalt, Manjak, Grahamit usw.) verwendet. Mit diesen Bitumenprodukten getränkte Bandagen aus Jute oder Wollfilzpappe sind zusammen mit einem heiß aufgebrachten Bitumengrundanstrich ein ausgezeichneter Rohrschutz. Vielfach werden so behandelte Rohre zuletzt oberflächlich gekalkt. Auch goudronöse Massen, die mit chlorhaltigen Stoffen (Hexachloräthan) in der Wärme behandelt sind, kommen zur Anwendung. Ferner hat man Zement- und Betonauskleidungen an den Rohren angebracht. Von den Metallisierungsverfahren kommen die Verzinkung, Verbleiung und Verchromung in Frage. Auch hat man versucht, die Rohre innen mit einer künstlich aus dem Wasser erzeugten Schutzschicht (Kalkschicht) zu versehen. Vortr. erwähnt schließlich noch die Rohre aus V2A-Stahl und kupferlegiertem Stahl —

Dr. E. Rackwitz, Berlin: *„Rostschutz durch Phosphatbehandlung."*

Das Parkerverfahren (Parkerisierung) besteht in einer Umwandlung der Eisenoberflächen in unlösliche Deckschichten von sekundären und tertiären Phosphaten durch etwa einstündiges Eintauchen der metallreinen Eisenteile in eine auf 98° erhitzte Lösung von Eisenmanganphosphaten. Stärkere Schwankungen der Konzentration des Phosphatbades, das freie Phosphorsäure und deren Salze in einem Gleichgewichtszustand enthält, sind auf die Güte der Deckschichten ohne Einfluß. Die Kontrolle des Bades auf richtige Salzkonzentration erfolgt durch einfache Titration mit Natronlauge. Zwecks Erhöhung der mechanischen Widerstandsfähigkeit und zwecks Verbesserung des Aussehens werden die Phosphatdeckschichten noch mittels Farbstofflösungen, Ölen, Fetten oder Lacken fixiert. Das Verfahren hat Ähnlichkeit mit dem bei Aluminium oder Aluminiumlegierungen angewendeten Bengoughverfahren, bei dem die elektrolytisch erzeugten Aluminiumoxydschichten mit Öl, Lanolin usw. abgerieben werden und dadurch eine wesentlich erhöhte Korrosionsbeständigkeit erhalten. Phosphatdeckschichten lassen sich nur auf Eisen mit nicht mehr als 6% Legierungsbestandteilen erzeugen. Beim Schweißen und Löten müssen die Phosphatschichten vorher entfernt werden. —

Dr. V. Duffek, Berlin: *„Über Beziehungen zwischen Prüfmethoden bei der praktischen Bestimmung der Rostbeständigkeit von Sonderstählen."*

Als Kriterium für die Rostbeständigkeit von Stahllegierungen kann man die Potentialmessung, die Kupfersulfatmethode, die Rostungskurve nach Duffek und den Freilagerversuch heranziehen. Um die Eignung der Potentialmessung zu überprüfen, hat Vortr. die Potentiale einer Reihe von Nickel- und Chromsonderstählen in $^1/_1$ mol. Eisensulfatlösung gemessen. Diese wahren Potentiale lassen jedoch keine eindeutigen Schlüsse auf die Rostbeständigkeit zu, da das Potential im wesentlichen durch die unedleren Verunreinigungen oder Fehlstellen im Material bestimmt wird. Nur genähert läßt sich deshalb sagen, daß diejenigen Stähle rosten, die ein unedleres Potential als der Wasserstoff aufweisen. Die Kupfersulfatmethode, bei der die Rostsicherheit eines Stahles durch das Ausbleiben eines Kupfersulfatniederschlages in Kupfersulfat erkannt wird, erlaubt wohl, Materialfehler festzustellen, gibt aber keine quantitativen Aufschlüsse darüber, ob die Rostsicherheit eines Stahles größer ist als die eines anderen. Verwendet man als Prüflösung $^1/_{10}$ mol. Kupfersulfat + $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure, so erhält man Werte, die mit den im Duffek-Apparat bestimmten Rostungskurven gut übereinstimmen. Wie Vortr. durch Vorversuche festgestellt hat, dürfte eine Verbesserung der Kupfersulfatmethode dadurch zu erzielen sein, daß der Kupfersulfatlösung Chromsäure zugesetzt wird. Bekanntlich werden Eisenmaterialien in schwefelsäurefreier Chromsäure passiv, und diese Passivität kann durch Zusatz von Schwefelsäure aufgehoben werden. —

Dr. K. Konopicky, Wien: *„Neue Kurzprüfungen."*

Um die Widerstandsfähigkeit eines Metalles gegenüber angreifenden Mitteln messend zu verfolgen, hat man zur Bestimmung der Gewichtsabnahme gegriffen. In der Erkenntnis, daß der Angriff von Metallen durch Flüssigkeiten ein elektrochemischer Prozeß ist, hat man dann in neuerer Zeit die Messungen der Gewichtsabnahme mit Potentialmessungen verknüpft (Oxydimeter von Tödt). Zur Abkürzung der Versuchsdauer ist eine Steigerung des Oxydationspotentiales erforderlich. Während dies im Apparat von Duffek durch eine Erhöhung des Sauerstoffdruckes erreicht wird, hat Vortr. versucht, durch Zugabe von Oxydationsmitteln eine Steigerung des Oxydationspotentiales zu erzielen. Eine Reihe von Vorversuchen ergab, daß eine Lösung, die sowohl Ferro- als auch Ferrisalz enthält, in dieser Hinsicht sehr gut geeignet erscheint. Vortr. gibt schließlich eine ausführliche theoretische Begründung dieses Verfahrens. —

Dr. H. Röhrig, Lautawerk: *„Über die Korrosion des Aluminiums."*

Trotzdem Aluminium zu den unedlen Metallen zählt, ist es ziemlich korrosionsbeständig, da es sich sowohl an der Luft als auch in wässerigen, chloridfreien Lösungen mit einer dichten und festhaftenden Oxydhaut bedeckt. Die nachteilige Wirkung chloridhaltiger Lösungen auf die Oxydhaut ist übrigens von dem Dissoziationsgrad der Lösungen abhängig, woraus sich erklärt, daß man mit Trockenpfannen aus Reinaluminium in Kochsalzsiedereien und mit Leichtmetallbohrsäulen in Kalibergwerken bisher gute Erfahrungen gemacht hat. Außer durch chemische Mittel kann die Oxydhaut auch rein mechanisch verletzt werden. Die Ausbildung von schädlichen Lokalelementen kann durch Verunreinigung mit Fremdmetallen während des Walzprozesses oder beim Kümpeln von Aluminiumbehältern hervorgerufen werden. In gleicher Weise schädlich wirken unsachgemäße Lötungen mit zink-, zinn- oder bleireichen Loten. Die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums ist um so größer, je weniger Beimengungen es enthält. 99,98%iges Reinaluminium wird selbst von Salzsäure nur sehr schwach angegriffen. Die ungünstige Wirkung von Silicium und Kupferaluminid läßt sich durch Ausglühen des Aluminiums bei etwa 450° ganz wesentlich vermindern. Vortr. verweist schließlich noch auf die korrosionsbeständigen Legierungen des Duraluminiumtypus sowie auf die Verstärkung der Oxydhaut und das Aufbringen von Schutzschichten durch anodische Oxydation, Behandlung in Chromatlösungen usf. —

Privatdozent Dr. M. Haas, Aachen: *„Anodische Behandlung von Leichtmetallegierungen."* —

Dr. h. c. O. Vogel, Düsseldorf: *„Das Beizen der Metalle."*

Vortr. gibt einen historischen Überblick über die Entwicklung der Metallbeizerei, woraus hervorgeht, daß man vom 14. bis 19. Jahrhundert das Eisen ausschließlich mit organischen Säuren, wie Roggenbeize, Erdäpfelbeize, Branntweinschlamm, Holzessig, beizte, daß erst um 1800 das Beizen mit Mineralsäuren in Aufnahme kam, und daß es dann noch fast ein halbes Jahrhundert dauerte, ehe man zur Verwendung von Beizzusätzen schritt. —

Ministerialrat Dr. F. Gebauer, Wien: *„Die Farbenvormung der österreichischen Bundesbahnen."*

Bei den Normen der österreichischen Bundesbahnen wurde im allgemeinen der Standpunkt eingenommen, die zuzulassenden Farbkörper möglichst technisch rein zu verwenden. Natürliche Beimengungen wurden hierbei in geringem Ausmaß zugelassen, dagegen künstliche Beimengungen im allgemeinen ausgeschaltet. Für die fortlaufende Untersuchung der Farben wurden nur Arbeitsweisen in Betracht gezogen, die mit einfachen Mitteln ausführbar sind. Streichfähigkeit, Kornfeinheit, Deckkraft, Trockenzeit, Härte, Farbton sowie Licht-, Laugen- und Säurebeständigkeit werden bei den Öl- und Lackfarben durch einmaligen Aufstrich auf eine Glas- oder Blechtafel von 15 × 15 cm geprüft. Die Ausgiebigkeit wird durch Anstrich einer Schwarzblechtafel von 50 × 100 cm festgestellt. Die Elastizität wird durch Biegen der gestrichenen Bleche um einen Dorn von 4 mm Durchmesser geprüft. Weiterhin wird das Verhalten der Farbfilme gegenüber 0,1%iger Natronlauge, 0,5%iger Schwefelsäure, gasförmiger schwefliger Säure, Wasser und Wasserdampf von 100° sowie gegenüber Erhitzen und Abkühlen (+ 80°, —15°) untersucht. Da die Haltbarkeit des Anstrichs außer von der Beschaffenheit der Farbe auch noch von der Vorreinigung des Gegenstandes sowie den Witterungsverhältnissen unmittelbar vor, während und nach dem Aufbringen des Anstrichs abhängt, wurde beim Anstrich von eisernen Traggerüsten ein Kontrollfeld eingeführt. Dazu wird ein Teil der Konstruktion derart ausgewählt, daß dort die Farben den gleichen Einflüssen ausgesetzt sind, wie dies sonst an der Konstruktion der Fall ist. Dieses Kontrollfeld wird dann unter Aufsicht des Lieferanten bei günstigen Witterungsverhältnissen gestrichen. Versagt dann der Anstrich nur außerhalb des Feldes und im Kontrollfeld selbst nicht, dann trifft die Schuld nicht den Lieferanten der Farbe, sondern den Anstreicher. Vortr. gibt schließlich noch an, daß Nitrocelluloseschichten als Zwischenschicht zwischen Grund- und Deckanstrich sich bisher gut bewährt haben und daß Kärtner Eisenoxydrot und Eisenglimmer einen brauchbaren Ersatz für Bleifarben bieten. —

Dr. A. V. Blom, Zürich: *„Die Materialprüfung im Dienste der Anstrichtechnik."*

Vortr. berichtet über eine Anzahl Prüfverfahren für Anstrichstoffe. Zur Bestimmung der Verdunstungsverluste bei der Filmbildung von Lacken wird die Lackprobe auf gewogene Aluminiumbleche aufgetragen und bei 110° getrocknet, wobei der eintretende Gewichtsverlust in bestimmten Zeitabständen

ermittelt wird. Zur Darstellung des Filmbildungs- und Alterungsvorganges wählt Vortr. eine Raumkurve. Weiterhin wird noch eine Vorrichtung zur Bestimmung der Klebrigkeit von trocknenden Anstrichfilmen beschrieben. Bei Prüfung von Anstrichen auf Kältebeständigkeit müssen Temperaturen bis zu — 22° gewählt werden, da sich das eventuell in den Anstrichen enthaltene Eis bis zu dieser Temperatur stark ausdehnt. —

Dr. H. Salvaterra, Wien: *„Über Pigmente."*

Die Untersuchungen des Vortr. bilden gewissermaßen eine Fortsetzung der Arbeiten von F. H. Rhodes über die Einwirkung von Eisenoxydfarben auf den Oxydationsgrad von Leinöl (vgl. Ind. Engin. Chem. **16**, 960 [1924]). Die angeriebenen Eisenoxydfarben wurden auf Gewebe aufgetragen und dann im Dunkeln in geschlossener Apparatur einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff ausgesetzt. In Übereinstimmung mit Rhodes fand Vortr., daß Eisenoxydrote zuerst die Oxydation des Leinöles vermindern und dann beschleunigen. Auch wurde festgestellt, daß die Filme eine klebrige Beschaffenheit aufweisen, wahrscheinlich infolge der hohen Säurezahlen, und daß diese Klebrigkeit durch Einlegen in Wasser-Alkohol behoben werden kann. —

Dr. Buschlinger, Berlin: *„Schutzanstriche mit Aluminiumfarben."*

Die Aluminiumbronze, welche zur Herstellung von Farben benutzt wird, erhält man durch Stampfen sehr dünner Aluminiumfolien unter Zusatz eines Schmiermittels (Talg, Stearin, Olivenöl usw.). Das verwendete Aluminium muß einen Reingehalt von mindestens 99% aufweisen. Die Schwimmfähigkeit oder Deckblattbildung der Bronze ist abhängig von dem Grad der Politur, von der Art des beim Stampfen und Polieren verwendeten Schmiermittels sowie von der Oberflächenspannung des Bindemittels. Da die Bronze im Laufe der Zeit die Schwimmfähigkeit einbüßt, sollen Aluminiumfarben erst kurz vor der Verarbeitung durch Aufgießen des Bindemittels auf die Bronze und Umrühren mit einem Spatel hergestellt werden. Durchschnittlich kommen 200 g Pulver auf 1 kg Bindemittel. Die Aluminiumfarben weisen neben hoher Deckfähigkeit und Ausgiebigkeit ein ziemlich hohes Reflektionsvermögen auf. Andererseits ist das Ausstrahlungsvermögen der Aluminiumfarbe gering. Von weiteren günstigen Eigenschaften der Bronzeanstriche erwähnt Vortr. noch die Wasserdichtigkeit, die Widerstandsfähigkeit gegen schweflige Säure, das leichte Gewicht und die Unschädlichkeit. —

Dr. K. Würth, Schlebusch: *„Der Anstrich von Stahlhäusern."*

Die im Stahlhausbau zur Verwendung kommenden Platten oder Lamellen werden in der Fabrik sorgfältig entzundert, dann bei 80° getrocknet und schließlich in Bandarbeit mit einem einmaligen Anstrich versehen, um die Rostbildung bis zum fertigen Einbau zu vermeiden. Für den Grundanstrich hat sich bisher hochdisperse Mennige am besten bewährt. Auch Mennige-Zinkoxyd- sowie Mennige-Titanoxyd-Farben kommen dafür in Frage. Für die Deckanstriche werden die üblichen Ölmaterialien verwendet. Infolge der starken Temperaturdifferenzen, die am Stahlhaus im Sommer und Winter auftreten, sowie infolge Bildung von Schwitzwasser sind die Anstriche auf Stahlhäusern großen Beanspruchungen unterworfen. —

Dr. E. Stern, Berlin: *„Neue Studien zur Mikrographie der Farbfilme."*

Vortr. untersuchte vor allem die Quellfähigkeit von kalt und heiß vulkanisierten Leinölfilmen. Für die Kaltvulkanisation diente eine 6- bis 10%ige Lösung von Schwefelchlorür in Lackbenzin, die 2 bis 3 Stunden zur Einwirkung kam. Zuletzt wurden die Salzsäurereste unter Durchleiten von Luft entfernt. Die Heißvulkanisation wurde bei 135 bis 140° durchgeführt. Durch die Schwefelbehandlung wird die Quellfähigkeit des Leinöles stark herabgesetzt, so daß man den „Sulfofirnis" bezüglich dieser Eigenschaft mit Holzöl und Standöl vergleichen kann. Da die Bildung des Sulfofirnis innerhalb ziemlich weiter Grenzen von der angewandten Schwefelmenge unabhängig ist und da seine Jodzahl praktisch die gleiche ist wie die des unbehandelten Leinöles, muß man den Sulfofirnis als ein durch Assoziation entstandenes Produkt auffassen, in welchem der Schwefel die übermolekulare Bindung herbeiführt. Nach K. H. Meyer (Ztschr. angew. Chem. **41**, 935 [1928]) ist hierbei unter Assoziation die Zusammenlagerung von Molekülen durch van der Waalssche Kräfte und Nebenvalenzen zu verstehen. —

Dr. R. Grengg, Wien: *„Über Zerstörungserscheinungen an Bauwerken aus natürlichem und künstlichem Gestein."*

Bei Gebäuden entstehen gerne dort Beschädigungen, wo sich verschiedenartige Baustoffe, wie Naturstein, Kunststein, Metall und Holz, berühren, indem dieselben unter dem Einfluß der Verwitterungsagenzien untereinander zu reagieren beginnen. Von besonderer Bedeutung für die Zerstörung sind das niederfließende und das vielfach mit Salzen beladene, in den Mauern aufsteigende Wasser. Eine häufige Quelle weitgehender Zerstörungen sind Sammelbecken, Regenrinnen und Wasserleitungen.• Den Charakter von Dauerbeanspruchungen haben die Wirkungen des Windes und die Erschütterungen durch intensiven Verkehr oder laufende Maschinen. Bei Straßenbauten ist insbesondere ein ungenügend oder ungleichmäßig tragender Untergrund die Ursache für Rißbildung und schollenförmige Abbrüche. Bei der physikalischen Verwitterung kommt besonders dem Einfluß gefrierenden Wassers sowie der Auskristallisation von Salzen Bedeutung zu. Deutliche Frostwirkung setzt das Vorhandensein einer Mindestmenge von Wasser (0,7 bis 0,8%, nach Hirschwald) im Gestein voraus. Bei chemischen Verwitterungsvorgängen spielen die Atmosphärilien Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure eine Rolle, wobei die letztere bei Anwesenheit von in Wasser gelösten Salzen die Wirkung einer starken Säure entfalten kann. Auch die Schwefelsäure, die zum Teil aus Rauchgasen herrührt, stellt ein wichtiges zerstörendes Agens dar, insbesondere bei carbonathaltigen Gesteinen (Gipsbildung). Hier können durch die Volumenzunahme auf das 1,7fache leicht Spannungen und Aufsprengungen eintreten. Bei Silicatgesteinverwitterung spielt die chemische, zerlegende Wirkung des Wassers bedeutsam mit. Vielfach ist die Wetterseite nicht die schlechtest erhaltene, weil das kräftige Abwaschen den Stein vor schädlichen Oberflächenüberzügen bewahrt. Von den biologischen Zerstörungsvorgängen sind die sprengenden Wirkungen von Baumwurzeln besonders augenfällig. Auch Kleinlebewesen, die bis zu 60 cm in das Gestein eindringen können, üben eine beträchtliche zerstörende Wirkung, besonders bei angewitterten Gesteinen, aus. Vortr. geht schließlich noch auf die Imprägnierung der Gesteine mit Kunstharzen (Bakelit), auf den Ausbau der Färbemethoden und Röntgenuntersuchungen ein. —

Ing. A. Brzesky, Wien: *„Über Betonschutz."*

Der Portlandzement besteht zu etwa zwei Dritteln aus Kalk, der zum Teil nur lose oder gar nicht an die Tonerde und Kieselsäure gebunden ist. Dieser frei oder lose gebundene Kalk ist allen mit Wasser eingehenden chemischen Angriffen in erster Linie ausgesetzt. Die auf Beton einwirkenden Stoffe lassen sich einteilen in Basen, Säuren und Salze (Sulfate, Chloride, Nitrate). Bei Tiefbauten kommen Zerstörungen auch durch Mikroben und Spaltpilze (Mauerfraß) in Betracht. Alle Bestrebungen, den Beton zu schützen, müssen darauf gerichtet sein, die Umsetzung des Kalkes im Zementstein mit anderen Stoffen zu verhindern. Die Wirkung der Schutzmittel beruht auf 1. Verhinderung des Eintrittes der schädlichen Flüssigkeit in den Beton durch Schliffputz, Spezialestriche, Vorsatzbeton, Schutzanstriche, Fluatieren, 2. Verstopfung der Wasserporen durch fettsaure Metallsalze, Teere, Bitumenemulsionen, 3. Ausfüllung der Poren durch Füllstoffe (Traß) und 4. Verminderung des freien oder lose gebundenen Kalks durch chemisch wirkende Zusätze, die jedoch nur mit Vorsicht anzuwenden sind, da ihre Anwendung häufig mit einer Festigkeitseinbuße verbunden ist. Bezüglich der Zuschläge bemerkt Vortr., daß Kalkstein oft günstiger als Quarz ist, da der letztere infolge seiner Widerstandsfähigkeit den angreifbaren Querschnitt verkleinert, wodurch die Zerstörung rascher vor sich geht. —

Dr. C. Helmholz, Essen: *„Betonkorrosion und Betonschutz."*

Alle Schäden, die an Betonbauwerken auftreten, sind entweder auf physikalische (mechanische und thermische) oder auf chemische Einwirkungen zurückzuführen. Die thermische Einwirkung wird an dem Beispiel von Kokslöschtürmen erläutert. Bei Besprechung der Betonzerstörung durch chemische Einwirkungen geht Vortr. besonders auf die Einwirkung von Schwefelsäure und Sulfaten ein. Durch Umsetzung des im Beton enthaltenen freien Kalkhydrats mit den Sulfaten entsteht zuerst Gips, der

dann weiter mit dem noch vorhandenen freien Kalk und der gleichfalls im Beton enthaltenen Tonerde unter Bildung von Calciumaluminatsulfat ($3CaSO_4 . 3CaO . Al_2O_3 . aq$) reagiert. Mit der Bildung dieser hoch kristallwasserhaltigen Verbindung ist eine starke Volumenzunahme verbunden („Gipstreiben"). Ist jedoch Wasser in reichlichem Überschuß vorhanden, so zerfällt das wasserlösliche Calciumaluminatsulfat wieder in seine Bestandteile, und die Zerstörung äußert sich dann in der Weise, daß der Betonkörper zermürbt und zerbröckelt. Die Widerstandsfähigkeit des Betons läßt sich durch richtige Wahl der Korngröße von Sand, Kies und Steinschlag an Hand der sogenannten Fullerkurve wesentlich verbessern. Vortr. erwähnt hier den Kleinlogelschen Stahlbeton und den Betonit-Hartestrich (Kombination von Zement und Siliciumcarbid). Der sicherste Schutz für Bauwerke besteht in dem Verklinkern des Betons mit hitze- und säurefesten Klinkern. Von den oberflächeverändernden Schutzverfahren wird das „Fluatieren" und das „Silicatisieren" erwähnt. Beim ersteren Verfahren werden Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure (Al-, Zn-, Mg-, K-, Na-Salz) in wässeriger Lösung aufgebracht, wodurch der freie Kalk bzw. das Calciumcarbonat zu wasserunlöslichem CaF_2 und $CaO . SiO_2$ umgesetzt werden. Beim Silicatisieren wird der freie Kalk mittels des Natrium- oder Kaliumsalzes der Orthokieselsäure zu Calciumsilicat umgesetzt, und durch Nachbehandlung mit Salz- oder Schwefelsäure aus dem überschüssigen Natriumsilicat die Kieselsäure gallertartig abgeschieden. Vortr. geht zuletzt noch auf die Anstrichmittel ein, welche die Oberfläche nicht verändern. Hierher gehören die bituminösen Anstrichmaterialien sowie die Öl- und Lackfarben. —

Dr. R. Schuhmann, Wien: *„Über Abdichtungen zur Verhinderung der Korrosion von Beton, Eisen und Holz."*

Um das Schwinden des Betons auf ein erträgliches Maß zu reduzieren, wird in jüngster Zeit versucht, durch Aufbringen von Spezialanstrichen auf den frischen Beton das darin enthaltene Wasser zurückzuhalten. Von wasserdichten Abdeckungen, die begangen oder befahren werden, erwähnt Vortr. den Gußasphalt mit Dilatationsfugen und den mit eisernen Rabitznetzen armierten Asphalt. Von den Dachbedeckungen werden die Pappe-, Preßkies- und Holzzementdächer besprochen. Bei Pappdächern kommt entweder Teerpappe oder teerfreie, bituminöse Pappe zur Verwendung. Preßkiesdächer werden wie die Pappdächer ausgeführt, nur muß der Deckanstrich mit Klebemasse so satt aufgetragen werden, daß der eingepreßte Perlkies gut haftet. Die heute selten verwendeten Holzzementdächer weisen eine Unterlage Dachpappe und drei Lagen Holzzementpapier auf. Als Abdichtungsmassen, die auf Brücken, Aquädukten usw. Verwendung finden, führt man kalte und warme Anstriche aus. Die kalten Anstriche haben gegenüber den heiß aufgebrachten den Vorteil, daß sie elastischer und unempfindlich gegen Kälte und Hitze sind, hingegen ist die Klebkraft geringer. Als verstärkende Einlagen kommen neben Jute und teerfreier Dachpappe vor allem Metallgewebe in Betracht. —

Dr. S. Prokopp, Wehrenau: *„Die Holztränkung zum Schutze gegen Fäulnis."*

Die Grundelemente des Holzgewebes sind die Zellen. Die Zellen sind hohl, die Zellwände ohne Zwischenraum miteinander verbunden. Es lassen sich vier Arten von Zellen unterscheiden: Holz- oder Libriformfasern, Tracheen oder Gefäße, Tracheiden und Holzparenchym. Der Zellinhalt besteht außer aus Wasser und Luft aus einer Reihe organischer Stoffe: Gerbstoffe, Farbstoffe, Harze, ätherische Öle, Fette und Kohlehydrate. Zur Erhöhung der Haltbarkeit muß das Holz gegen Fäulnis geschützt werden. Die Tränkung des Holzes besteht in einer möglichst gleichmäßigen Durchdringung aller gefährdeten Holzteile mit fäulniswidrigem Tränkstoff. Dieser Durchdringung setzen die einzelnen Hölzer einen verschiedenen Widerstand entgegen. So ist Kernholz bei Eiche, Lärche, Kiefer nur sehr beschränkt der Tränkung zugänglich, während Buchenholz in seiner ganzen Masse durchtränkbar ist. Das Tränken in offenem Kessel ohne Druck mit Sublimatlösung hat wegen der geringen Eindringungstiefe heute gegenüber dem Kesseldruckverfahren wesentlich an Bedeutung verloren. Bei dem Druckverfahren wird zuerst durch Luftverdünnung Raum für den Tränkstoff geschaffen, der dann mit einem Druck von 8 bis 15 at in das Holz gepreßt wird. Außer den altbekannten Tränkstoffen, wie Chlorzink und Teeröl, sind neue Imprägniermittel in Anwendung gekommen. Vortr. erwähnt Mischungen von Metallsalzen und Fluorsalzen mit hochwirksamen organischen Tränkstoffen, Emulsionen sowie Kolloidlösungen.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Handbuch der Mineralogie. Von Dr. Carl Hintze, Geh. Reg.-Rat, o. ö. Prof. der Universität Breslau. Band I, Lieferung 26 bis 28. Herausgegeben von Dr. Dr. h. c. G. Linck, Geh. Hofrat, o. ö. Prof. der Universität Jena. Mit zahlreichen Abbildungen im Text. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1929. Lieferung 26 (S. 3351 bis 3510) RM. 16,—, Lieferung 27 (S. 3511 bis 3670) RM. 14,—, Lieferung 28 (S. 3671 bis 3880) RM. 14,—.

Von dem ersten Band des Handbuches — welches die Elemente, Sulfide, Oxyde, Haloide, Carbonate, Sulfate, Borate und Phosphate der Mineralien umfaßt — sind in den als Fortsetzung erschienenen Lieferungen 26 bis 28 zunächst von Dr. A. Geller, Rostock, die wasserfreien basischen und überbasischen Carbonate, die Fluorcarbonate, die Chlorcarbonate, sowie die wasserhaltigen Carbonate besprochen. Es folgt ein Abschnitt über selenig- und tellurigsaure Salze, manganigsaure Salze und bleisaure Salze, verfaßt von Prof. Dr. W. Eitel, Berlin, sodann ein weiterer Abschnitt über wasserfreie Sulfate und Chromate der Alkalimetalle, von G. Calsow, Jena, welcher Verf. auch in den folgenden Teilen die Mineralien der wasserfreien Doppelsulfate ein- und zweiwertiger Metalle und der wasserfreien normalen Sulfate der zweiwertigen Metalle bearbeitete. Die Bearbeitung auch der vorliegenden Lieferungen lag in den Händen der besten Forscher auf den einzelnen Teilgebieten der Mineralogie. *Schucht.* [BB. 254.]

Drogenkunde. Von Ziegler und Petzold. Verlag R. Müller G. m. b. H., Eberswalde 1929.

Das kleine, nunmehr in zehnter Auflage erscheinende Hilfsbuch ist „für den Unterricht an den Drogistenfachschulen und für den Selbstunterricht" bestimmt. Die Verfasser bezeichnen es auch als ein „Auskunftsbuch für die Praxis des Drogisten". In ausgezeichneter, übersichtlicher, gleichzeitig knappster Form findet der Drogist alles, was er für seine Praxis benötigt. Dem Lehrer an der Drogistenfachschule ist das Buch eine Art Leitfaden zur Vereinfachung und Beschränkung des an sich ungeheuren Stoffes.

Gegenüber den früheren Auflagen ist jetzt auch das Anwendungsgebiet jeder einzelnen Droge angegeben, so daß der Drogist in die Lage versetzt ist, jede Anfrage seiner Kundschaft schnell und einwandfrei beantworten zu können, wozu besonders auf dem Lande Gelegenheit sein wird. Man möchte nur hoffen, daß dadurch nicht die Kurpfuscherei erleichtert wird, trotzdem die Verfasser in ihrem Vorwort ausdrücklich feststellen, daß sie Gegner jeder Kurpfuscherei sind. Man kann diesem sorgsam und geschickt aufgebauten Hilfsbuch einen großen Erfolg voraussagen. *H. Zellner.* [BB. 298.]

Die Naturwissenschaft in der Sowjet-Union; Vorträge ihrer Vertreter während der „Russischen Naturforscherwoche" in Berlin 1927. Herausgegeben im Auftrage der Deutschen Gesellschaft zum Studium Osteuropas von Oskar Vogt. Ost-Europa-Verlag, Berlin-Königsberg 1929. RM. 15,—.

Der vorliegende Band enthält 24 Vorträge russischer Gelehrter, die diese im Sommer 1927 auf Einladung der Deutschen Gesellschaft zum Studium Osteuropas in Berlin gehalten haben. Träger berühmter Namen geben hier Zeugnis von emsiger und groß angelegter Arbeit auf allen Gebieten der Naturwissenschaft und der Medizin im neuen Rußland. Wir bewundern die Intensität der Arbeit, weil wir wissen, mit welchen großen Schwierigkeiten die russischen Gelehrten lange Jahre zu kämpfen hatten.

Von den den Chemiker besonders interessierenden Vorträgen sind folgende hervorzuheben: A. F. Joffe, Mechanische und elektrische Festigkeit und Molekularkräfte. — A. Fersmann, Die Migration der chemischen Elemente in der Erdrinde und ihre wissenschaftliche und praktische Bedeutung. — W. N. Ipatjew, Über die letzten Arbeiten mit hohem Druck und hohen Temperaturen; Verdrängung der

Metalle aus ihren Oxyden. — A. E. Tschitschibabin, Tautomerie in der Pyridinreihe. — A. A. Palladin, Untersuchungen auf dem Gebiete der Biochemie der Ernährung. — D. N. Prjanischnikow, Die Einheitlichkeit der Prinzipien im Stickstoffwechsel bei Pflanzen und Tieren. — Alex. Gurwitsch, Mitogenetische Strahlen als Erzeuger der Zellteilung.

Die von der Sowjet-Regierung in den letzten Jahren bereitgestellten großen Mittel, die den Besucher des Landes immer wieder in Erstaunen versetzen, werden den russischen Gelehrten bald wieder günstige Arbeitsbedingungen verschaffen, die den bisherigen hohen Leistungen Rußlands für die Förderung der Naturerkenntnis würdig sind.

Heß. [BB. 272.]

Oxydations-Reduktionspotentiale. Von L. Michaelis. Zweiter Teil der „Wasserstoffionenkonzentration". VIII u. 171 Seiten. J. Springer, Berlin 1929. Preis RM. 12,80; geb. RM. 14,40.

Wenn der „Michaelis" in der vorliegenden Monographie eine Fortsetzung über Redoxpotentiale gefunden hat, so ist die äußerliche Verbindung durch die enge Verwandtschaft beider Gebiete nach Denkweise und Methode begründet. Die kritische Zusammenfassung unserer Kenntnisse über Redoxpotentiale und ihrer Anwendung auf biologische Probleme konnte deshalb auch durch keinen besser Berufenen geschehen.

Im einleitenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Redoxpotentiale in vorbildlich klarer und fesselnder Darstellung erörtert. Auf den Seiten 14 und 15, bei der Deutung indifferenter Elektroden als Gaselektroden, ist der Name des Urhebers dieser Auffassung versehentlich als Fredenwald angegeben. Sie stammt von Nernst und wurde von C. Fredenhagen experimentell zu stützen versucht. Was den „Neutralpunkt" der Redoxskala betrifft, so hebt Michaelis schon hervor, daß die Festsetzung eines solchen in der Mitte zwischen dem Wasserstoff- und Sauerstoffpotential kaum objektiv zu rechtfertigen sei. Abgesehen von dem zweifelhaften Wert einer solchen Festsetzung erschiene doch die Bezeichnung „Neutralpunkt" weniger willkürlich für jenes Potential, das theoretisch eine indifferente Elektrode in reinem Wasser annimmt, die also gleichzeitig mit Wasserstoff und Sauerstoff vom Gleichgewichtsdruck beladen ist.

Der zweite Teil behandelt die physiologischen Anwendungen, und als Motto dieses Kapitels und des ganzen Buches ist der Satz aus der Einleitung hervorzuheben: „Ein klarer, von der Thermodynamik deutlich markierter Weg für die Erforschung der Leistungen der Zelle ist gegeben". In der kritischen Zusammenfassung der so erzielten, noch bescheidenen Früchte und der Herausstellung der Probleme liegt der große Wert des Michaelisschen Buches für die weitere Forschung.

E. Zintl. [BB. 168.]

Elektrizität und Eiweiße, insbesondere des Zellplasmas. Von Dr. Hans Pfeiffer. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929. RM. 10,—, geb. RM. 11,50.

Dieser 21. Band der Liesegangschen Forschungsberichte handelt in der Hauptsache von den Ergebnissen neuerer Arbeiten zur Kolloidchemie der Eiweißkörper. Bei diesen Versuchen befanden sich die Proteine entweder unter den natürlichen Verhältnissen des lebenden Organismus oder den künstlichen Bedingungen des Laboratoriumsversuches.

Der erste Teil des Buches gibt eine kurze, allgemeine Darstellung der Elektrochemie kolloidaler Lösungen. Im zweiten Teil wird über neuere Bestimmungen des osmotischen Druckes, der Viscosität, der Stabilität usw. von Proteinsolen, besonders im isoelektrischen Gebiet, berichtet. Ausführlicher ist auf den Versuch von Wo. Pauli eingegangen, die Vorgänge in Eiweißlösungen mit Hilfe der elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte einheitlich zu erklären. Der dritte Teil handelt von der Anwendung obiger Theorien auf die lebende Zelle bzw. das lebende Protoplasma. Es wird eine Reihe von Arbeiten besprochen, die sich mit der Feststellung der elektrischen Ladung von Zellen gegen die verschiedensten Medien sowie von intrazellulären elektrischen Ladungen beschäftigen. Weiterhin wird auf die Möglichkeit der Entstehung elektrischer Ströme bei der Arbeitsleistung, dem Wachstum, der Teilung sowie der Alterung von Zellen hingewiesen. Zum Schluß ist auf einige Untersuchungen Bezug genommen, in denen der bemerkenswerte Versuch unternommen wurde, kolloidchemische Betrachtungen auch auf Pathologie (Oedemtheorie) und Therapie (Elektrolyttherapie) auszudehnen.

Der Wert vorliegender Arbeit ist in der reichhaltigen Literaturübersicht zu erblicken, obgleich die Auswahl der einzelnen Arbeiten mit einer gewissen Willkür erfolgt ist.

W. Beck. [BB. 132.]

„Grundriß der Physiologie". Von Carl Oppenheimer und Otto Weiß. 1. Teil: Biochemie, 6. Auflage. Verlag: Georg Thieme, Leipzig 1929. Preis RM. 17,—, geb. RM. 19,50.

Es ist ein bedeutsames Zeichen der schnellen Entwicklung der Biochemie, daß schon nach vier Jahren eine neue Auflage von Carl Oppenheimers „Biochemie" notwendig geworden ist. Die Vorzüge des Oppenheimerschen Buches sind so allgemein bekannt und anerkannt, daß man kaum früheren Besprechungen etwas zu seiner Empfehlung hinzufügen kann. Selbst ein scharfer Kritiker wird an ihm nichts auszusetzen haben, da der Autor mit seiner überlegenen Beherrschung des behandelten Stoffes und seiner oft gerühmten Gestaltungskraft es verstanden hat, auch die neuesten Errungenschaften auf den komplizierten Gebieten der Erforschung höherer Kohlenhydrate, der respiratorischen Farbstoffe sowie der Vitamine und Hormone in leicht faßlicher und zugleich eindringlicher Weise darzustellen. Der Chemiker wird es besonders dankbar begrüßen, daß die Abfassung des Buches so erfolgt ist, daß kein über die allgemeine naturwissenschaftliche Bildung herausragendes Wissen botanischer oder medizinischer Art erforderlich ist. Das Werk stellt zugleich ein Repetitorium der Chemie aller biologisch wichtigen Substanzen und außerdem einen sehr vollkommenen Abriß der Enzymlehre dar. Gerade vom Standpunkte des Chemikers wird kaum ein anderes kürzeres Lehrbuch in so hohem Maße den Bedürfnissen der Fachgenossen — Studierender wie Fortgeschrittener — gerecht wie Oppenheimers Biochemie.

C. Neuberg. [BB. 269.]

Handbuch der Bodenlehre. Herausgegeben von Prof. Dr. E. Blanck. Zweiter Band: Die Verwitterungslehre und ihre klimatologischen Grundlagen. Mit 50 Abbildungen. Verlag Julius Springer, Berlin 1929. RM. 29,60, geb. RM. 32,—.

In dem vorliegenden zweiten Bande werden die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Bodenbildungsvorgänge (Fortsetzung) und der Einfluß und die Wirkung der verschiedenen Verwitterungsfaktoren auf das Ausgangsmaterial behandelt. Das Klima und die Klimazonen der Erde bespricht K. Knoch, Berlin, das Klima der Bodenoberfläche und der unteren Luftschicht in Mitteleuropa J. Schubert, Eberswalde, die Klimaschwankungen in jüngerer geologischer Zeit E. Wasmund, Langenargen, die Pollenanalyse als Hilfsmittel zum Nachweis der Klimaschwankungen der jüngsten Vorzeit und des Alters der Humusablagerung G. Schellenberg, Göttingen. Die Verwitterungslehre ist in ihrem physikalischen und chemischen Teile bearbeitet von E. Blanck, während die Abschnitte über Zersetzung der organischen Substanz von R. Rehorst, Göttingen, über biologische Verwitterung von G. Schellenberg und E. Blanck verfaßt sind.

Sämtliche Abschnitte stehen auf wissenschaftlicher Höhe, so daß auch diesem neuen Bande die Worte bester Empfehlung mit auf den Weg gegeben werden können. Es erscheint nicht angängig, sich bei einem solchen umfassenden und vielseitigen Werke in einer Kritik der Einzelheiten und Nebensächlichkeiten zu verlieren; nur der eine Hinweis sei erlaubt, daß es für einige Abschnitte, besonders für den klimatischen Teil, erwünscht gewesen wäre, wenn der Text noch mehr durch Abbildungen (Kartenskizzen usw.) ergänzt worden wäre.

Schucht. [BB. 287.]

Die Riechstoffe und ihre Derivate. Herausgegeben von Dir. Alfred Wagner, Schriftleiter der Zeitschrift „Die Riechstoffindustrie". A. Hartleben's Verlag, Wien und Leipzig. RM. 25,—.

Der bis jetzt erschienene erste Teil des Bandes „Aldehyde", „Die Aldehyde der aliphatischen Reihe", bearbeitet von A. Wagner, F. Elze und A. M. Burger (412 Seiten, Preis RM. 25,—), gibt einen Begriff von dem Umfang und der Bedeutung des Werkes, das in zehn Bänden eine Enzyklopädie der Riechstoffe bringen soll. Es bildet ein wertvolles Gegenstück zu dem Werke „Die ätherischen Öle" von Gilde-

meister und Hoffmann, indem hier die als Einzelkörper bekannten Riechstoffe in den Vordergrund gerückt sind und eine eingehende Behandlung erfahren. Der vorliegende Teil bespricht nach einem allgemeinen, die Gewinnung, die Eigenschaften, Reaktionen und den Nachweis aliphatischer und aromatischer Aldehyde umfassenden Teil die aliphatischen und olefinischen Monoaldehyde, soweit sie als Riechstoffe in Betracht kommen. In den Unterabschnitten: „Geschichtliches", „Vorkommen", „Konstitution", „Physikal. Konstanten", „Chem. Verhalten", „Derivate", „Darstellung und Gewinnung" und „Nachweis" sind alle bisher bekannten und z. T. in der Literatur zerstreuten Angaben zusammengestellt und teilweise durch eigene Beobachtungen ergänzt. In dieser umfassenden Bearbeitung liegt der Hauptwert des Werkes. Interessant sind die umfangreichen Konstitutionstabellen, die eine rasche Orientierung über Entstehung, Reaktionen und chemische Übergänge ermöglichen. Besonders wichtige Arbeiten sind im Originaltext eingefügt, so die von Semmler, Tiemann und deren Mitarbeitern über Citronellal und Citral. Beschränkung auf die wichtigsten Teile der Arbeiten wäre hier im Interesse der Übersichtlichkeit wünschenswert. Es wäre auch richtiger, unter „Derivate" nur die wirklich als solche anzusprechenden Körper zu bringen und alle übrigen unter Veränderung der Stammgruppe entstehenden Produkte den Abschnitten „Chem. Verhalten" anzugliedern. Im Abschnitt „Nachweis" würde es genügen, die für den speziellen Fall besonders charakteristischen Reaktionen und Derivate hervorzuheben und im übrigen auf die Abschnitte „Chem. Verhalten" und „Derivate" zu verweisen. Abänderungen in dieser Richtung, durch welche Wiederholungen vermieden und die Orientierung erleichtert würden, dürften bei einer Neuauflage dem großangelegten Werke nur zum Vorteil gereichen. Es ist zu erwarten, daß dasselbe bald unter den Standardwerken der Riechstoffchemie seinen Platz finden wird; sowohl dem Theoretiker als auch dem Praktiker kann es als wertvolles Nachschlagewerk wärmstens empfohlen werden. *A. Ellmer.* [BB. 266.]

Die Wasserglas-Anstrich- und Mal-Verfahren. Von Heinr. Trillich, München. Verlag B. Heller, München 1929. RM. 4,—.

Das Buch bringt zunächst einen Überblick über die Geschichte des Wasserglases und die Begründung der „Stereochromie" durch Joh. Nep. v. Fuchs. Dieses Verfahren ist dann von J. Schlotthauer, M. v. Pettenkofer und besonders von A. W. Keim weiterentwickelt worden.

Wenngleich die Wasserglas-Maltechnik wohl die einzige ist, die in unserem Klima die Herstellung von wetterbeständigen Außenwanddekorationen gestattet, so mußten doch bei einer Ausarbeitung große Schwierigkeiten überwunden und zahlreiche Fehlschläge in Kauf genommen werden. Zum beträchtlichen Teil sind diese darauf zurückzuführen gewesen, daß vor hundert Jahren, als Fuchs seine Versuche begann, die Chemie der Mörtelstoffe nur wenig und die in diesem Falle so bedeutungsvolle Kolloidchemie noch gar nicht entwickelt war. J. Schlotthauer war überhaupt nicht Chemiker, sondern Maler, der mit unendlicher Geduld herumprobiert hat; über seine Erfahrungen hat er fast nichts veröffentlicht. Erst als Pettenkofer und dann Keim sich mit der Sache befaßten, wurde die Wasserglasmalerei zu einer mit Sicherheit auszuübenden Technik.

Der Verfasser gibt dann in dem technischen Teil genaue Anweisungen über die Herstellung des Untergrundes, des Malgrundes und die Ausführung des Keimschen Mineralfarbenanstrichs sowie, nach L. Lettenmayer, der Keimschen Mineralmalerei. Auch andere Verwendungen des Wasserglases, die bereits von Fuchs herstammen, so z. B. zum Feuersichermachen von Holz und Geweben sowie zum Konservieren von Steinen und von Freskomalereien, werden gestreift.

Das Buch bietet dem Chemiker vielerlei Anregung und ist hübsch mit den Bildnissen der eingangs erwähnten drei Förderer der Stereochromie ausgestattet. *Rassow.* [BB. 155.]

Die rumänischen Erdöllagerstätten. Von Karl Krejci-Graf, Campina. 1. Heft der Schriften aus dem Gebiet der Brennstoffgeologie. Herausgegeben von Prof. Dr. O. Stutzer. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1929. Preis geh. RM. 15,—.

Die rumänischen Ölgebiete, mit denen sich das erste Heft beschäftigt, sind zur Erörterung der Grundfragen der Erdölgeologie deshalb besonders gut geeignet, weil in ihnen die ganze Schichtfolge vom Alluvium bis unter das Muttergestein bekannt ist. Dementsprechend hat Krejci-Graf das Buch gegliedert in den ersten Teil, die *Beobachtungen*, die an Hand stratigraphischer Tabellen, zahlreicher Profile und Karten einen vorzüglichen Einblick in den Bau der Ölgebiete und die Anordnung der Lagerstätten in Ost- und Südrumänien bieten; die *Verknüpfung der Beobachtungen* bildet den zweiten Teil, der die Bedeutung der Tektonik, der Salzformation, der Speichergesteine und der Bionomie für die Ölführung schildert und sich schließlich der Hauptfrage dieses Gebietes, dem Muttergestein, zuwendet. Hier werden die Möglichkeiten kritisch erörtert, die das Öl an der primären Lagerstätte gebunden halten, die es zur Wanderung (Migration) veranlassen oder daran hindern. Die rumänischen Erdöle sind zum Teil asphaltisch, zum Teil paraffinisch; daher sind die dort gemachten Beobachtungen mit gewissen Einschränkungen auch auf andere Rohölgebiete anwendbar. In abschließender Zusammenfassung kommt der Verfasser unter anderem zu folgenden Thesen: Die Größe der geothermischen Tiefenstufe gibt keinen Anhaltspunkt für die Ölhöffigkeit[1]); Asphaltöle sind eine Art Hutbildung auf Paraffinölen (vermutlich unter Einwirkung der Atmosphärilien, z. B. auch der Tagwässer, entstanden). Asphaltöle nehmen nach oben an Dichte zu, Paraffinöle ab. Doch gilt ersteres nur für Lagerstätten, wo, wie in Rumänien, die Asphaltöle nach ihrer Umwandlung anscheinend nicht mehr gewandert sind. Zur Entstehung der rumänischen Lagerstätten müssen Migrationen unbedingt angenommen werden.

Die vorliegende Schrift soll mit einer folgenden, welche die allgemeinen Fragen in größerem Rahmen behandelt, einen Beitrag zu einer *kritischen Ölgeologie* geben. Das mit tiefer Sachkenntnis, sicherem Urteil und, abgesehen von der bei geologischen Werken wohl unvermeidlichen Überfülle von Spezialausdrücken, sehr klar geschriebene Werk wird allen an den Fragen der Entstehung des Rohöls und seiner Lagerstätten Interessierten von hohem Werte sein. *Naphtali.* [BB. 256.]

Beiträge zur Gerbstoffversorgung. Aus englischen Quellen des „Bulletin of the Imperial Institute", übersetzt und mit einer Einleitung und Fußnoten versehen von Dr. phil. Ing. Leopold Pollak, Aussig a. d. E., Privatdozent an der deutschen Technischen Hochschule, Prag. 87 Seiten und 11 statistische Tafeln. Verlag J. Springer, Wien 1929. Preis RM. 5,50.

Das bekannte Imperial Institute, South Kensington, London, dessen vornehmste Aufgabe es ist, die Rohstoffquellen, über die das britische Weltreich verfügt, der Öffentlichkeit und insbesondere Handel und Industrie zugänglich zu machen, unternahm es im Jahre 1925, gleichsam eine Bestandaufnahme der pflanzlichen Gerbstoffe des englischen Imperiums aufzunehmen. Dieser weitausschauende Plan wurde durch die Beobachtung veranlaßt, daß die Statistik von Jahr zu Jahr wachsende Verbrauchsziffern an Gerbstoffen zeigt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen wurde in einer Reihe von Aufsätzen im XXV. und XXVI. Bande des „Bulletin of the Imperial Institute" unter dem Titel „Die Gerbstoffe des britischen Reiches" veröffentlicht.

Pollak hat es in sehr dankenswerter Weise übernommen, diese Schriften durch Übersetzung auch dem deutschen Publikum zugänglich zu machen. Denn das, was in ihnen für Großbritannien aus den vielen Erdstrichen und Erdteilen seines weltumspannenden Interessenkreises zusammengetragen ist, gilt grundsätzlich auch für die übrigen Teile der Welt. Pollak zieht in seiner sehr lesenswerten Einleitung diese Folgerung für die verschiedenen Staaten und Länder. Die Lektüre dieses Heftchens, das so sachlich die einzelnen Gerbmittel, Rinden, Hölzer, Früchte, Wurzeln, Blätter und Zweige, ihr Vorkommen in den einzelnen Gebieten, ihre Kultur, ihr Wachstum, ihre Bewertung, Verfrachtung usw. mit Tabellen und statistischen Daten beschreibt, stimmt nachdenklich, wie alles, was an die großen Probleme des Bevölkerungszuwachses unseres Planeten und der Zunahme ihrer Bedürfnisse im Vergleich zu den zur Verfügung stehenden Räumen und Rohstoffquellen rührt. Einstweilen scheint für die Menschheit, als Gesamtheit genommen, bei normal funktionierendem Verkehr eine Gefahr der Verarmung an pflanzlichen Gerbstoffquellen auf absehbare Zeit nicht zu bestehen. *O. Gerngroß.* [BB. 288.]

[1]) Dieses Wort (Hoffnung auf Öl) hat leider in dem Schrifttum der Naphtha-Geologie Bürgerrecht erworben.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für geschäftliche Mitteilungen des Vereins: Prof. Dr. A. Klages, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

SCHRIFTLEITER: PROF. DR. DR.-ING. E. H. A. BINZ, BERLIN * * * GESCHÄFTSFÜHRER DES VEREINS:
PROF. DR. A. KLAGES, GESCHÄFTSFÜHR. VORSTANDSMITGLIED, UND DR. F. SCHARF, GENERALSEKRETÄR
NSCHRIFT DER GESCHÄFTSSTELLE UND REDAKTION: BERLIN W 35, POTSDAMER STR. 103 A, U-BHF. KURFÜRSTEN- UND BÜLOWSTR.
ERNSPRECHER: KURFÜRST 762/763 • TELEGRAMME: CHEMIKERVEREIN BERLIN • POSTSCHECK-KONTO DES VEREINS: VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH: POSTSPARKASSE WIEN D 60331

ERLAG U. ANZEIGENVERWALTUNG: VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10, CORNELIUSSTR. 3, FERNSPR.: B 5 BARBAROSSA 1291
POSTSCHECK-KONTO DES VERLAGS: VERLAG CHEMIE, BERLIN 152 75

ERSCHEINUNGSWEISE: Die „Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker" erscheint wöchentlich zweimal und zwar Teil A. „Zeitschrift für angewandte Chemie" am Sonnabend, Teil B: „Die Chemische Fabrik" am Mittwoch. Auf besondere Bestellung wird als wirtschaftlicher Teil „Die Chemische Industrie" geliefert, die wöchentlich einmal am Sonnabend erscheint.

BEZUGSBEDINGUNGEN:
Es kosten, unmittelbar vom Verlag bezogen, postfrei jährlich:

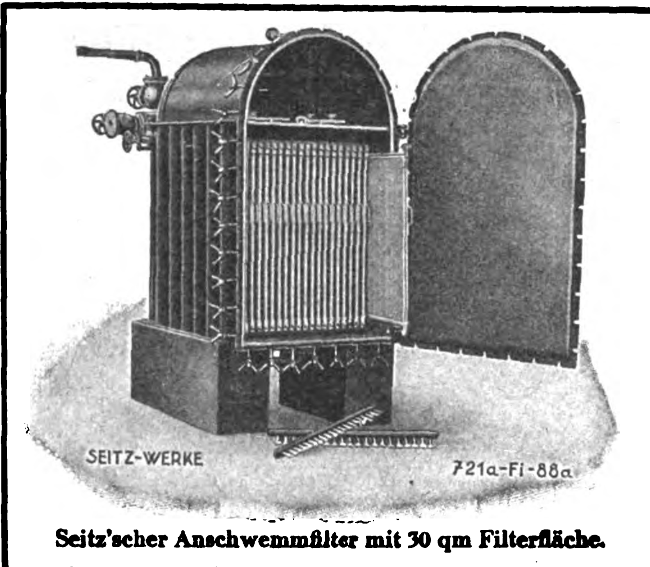
1) Teil A und B zusammen	Inland RM. 57.—,	Ausland RM. 72.—
2) Teil A „Zeitschrift für angew. Chemie" allein	„ „ 38.—,	„ „ 46.—
3) Teil B „Die Chemische Fabrik" allein	„ „ 28.—,	„ „ 35.—
4) „Die Chemische Industrie" allein	„ „ 36.—,	„ „ 43.—
5) Teil A „Zeitschrift für angewandte Chemie" mit „Die Chemische Industrie"	„ „ 66.—,	„ „ 80.—
6) alle drei Zeitschriften zusammen	„ „ 84.—,	„ „ 106.—

7) Einzelpreis je Heft: „Zeitschrift für angewandte Chemie" oder „Die Chemische Fabrik" oder „Die Chemische Industrie" . . Inland RM. 1.—, Ausland RM. 1.20.
Die Zusendung erfolgt innerhalb Deutschlands durch Postüberweisung, nach dem Ausland durch Kreuzband.

BESTELLUNGEN (Abonnements, Einzelhefte, Anzeigen und Beilagen) sind zu richten an den **VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.,** Berlin W 10, Corneliusstraße 3.
REKLAMATIONEN wegen unregelmäßiger Zustellung sind zuerst an das zuständige Postamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
ANZEIGEN nach besonderem Tarif. — **BEILAGEN** nach Vereinbarung.
WIEDERHOLUNGEN mit entsprechendem Nachlaß.
Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder ihr Erscheinen einzustellen.
ERFÜLLUNGSORT: Berlin: Gerichtsstand: Berlin Mitte.

NR. 52 — 28. DEZEMBER 1929 • SEITE 1165—1210 — 42. JAHR

INHALTSVERZEICHNIS:



Seitz'scher Anschwemmfilter mit 30 qm Filterfläche.

Sehr große Mengenleistung! vollständige Suspensionsfreiheit!

bei Flüssigkeiten der chemischen Industrie, wie Laugen, Lösungsmitteln, Wasser usw., mit feinem Gewichts- und volumenmäßig kleinem, aber um so feinerem, fast kolloidalem Trub, liefert der Seitz'sche

Anschwemm-Filter

Hervorragende Klärung · Geringer Platzbedarf · Vollständig geschlossener Bau Leichte und bequeme Inbetriebsetzung · Sehr schnelle, wenig Arbeitsaufwand erfordernde Reinigung.

U. a. arbeitet der Seitz-Filter bereits mit großem Erfolg in folgenden Betrieben:

Chemische Groß-Industrie:
Kunstseidefabriken, Ammoniakfabriken, Fabriken anorganischer und organischer Salze, Lösungsmittel, Säuren, Lack- und Firnisfabriken, Färbereien, Appreturmittelfabriken, Seifenfabriken, Tintenfabriken, Gerbereien und Lederfabriken, Gelatine- und Leimfabriken, Gerbstoff- und Farbstoffextraktfabriken, Filmfabriken, Filmentwicklungsanstalten und lithographischen Anstalten, Mineralölwerken.

Pharmazeutische Industrie:
Fabriken ätherischer oder alkoholischer Lösungen (Haarwasser, Parfüms usw.) von Pflanzenextrakten, Harzlösungen, flüssiger Seife, pharmazeutischer Lösungen, Tinkturen, Seren.

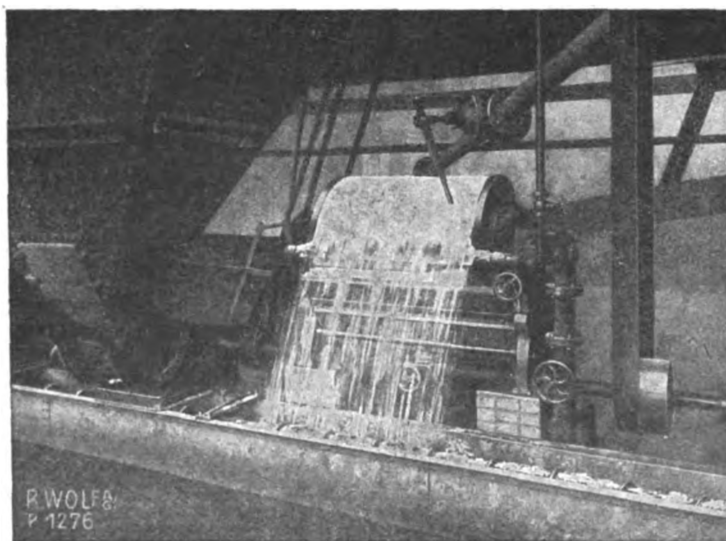
Nahrungsmittel-Industrie:
Fabriken flüssiger Nahrungs- und Genußmittel, vegetabilischer Öle und der Verwertung industrieller Produkte aus denselben, Zuckerfabriken Preßhefefabriken.

Wasserfiltration:
In vielen chemischen Fabriken, insbesondere Kunstseidefabriken, Fabriken photographischer Produkte, spielt die vollständige Klarheit von Wasser eine große Rolle. Jede suspensierte Verunreinigung im Wasser, auch wenn sie in feinster Form vorliegt, beseitigt der Seitz-Filter in vollendeter Weise.

Kostenanschläge, Ingenieurbesuch und Probefiltration unverbindlich.

SEITZ-WERKE G. M. B. H. / Kreuznach (Rheinl.)

Säurefest —



Ist das R. Wolf-Zellenfilter

ein unentbehrlicher Apparat in der chemischen Industrie geworden.

Material: Gußeisen gummiert, Schmiedeeisen homogen verbleit, aus Silumin, Holz oder Kupfer. Verlangen Sie den Besuch eines unserer Filter-Sachverständigen.



MASCHINENFABRIK BUCKAU R. WOLF A.-G.
MAGDEBURG

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen durch
Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Cornelius

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 1165—1184 | Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil | 28. Dezember 1929, Nr. 52

Epidiaskop für Vorlesungsversuche.

Von Alfred Stock und Hans Ramser,
Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 22. November 1929.)

Die episkopische Projektion von Experimenten, bei der die Versuche in Form und Farbe, wie sie das Auge sieht, und in den kleinsten Einzelheiten erkennbar auf dem Schirm erscheinen, bedeutet einen wesentlichen Fortschritt in der Technik der chemischen und anderer (physikalischer, biologischer, mineralogischer) Experimentalvorlesungen. Man weiß ja, wie wenig der weitab Sitzende in einem großen Hörsaal von dem erkennen kann, was sich auf dem Vorlesungstisch ereignet, selbst wenn der Maßstab der Versuche möglichst groß gewählt ist. Und auch in kleinerem Kreise werden die „Hörer" nicht zu „Sehern", wenn es sich um Kleinversuche handelt, wie etwa in einer analytischen Vorlesung.

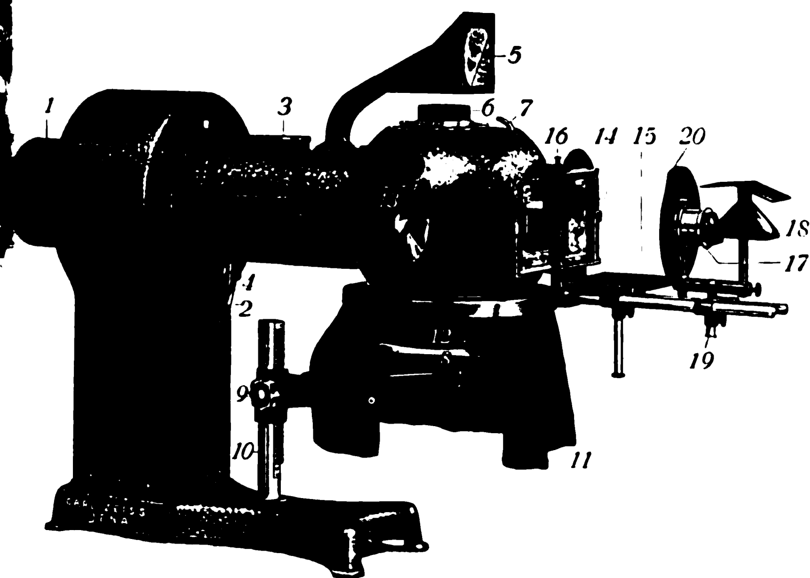


Abb. 1.

Wir haben gemeinsam mit der Firma Carl Zeiss, Jena, aus dem von dieser vor einigen Jahren in den Handel gebrachten, für die episkopische Projektion von Zeichnungen u. dgl. bestimmten „Kleinen Epidiaskop" ein Epidiaskop entwickelt, das außer für die sonst üblichen Zwecke besonders für die Projektion von Experimenten der verschiedensten Art eingerichtet ist und sich hier bei mehrjährigem Gebrauch in der „Großen" wie in der analytischen Experimentalvorlesung vorzüglich bewährt hat.

Der Apparat (Abb. 1) ruht auf einem gußeisernen Fuß. Auf dessen einem Ende steht das Lampengehäuse, das sich oben, wo sich der Krater der Lampe befindet, erweitert. Ein Teil der Lampe, die für 30 A Gleichstrom gebaut und mit waagerechter oberer positiver Kohle versehen ist, ragt in den mit 1 bezeichneten Ansatz hinein. Zum Wechseln der Kohlen läßt sich die Lampe auf zwei in diesem Ansatz liegenden Schienen herausfahren. Oben sind lichtdichte Öffnungen, durch die die heiße Luft abzieht. Die optischen Teile befinden sich in dem langen Ansatz, der gegenüber Teil 1 liegt. Zunächst eine asphärische Linse von 14 cm Durchmesser und 12 cm Brennweite, deren Brennpunkt etwa an den Ort des Kraters fällt, unmittelbar vor ihr eine Schutzscheibe aus Hartglas. Damit diese beim Einbrennen neuer Kohlen nicht beschlägt, ist vor der Hartglasscheibe noch eine Metallklappe angeordnet, die mit dem Hebel 2 ein- und ausgeschaltet werden kann. Mit derselben Klappe kann man auch das Licht vorübergehend abblenden, ohne die Lampe auszuschalten. Mittels des Griffes 4 ist die Linse innerhalb gewisser Grenzen zu fokussieren. Hinter der Linse befindet sich die Wasserkammer 3. In dem kugelförmigen Ansatz sind das Objektiv 6 für episkopische Projektion und ein Beleuchtungsspiegel angebracht, der mittels des Griffes 7 umgeschaltet werden kann. Steht 7 wie in Abb. 1, so wirft der Spiegel das von der Lampe kommende Licht auf das Objekt, das auf dem Tische 8 liegt. Dieser Tisch wird von einem Gelenkarm getragen und kann mittels des Triebes 9 auf der Säule 10 hoch und tief gestellt werden. Der Vorhang 11 schützt den Hörsaal gegen Nebenlicht. Das rechtwinklige Prisma 5 wirft das vom Objektiv 6 erzeugte Bild auf den Schirm. Ein Prisma ist statt des billigeren Spiegels gewählt, weil dessen Versilberung erfahrungsgemäß im chemischen Hörsaal trotz aller Vorsicht schnell leidet. Das Bild ist auf einem undurchsichtigen Schirm seitenrichtig.

Will man nicht liegende, sondern aufrechtstehende Gegenstände projizieren, so dreht man den kugeligen

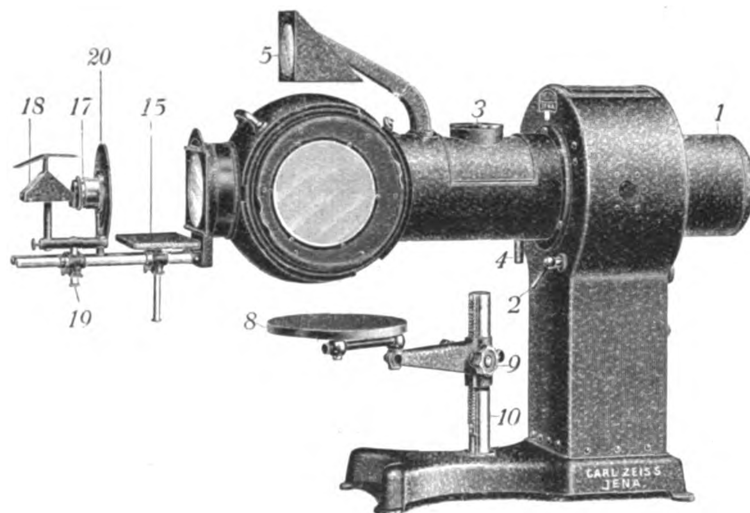


Abb. 2.

Teil in die aus Abb. 2 zu ersehende Lage. Das Objekt stellt man auf den Tisch 8. Prisma 5 wird nicht benutzt, sondern ein Dachprisma 13 (s. Abb. 1; in Abb. 2 hinten, nicht sichtbar), das zusammen mit dem Objektiv 6 ein aufrechtes Bild des Objekts auf den Schirm entwirft. Diese Stellung gilt auch für die Projektion von Versuchen in der unten beschriebenen „Experimentierkammer".

Wenn der innere Beleuchtungsspiegel zur Seite geschoben ist, können die Strahlen zur Projektion durchsichtiger Gegenstände benutzt werden. Sie fallen zunächst auf eine große Plankonvexlinse und durchsetzen dann das Diapositiv, das sich in einem Schieber (14, Abb. 1) befindet, oder ein anderes Objekt, einen

Glastrog oder dgl. Derartige Gegenstände werden auf ein in der Höhe verstellbares Tischchen 15 gestellt. Das Projektionsobjektiv 17 und ein Dovesches Umkehrprisma 18 befinden sich auf dem gemeinsamen Träger 19, der wie Tisch 15 längs der beiden Laufstangen zu verschieben ist. Das Objektiv kann durch Verschieben des Trägers 19 grob und mittels Schneckenganges fein eingestellt werden, so daß es Diapositive auf dem Schirm scharf abbildet. Werden vor der Linse stehende Gegenstände projiziert, so liegt die Einstellebene dem Objektiv näher. Für diesen Fall ist an dem Objektivträger eine drehbare Scheibe 20 mit einer Zusatzlinse angebracht, die bei der Projektion von Diapositiven ausgeschaltet bleibt. Ein Schirm über dem Doveschen Prisma 18 blendet störende Reflexe an den Prismenflächen ab. Der ganze Ansatz für die Projektion mit durchfallendem Licht ist an dem kugelförmigen Teil drehbar befestigt, so daß Tisch 15 usw. sowohl bei der in Abb. 1 wie bei der in Abb. 2 dargestellten Stellung in gleiche Lage gebracht werden kann. Die Drehung

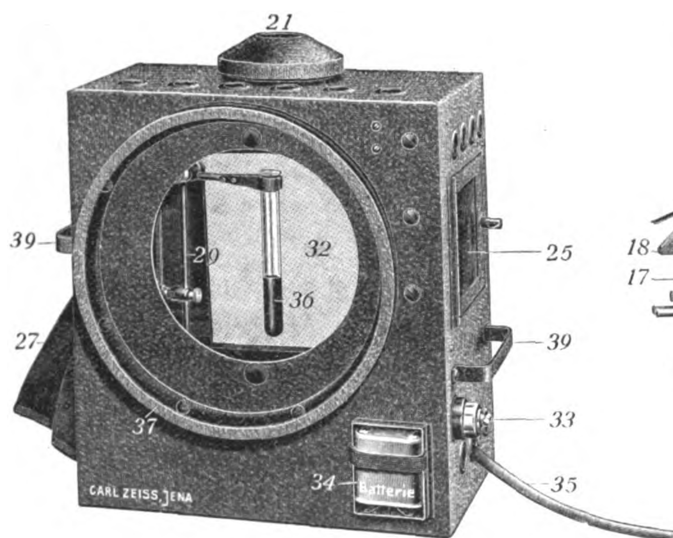


Abb. 3.

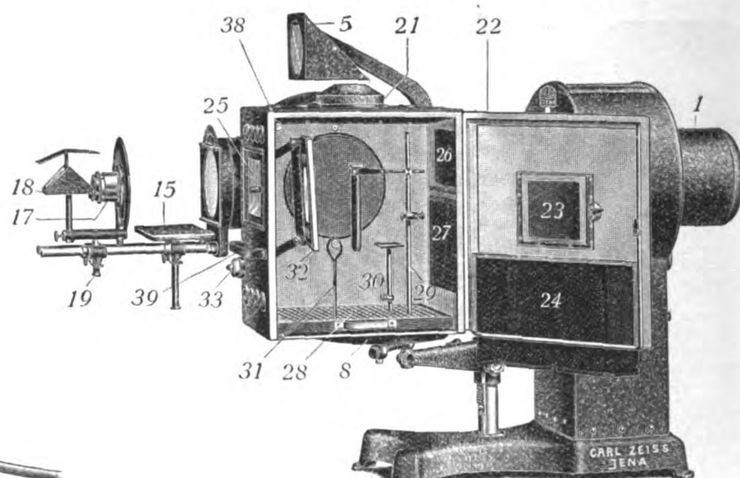


Abb. 4.

ist nur möglich, nachdem man die mit 16 (Abb. 1) bezeichnete Rast ausgeklinkt hat.

Für die Projektion chemischer Versuche mit auffallendem Licht ist die in Abb. 3 von vorn, in Abb. 4 von hinten dargestellte „Experimentierkammer" bestimmt. Um sie anzusetzen, wird Ring 12 (Abb. 1) nebst dem Vorhang 11 abgenommen und der Apparat in die Abb. 2 entsprechende Stellung gebracht. Die dem Beschauer zugekehrte Öffnung wird dann durch eine Spiegelglasplatte mit Fassungsring verschlossen, die den äußeren Experimentierraum gegen das Innere der Kugel abschließt. Mit dem Ring 37 (Abb. 3) wird die Experimentierkammer angehängt; man faßt sie dabei an den Handgriffen 39. Sie kann mit der Tischplatte 8 gestützt werden, wie es Abb. 4 zeigt. Verzichtet man auf die Stützung, so läßt sich die Experimentierkammer in gewissen Grenzen um den Mittelpunkt des Ringes 37 drehen, was für die Geraderichtung von Bildern etwas schief stehender Objekte manchmal von Vorteil ist. An der Rückseite hat die Kammer eine große Tür 22 mit einem Rauchglasfenster 23, darunter eine die ganze Breite der Tür einnehmende Öffnung, die durch Vorhang 24 verdeckt wird. Auch an den Seitenwänden der Kammer befinden sich Fenster (25 und 26, Abb. 4) sowie eine große, durch einen Vorhang verschlossene Öffnung 27 unter dem Fenster 26. Die Öffnungen gestatten das Hantieren im Innern der Kammer, ohne daß Licht nach außen fällt. Oben ist ein Abzug 21 aufgesetzt. Mehrere kleinere, für gewöhnlich mit Stopfen verschlossene Löcher sind in der Decke und in der einen Seitenwand oberhalb und unterhalb des Fensters 25 angebracht und ermöglichen das Einführen von Röhren, Trichtern, Elektrizitäts-, Gas-, Wasserzuführungen (vgl. 35). Auf dem Boden liegt eine Vulkanfiberplatte 28. Sie enthält Bohrungen, in die Halter (29, 31), Tischchen (30) usw. gesteckt werden können. Eine in Metallfassung an beweglichen Armen aufgehängte weiße, unglasierte Tonscheibe 32 (Abb. 3 und 4) dient als Hintergrund für die Objekte, z. B. für das Reagensglas 36 (Abb. 3). Im Innern der Kammer befindet sich noch ein Glühlämpchen 38, das von der Trockenbatterie 34 (Abb. 3) gespeist und mittels des Schalters 33 ein- und ausgeschaltet wird.

Der Übergang von einer Projektionsart zur anderen läßt sich mühelos, in Bruchteilen einer Minute, bewerkstelligen. Die Aufstellung des Epidiaskopes im hiesigen Hörsaal ist aus Abb. 5 zu ersehen. Der Apparat steht auf einer Tischplatte und kann mittels des hydraulisch wirkenden Untergestelles (wie an zahnärztlichen Behandlungsstühlen) schnell und geräuschlos gehoben und gesenkt werden. Bei Nichtgebrauch hindert er die Sicht auf den Vorlesungstisch für die dahintersitzenden Hörer nicht. Hinter ihm befindet sich ein mit einer Glimmlampe beleuchteter Abstelltisch mit Schrank, neben ihm Anschlüsse für Elektrizität, Gas, Wasser, Druckluft, Vakuum und ein Wasserabfluß. Es sind also alle Möglichkeiten zum Experimentieren in der Experimentierkammer gegeben.

Der Projektionsschirm hängt, 3¼ m vom vorderen Objektiv entfernt, an der Hörsaalrückwand, mitten hinter dem Vorlesungstisch. Diapositive 9×12 cm erscheinen 130×180 cm groß; die 19 cm große runde Öffnung der Experimentierkammer wird mit einem Durchmesser von 190 cm projiziert.

Die Anwendungsmöglichkeiten dieses Epidiaskopes[1]) in der Chemievorlesung sind außerordentlich mannigfaltig. Einige Experimente, von denen verschiedene weiteren Kreisen noch unbekannt sein dürften, seien als Beispiele beschrieben.

I. Projektion im durchfallenden Licht.

Elektrolyse einer wässerigen Kochsalzlösung. Die mit Lackmuslösung versetzte, ge-

[1]) Es ist einschließlich aller Zubehörteile, Experimentierkammer, Untergestell usw. von Zeiss zu beziehen („Epidiaskop für Vorlesungsversuche").

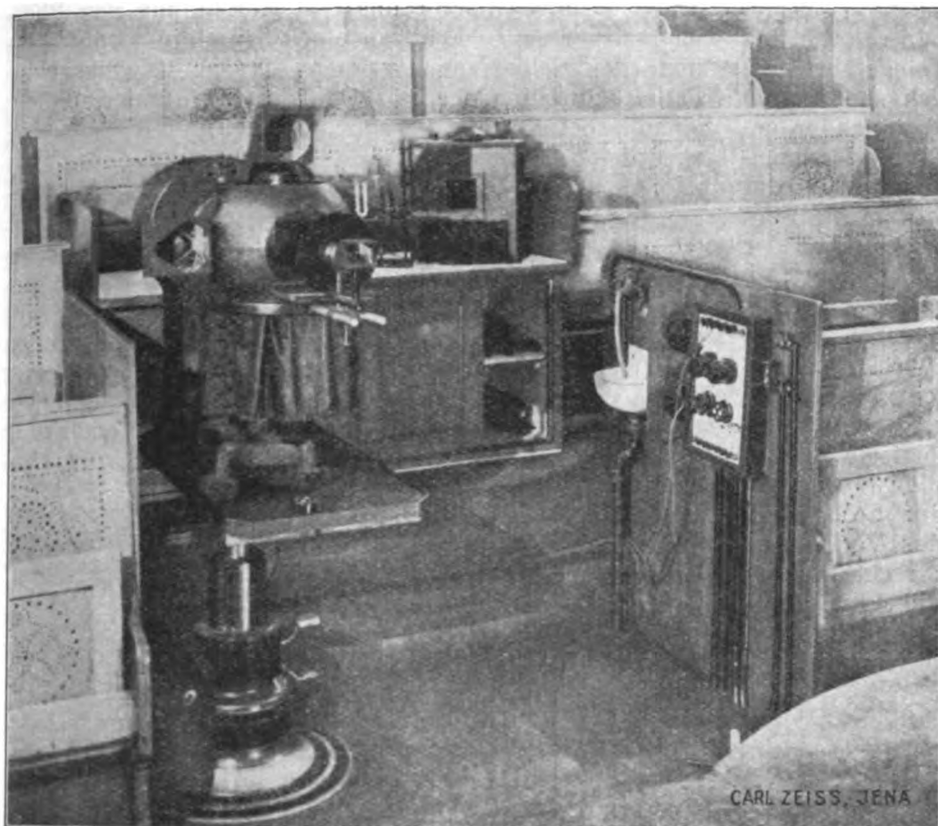


Abb. 5.

rade bis zur Rötung angesäuerte Lösung befindet sich in einem Glastrog mit planparallelen Wänden, der durch eine als Diaphragma dienende, lose hineingestellte Glasplatte in zwei Teile getrennt ist. In jeden ragt eine Elektrode (waagerechter, kurzer Platindraht, in Glasrohr eingeschmolzen). Beim Einschalten des Stromes: Gasentwicklung, Entfärbung durch das Chlor an der Anode, Umschlagen des Rots in Blau an der Kathode.

Viele andere Versuche können in ähnlicher Weise in Glaströgen, Kolben oder flachen Reagensgläsern gezeigt werden, z. B.: die strahlenförmige Kristallisation einer übersättigten Glaubersalzlösung beim Impfen mit einem Kristall (Glastrog). — Die Bildung „künstlicher Zellen" beim Einwerfen von Eisen(III)-chloridstückchen in eine Wasserglaslösung. — Osmoseversuche mit Dialysierschläuchen. — Farbänderungen von Indikatoren. — Sublimieren von Jod. — Ausschütteln einer wässerigen Jodlösung mit Schwefelkohlenstoff.

Sehr eindrucksvoll ist die einfache Projektion einer Kerzenflamme im eigenen und im durchfallenden Licht zum Nachweis, daß es fester glühender Kohlenstoff ist, der das Leuchten bedingt. Eine brennende Stearinkerze steht bei ganz dunklem Hörsaal auf dem Tischchen des Diaskopes (15, Abb. 1) und projiziert sich mit ihrem eigenen Lichte auf den Schirm. Wird nun die Bogenlampe des Projektionsapparates gezündet, so beginnt der eben noch leuchtende Teil der Flamme einen Schatten zu werfen. Besonders hübsch vollzieht sich die allmähliche Rückkehr dieses Bildes in das erste, wenn die Projektionslampe ausgeschaltet wird und das Bogenlicht langsam erlischt.

II. Projektion liegender Gegenstände im auffallenden Licht.

(Stellung des Epidiaskopes entsprechend Abb. 1.)

Vorzeigen von Mineralien, der Doppelbrechung des Kalkspates, von Salzen und anderen Präparaten. Für die Projektion von Salzen u. dgl. empfehlen sich flache Präparatenröhrchen, bei denen keine störenden Lichtreflexe auftreten. Enthalten sie farbige Präparate in verschiedener Korngröße, so läßt sich die Abhängigkeit der Farbe vom Verteilungsgrade gut erkennen. — Vorzeigen von kleinen Apparaten (z. B. eines auseinandergenommenen Trockenelementes) oder von kleinen Modellen größerer Apparate (Trokkentürmen u. dgl.). Es ist für den Vortragenden höchst angenehm, die Dinge in dem Augenblick, da sie zur Sprache kommen, allen Hörern gleichzeitig zeigen zu können. — Widerstandsänderung einer Selenzelle beim Belichten. — Projektion eines Galvanometers, mit dessen Hilfe elektrische oder bei Benutzung des Thermoelementes auch thermische Vorgänge (z. B. die Thermoanalyse) der ganzen Hörerschaft sichtbar gemacht werden können, so daß besondere Vorlesungsinstrumente für diese Zwecke entbehrlich werden.

Projektion der verschiedensten Versuche, die bei Flüssigkeiten in Uhrgläsern oder Kristallisierschalen vorgenommen werden. Zum Beispiel: Herstellung einer kolloiden Goldlösung. — Reduktion von Permanganatlösung mit Alkohol. — Umwandlung von rotem in gelbes Quecksilber (II)-jodid beim Erwärmen (Auflegen auf heiße Metallplatte). — Bildung von Ammonium-Amalgam. — Fehlen des Magnetismus bei erhitzten Nickelwürfeln, Wiederkehr beim Abkühlen. — Zerspringen einer Glasträne (unter darübergestülpter Kristallisierschale). — Vergiften einer Maus mit Schwefelwasserstoff. — Bleichen von Blumen mit Chlor (diese beiden Versuche in Schalen, z. B. Exsikkatorunterteilen mit gut schließender Glasplatte).

Reizend ist der — etwa in einer Vorlesung über Atombau zu zeigende — Mayersche Versuch mit den auf Wasser schwimmenden Magnetchen, die sich unter der Einwirkung einer stärkeren magnetischen Kraft (unter der Schale angebrachter größerer Stabmagnet) je nach ihrer Zahl zu verschiedenen regelmäßigen Figuren anordnen. Die Korke, welche die senkrechten magnetisierten Nadeln tragen, weiß gefärbt; dunkler Untergrund.

Schmelzelektrolyse des Natriumhydroxyds (Abb. 6). In dem Holz- oder Pappkästchen A

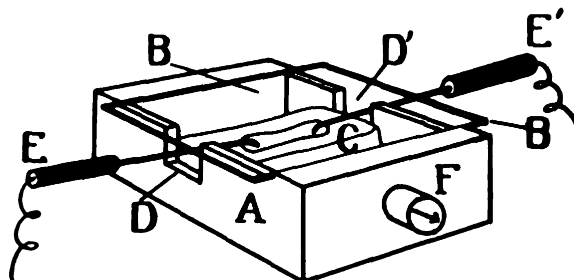


Abb. 6.

(kein Metall wegen der Kurzschlußgefahr!) mit der dünnen Glasscheibe B liegt ein rechteckiges Stück festes Ätznatron C (10×5 cm, 2½ cm hoch). Beim Versuch werden durch die Aussparungen D und D' die bei-

den Elektroden E und E' (vorn umgebogene 1—2 mm starke Eisendrähte, Handgriffe aus Gummischlauch, bei 110 V 20 Ω Widerstand im Stromkreis) eingeführt und, auf der (unmittelbar vorher oberflächlich ganz wenig angefeuchteten) Ätznatronfläche gleitend, einander genähert, bis sich zwischen ihnen eine Rinne geschmolzenen Ätznatrons bildet. Nach Auseinanderziehen der Elektroden bis auf 3 bis 4 cm erfolgt bei etwa 4 A Stromstärke gleichmäßige Elektrolyse: Gasentwicklung an der Anode (die Nebel werden durch Rohr F abgesaugt); an der Kathode Entstehung einer glänzenden Kugel von metallischem Natrium, die nach einer Minute schon so groß ist, daß sie im ganzen Hörsaal sichtbar wird. Bei kurzem Hochheben der Kathode entsteht ein Lichtbogen, und das Natrium verbrennt mit gelbem, auch im Projektionsbild sichtbarem Licht. Abb. 7 zeigt die Projektion dieses außerordentlich wirkungsvollen Versuches. Vorn der Projektionsapparat, hinten der große Bildschirm, dazwischen die dunkle Platte des Vorlesungstisches. Die Elektrolyse ist im Gange: rechts an der Anode sieht man das glänzende Metall; die Schmelze ist in seiner Nähe durch verstäubtes Natrium dunkel gefärbt (der helle Streifen oberhalb der Schmelzrinne ist ein Lichtreflex).

III. Projektion aufrechtstehender Gegenstände im auffallenden Licht.

(In der Experimentierkammer, Abb. 4.)

Es lassen sich die verschiedensten Versuche in Reagensgläsern, Bechergläsern, Kölbchen usw. vorführen. Man kann fällen, filtrieren, elektrolysieren, mit kleinen Bunsenbrennern erhitzen usw. usw. Der Hintergrund wird je nach dem Gegenstand hell oder dunkel gewählt. Beispiele: Erhitzen von Schwefel bis zum Sieden und Vorführung der dabei auftretenden Formänderungen. — Bleichen gefärbter Stoffe mit Chlorkalklösung. — Versetzen kalter Nitritlösung mit Schwefelsäure (Blaufärbung). — Herstellung von Phosphorsalzperlen. — Erhitzen eines Aluminiumdrahtes bis über den Schmelzpunkt (Nachweis der Oxydhaut). — Fällen verschiedener Salzlösungen (in kleinen nebeneinanderbefindlichen Reagensgläschen) mit Schwefelwasserstoff.

Sonst in großem Maßstabe gezeigte Versuche werden in Miniaturapparaten ausgeführt:

Elektrolyse des Wassers in dem aus Abb. 8 (Maße in Millimetern) ohne weiteres verständlichen U-Röhrchen. Jeder Hörer sieht aus der (mit Lackmus rot gefärbten) Flüssigkeit an den Elektroden die Gasblasen aufsteigen und überzeugt sich, wenn der Strom vorübergehend ausgeschaltet wird, daß sich beide Gasvolumina immer wie 1 : 2 verhalten. Die Vorführung des Versuches erfordert kaum zwei Minuten. In ähnlichen Mikroapparaten lassen sich über Quecksilber z. B. die Explosion von Wasserstoff mit Luft, die Absorption von Ammoniakgas mit einem Holzkohlestückchen, die

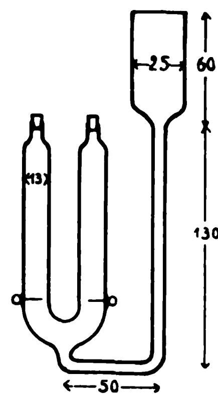


Abb. 8.

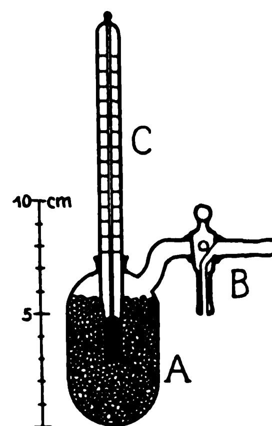


Abb. 9.



Abb. 7.

Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff in Berührung mit platiniertem Ton vorführen.

Thermische Vorgänge sind mit einfachen Thermometern (Skala in Spiegelschrift, weil die Bilder bei dieser Projektionsart seitenverkehrt erscheinen) sichtbar zu machen, z. B. die Adsorptionswärme bei dem folgenden Versuch nach F. Simon: Das Kölbchen A (Abb. 9) ist mit gekörntem, durch mehrstündiges Erwärmen auf 300—400° im Vakuum entwässertem Chabasit gefüllt und evakuiert. Verbindet man A beim Versuch durch den Schwanzhahn B mit einem Kippschen Kohlensäureapparat, so steigt Thermometer C infolge der Adsorptionswärme um mindestens 30°.

Diese Beispiele dürften genügen, um ein Bild von der Verwendbarkeit des neuen Epidiaskopes[2]) in den Chemievorlesungen zu geben. Auch wo man nicht den ganzen Versuch projizieren kann, ist es oft von Nutzen, Ausgangs- und Endprodukt episkopisch zu zeigen (z. B. bei Schmelzprozessen in der analytischen Chemie). Sind die Experimente einmal ausgearbeitet, so erfordern ihre Vorbereitung und Vorführung weniger Mühe, Zeit und Kosten als beim Großexperiment auf dem Vorlesungstisch. Auch beim Säubern und Aufbewahren der kleinen Apparate, die oft nur aus Uhr-, Reagens- und Bechergläschen bestehen können an Stelle der sonst notwendigen großen Kolben, Retorten usw., werden Zeit und Raum gespart. Die eindrucksvollen Projektionsbilder bieten meist einen wahren ästhetischen Genuß und prägen sich dem Gedächtnis der Beschauer besonders fest ein.

²) Ich führe in meinen Vorlesungen die große Mehrzahl der Versuche damit vor, fast alle, bei denen es nicht auf die Darstellung größerer Substanzmengen, auf Lichterscheinungen u. dgl. ankommt. Stock.

Die Photos 1 bis 4 sind von der Firma Zeiss zur Verfügung gestellt. Für die Anfertigung der übrigen Abbildungen danken wir den Herren Dr. Andreas Hake und Dr. Hermann Lux. [A. 178.]

Über das reziproke Salzpaar $2NH_4NO_3 + K_2SO_4 \rightleftarrows 2KNO_3 + (NH_4)_2SO_4$ und seine wässerigen Lösungen.

Von Prof. Dr. Ernst Jänecke.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Anorganische Chemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. in Breslau am 24. Mai 1929 (gekürzt).

(Nach Versuchen, gemeinsam mit Dr. Klippel, im Forschungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Oppau.)

(Eingeg. 19. Juli 1929.)

Das reziproke Salzpaar $2NH_4NO_3 + K_2SO_4 \rightleftarrows 2KNO_3 + (NH_4)_2SO_4$ hat großes technisches und wissenschaftliches Interesse. Es enthält als eines seiner Grenzsysteme $NH_4NO_3—(NH_4)_2SO_4—H_2O$, das technisch wegen seiner Beziehung zum Leunasalpeter von großer Bedeutung ist. Wissenschaftlich interessant ist dieses durch das Auftreten der einen Verbindung $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$. Die Untersuchung des reziproken Salzpaares, das noch Kalium außer Ammonium enthält, führte zu dem besonders beachtenswerten Ergebnis, daß sich in erheblichem Umfange Mischkristalle des angegebenen Ammondoppelsalzes mit einem als solchen nicht herstellbaren Kalidoppelsalz entsprechender Zusammensetzung, $K_2SO_4 \cdot 2KNO_3$, bilden. Dieses führt zu der Annahme eines stets metastabilen Kalidoppelsalzes dieser Formel. Von den Grenzsystemen, welche sich auf die Lösungen zweier gleichioniger Salze beziehen, sind die Systeme $NH_4NO_3—(NH_4)_2SO_4—H_2O$[1]) und $NH_4NO_3—KNO_3—H_2O$[2]) für alle Temperaturen bis zu den Schmelzpunkten der wasserfreien Gemische untersucht worden.

Von dem System $(NH_4)_2SO_4—K_2SO_4—H_2O$ sind zwei Isotherme bei 25° und 30° bekannt[3]). Die Untersuchung wurde ergänzt durch Aufnahme der Löslichkeit bei 0° und 50° (Tab. 1). In diesem System treten in den gesättigten Lösungen nur Bodenkörper einer Art auf, nämlich die Mischkristalle der beiden Sulfate, die sich in jedem Mischungsverhältnis bilden können. Die Löslichkeitsdarstellung zeigt dementsprechend für jede Temperatur nur eine Kurve der Sättigung, die sich vom Sättigungspunkt des schwerlöslichen Kaliumsulfates nach dem des leichter löslichen Ammonsulfates erstreckt, wie es in der Abb. 1 und den entsprechenden Kurven der Löslichkeit für 0°, 25° und 50° zum Ausdruck kommt. Zu jeder gesättigten Lösung gehört ein bestimmter Mischkristall als Bodenkörper. Das Mischungsverhältnis der beiden Salze in Bodenkörper und Mutterlauge ist in Abb. 1 in dem unteren Teil in bekannter Weise deutlich gemacht worden. Die Unterschiede zwischen Zusammensetzung von Bodenkörper und Mutterlauge sind bei tieferen Temperaturen größer als bei höheren. Es ergibt sich dadurch, daß aus Lösungen, die die beiden Salze im gleichen Mischungsverhältnis enthalten, Bodenkörper ausfallen, die bei niederer Temperatur kalisulfatreicher sind. Der Unterschied ist für Lösungen mit viel Ammonsulfat besonders deutlich, wie es auch die Abbildung zeigt.

Tabelle 1. $K_2SO_4 — (NH_4)_2SO_4 — H_2O$

Mol. % $(NH_4)_2SO_4$	100	90	80	70	60	50	0
gH_2O auf 100 Mol. Salz 0°	100	130	185	250	335	430	1160
„ „ 100 „ „ 50°	75	85	100	120	145	180	535

Im Bodenkörper der Lösung mit 90 Mol. % $(NH_4)_2SO_4$: 0°: 45 Mol. %, 50°: 65 Mol. % $(NH_4)_2SO_4$

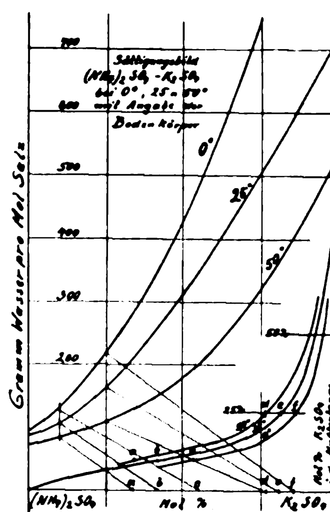


Abb. 1.

Neu untersucht wurde das System $K_2SO_4—KNO_3—H_2O$ (Tab. 2) bei den Temperaturen von 0°, 25° und 50°. Das System ist sehr einfach, Bodenkörper sind K_2SO_4 und KNO_3.

Tabelle 2. $K_2SO_4—KNO_3—H_2O$

Mol. % KNO_3	0	20	40	60	80	100	64	85	95
gH_2O auf 100 Mol. Salz 0°	1185	975	750	530	630	760	520	—	—
25°	722	625	520	380	250	270	—	245	—
50°	528	455	370	280	190	112	—	—	110
Bodenkörper	K_2SO_4					KNO_3	Zweisalzpunkte		

Die Lösungen des reziproken Salzpaares.

¹) Jänecke, Eißner, Brill, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160, 171—384 [1927].
²) Jänecke, Ztschr. angew. Chem. 33, 919 [1928].
³) Weston, Journ. chem. Soc. London 1922, 1228.

Die Untersuchungsmethode der gesättigten Lösungen, die aus drei oder vier Salzen hergestellt werden, war die gleiche wie die der aus zwei gleichionigen Salzen hergestellten. Es wurden bestimmte Gemische der Salze in gewogenen Mengen mit so viel abgemessenem Wasser bei den betreffenden Temperaturen geschüttelt, daß nur noch ein geringer Bodenkörper übrigblieb. Der Zusatz von Wasser wurde, wenn anfangs zu viel Bodenkörper zurückblieb, so lange um abgemessene Mengen vermehrt, bis nach dem Schütteln und Einstellen des Sättigungsgleichgewichtes nicht mehr als 2 g Bodenkörper vorhanden war. Die Flüssigkeitsmenge betrug zwischen 150 und 250 cm³. Das Mischungsverhältnis war, wegen der Anwendung gewogener Mengen, genau bekannt und entspricht wegen der geringen Menge Bodenkörper fast genau gesättigten Lösungen. Die

Abb. 3.

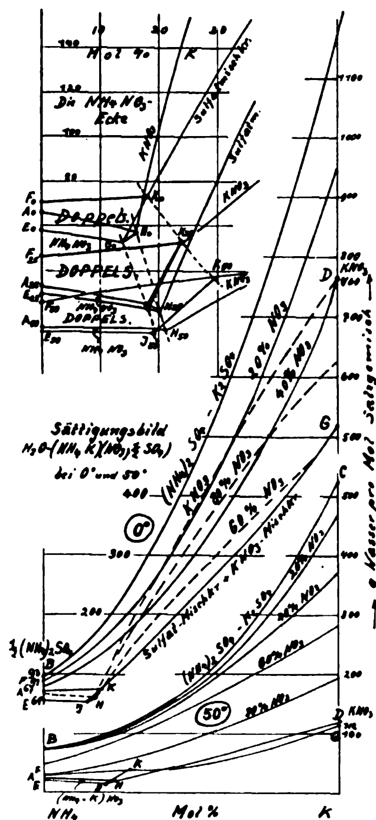


Abb. 2.

Genauigkeit in der Angabe der Sättigung kann auch noch dadurch vergrößert werden, daß die geringe Menge Bodenkörper berücksichtigt wird; hierdurch wird der Wassergehalt, der die Sättigung angibt, um einen geringen Wert vergrößert. Der bei jedem Versuch erhaltene Bodenkörper wurde zunächst mit Hilfe des Polarisationsmikroskops identifiziert und damit festgestellt, zu welchem Sättigungsfelde die dazu gehörige Lösung gehörte. Er mußte aber in verschiedenen Fällen auch analysiert werden, weil in weitem Umfange Mischkristalle auftreten, die im Mikroskop zwar in bezug auf ihre Zugehörigkeit, aber nicht in bezug auf den Grad der Mischkristallbildung erkannt werden können. Zur Feststellung der Löslichkeit bei 0°, 25° und 50° wurde eine große Anzahl (etwa 200) Untersuchungen gemacht, die aus Mangel an Raum hier nicht einzeln angegeben werden können. Das Ergebnis ist ein vollständiges Löslichkeitsbild im Zusammenhang mit den verschiedenen Bodenkörpern, wie es in den Abb. 2 bis 5 niedergelegt ist.

Die Abb. 2 enthält die Darstellung der Löslichkeit bei den Temperaturen von 0° und 50° für alle Gemische. Der ammonnitratreiche Teil ist in dem oberen Teil in Abb. 3 für die Temperaturen von 0°, 25° und 50° im vergrößerten Maßstab nochmals dargestellt. Es ist hier auch angegeben, in welcher Art die gleichartigen Punkte der beiden im System vorkommenden Dreisalzpunkte sich mit der Temperatur verschieben. Die angegebenen Kurven von Abb. 2 beziehen sich auf einen wechselnden Gehalt an Sulfat und Nitrat derart, daß das Molekularverhältnis auf einem Kurvenzug in bezug hierauf immer das gleiche ist, während das von NH_4 zu K sich von links nach rechts ändert. Gezeichnet sind die Kurven für einen Gehalt von 20, 40, 60 und 80 Molprozenten NO_3 sowie die Grenzkurven für 100 und 0 Molprozente. Die Ordinate ist der Wassergehalt, ausgedrückt in g auf 1 „Mol" Salzgemisch. Es ist nicht schwer, mit Hilfe dieser Kurve sich ein räumliches Bild über die Löslichkeit zu machen, wenn man in bekannter Art sich auf die quadratische Darstellung des Verfassers bezieht. Die Abb. 4 gibt in perspektivischer Darstellung ein solches Löslichkeitsbild für die Temperatur von 25°. Aus

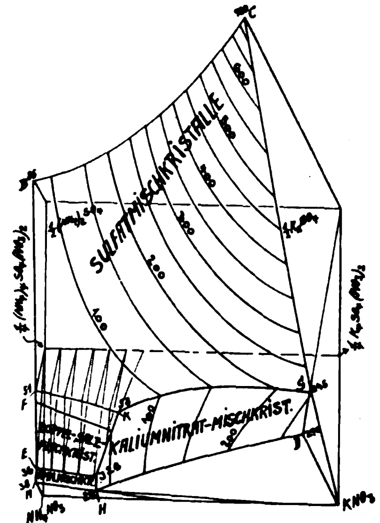


Abb. 4. Räumliche Darstellung der Löslichkeit bei 25°.

den beiden Abb. 2 und 4 läßt sich mit ziemlicher Genauigkeit für alle Gemische die Löslichkeit interpolieren. Wie Abb. 4 zeigt, ist das Gebiet für die Sulfatmischkristalle das größte. Es grenzt sich ab nach dem Gebiet, in welchem Kaliumnitrat und Doppelsalze bzw. deren Mischkristalle auftreten. Die Verschiebung der Gebiete mit der Temperatur ist noch besonders aus der Abb. 6 zu ersehen, die noch weiter erörtert werden wird.

Die Abb. 2 und 3 geben lediglich die Sättigung der verschiedenen Lösungen an, indem aus ihnen abzulesen ist, wieviel Wasser gerade zugesetzt werden muß, um bei irgendeinem Gemisch gerade keinen Bodenkörper mehr zu bekommen. Es ist nun von besonderem Interesse, daß als Bodenkörper in diesem System nicht nur die Mischkristalle zwischen Kalium- und Ammoniumsulfat und auch die bereits bekannten Mischkristalle nach Kaliumnitrat und nach Ammoniumnitrat auftreten, sondern daß auch das Doppelsalz Mischkristalle bildet. Das Doppelsalz der Zusammensetzung $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ kann in den kaliumhaltigen Lösungen Kalium an Stelle von Ammonium aufnehmen. Die Menge des Kaliums, die bei den verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden kann, ist verschieden und bei niederen Temperaturen größer als bei höheren, wie es auch die Abb. 6 und die Tab. 3 zeigen.

In Abb. 4 ist für das Doppelsalzmischkristallfeld die Zusammengehörigkeit von gesättigten Lösungen mit den Bodenkörpern angedeutet worden. Diese Mischkristalle lassen sich auffassen als

Tabelle 3. Dreisalzlösungen (interpoliert).

A. Bodenkörper: Mischkristalle k (nach KNO_3), s $(K,NH_4)_2SO_4$ und d $(NH_4,K)_4SO_4(NO_3)_2$).

	Lösung H			k	s	d
	% NH_4	% NO_3	gH_2O auf 100 Mol. Salz	% NH_4	% NH_4	% NH_4
0°	81	52	75	6	25	61
25°	73	76	60	8 1/2	45	64
50°	69	90	42	10	58	66

B. Bodenkörper: Mischkristalle n nach NH_4NO_3), k (nach KNO_3) und d $[(NH_4.K)_4SO_4(NO_3)_2]$.

	Lösung K			n	k	d
	% NH_4	% NO_3	gH_2O auf 100 Mol. Salz	% NH_4	% NH_4	% NH_4
0°	87	84	56	56	17 1/2	84
25°	82 1/2	92	29	58 1/2	19	80
50°	79 1/2	97 1/2	20	60	20	77 1/2

hergestellt aus Ammondoppelsalz der angegebenen Formel und einem Kaliumdoppelsalz der Formel $K_2SO_4 2KNO_3$, das aber als solches in dem Kaliumsystem nicht auftritt. Es ist also eine stets metastabile Doppelverbindung dieser Zusammensetzung anzunehmen. Die Feststellung der Zusammensetzung der mikroskopisch als einheitlich erkannten Bodenkörper erfolgte analytisch an in geeigneter Weise dargestellten Salzen. Es wurde eine größere Anzahl untersucht, die aus Mangel an Raum hier nicht einzeln angegeben werden können. Aus ihnen lassen sich mit genügender Genauigkeit für die verschiedenen Temperaturen die Zusammensetzung der beiden Bodenkörper interpolieren. In den Abb. 5 und 6 und in der Tab. 3 sind die interpolierten wahrscheinlichsten Werte vermerkt. Es ergibt sich also jetzt, daß die vier verschiedenen Arten von Bodenkörpern vier verschiedene Arten von Mischkristallen sind. Jeder Mischkristallart gehört ein gewisses Sättigungsfeld zu, in welchem jedesmal ein bestimmter Mischkristall zu einer bestimmten gesättigten Lösung gehört. Diese Sättigungsfelder berühren sich in Sättigungskurven, auf welchen zwei Bodenkörper vorkommen, die zwei verschiedene Arten von Mischkristallen sind. Endlich berühren sich je drei Felder in einem Punkt, der einer gesättigten Lösung entspricht, mit drei verschiedenen Mischkristallen als Bodenkörper.

In der Abb. 5 ist für die Temperatur von 25° der Zusammenhang zwischen den Zweisalzlösungen und den beiden Dreisalzlösungen mit ihren Bodenkörpern gezeichnet worden. Die Zeichnung entspricht jedenfalls mit ziemlicher Genauigkeit dem wirklichen Verhalten. Der Wassergehalt ist in der Abbildung nicht zum Ausdruck gebracht. Die Abbildung stellt also eine Projektion eines räumlichen Bildes dar. Die Zweisalzkurven sind: F—K, E—J, H—J, J—K und K—G. Auf diesen Kurven sind die Punkte I, II . . . . . X vermerkt worden, welche also die gesättigten Lösungen auf diesen Kurven anzeigen sollen. Die zugehörigen Bodenkörper sind mit 1, 2 . . . . . 10 bezeichnet worden. Für die beiden Dreisalzlösungen K und J ergeben sich als Bodenkörper die Mischkristalle m, p, s und o, q, r. Das ganze Quadrat wird hierdurch in sechs Gebiete zerlegt, die sich auf die Bodenkörper Sulfatmischkristall (s), Doppelsalzmischkristall (d), Mischkristall nach Kaliumnitrat (k) und Mischkristall nach Ammoniumnitrat (n) derart beziehen, daß sich sechs Gebiete ergeben: (s + d), (s + d + k), (s + k), (n + d), (d + n + k) und (d + k).

Mit Hilfe dieser Figur ist es jetzt leicht, das Verhalten bei einer bestimmten Temperatur auseinanderzusetzen. Da sich dieses wegen der auftretenden Mischkristalle erheblich unterscheidet von dem Verhalten solcher Lösungen, bei denen keine Mischkristalle auftreten, soll hierauf noch kurz eingegangen werden. Werden

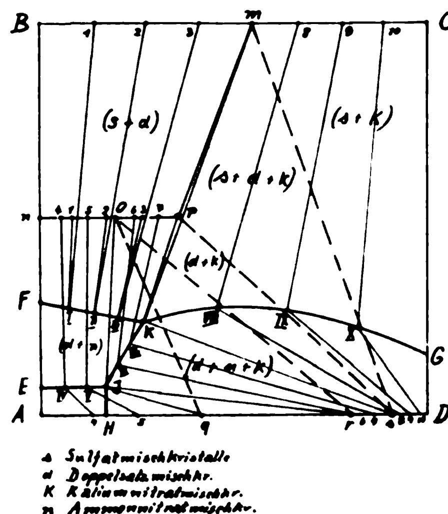


Abb. 5. Zweisalzlösungen und Bodenkörper bei 25°.

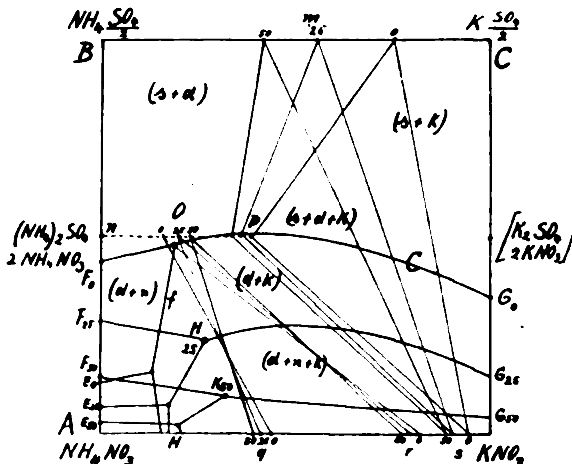


Abb. 6. Dreisalzlösungen und Bodenkörper bei 0°, 25° und 50°.

bei 25° Gemische irgendwelcher Zusammensetzung mit Wasser behandelt, und wird das Wasser wiederum vollständig zum Verdunsten gebracht, so bestehen die Rückstände aus dem Gemisch der Mischkristalle, wie es sich aus der Abb. 5 ergibt. In den beiden Dreiecken, die in dem Quadrate enthalten sind, gibt es alsdann Gemische der Mischkristalle m, p und s und o, q und r. Es sind das die Dreiecke, die (in der Abbildung) mit (s + d + k) und (d + n + k) bezeichnet sind. In den übrigen Gebieten sind Mischungen von zwei Mischkristallen vorhanden in der Art, wie es die Abbildung anzeigt. In sind Geraden gezeichnet, die den Zusammenhang anzeigen. Z. B. sind in dem Gebiet Bmpn etwas schiefe Geraden gezogen, welche als Grenzrichtung Bn und mb haben. Die dazwischen liegenden Geraden verbinden die Punkte Bm mit np, so daß auf diese Weise alle Punkte des Gebietes umfaßt werden.

Werden bestimmte trockene Gemische mit so viel Wasser derart geschüttelt, daß nur ein Bodenkörper auftritt, so entstehen solche Mischkristalle, wie sie den betreffenden gesättigten Lösungen, entsprechend der Abbildung, zugehören. Befindet sich das Gemisch + Wasser

in der Darstellung in bestimmten keilförmigen, räumlichen Gebieten, so treten als Bodenkörper zwei Arten Mischkristalle neben einer gesättigten Mutterlauge auf. Den Zusammenhang ersieht man aus der Abb. 5, ebenso zeigt diese an, welche Gemische aus Salz und Mutterlauge drei Bodenkörper enthalten können.

Während diese Betrachtungen davon ausgingen, zu festen Salzen Wasser hinzuzufügen und zu untersuchen, welche Art von Bodenkörpern dann auftreten, läßt sich umgekehrt auch angeben, was aus verdünnten Lösungen wird, wenn sie bei 25° isotherm verdunsten. Das Verhalten ist umgekehrt dem eben auseinandergesetzten. Es scheidet sich im allgemeinen zuerst ein Bodenkörper aus, bei weiterem Verdunsten folgt die Ausscheidung eines zweiten Bodenkörpers und alsdann die eines dritten, die zugehörige Mutterlauge durchläuft gewisse Kurven, und das ganze Gebiet der Sättigungsflächen läßt sich durch Kristallisationskurven überdecken, entsprechend der Änderung, die bei Ausscheidung des zunächst einen Salzes die Mutterlaugen erfahren. Sie endigen auf den Grenzkurven für Sättigung an zwei Salzen oder in besonderen ganz bestimmten Fällen in den Punkten K und J. Berücksichtigt man das vorher Erörterte über die Bodenkörper, die durch Zusatz von Wasser zu festen Salzgemischen entstehen, so läßt sich leicht angeben, wie bei weiterem Eindunsten der Verlauf ist. Besonders zu beachten ist das Verhalten der Dreisalzlösungen. Befinden sich die Lösungen K oder J mit den drei Bodenkörpern bei 25° im Gleichgewicht, und verdunstet ein derartiger Brei aus Mutterlauge und Salzen, indem immer Gleichgewicht bestehen bleibt, so kann dieses nur in der Art geschehen, daß eine Umsetzung zwischen der Mutterlauge und den drei Bodenkörpern vor sich geht, indem der Wassergehalt geringer, also die Mutterlauge weniger wird, und die Bodenkörper sich in ihrem Mengenverhältnis ändern, in der Art, wie das für die inkongruent gesättigte Dreisalzlösung bekannt ist. Es erscheint nicht notwendig, noch weiter auf dieses Verhalten einzugehen.

Für 25° wurden von O s a k a und I n o u y e [4]) einige Löslichkeitsuntersuchungen gemacht, die sich auf das angegebene Gebiet beziehen. Diese passen sich im ganzen gut den gefundenen Zahlenwerten an. Die Dreisalzlösung, welche mit dem isomorphen Doppelsalzmischkristall, Sulfatmischkristall und Kaliumnitratmischkristall im Gleichgewicht ist, liegt nach unseren Versuchen an etwas anderer Stelle. Sie entspricht 26,5 K_2, 22 SO_4 und nicht 23,51 K_2, 18,53 SO_4. Der Bodenkörper, der der Mutterlauge der Zusammensetzung 25 K_2, 20 SO_4 zugehört, ist nach mikroskopischem und analytischem Befund noch deutlich ein Doppelsalzmischkristall, was nach O s a k a und I n o u y e nicht der Fall sein sollte. Außerdem soll nach diesen ferner noch ein Gebiet für Mischkristalle nach $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_3$ vorhanden sein. In einer früheren Untersuchung ist gezeigt worden (l. c.), daß es ein solches Doppelsalz, wie es S c h r e i n e m a k e r s und H o o n e n glauben gefunden zu haben, in Wirklichkeit nicht gibt. Das Gebiet für die scheinbar gefundenen Mischkristalle, die sich aus diesem Doppelsalze bilden sollen, ist also wegzulassen.

Die letzte Abb. 6 gibt einen Zusammenhang zwischen Bodenkörper und Mutterlauge für die drei Temperaturen 0°, 25° und 50°. Sie enthält die Werte, die auch in der Tab. 3 enthalten sind, die sich aus den vielen gemachten Untersuchungen als die wahrscheinlichsten ergeben haben. Der Wassergehalt der Lösung ist in dieser quadratischen Darstellung nicht mit zum Ausdruck gebracht. Die Figur enthält auch die Löslichkeitskurven der Zweisalzlösungen, von denen einige Werte in Tab. 4 enthalten sind. Die Abbildung zeigt,

T a b e l l e 4. Z w e i s a l z l ö s u n g e n (interpoliert).

	Mol. % NH_4							
	0	20	40	60	80	100	80	100
0° % NO_3	63	55	50	48	49	57	—	85
							Doppelsalzm. + KNO_3 – M	
gH_2O auf 100 Mol. Salz	520	385	270	170	75	71	—	67
25° % NO_3	84	77	72	72	75	71	93	93
gH_2O	245	185	135	90	55	51	35	38
50° % NO_3	96	94	92	91	89	86	97	97
gH_2O	110	75	50	40	38	32	20	22,5
Bodenkörper:	KNO_3 — Mischkr. + Sulfatmischkr.				Sulfatm. + Doppelsalzm.		Doppelsalzmischkr. + NH_4NO_3 — M	

in welcher Art in der Temperatur von 0° und 50° die Felder, die die Löslichkeit darstellen, sich ändern. Man sieht deutlich, wie das Feld der Sulfatmischkristalle mit wachsender Temperatur größer wird, um bei 50° den größten Teil des Quadrates einzunehmen, entsprechend verkleinern sich die Gebiete der drei anderen Mischkristalle. Von Interesse ist es auch, daß die Grenzkurve, welche sich auf die gleichzeitige Löslichkeit von Kaliumnitratmischkristall und Sulfatmischkristall bezieht, bei 0° und 25° eine deutliche Krümmung nach oben besitzt. Die Abbildung läßt sich nach höheren Temperaturen und sogar bis zu den Schmelztemperaturen fortführen; ebenso wie nach tieferen Temperaturen bis zum Auftreten von Eis als Bodenkörper. Für die verschiedenen Kryohydrate wurde die Temperatur bestimmt, bei denen gleichzeitig mehrere Salze und Bodenkörper vorkommen. Die Feststellung geschah durch Aufnahme von Abkühlungskurven. Die Bodenkörper, die bei den verschiedenen Temperaturen auftreten, bewirken für andere Temperaturen als 25° auch eine Verschiebung der Gebiete wie sie für 25° in Abb. 5 angezeigt sind. Sie sind nach den gemachten Untersuchungen in Abb. 6 und Tab. 3 möglichst genau ausgeglichen. Man sieht, daß das Gebiet, in welchem die drei Mischkristalle nach Sulfat, Doppelsalz und Kalinitrat auftreten, mit sinkender Temperatur sich immer mehr nach der Kaliumseite verschiebt. Nicht so sehr verändert sich das Gebiet, in welchem die Mischkristalle von Doppelsalz, Ammoniumnitrat und Kaliumnitrat auftreten. Hier ist die Richtung der Verschiebung mit der Temperatur, wie es die Abbildung anzeigt, anders. Aus dieser Abbildung und den angegebenen Tabellen läßt sich jetzt alles ablesen, was sich auf Lösung von 0° bis 50° bezieht.

Zusammenfassung.

Es wurde ein vollständiges Löslichkeitsbild des reziproken Salzpaares NH_4NO_3, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4 von den Kryohydraten bis zu 50° angegeben. In dem System wurden eigentümliche Mischkristalle festgestellt zwischen den bekannten Doppelsalzen $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ und einem Doppelsalz $K_2SO_4 \cdot 2KNO_3$. Als solches ist das Kalidoppelsalz nicht herstellbar. Die eigentümliche Bildung der Mischkristalle führt aber zu der Annahme eines metastabilen Salzes dieser Zusammensetzung.

Durch Löslichkeitsbestimmungen wurden genaue Bilder der Löslichkeit bei 0°, 25° und 50° gewonnen. Das Verhalten wurde für 25° eingehend auseinandergesetzt. Durch Interpolation kann auch für andere Temperaturen ein vollständiges Löslichkeitsbild gegeben werden.

[A. 132.]

[4]) Chem. Ztrbl. 1926, II, 2357.

Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren.

(Nach den neuaufgefundenen Briefen aus der Jugendzeit des großen Chemikers.)

Von Prof. Dr. F. Henrich, Erlangen.

(Vorgetragen in der Sitzung der Fachgruppe für Geschichte der Chemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. am 22. Mai 1929 in Breslau*).

(Eingeg. 24. Juni 1929.)

Über Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahre wußten wir bisher nicht allzuviel. Einige Anekdoten berichten uns, wie das aufstrebende Genie in Konflikt mit der Umwelt kam, wie es aber trotz aller Hindernisse ein hohes Ziel erreichte. Aber diese Geschichten gehen auf unzuverlässige Quellen zurück und können nicht als Material für die Beurteilung von Liebigs Aufstieg gelten.

Da erschien im vergangenen Jahr ein Büchlein mit einer großen Anzahl von Briefen des jungen Liebig, die uns über viele entscheidende Ereignisse in seinem Leben gut unterrichten und die uns ein Bild von seiner Entwicklung in seinen Lehr- und Wanderjahren geben, das nur noch wenig zu wünschen übrig läßt. Diese Briefe wären wohl noch länger verborgen geblieben oder zugrunde gegangen, wenn nicht eine Reihe von Umständen zu ihrer Entdeckung geführt hätte: Nachdem das Liebig-Museum in Gießen gegründet war, besuchte es ein Enkel von Liebigs Bruder, Karl Liebig, auf einer Reise aus Chile in die Heimat. Bei dieser Gelegenheit wies ihn der ausgezeichnete Forscher auf dem Gebiete der Familiengeschichte und Professor der Psychologie und experimentellen Psychiatrie in Gießen, Robert Sommer, auf Fehlendes hin und meinte, „daß manchmal in Familien wertvolle Erinnerungen, die sie von berühmten Vorfahren besitzen, in Vergessenheit geraten und nur bei gründlichem Suchen wieder entdeckt wurden". Bald fand denn auch Karl Liebig bei seinen Verwandten in Deutschland in einer alten Kiste die obenerwähnten Briefe, die freilich zum Teil stark beschädigt, ja zerstört waren. Er ließ Abschriften davon herstellen und schickte eine an Robert Sommer. Der schenkte sie dem Liebig-Museum, und dessen Direktion beauftragte Prof. Dr. Ernst Berl in Darmstadt mit ihrer Herausgabe, die dieser in dankenswerter Weise bewerkstelligte und mit einem vortrefflichen Vorwort versah[1]).

Der Kürze der Zeit wegen kann ich kein vollständiges Bild von den Lehr- und Wanderjahren Liebigs geben. Ich will nur kurz an der Hand der Briefe und mit Zitaten daraus zeigen, was Liebig ursprünglich beabsichtigte, und wie es die Entwickelung seiner Fähigkeiten mit sich brachte, daß er schließlich in die akademische Laufbahn kam, obwohl er den sonst üblichen Bildungsgang nicht durchgemacht hatte.

Nachdem Liebig als Sekundaner aus dem Gymnasium in Darmstadt ausgetreten war, kam er mit 14½ Jahren zu dem Apotheker Pirsch nach Heppenheim an der Bergstraße in die Lehre. Aus den wenigen Briefen aus den Jahren 1817 und 1818 geht hervor, daß anfangs alles gut ging. Ein Brief vom 10. November 1817 schließt mit den Worten: „Ich besitze soeben die volle Zufriedenheit meines Herrn, worüber ich mich sehr freue". Am 7. März 1818 lautet ein Satz: „Der Herr Pirsch ist ganz ordentlich, und ich bin wieder ganz zufrieden". Aber nach wenigen Monaten verließ er seine Stellung, und aus späteren unveröffentlichten Briefen geht unzweifelhaft hervor, daß rücksichtslose Behandlung durch seinen Lehrherrn die Ursache davon war.

*) Auf Wunsch der Schriftleitung wesentlich verkürzt wiedergegeben.

[1]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 120 [1929].

Man kann wohl annehmen, daß der mit chemischen Arbeiten schon vertraute Junge in der Apotheke noch viel hinzugelernt hat, und aus der Tatsache, daß er zunächst bei den Eltern blieb, kann man schließen, daß er dem Vater bei der Herstellung der Materialien für seine Drogerie und Farbwarenhandlung half. Der alte Liebig besaß vor der Stadt auf der ehemaligen Kuhschwanzwiese ein Gartenhäuschen, in dem er sich ein Laboratorium eingerichtet hatte. Da waren schon immer Versuche gemacht worden, Materialien selbst zu bereiten, die man sonst für teures Geld aus den Fabriken beziehen mußte. Die Vorschriften konnte man in Büchern finden, die die Darmstädter Hofbibliothek lieh, oder aus Zeitschriften, wie K. W. Kastners „Deutscher Gewerbefreund", der auch für Gewerbetreibende, wie Liebigs Vater, bearbeitet und herausgegeben wurde. In diesem Gartenhaus mag Justus in der Zeit nach seinem Abgang aus der Apotheke viel tätig gewesen sein, und es dürfte ihm gelungen sein, jene Farben herzustellen, die er später aus Bonn von seinem Vater verlangt, um sie Kastner vorzulegen. Jedenfalls scheint er dem Vater viel genützt zu haben, so daß dieser die Überzeugung von der außerordentlichen Begabung seines Sohnes für chemische Dinge gewann. Da der Mann, in dessen Zeitschrift so viele Vorschriften und Anregungen gegeben waren, als Professor in Bonn wirkte, so liegt die Vermutung nahe, daß Vater Liebig dem Drängen seines Sohnes, ihn bei Kastner studieren und noch mehr praktisch lernen zu lassen, nachgab und ihm schließlich die Erlaubnis gab, die Hochschule zu besuchen.

So finden wir den 17jährigen Justus im Winter-Semester 1820 an der Universität Bonn.

Im Oktober traf er dort etwas zu früh ein, denn Kastner war von einer Reise noch nicht zurück. „Wie er kam, ging ich gleich zu ihm, er empfing mich, wie ich meinen Namen sagte, sehr freundlich, fragte nach Ihrem Befinden und riet mir, dieses Semester Experiment. Chemie, do. Physik und Pharmazeut. Chemie zu hören. Ich belegte also diese Kollegien und höre bei ihm öffentlich Meteorologie und Encyklopädie der gesamten Naturkunde — — — (im Original zerstörte Worte) den Sommer werde ich Mineralogie usw. hören. Kastner versprach mir, auch als Assistent oder Famulus seinen Privatexperimenten beiwohnen zu dürfen, wenn er sein Wort erfüllt, welch herrliche Gelegenheit für mich." Er berichtet dann, wie er Kastner seine Behandlung eines Cobalterzes mitgeteilt habe, und bittet die Eltern, ihm eine Probe davon zu senden, das Kastner in seinem Beisein analysieren wolle. Weiter verlangt er „Gothaer Mineralgrün, von unserem selbstverfertigten Myrin" und die „kleine Probe Wienergrün, welches ich gemacht habe". Als das Verlangte eingetroffen war, „ging (er) mit dem Kästchen gleich zum Kastner (K. fragte mich letzthin, wie alt ich sei, und da ich sagte, 17 Jahre, wollte er es kaum glauben, er ist mir, beiläufig gesagt, sehr gewogen und mit mir zufrieden), ich mußte ihm mein Verfahren und Vorgang bei der Behandlung des Cobalt- und Mitisgrüns schriftlich liefern, dann die vorläufige Analyse mit dem Gothaer Mineralgrün und vergleichend mit dem unsrigen,

den Vorgang der Arbeiten bei demselben, des Kalk usw., kurz, ich bemerkte die kleinsten Nebenumstände zu seiner Zufriedenheit. Er fragte, da ich ihm sagte, daß Ihnen an diesen beiden Farben etwas gelegen wäre, ob etwas dabei zu verdienen sei, er wolle mit Kompagnie machen. Bei einem solchen Kompagnon, sagte ich, muß es nicht anders als gut gehen."

Liebig arbeitete von da an anfangs nur manchmal praktisch bei Kastner und zwar „physische Sachen". Dann aber täglich , wie er in einem Briefe vom 6. Januar 1821 berichtet. — — — „Professor Kastner zieht mich überall vor, ich bin täglich beinahe zwei Stunden bei ihm und seinen Arbeiten, gestern machten wir Blausäure, blaus. Quecksilber und manches andere, Kalium usw. Ein Engländer wollte die Erfahrung gemacht haben, daß, wenn man über Eisenoxydul Wasserstoffgas leite, indem nämlich das Wasserstoffgas einen — ? — Teil Sauerstoff aufnehme, man Stickgas erhalte, eine wichtige Entdeckung, wenn sie sich bestätigt hätte, allein es fiel nicht zu seinem Vorteil aus. K. machte in meinem Beisein beiliegenden Apparat, wir erhielten aber statt Stickstoff bloß (wie es sich auch denken ließ) Wasser, indem sich das aus dem durch Eisenteile zersetzten Wasser sich entbindende Wasserstoffgas mit dem Sauerstoff, das sich in dem vorderen Laufe befindliche Eisenoxydul, zu Wasser verband." —

Ein anderes Mal beschreibt er seinem Vater genau, wie sie die wichtige Malerfarbe Chromgelb herstellten, und schickt eine Probe davon nach Hause mit der Bemerkung, daß sie, mit Bleiweiß versetzt, die bekannten helleren Nuancen liefert. Auch schickt er gelegentlich eine kleine Probe des noch nicht lange entdeckten, sehr seltenen Jods sowie das dreifache Salz aus Platin und Ammoniak und beschreibt, wie dies angewendet wird, um tönerne Gefäße mit Platin zu überziehen, die dann „den schönsten Metallglanz besitzen und von keiner Säure, selbst Vitriolöl nicht, angegriffen werden, sie werden als Kaffeegeschirr, Leuchter usw. gebraucht und teuer bezahlt".

Im gleichen Semester berichtet er, wie sie Opium in Morphin und Mekonsäure zerlegten. In einem Briefe vom 21. Februar 1821 schreibt er: „Ich habe bei K. das neue Metall Kadmium aus dem schlesischen Zink dargestellt, auch das Jod aus dem hydrojodinsauren Natrium, Zinnober und das blaue molybdänsaure Zinnoxyd, welches als Richters blauen Carmin bekannt ist."

Kurz, man sieht, daß er im ersten Semester bei Kastner schon ganz respektabel präparativ gearbeitet hat. Auch sonst macht er Fortschritte: „Ich komme immer mehr in die Chemie und Physik und finde immer mehr Freude daran." Um die Terminologie zu verstehen, nahm er auf seines Vaters Rat Privatstunden im Lateinischen, und Kastner rät ihm auch, sich Kenntnisse im Griechischen anzueignen, „denn wenn ich einmal als Dr. der Naturphilosophie promoviere, wird es gefordert". Französisch aber lernte er, um die französischen Werke und Abhandlungen lesen zu können. Daneben aber sammelte er alles, was den Vater für sein Geschäft interessieren konnte, und schreibt es ihm. Aber auch seine Lehrbegabung macht sich bereits bemerkbar. Einem Studiengenossen namens Woellner, dem Sohn eines Fabrikanten, gibt er schon in dem dritten Monats seines Aufenthalts in Bonn „einigen Unterricht in der Chemie, weil der kaum einen Begriff davon hatte". Am 20. Februar 1821 schreibt er nach Hause, daß er „mehrere Mediziner, welche fest in der Chemie werden wollen und denen der K. zu hoch spricht, unterrichte, ich hoffe mich dadurch in der Wissenschaft noch zu befestigen, denn durch Lehren lernt man (Docendo discimus)". So gab man ihm damals schon den Namen „Privatdozent" in seinen Kreisen.

Was seine äußeren Verhältnisse anbetrifft, so gebrauchte er zu seinem Studium reichlich Geld. Zielbewußt scheute er keine Ausgaben, wenn es galt, seine Kenntnisse zu vermehren, und er verstand es stets eindrucksvoll und überzeugend, sein Geldbedürfnis seinem Vater gegenüber zu begründen. Nichts deutet aber darauf hin, daß er unnötige Ausgaben gemacht oder als Student in Bonn zu flott gelebt hätte.

Justus älterem Bruder Ludwig gefiel das ungebundenere Leben außerhalb des Elternhauses nun auch, und er sah nicht ein, warum nicht auch er die Annehmlichkeiten desselben kosten sollte. Da er gelernter Apotheker war, schloß er mit einer Pharmazie in Schaffhausen für den Sommer 1821 ab und brachte den Vater dadurch in einige Verlegenheit, so daß dieser Justus schrieb: „Ich werde mir wohl einen Lehrling nehmen müssen." Das paßte unserem jungen Studiosus ganz und gar nicht, und er gab dem in seinen Briefen mehrfach einen solchen Ausdruck, daß man den temperamentvollen Kämpfer, der Liebig Zeit seines Lebens gewesen ist, damals schon erkennt. So heißt es in einem Briefe vom 6. Januar 1821: „. . . nur daß Ludwig Sie in D. verlassen will, das ist nicht schön. Wer soll die Bücher führen, wer soll zu Hause bleiben, wenn Sie ausgehen wollen, soll sich die Caroline an den Schreibpult stellen, oder wollen Sie sich einen Lehrling anschaffen, der über kurz oder lang das ganze Geschäft verraten wird. Schämt sich vielleicht Ludwig, in den Laden zu gehen, schämte er sich doch nicht, hinter dem Rezeptiertische für 1 Kreuzer Lausesalbe zu verkaufen. Nutzt er Ihnen denn nicht mehr, wenn er in D. bleibt (nur wenigstens bis ich zurückkomme), als wenn er in einer fremden Apotheke sich für ein paar Taler zum Knechte brauchen lassen muß. Soll denn die Mutter sich den ganzen Tag hinter den Ladentisch stellen? Reden Sie ihm doch diese Gedanken aus. Ich hoffe, er wird doch vernünftig handeln und sich anders besinnen, wenn ich ja in 9 Monaten wieder nach D. komme, bleibt ihm ja bei Gott! noch Zeit genug zum Konditionieren übrig." Am 20. Februar heißt es am Schluß: „Daß der Ludwig[2]) auf seinem Kopf beharrt, ist mir sehr leid, was hat er davon, wenn er sich unter fremden Leuten plagen muß. Was könnten wir zusammen das Geschäft heben und Chemikalien fabrizieren, es wäre ja eine Lust zusammen zu arbeiten, wo der eine nicht dabei ist, da ist der andere. Er soll lieber den Kodweiß, welcher jetzt ohne Kondition ist, nach Schaffhausen gehen lassen. Wenn ich nach D. komme, hoffe ich ihn geändert zu sehen . . ."

Aus diesen Stellen geht hervor, daß Justus anfangs studierte, um durch die so erworbenen Kenntnisse später als Fabrikant von Chemikalien im väterlichen Geschäft tätig sein zu können. In dieser Absicht, und um womöglich den Doktorgrad zu erwerben, folgte er

[2]) Ludwig Liebig konditionierte außer in Schaffhausen noch in Basel, studierte dann in Heidelberg, um darauf weitere Stellungen in Bruchsal und Zwingenberg anzunehmen. Er hat aber nirgends gut getan, und sein Vater mußte öfter seine Habseligkeiten „auslösen". Er starb im 30. Lebensjahr, ohne eine Lebensstellung erreicht zu haben. So finden sich oft höchstes Talent und ungewöhnliche Tatkraft und das Gegenteil bei Kindern der gleichen Eltern, auch wenn sie im Alter nur zwei Jahre auseinander sind.

im nächsten Semester Kastner nach Erlangen, wohin dieser inzwischen berufen worden war.

Anfang Mai 1821 fuhr Justus Liebig von Darmstadt über Dieburg, Aschaffenburg, Würzburg, Bamberg und Forchheim nach Erlangen und kam dort am 9. Mai an, nachdem er sich unterwegs die Hauptorte und auch das berühmte Kloster Ebrach zwischen Würzburg und Bamberg genau angesehen hatte. Als er bald darauf den damaligen Rektor Bucher besuchte und sagte, daß er Kastners wegen gekommen wäre, wurde er sehr freundlich aufgenommen. Kastner aber feierte man bei seiner Ankunft in Erlangen durch einen Fackelzug mit Musik. Seine ersten Vorlesungen gefielen sehr, und sein Hörsaal war so voll, daß viele stehen mußten. Liebig schätzte mehr als hundert Hörer. Er las im ersten Semester keine Chemie, sondern Physik, und Liebig belegte außer dieser noch Botanik (bei Schubert), Technologie, Stöchiometrie und Kristallographie. Sein Fleiß und seine Strebsamkeit brachten ihm Ende des Semesters die besten Noten ein. Sonst sah er sich tüchtig in der Umgebung um, besuchte, wo er konnte, Fabriken und berichtete daraus, wie schon früher, alles Bemerkenswerte seinem Vater. Auch von den Wundern der Höhlenwelt in der Fränkischen Schweiz erzählen seine Briefe. Mit der Assistentenstelle freilich, die ihm Kastner in Aussicht gestellt hatte, und von der der Rektor Bucher ihm gelegentlich gesagt hatte, daß sie ihm 250 fl. eintragen könne, erlebte er eine große Enttäuschung. Kastner besetzte sie nicht, aus Gründen, die wir nicht kennen. Immerhin erließ er Liebig das Kolleggeld von 35 fl. und veranlaßte ihn, einen Kommentar über die Chemie in Angriff zu nehmen. Im übrigen lebte Justus sparsam, lernte aber das Studentenleben jetzt näher kennen. Mit acht Rheinländern zusammen gründete er das Corps Rhenania. Auch mit dem Dichter Platen wurde er bekannt, doch ist in den vorliegenden Briefen nichts darüber enthalten.

Die Ferien ging er nicht nach Hause, sondern machte mit drei Kameraden eine größere Reise, die ihn bis nach Oberitalien führte und seinen Gesichtskreis bedeutend erweiterte.

Diese Reise hatte viel Geld gekostet, und das brachte ihm Vorwürfe von seiten der Eltern ein. Er rechtfertigt sich darauf in einem Briefe vom 18. November 1821 mit folgenden Worten: „Teure Eltern! Ihren Brief mit den etwas zu harten Vorwürfen habe ich nebst den übrigen Sachen erhalten, ich beeile mich, bei Ihnen der Vorwürfe wegen zu rechtfertigen. Ich habe im Sommer Physik und Botanik nebst Technologie getrieben mit einem mir möglichen Fleiße, ob ich etwas darin leisten werde, wird die Zeit lehren, daß die Reise viel, sehr viel Geld gekostet hat, gestehe ich gern ein, doch werden Sie den Nutzen, den eine solche Reise hat, auch nicht verkennen. Die Zukunft liegt jetzt nicht dunkel vor meinen Blicken, ich habe den Entschluß gefaßt, mich ganz dem Lehrfache zu widmen, Kastner hat selbst diesen in mir angeregt, wie zu einem neuen Leben erwache ich, da ich jetzt das Ziel vor mir sehe, das zu erreichen mein Bestreben sein wird. Ich werde in diesem Winter nach Kastners Vorschlag eine Analyse eines Fossils liefern, welche zum Druck in einem Journal bestimmt ist, damit ich der gelehrten Welt ein wenig bekannt werde. Einen Abdruck dieser Arbeit wird Kastner, da er den Großherzog persönlich kennt, an ihn direkt senden, worin er meiner empfehlen und zugleich um ein Reisestipendium für mich bitten wird. Ist mir hier der Staat zur Seite, woran ich nicht zweifle, da in unserem Lande Chemiker selten sind, so habe ich mein Glück gemacht. Da die Chemie und Physik keine Fakultätswissenschaften sind, so werde ich in D(armstadt) eine Zeitlang mich beschäftigen mit Lesen von Experimentalchemie, und lese ich mit Beifall, so bekomme ich leicht einen Ruf auf eine Universität, oder es ließe sich auch in Verbindung mit anderen Männern, wie es K. hauptsächlich wünscht, ein Institut gleich dem Trommsdorffischen[3]) gründen, welches zu unterstützen der Staat gewiß alles mögliche anwenden wird. Ich treibe deswegen diesen Winter Chemie und Analysis mit Fleiß und Eifer, lege mich auf das Studium der Sprachen und der Mathematik, und hoffe so Ihren Wünschen einst entsprechen zu können." „... Von Heidelberg werden Sie ein Bild von mir bekommen, welches der Sohn des Kaufmanns Fries daselbst (ein Neffe des Prof. Kastner), welcher hier auf Besuch war, bei seinem Hiersein anfertigte[4])." Wir bringen hier eine Reproduktion, aus der man sieht, ein wie bildhübscher Mensch der 19jährige Liebig war.



Das letzte Semester in Erlangen fand einen bewegten Abschluß dadurch, daß Unruhen zwischen der Bürgerschaft und den Studenten ausbrachen, die die letzteren veranlaßten, nach der nahen früheren Universitätsstadt Altdorf auszuziehen. Liebig nahm an dem Auszug teil. Es gelang den vereinten Bemühungen von Stadt und Professorenschaft, die Studenten wieder nach Erlangen zurückzubringen, doch wurde der Boden bei den nachfolgenden Untersuchungen vielen heiß, und wie sie, so verließ auch Liebig heimlich die fränkische Universität. Platen hat das in seinem Tagebuch genauer geschildert. Liebig erhielt in Darmstadt Stadtarrest, aber auf Kastners Befürwortung, und nachdem der ihm günstig gesinnte Kabinettssekretär Schleiermacher sich von seiner politischen Harmlosigkeit überzeugt hatte, gab ihm der Großherzog das gewünschte Stipendium nach Paris.

In einem seiner ersten Briefe aus der französischen Hauptstadt gibt er in fesselnder Weise seine unmittelbaren Eindrücke wieder. Anfangs verwirrten ihn das

[3]) D. Joh. Bartholm. Trommsdorff hatte 1795 in Erfurt ein pharmazeutisch-chemisches Institut gegründet, in dem er Kurse abhielt. Sie waren anscheinend gut besucht. (Anzeige s. „Der deutsche Gewerbsfreund, 1816, Bd. 2, S. 200.)

[4]) Dies Bild ist jetzt im Bayr. Nationalmuseum in München.

Leben und die ihm ungewohnten Lebensäußerungen der Großstadt so, daß er sich abgestoßen fühlte und eine Art von Heimweh empfand. Das wurde aber sogleich anders, als er in das wissenschaftliche Leben eintrat. „Die Vorträge von Gay-Lussac, Thénard, Dulong u. a.", schreibt er, „hatten für mich einen unwiderstehlichen Reiz." „Die Vorlesung bestand aus einer verständig geordneten Aufeinanderfolge von Phänomenen, d. h. von Versuchen, deren Zusammenhang durch die mündliche Erklärung ergänzt wurde. Für mich waren diese Versuche ein wahrer Genuß, denn sie redeten zu mir eine Sprache, die ich verstand, und sie bewirkten mit dem Vortrage, daß die Masse von formlosen Tatsachen, die ungeordnet und regellos in meinem Kopfe durcheinanderlagen, einen bestimmten Zusammenhang bekamen."

Bald gelang es ihm auch, in einem Laboratorium Fuß zu fassen, das Vauquelin geleitet hatte. In Erlangen hatte Justus Liebig zwei Untersuchungen fertiggestellt, mit denen er schon früher in Darmstadt beschäftigt war und die in Buchners Repertorium für die Pharmazie Bd. 12 und Bd. 13 veröffentlicht wurden: „Einige Bemerkungen über die Bereitung und Zusammensetzung des Brugnatellischen und Howardschen Knallsilbers" und „Erzeugung des schweren Salzäthers durch Behandlung oxychlorsauren Kalks mit Essigsäure". Als er nun den Gegenstand der ersteren Abhandlung in Paris experimentell näher verfolgte, hatte er nach mühsamer, gefährlicher Arbeit einen Erfolg, den er in einem Brief vom 6. August 1823 den Eltern berichtet: „Ich habe nämlich eine Säure gefunden, die durch Wirkung des Alkohols auf die Salpetersäure entsteht, die Verbindung dieser Säure mit Metalloxyden konstituiert das Knallsilber, das Knallquecksilber und andere. Dann habe ich ein Knallkupfer, Knalleisen, ein Knallzink und viele andere entdeckt, Sachen, an denen sich die französischen Chemiker schon längst die Köpfe zerbrachen, und mehrere Analysen, welche uns die Zusammensetzung dieser Materien ganz genau kennen lehrten, kurz usw. Sie werden es noch später lesen. Mein Mémoire war also fertig. Thénard ging es mit mir noch einmal durch, und dann gingen wir zusammen in die Akademie. Das, was mich sehr wunderte, war, daß das, was zuerst vorgenommen wurde, meine Abhandlung war. Da Thénard Präsident der Akademie ist, so konnte er es nicht vorlesen und Gay-Lussac hatte die Freundlichkeit, es vorzutragen. Ich brachte die neuen Salze und Präparate mit und legte sie der Versammlung vor. Schon während des ziemlich lange dauernden Vortrags meines Mémoirs gab man mir Zeichen des Beifalls, und nachdem es[5]) . . . gaben mir die Mitglieder die unzweideutigsten Beweise davon. — Selbst Herr von Humboldt, der berühmte Reisende, kam zu mir und unterhielt sich noch beinahe eine Stunde mit mir."

Diese Sitzung war bekanntlich entscheidend für Liebigs weiteres Schicksal.

Ich habe hier einiges, was für die Beurteilung der wissenschaftlichen Entwicklung des jungen Liebig wesentlich ist, vorgetragen. Sehr vieles mußte ich übergehen, es einer späteren Bearbeitung und der Lektüre überlassend, die kein Fachgenosse versäumen sollte. Denn das Lesen dieser frisch, klar und anregend geschriebenen Briefe gestaltet sich zu einem kleinen Erlebnis. Man sieht, wie ein genialer junger Mensch über den engen Kreis seiner Abstammung hinauswächst, wie sein Können und Wissen ihn überall empfehlen und wie sein starkes Temperament und sein Forscherdrang ihn immer weiter treiben, so daß er anfangs gestellte bescheidene Ziele überspringen, in den höchsten Regionen der Wissenschaft Fuß fassen und schon mit 21 Jahren eine Professur an der Universität seines Landes erringen kann. [A. 111.]

[5]) Diese Stelle ist im Original durch die Einflüsse der Zeit zerstört.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Die Viscositätsmessung als Methode zur Wertbestimmung des Leims.

Von E. Sauer und O. Bock.

Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart.

(Eingeg. 18. September 1929.)

Allgemein gültige Normen für die Untersuchung von Leim[1]) bestehen bis jetzt noch nicht. Die Zerreißprobe kommt zur schnellen Prüfung der Bindekraft nicht in Frage, da sie umständlich und nicht genügend zuverlässig ist. Von indirekten Methoden hat die Viscositätsmessung am meisten Eingang gefunden. Sie wird jedoch von verschiedenen Fehlerquellen beeinflußt; zu beachten ist vor allem, daß die Glutinsubstanz bei ihrem isoelektrischen Punkt ($p_H = 4{,}7$) ein Minimum der Viscosität zeigt, letztere ist also von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig. Praktisch haben sich jedoch bei der Viscositätsbestimmung bisher keine augenfälligen Störungen gezeigt, die auf solche Ursachen zurückgeführt werden könnten. Jedenfalls ist der Einfluß des p_H-Wertes erfahrungsgemäß nicht so erheblich, daß dadurch die Viscositätsprüfung merklich beeinträchtigt oder gar in Frage gestellt würde.

[1]) Der deutsche Verband für die Materialprüfungen der Technik, Ausschuß 25, beschäftigt sich derzeit mit der Ausarbeitung solcher Normen.

Viscositätsmessung bei Mischungsreihen.

Ein offenkundiger Mangel bei Anwendung der Viscositätsmethode ist vor allem der, daß überhaupt kein einigermaßen zuverlässiger Vergleichsmaßstab besteht, um festzustellen, ob die Klebkraft sich genau proportional der Viscosität ändert. So viel ist immerhin den Zerreißversuchen zu entnehmen, daß der Leim mit höherer Viscosität fast überwiegend auch die höhere Zerreißfestigkeit aufweist. Jedoch ist es Erfahrungstatsache, daß die höheren Viscositätswerte der tatsächlichen Qualität vorauseilen; es besitzt also z. B. ein Leim von der Viscosität 8,0 nicht den doppelten Wert an Klebkraft und Ausgiebigkeit wie ein Leim der Viscosität 4,0.

Zur Aufklärung hierüber hat sich ein anderes Verfahren als recht nützlich erwiesen, nämlich die Viscositätsmessung bestimmter Mischungsreihen. Der Grundgedanke ist dabei folgender: Man geht von zwei gleichkonzentrierten Leimlösungen verschiedener Qualität aus und mißt ihre Viscositäten. Stellt man ein Gemisch beider Lösungen zu gleichen Teilen her, so kann man

annehmen, daß die gemischte Lösung eine Qualität als Klebstoff besitzt, die in der Mitte zwischen derjenigen der beiden Ausgangslösungen liegt. Wenn die Viscosität nun parallel der Klebkraft des Leimes ginge, so müßte die für das 50%ige Gemisch gefundene Viscositätszahl das arithmetische Mittel der Zahlen der beiden Ausgangslösungen sein. Dies trifft durchaus nicht zu, vielmehr liegt der gefundene Viscositätswert wesentlich unterhalb des Mittelwerts, wie z. B. aus Abb. 1, Kurve A C B, ersichtlich ist.

Die Versuche 1 bis 5 nach Abb. 1 stellen mehrere derartige Mischungsreihen dar; die Zähflüssigkeit wurde

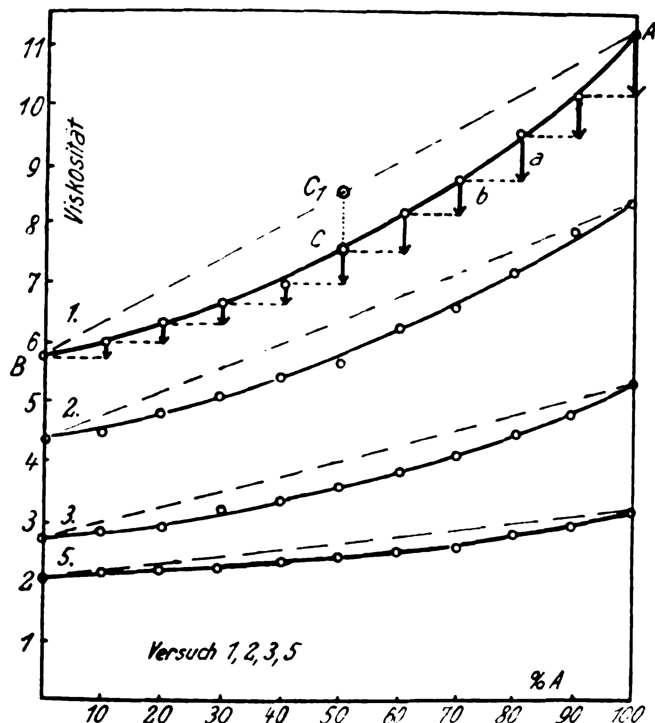


Abb. 1.

mit 18%iger Lösung bei 40° mit einem Ostwald-Viscosimeter bestimmt und auf Engler-Grade umgerechnet. Man erkennt ohne weiteres, daß bei gleichförmig geändertem Mischungsverhältnis die Viscosität nicht entsprechend einer geraden Linie ansteigt. Auf Abb. 1, Versuch 1, sind diese Verhältnisse noch deutlicher gekennzeichnet. Während die Einzelabschnitte b der zunehmenden Konzentration an höherwertiger Leimlösung gleichbleiben, werden die Abschnitte a der Viscosität dauernd größer, je mehr man sich dem Höchstwert der letzteren nähert. In allen Fällen erhalten wir bei diesen Versuchen einander ähnliche Kurven. Liegen die Viscositäten der beiden Ausgangslösungen nahe beieinander, so weichen die Kurven verhältnismäßig wenig von einer Geraden ab. Je höher jedoch die obere Grenzviscosität ansteigt, um so mehr entfernt sich die Viscositätskurve von einer Geraden, wie dies ebenfalls aus Abb. 1 erkennbar ist.

Änderung der Viscosität des Leimes beim Wärmeabbau.

Wesentlich an Zuverlässigkeit gewinnt die Viscositätsmethode, wenn man auch das Verhalten der Zähflüssigkeit unter dem Einfluß längeren Erwärmens feststellt, da mit einer derartigen Behandlung beim Verbraucher gerechnet werden muß. Aus diesem Grunde wurde eine größere Anzahl von Leimproben unter ganz bestimmten Bedingungen einer Wärmebehandlung ausgesetzt und die Viscositätsänderung verfolgt.

Die Leimlösungen wurden in Erlenmeyerkolben in einem siedenden Wasserbad während drei Stunden ununterbrochen erhitzt, und in Abständen von je einer Stunde wurde ein Probe zur Messung entnommen. Auf diese Weise wurden eine größere Anzahl technischer Leimsorten verschiedener Qualität untersucht. Einige dieser Versuchsreihen sind als Kurven in Abb. 2 wiedergegeben. Man erkennt eindeutig, daß bei Leimsorten mit hoher Anfangsviscosität der nachträgliche Abfall wesentlich größer ist als bei den niedrigeren Anfangswerten. In Tabelle 1, Spalte 7, finden sich die Endwerte des Abbaus sämtlicher untersuchter Leimsorten, diese Zahlen wurden auch in Prozente der Anfangsviscosität umgerechnet (Spalte 8).

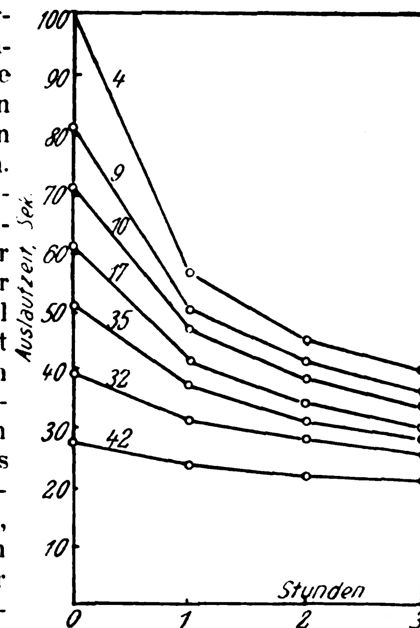


Abb. 2.

Tabelle 1.

Nr.	Marke	Viscos. n. Engler 18%, 40°	Abbau durch Wärme Viscosität n. Ostwald, Auslaufzeit Sek.						p_H
			Anfangs Sek.	n. 1 St. Sek.	n. 2 St. Sek.	n. 3 St. Sek.	Endviscosität in % der Anfangsvisc.		
1	S. E.	15	232,0	114,4	83,6	67,6	29,1		6,5
2	B. St.	8,32	122,6	67,8	53,2	45,0	36,7	40%	7,6
3	B. St.	7,54	110,0	70,0	54,6	47,0	42,7		7,3
4	Sch.Be.	6,86	99,0	56,0	44,2	40,4	40,8		7,4
5	M. H.	6,57	95,0	43,0	34,8	31,2	32,8		8,0
6	S. N.	6,53	94,2	63,4	51,0	44,2	46,9	42%	7,7
7	H. W.	6,28	89,0	52,8	42,0	39,0	43,8		7,4
8	S. N.	6,26	88,6	60,2	48,8	42,4	47,9		6,7
9	W. G.	5,70	81,0	50,0	41,4	36,6	45,2		7,4
10	Sch.Be.	5,10	71,0	47,8	38,8	34,2	47,1	48%	7,6
11	Sch.Be.	5,00	68,6	47,4	40,0	36,0	52,5		7,5
12	W. G.	4,90	67,2	46,0	38,2	34,2	50,9		7,5
13	H. W.	4,85	67,0	45,0	36,2	32,4	48,4		7,4
14	F A.	4,70	64,4	44,8	37,8	34 4	53.4		7,4
15	R. R.	4,63	62,4	48,4	39,0	33,6	53,9		7,6
16	R. R.	4,57	61,4	41,2	34,8	30,0	48,9		7,6
17	L. U.	4,55	61,2	46,2	37,4	33,0	53,9	63%	7,5
18	N. R.	4,40	59,0	40,8	34,0	30,9	52,4		8,1
19	N. R.	4.36	58,2	39,2	34,4	31,2	53,6		8,0
20	S. G.	4,30	57,0	40,2	33,8	30,2	53,6		7,8
21	N. H.	4,22	55,6	45,2	37,4	30,4	74,7		7,7
22	F. S.	4,05	53,0	38,6	32,8	29,8	56,2		7,7
23	H. W.	4,22	52,4	38,6	33,4	30,3	57,8		7,3
24	F. A.	3,95	51,6	41,2	35,6	33,0	64,0		7,0
25	H. W.	3,90	51,2	37,6	31,4	28,2	55,1		8,0
26	B. S.	3,77	48,4	37,4	32,4	30,0	62,9		7,6
27	W. L.	3,70	47,2	36,0	27,3	25,2	53,4		6,7
28	R. R.	3,57	45,8	35,8	30,6	28,5	62,8		7,29
29	Nd.Sch.	3,40	42,0	33,4	29,2	27,2	64,8		7,5
30	B. Sch.	3,40	42,0	33,0	29,2	26,8	63,8		7,4
31	S. G.	3,24	39,6	31,2	28,4	25,4	64,1		7,3
32	Nd.Sch.	3,21	39,4	31,6	29,0	28,0	71,1	63%	7,6
33	B. K.	3,21	39,4	31,6	27,8	26,2	66,5		8,0
34	B. H.	3,20	39,0	29,1	26,3	24,6	63,1		7,8
35	F. A.	3,15	38,0	30,2	26,0	25,0	65,8		7,2
36	S. E.	3,11	37,2	25,6	21,8	20,2	54,3		7,6
37	V. H.	3,11	37,2	31,0	27,2	25,4	68,3		6,8
38	B. K.	3,06	36,6	30,0	26,8	24,6	67,2		7,9
39	W. L.	3,00	36,0	28,2	26,0	23,4	65,0		7,7
40	B H	3,00	36,0	28,8	24,8	23,2	64,5		7,9
41	V. H.	2,96	35,2	29,6	26,2	25,0	71,0	72%	6,8
42	Sch. E.	2,56	28,6	24,0	21,8	21,0	73,4		7,2
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.		9.

Innerhalb der einzelnen Viscositätsbereiche bewegen sich die Abbauzahlen um einen gewissen Mittelwert, wenn auch im einzelnen gelegentlich größere Abweichungen von diesen Zahlen beobachtet werden.

Versuchsbedingungen bei der Viscositätsmessung.

In Deutschland hat sich die Viscositätsmessung unter Anwendung des Englerschen Viscosimeters eingebürgert; entsprechend der Vorschrift der Kriegswirtschaft wird auch heute noch eine Temperatur von 40° (für Knochenleim 30°) und eine Konzentration der Leimlösung von 17,75% angewandt. Letztere wird mit dem Leimareometer nach Suhr eingestellt. Diese Versuchsbedingungen sind vom wissenschaftlichen Standpunkt aus nicht einwandfrei, und sie können für eine Standardmethode keinesfalls beibehalten werden. Eine zuverlässige Einstellung auf 17,75%, also auf eine Genauigkeit bis zur zweiten Dezimale, ist mit dem üblichen Leim-Areometer nicht erreichbar, abgesehen davon, daß die käuflichen Instrumente untereinander in ungünstigen Fällen bis zu 2% differieren! Will man die Einstellung mit dem Areometer überhaupt beibehalten, so muß für die Leimkonzentration an Stelle des unzweckmäßigen Wertes von 17,75% eine ganze Zahl gewählt werden. Es empfiehlt sich, hierfür die Konzentration von 18,0% zu setzen, da in diesem Falle die neugefundenen Werte kaum von den früheren abweichen und eine Umstellung auf eine neue Wertskala nicht erforderlich ist.

Unbedingt muß jedoch die zu wählende Konzentration gleichzeitig durch ein bestimmtes spezifisches Gewicht der Lösung gekennzeichnet werden, damit die Areometer jederzeit nachgeprüft werden können.

Tabelle 1 enthält die Viscositätswerte für eine größere Anzahl von Hautleimsorten, die von der Industrie zur Verfügung gestellt wurden. Die Proben stammen aus der Fabrikation des vorigen Jahres, sie stellen Durchschnittsmuster der betreffenden Werke, also keine ausgewählten Sonderqualitäten dar; die Tabelle ergibt somit ein Bild von der gegenwärtigen Leistungsfähigkeit der deutschen Leimindustrie hinsichtlich der Qualität von Hautleim. [A. 150.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Gemeinsame Hauptversammlung des Deutschen und Österreichischen Verbands für die Materialprüfungen der Technik.

Wien, 8. bis 11. Oktober 1929.

Vorsitzender: Dr. W. Exner, Wien.

Nach den Willkommensansprachen des Bundesministers Hainisch, des Vertreters der Akademie der Wissenschaften, des Magistrats der Stadt Wien, der Technischen Hochschule, des österreichischen Ingenieur- und Architekten-Vereins und des Vereins deutscher Ingenieure und seines österreichischen Zweigvereins begrüßte Prof. Dr. W. J. Müller, Wien, die Tagung im Namen des Vereins deutscher Chemiker, des österreichischen Chemikervereins und der Bunsengesellschaft für angewandte, physikalische Chemie und verwies auf die Bedeutung der reinen und physikalischen Chemie für die Materialprüfung. —

Prof. Dipl.-Ing. W. von Moellendorff, Berlin: *„Materialprüfung und Stoffkunde."*

In der Antike und im Mittelalter hatten wir eine hochentwickelte Stoffkunde, die darauf beruhte, daß der Mensch mit den von ihm bearbeiteten Stoffen in näherer Berührung stand. Seit Beginn des kapitalistischen und Maschinenzeitalters ist die Stoffkunde sehr tief gesunken, als Beispiel führt Vortr. die Papierfertigung an, die von dem hohen Stand vor der Maschinenzeit zu schlechtester Qualität herunterstürzte, weil man die mittelalterliche Empirie aufgab und eine neue Wissenschaft dafür noch nicht besaß. In diesem Stadium befinden sich viele Stoffe. Es ist in erster Linie Verdienst der Ingenieure, daß dann eine wissenschaftliche Bewegung einsetzte, um Statistik zu treiben und durch messende Versuche sich zu vergegenwärtigen, welches die Mittelwerte und die vermutlichen Streuungen eines Stoffes sind, mit welcher Genauigkeit man einen Stoff treffen kann, und weiter sich über die Meßmethoden zu einigen. In dieser Zeit wurden große Leistungen auf dem Festigkeitsgebiet erzielt, Prüfmaschinen geschaffen und Normen für einige Stoffe aufgestellt. In der weiteren wissenschaftlichen Entwicklung, die von seiten der physikalischen Chemie einsetzte, kommt das exakte wissenschaftliche Experiment; aber nicht überall haben wir den Kontakt mit den älteren empirischen Kenntnissen und den statistischen Erfahrungen der Ingenieure. Zum Teil liegen die Verhältnisse heute so, daß man sich nicht versteht, wenn man vom gleichen Gegenstand spricht. Nur auf wenigen Gebieten, so auf dem Metallgebiet, ist die Annäherung erreicht. Die sehr verschiedenartige Charakteristik der verschiedenen Formen, mit welchen der Mensch an die Materialienkunde und Stoffe herangegangen ist, die Verschiedenartigkeit der Materialien, verbunden mit der Neigung der heutigen Menschen zum Spezialistentum, hat Verwirrung geschaffen. Wir müssen ein grundlegendes universelles Kolleg über Stoffkunde, die grundlegende Methodik, fordern. —

Sitzung Dauerprüfung.

Vorsitzender: Reichsbahnrat Dr.-Ing. R. Kühnel, Berlin.

Prof. Dr. P. Ludwik, Wien: *„Dauerversuche."*

Kohlenstoffstähle mit mittlerem Kohlenstoffgehalt zeigten eine größere Dämpfungsfähigkeit als die kohlenstoffärmeren oder kohlenstoffreicheren Stähle. Zu deuten wäre dies vielleicht aus dem Gefügeaufbau, der Hin- und Herschiebungen in dem weichen Ferrit bei einer noch verhältnismäßig geringen Beanspruchung der härteren Teile ermöglichen würde. Dauerbrüche traten sowohl bei zunehmender wie bei abnehmender Dämpfung ein. Der Riß verläuft vorwiegend durch die Körner (intragranular). Vortr. berichtet über größere Versuchsreihen, die in letzter Zeit an der Technischen Versuchsanstalt der Technischen Hochschule Wien durchgeführt wurden. So über Dauerbiegeversuche mit Eisenbetonbalken, wobei schon bei einer Eisenspannung von 200 bis 400 kg/mm² ganz feine, nur mit dem Tensometer nachweisbare Risse auftraten. An metallischen Werkstoffen wurden hauptsächlich Dauerbiegeversuche mit einer Maschine von C. Schenk und Schlagdauerbiegeversuche mit einem Universaldauerhammer von A. J. Amsler durchgeführt. Vergleichende Kerbschlag- und Dauerbiegeversuche mit polierten und gekerbten Probestäben ergaben, daß Kerbzähigkeit und Kerbempfindlichkeit (Oberflächenempfindlichkeit) in keiner Beziehung stehen. Aber auch zwischen Kerbempfindlichkeit (Oberflächenempfindlichkeit) und Dämpfungsfähigkeit ergaben sich keine eindeutigen Beziehungen. Versuche zeigten, daß die Dauerfestigkeit in erster Linie durch den Formänderungswiderstand bestimmt wird, ganz unabhängig von der Größe des Formänderungsvermögens. —

Prof. Dr.-Ing. O. Föppl und Dr.-Ing. G. v. Heydekampf: *„Dauerfestigkeit und Konstruktion."* (Vorgetragen von Heydekampf.)

Die bisher bekannten Bearbeitungsverfahren des Feinschleifens und Polierens sind vom Standpunkt der Dauerhaltbarkeit aus nicht als ideal zu bezeichnen. Man kann vielmehr die Dauerfestigkeit um 10 bis 20% erhöhen, wenn man die Oberfläche des Werkstoffes durch abwälzende Rollen drückt. Stäbe, die derart obenflächengedrückt sind, haben bei 10 bis 20% höherer Belastung die gleiche Lebensdauer wie Stäbe aus demselben Material in poliertem Zustand. Wenn man die gedrückten Stäbe nicht höher belastet als normal polierte, dann brechen sie erst nach 10- bis 100fach so vielen Lastwechseln. —

Dipl.-Ing. W. Deutsch, Berlin-Dahlem: *„Maschinen und Vorrichtungen für Dauerprüfungen."*

Dr. W. Herold, Wien: *„Über die Ausbildung von Ermüdungsrissen und die Beziehung der Dauerbiegefestigkeit zu den statischen Festigkeitswerten."*

Ein großer Teil der Ermüdungsanrisse geht von einer mikroskopisch kleinen Oberflächenverletzung aus. Sie verlaufen inter- und intrakristallin. Sehr häufig kann man aber auch mehrere dicht nebeneinanderlaufende parallele Risse beobachten, oder es werden ganze Materialteilchen losgetrennt. Diese wirken zwischen den sich bewegenden Bruchflächen wie Schmirgel, reiben diese glatt und verursachen das allgemein bekannte, anscheinend strukturlose Aussehen der Dauerbrüche. Ähnlich der äußeren Kerbwirkung können aber auch innere Verletzungen des Werkstoffes, wie z. B. Schlackeneinschlüsse oder schlecht verschweißte Gasblasen eine Herabsetzung der Dauerfestigkeit bewirken. Es muß daher auch dem Reinheitsgrad des Werkstoffes das größte Augenmerk zugewendet werden. Eine weitere Ursache der Ermüdung kann aber auch in einer Fehlstruktur oder in grobem Kern liegen. Wenn auch das Ermüdungsproblem durch das Anwachsen der Spannungen infolge der Kerbwirkung erklärt werden kann, so sind uns die wahren Ursachen der Ermüdung noch vollständig unbekannt. Eine Folge der Dauerbeanspruchung ist auch die Ausbildung von Gleitflächen sowie die Abschiebung von Kristallteilen längs der Gleitflächen und eine Gefügelockerung, welche die Korngrenzen bei der Ätzung der mikroskopischen Proben stärker hervortreten läßt. Was die Beziehungen der Dauerbiegefestigkeit zu den statischen Festigkeitswerten anbelangt, so wurde darauf hingewiesen, daß dieselbe im allgemeinen mit der Bruchfestigkeit steigt. Da aber die Kerbempfindlichkeit mit steigender Festigkeit zunimmt, so steigt die Dauerfestigkeit langsamer an als die Druckfestigkeit. Die Höhe der Dauerfestigkeit ist aber auch noch von der Zusammensetzung des Stahles abhängig und für legierte Stähle höher als für reine Kohlenstoffstähle. —

Dr.-Ing. Sachs, Berlin-Dahlem: *„Eine neue Spannungsgrenze und ihre Beziehung zur Dauerfestigkeit."*

Wird ein Körper etwa durch Zug bleibend verformt und dann in umgekehrter Richtung, also durch Druck, beansprucht, so ist dabei die Elastizitäts- und Streckgrenze des Stoffes gegenüber den ursprünglichen Werten stark herabgesetzt. Die genaue Verfolgung dieser Erscheinungen zeigt, daß dieser sog. Bauschinger-Effekt von der Größe der vorangegangenen Verformung abhängt und mit dieser bis zu einem gewissen Grenzwert ansteigt. Und zwar zeigt es sich bei einer Reihe von Nichteisenmetallen, daß Spannungen, die kleine Verformungen in der Größe der üblichen Elastizitätsgrenze erzeugen, hinsichtlich des Bauschinger-Effektes nicht wirksam sind. Bei Eisen und Stahl zeigt sich dagegen praktisch, daß auch der Bauschinger-Effekt beginnt, wenn mit empfindlichen Meßvorrichtungen die ersten bleibenden Verformungen feststellbar sind. Die Versuche zeigen, daß die übliche Elastizitäts- und Streckgrenze für die Vorgänge bei wechselnder Beanspruchung, also für den Vorgang der Ermüdung, von geringer Bedeutung sind. —

Reichsbahnrat Dr.-Ing. Kühnel, Berlin: *„Dauerbrüche und Dauerfestigkeit."* (Erfahrungen und Versuchsergebnisse aus dem Reichsbahnbetrieb.) —

Dr.-Ing. Matthaes, Berlin-Adlershof: *„Ermüdungseigenschaften von Kurbelwellenstahl."*

Vortr. gibt eine kurze Zusammenfassung der Untersuchungen, die bei der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, Adlershof, über das Verhalten von Kurbelwellenstählen bei Dauerbeanspruchungen durchgeführt wurden. Eingangs wird über einige im Flugbetrieb vorgekommene Kurbelwellenbrüche berichtet. Die Brüche sind typische Dauerbrüche, durch Drehschwingungen der Welle verursacht. Sodann wird auf die Kurbelwellenwerkstoffe näher eingegangen. Chemische Zusammensetzung, Feingefüge, Größe und Richtung der Faserstruktur und Gehalt an nichtmetallischen Einschlüssen werden besprochen, ebenso die Festigkeitseigenschaften. Eine weitere Versuchsreihe wurde über den Einfluß der Höhe der Vergütung auf die Dauerfestigkeit durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß Drehschwingungs- und Biegeschwingungsfestigkeit mit steigender Vergütung bis zur Höchsthärte des Stahles ansteigen. —

Sitzung Mikrochemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. Pregl, Graz.

Dozent Dr. F. Feigl, Wien: *„Die Mikrochemie im Dienste der Materialprüfung."*

Mit Hilfe der Kristallfällungen läßt sich die Identifizierung kleinster Mengen leicht durchführen, denn wir haben heute von fast allen Kristallen organischer und anorganischer Stoffe gute Beschreibungen. Außerdem ist eine besonders wichtige Aufgabe der Mikrochemie der Nachweis und die Bestimmung von Spuren von Stoffen, die mit großen Mengen anderer Stoffe vergesellschaftet sind. Man kann jetzt mit ihrer Hilfe Aufgaben lösen, die früher unmöglich waren, z. B. die Güte von Werkstoffen prüfen, ohne das Werkstück selbst praktisch zu beschädigen. Die hervorragende Bedeutung der Mikrochemie für die Materialprüfung ergibt sich hieraus von selbst. Ferner kann man heute Untersuchungen ausführen, die früher wegen der zu geringen Menge der vorhandenen Substanz überhaupt nicht durchführbar waren. Für mikrochemische Nachweise genügen oft millionstel Gramm Substanz. Mengenmäßige Bestimmungen lassen sich bereits mit wenigen tausendstel Gramm durchführen. Für die Anwendung der Mikrochemie in der Materialprüfung eröffnen sich viele Möglichkeiten, für die Vortr. einige Beispiele anführt, so die Kohlenstoffbestimmung in Stahl, Schwefelbestimmung in Pyrit, Feuchtigkeitsbestimmung in Kohlen. Betonschädliche Stoffe lassen sich mikrochemisch leicht erfassen. Vortr. erläutert u. a. auch die von ihm und seinen Mitarbeitern gefundenen Nachweise für Spuren von Substanzen durch die Bildung charakteristischer Komplexverbindungen. So ist Mangan in Leitungswasser leicht nachweisbar durch die Blaufärbung mit Benzidin, der Nachweis von Kieselsäure und Fluor gestattet, die Angreifbarkeit von Glas durch Wasser festzustellen. Bei der Untersuchung über die Ursache von auf Ketten entstandenen Anlauffarben konnte in einem Falle durch die Spurensuche nachgewiesen werden, daß es sich um Färbungen durch aus dem Einpackpapier stammende Schwefelspuren handelte, die auf anderem Wege nicht mehr feststellbar sind. —

Prof. Dr. F. Paneth, Königsberg: *„Über radioaktive und spektroskopische Methoden in der Mikrochemie."*

Radioaktive und spektroskopische Messungen sind die empfindlichsten mikrochemischen Methoden, die wir besitzen. Mit Hilfe eines einfachen Elektroskops lassen sich völlig unsichtbare und unwägbare Mengen radioaktiver Substanzen mit Leichtigkeit qualitativ und quantitativ nachweisen. Die unmittelbare Anwendung dieser geradezu idealen elektroskopischen Methode in der Mikrochemie ist dadurch beschränkt, daß nur eine verhältnismäßig kleine Zahl von Elementen radioaktiv ist; immerhin gehören dazu so wichtige Elemente wie etwa Blei und Wismut, von denen mehrere radioaktive Atomarten (Isotope) existieren. Wenn es sich daher um den Nachweis kleinster Mengen von Blei und Wismut handelt, wird man meist am vorteilhaftesten ihre radioaktiven Isotope benutzen; es ist dann möglich, die beiden Metalle noch in Mengen von einem billionstel Milligramm zu bestimmen, und diese hohe Empfindlichkeit wurde bereits erfolgreich auf Probleme der Diffusion von Metallen ineinander angewendet. Wie namentlich Ehrenberg (Tübingen) gezeigt hat, kann man aber auch Stoffe, die selber nicht radioaktiv sind, auf einem kleinen Umweg der elektroskopischen Bestimmung zugänglich machen, indem man mehrere Fällungen in der Weise miteinander kombiniert, daß als letztes Fällungsmittel die Lösung eines radioaktiven Stoffes verwendet wird, dessen Überschuß elektroskopisch gemessen wird. Es ist zu erwarten, daß diese vielseitig anwendbare „radiometrische Mikroanalyse" sich in der Mikrochemie bald einbürgern wird. Eine Variante dieser Methode ist die Anwendung bei Emanationen. Die Emanationsmethoden wurden besonders von Otto Hahn ausgearbeitet, um zu zeigen, wie die Substanzen ihre Oberflächen ändern. Man kann den Übergang eines Niederschlags von der kolloiden in die kristalline Form an der Änderung der Emanation feststellen. Das Verfahren ist auch für praktische Zwecke anwendbar. Im Krieg konnte die geringe Gasdurchlässigkeit von gummierten Stoffen bei Gasschutzmasken durch die radioaktive Emanation nachgewiesen werden. Nicht ganz so weit reichend wie der elektroskopische Nachweis radioaktiver Stoffe, aber anderen Methoden der Mikrochemie an Empfindlichkeit meistens doch noch überlegen,

ist die spektroskopische Bestimmung. Vortr. verweist auf die Arbeiten von Hartley, der die beständigen Linien, und von de Grammond, der die Restlinien bestimmt, weiter hat sich Twyman mit diesen Fragen beschäftigt. In den letzten Jahren hat die quantitative Spektralanalyse kleinster Mengen durch Gerlach (München) ein systematisches wissenschaftliches Studium erfahren. Am weitesten kann die Empfindlichkeit des spektroskopischen Nachweises bei Gasen getrieben werden. Wie Vortr. gemeinsam mit Peters gezeigt hat, läßt sich Helium noch in einer Menge von einem millionstel Kubikmillimeter mikrogasanalytisch handhaben und spektroskopisch erkennen; hier liegt ein Fall vor, wo die praktische Empfindlichkeit der Analysenmethode die theoretische Grenze (Reizschwelle der Wahrnehmbarkeit) fast erreicht hat. In Kombination mit einem Hitzdrahtmanometer nach Pirani-Stern läßt sich etwa die hundertfache Menge auch quantitativ messen. Mit Hilfe so hoch empfindlicher spektroskopischer Methoden konnten die durch heiße Metalle diffundierenden Mengen verschiedener Gase miteinander verglichen werden. Es ergab sich z. B., daß rotglühendes Palladium von Helium in der gleichen Zeit nicht einmal den billionsten Teil wie von Wasserstoff durchläßt. —

Dr.-Ing. R. Strebinger, Wien: *„Quantitative anorganische Mikroanalyse."*

Für die quantitative Mikroanalyse ist die Auswahl der Fällungs- und Wägungsformen wichtig. Am geeignetsten ist für quantitative anorganische Bestimmungen die Wägungsform, die aus der Fällungsform durch einfaches Trocknen oder Glühen hervorgeht. Wir müssen danach trachten, Fällungsformen zu entwickeln, die aus großen Molekülkomplexen bestehen, in welchen das Verhältnis des Molekulargewichts des ganzen Komplexes zu dem des zu bestimmenden Anteils möglichst groß ist. In dem Filtrationsverfahren nach Pregl und dem neuen Filtrationsverfahren nach Emich haben wir zwei leicht und einfach durchzuführende Methoden. —

Dr. H. Leitmeier, Wien: *„Neue Reaktionen zur Prüfung mineralischer Stoffe."*

Vortr. hat die Komplexreaktionen für die Untersuchungen von Gesteinen als sehr geeignet gefunden. Eine für die schnelle Agnoszierung von sulfidischen Erzen verwendbare mikrochemische Reaktion besteht in der Auswertung der katalytischen Wirkung von Sulfiden auf die Reaktion zwischen Natriumazid und Jod. Arsenide, Antimonide und Telluride reagieren nicht mit Natriumazid. Am stärksten reagiert Mangansulfid, am schwächsten Molybdänsulfid. Auch unter dem Mikroskop, besonders im Binokularmikroskop, ist die Reaktion gut durchführbar. Vortr. führt weiterhin einen Farbnachweis für Spuren von Magnesium nach der Methode von Feigl mit Nitro-azoresorcin vor, sowie Nachweise für Phosphorsäure und Kieselsäure mit Hilfe von Ammoniummolybdat und Benzidin, wobei man Spuren von Kieselsäure, die beim Kochen aus Glasgefäßen gelöst werden, einwandfrei durch die Farbenreaktion erkennen kann. Vortr. schildert dann eine neue Methode zur Unterscheidung von Dolomit, Magnesit und Kalkspat, die darin besteht, ein Körnchen der Probe mit einer bestimmten Farbstofflösung aufzukochen, wobei sich lediglich der Magnesit, nicht aber der Dolomit und Kalkspat anfärbt. —

Dr. M. Nießner, Wien: *„Die richtige Erkennung von Sulfidseigerungen."*

Für die Beurteilung der Güte von Eisen und Stahl ist es wesentlich, die meist ungleichmäßige Verteilung der Verunreinigungen Schwefel und Phosphor zu erkennen. Örtliche Anreicherungen (Seigerungen) können entweder durch Ätzmethoden oder durch Abdruckverfahren festgestellt werden. Beim Abdruckverfahren werden Phosphor und Schwefel gleichzeitig festgestellt, und es fehlte bisher an einer sicheren Möglichkeit, beide Stoffe getrennt zu erkennen. Die mikrochemischen Arbeiten Feigls haben ermöglicht, einen sicheren Nachweis für Sulfide zu erbringen durch die Reaktion mit Natriumazid und Jod. Mit Jod-Azid-Lösung entwickelt sich bei Anwesenheit von Sulfid sofort Stickstoff. —

Sitzung Röntgenprüfung.

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Mark, Ludwigshafen.

Prof. Dr. R. Glocker, Stuttgart: *„Untersuchung der Werkstoffe mit Röntgenstrahlen."*

Das große Durchdringungsvermögen der Röntgenstrahlen, das abhängig ist von der Art ihrer Erzeugung (Spannung an der Röntgenröhre) und der chemischen Zusammensetzung des Stoffes (Absorption um so größer, je größer das Atomgewicht), gibt die Möglichkeit, dicke Metallstücke auf innere Fehlstellen zu untersuchen. Die Eigenschaft jedes Stoffes, unter der Wirkung von Röntgenstrahlen selbst wieder eine für jede Atomart andersartige und charakteristische Röntgenstrahlung auszusenden, bildet die Grundlage des zweiten Verfahrens der Röntgenmaterialprüfung, der „Spektralanalyse" zur qualitativen und quantitativen Ermittlung der chemischen Komponenten eines Stoffes. Auf der von Laue entdeckten Beugung der Röntgenstrahlen an Kristallen beruht ein weiteres wichtiges Verfahren zur Bestimmung der inneren Struktur (Aufbau des Metallkornes aus Atomen) sowie zur Beobachtung der Anordnung der Kristallkörner in einem Werkstoff und deren Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften des Stoffes. Vortr. erörtert dann einige Beispiele für die praktische Bedeutung der Röntgenprüfung. —

Prof. Dr. H. Mark, Ludwigshafen: *„Röntgenuntersuchungen an organischen Werkstoffen."*

Die Materialprüfung organischer Substanzen mit Röntgenstrahlen hat in der letzten Zeit weniger augenfällige Fortschritte gemacht als die der Metalle und übrigen anorganischen Körper, wo besonders die Feststellung von Lunkern, Fehlstellen, Einschlüssen usw. erfolgreich durchgeführt wurde. Als man vor drei Jahren in Ludwigshafen daranging, zu untersuchen, wie weit es möglich ist, die Röntgenuntersuchung für organische Substanzen, wie Seide, zu verwenden, war der leitende Gedanke, den der Materialprüfung meist anhaftenden Fehler zu beseitigen, daß sie das Material erst post festum untersucht und so dem Abnehmer und nicht dem Erzeuger nutzt. Um die Röntgenanalyse als laufende Kontrolle benutzen zu können, richteten sich die Arbeiten zunächst auf eine Abkürzung der Expositionszeiten. Die praktische Bedeutung dieser Abkürzung erläutert Vortr. am Beispiel der Röntgenprüfung der Kunstseide. Bei der Kunstseide hängen die technischen Eigenschaften, Festigkeit, Dehnbarkeit, Glanz, Knitterfestigkeit, von den Spannungsverhältnissen auf dem ganzen Lebensweg der Seide von der Düse bis zur Spule ab. Man muß diese schnell verfolgen können und rasche Aufnahmen machen. Mit der Hochleistungsröhre konnte schon ein Fortschritt erzielt werden, man kann mit sehr kurzen Expositionszeiten gute Röntgendiagramme erhalten, so z. B. bei nativer Cellulose nach zwei Sekunden. Die kurzen Expositionszeiten gestatten laufende Kontrolle bei Kunstseide, Lack u. dgl. Die röntgenographischen Ergebnisse bei der Untersuchung organischer Systeme, speziell der hochmolekularen Substanzen, beziehen sich in erster Linie auf deren Feinstruktur. Das Acetatseidediagramm nach ½ Minute Aufnahmezeit zeigt deutlich den Unterschied gegenüber Viscoseseide. Auch die Viscoseseiden verschiedener Provenienz lassen sich durch die Röntgendiagramme unterscheiden; so sind in der Lilienfeld-Seide die Micellen besser orientiert, worauf auch vielleicht die größere Festigkeit zurückzuführen ist. Sehr leicht ist Kunstseide im Röntgendiagramm von Naturseide zu unterscheiden. Bei Mischgeweben überlagern sich die Diagramme, aus den relativen Intensitäten derselben kann man einen Schluß auf die Menge jeder im Mischgewebe enthaltenen Art ziehen. Mit Hilfe der Röntgenuntersuchung erhält man auch Aufschlüsse über die mechanischen Eigenschaften. Schon lange bestand der Verdacht, daß die Festigkeit von der Orientierung der Kristalle abhängt. Betrachtet man die Diagramme von Acetatseide, so sieht man, daß man nach der Verseifung wieder das ursprüngliche Cellulosediagramm erhält; im Laufe der Herstellung wird die Orientierung immer besser, und die Festigkeit steigt. Man kann also durch das Diagramm die Festigkeit ermitteln. Es ist sehr wohl denkbar, daß man die Röntgenuntersuchung für die laufende Kontrolle ausnutzt. Eine einfache analytische Aussage gestattet auch die Röntgenuntersuchung bei der Entscheidung, ob Naturkautschuk, Faktis oder Polymerisat vorliegt. Auch für das Lackgebiet könnte man die Röntgenprüfung als dauernde Betriebskontrolle einrichten, ähnlich auch bei plastischen Massen, Bakelit, denn auch hier kommt es auf die Teilchengröße der Füllstoffe an. Bei Kautschuk ist ein interessantes Problem, das durch die Röntgenmethoden gefördert werden könnte, die Frage des Rußes, der für die technischen Eigenschaften des Kautschuks wichtig ist. Für die organischen

Werkstoffe gibt es heute noch keine ausprobierten Röntgenprüfungen, wir können noch nicht sagen, eine Methode wird soundso viel Fehlpartien nachweisen. Auf dem Metallgebiet ist man schon so weit. Vortr. bemerkt zum Schluß, daß die Hochleistungsröhre noch ein zu subtiles Laboratoriumsgerät darstellt. In der Praxis braucht man einfachere Apparate. Auch muß man abwarten, ob sich die dauernde Betriebskontrolle nach der geschilderten Art mit Rücksicht auf die Ergebnisse lohnt und ob man diese Methoden dem Praktiker als geld- und arbeitsparend empfehlen kann. —

Prof. Dr. Hugo Stintzing, Gießen: *„Quantitative Röntgenanalyse."*

Die Anwendung der Röntgenuntersuchung empfiehlt sich dort, wo man mit geringen Mengen arbeiten muß. Die Überlegenheit der Röntgenanalyse besteht auch in ihrer Genauigkeit und Sicherheit, für die Praxis besitzt sie den Vorteil, daß man die Ergebnisse in den Diagrammen vor sich hat. Der Vorzug der Röntgen-Emissions-Methode liegt in der großen Einfachheit der Spektren und der dadurch bedingten unerreichten Sicherheit. Aber auch die Möglichkeit des Nachweises allerkleinster Mengen zeigt die Überlegenheit dieser Methode bei der Entdeckung der äußerst seltenen Elemente Ma, Re und Nr. 61. Stintzing beseitigte die wichtigsten von Glocker und Günther erkannten Fehlerquellen durch Einführung folgender Kunstgriffe: Zur Vermeidung der Anregungsbeeinflussung werden die Vergleichsstoffe getrennt von den Analysenstoffen in einer revolverartigen Drehanode abwechselnd exponiert. Um die Veränderung durch die Erhitzung der Analysenstoffe auszuschalten, wird die Oberfläche derselben laufend erneuert. Den von Glocker stammenden Gedanken der sogenannten Kalterregung, welcher zweckmäßiger als Sekundärerregung zu bezeichnen ist, baute Stintzing aus, indem er diese Sekundärerregung nicht wie jener außerhalb der Röhre bewerkstelligt, sondern innerhalb der Röhre unter denkbar höchster Verkürzung aller Strahlenwege zwei Anoden anordnet. Indem auch die primäre Anode als starkgekühlte Drehanode ausgebildet wurde, konnten die Röhrenstromstärke und damit die Strahlungsintensität auf bisher unbekannte Dauerwerte gebracht werden. —

Dr.-Ing. Sachs, Berlin-Dahlem: *„Verformung metallischer Werkstoffe im Röntgenbild."*

Besonders mannigfaltig sind die Eigenschaftsänderungen, die mit der Verformung und dem Glühen eintreten. Die Verfolgung von Verformungsvorgängen mit Hilfe von Röntgenstrahlen ist das nach der Gitterbestimmung am weitesten fortgeschrittene Gebiet der Röntgenphysik, und die Ergebnisse beginnen, sich auch auf die Metalltechnik auszuwirken. So kann man z. B. aus der Untersuchung gezogenen Drahtes feststellen, in welcher Weise der Fließvorgang in der Düse vor sich gegangen ist. Die Untersuchung zeigte Unterschiede zwischen dem Kern und Mantel eines Drahtes. Bei gewalzten Blechen können je nach dem Material die Kristalle verschieden gelegen sein und damit die Eigenschaftsänderungen in ganz verschiedenartiger Weise von der Richtung abhängen. Die Unterschiede prägen sich deutlich in den Festigkeitseigenschaften aus. Dies ist auch in besonders starkem Maße in geglühten Blechen der Fall. Die Folge davon ist, daß solches Material sich schlecht tiefziehen läßt und der Hohlkörper unebene Ränder aufweist, es treten die Zipfelbildungen auf. Die Wirksamkeit verschiedener Mittel zur Unterdrückung dieser Erscheinung läßt sich röntgenographisch feststellen. Weitere Untersuchungen gehen darauf aus, die inneren Spannungen sowie den Zustand des verformten Materials, den Eintritt einer Rekristallisation usw. festzustellen. Für Schweißnähte sollte die Röntgenuntersuchung direkt vorgeschrieben werden. Untersuchungen in Wittenberge haben gezeigt, daß die Röntgenprüfung imstande ist, systematisch Fehler nachzuweisen; in 60% aller Fälle ist damit zu rechnen, daß die Schweißungen fehlerhaft sind. —

Dr. phil. F. Wever, Düsseldorf: *„Aufbau der Metalle im Röntgenbild."*

Die Bedeutung der Röntgenstrahlen für die Metallforschung liegt keineswegs allein auf experimentellem Gebiet; die Einführung der Strukturanalyse hat vielmehr eine vollständige Umstellung von einer vorwiegend phänomenologischen auf eine atomistische Betrachtungsweise angebahnt. Das letzte Ziel einer atomistischen Metallkunde ist von V. M. Goldschmidt am klarsten ausgesprochen worden: Ebenso wie man Maschinen mit bestimmten geforderten Eigenschaften aus bekannten Maschinenelementen zusammensetzen kann, sollte man auch in der Lage sein, Legierungen mit gewünschten Eigenschaften planmäßig aus den Atomarten des periodischen Systems aufzubauen. So wurde z. B. durch Westgren und Phragmén gezeigt, daß die Erzeugung bestimmter Strukturarten in Legierungsreihen des Kupfers oder Silbers an die Einhaltung eines bestimmten Mengenverhältnisses zwischen Atomen und Valenzelektronen gebunden ist. Die Richtigkeit dieser Auffassung konnte durch Goldschmidt bestätigt werden, indem es gelang, sozusagen beliebige Umwandlungen metallischer Kristallarten durch Zusätze fremder Atomarten konstruktiv zu erzielen. Die Legierungselemente des Eisens lassen sich nach ihrer Wirkung auf die polymorphen Umwandlungen in Gruppen einteilen, die in eindeutiger Beziehung zu den Atomradien bzw. zu der Ordnungszahl im periodischen System stehen. —

Dr.-Ing. F. Halla, Wien: *„Rekristallisation von Elektrolyteisen."*

Die modernen Verfahren zur Herstellung von Eisenblechen auf elektrolytischem Wege arbeiten, um wirtschaftlich zu sein, mit hohen Stromdichten. Das so erhaltene Blech ist zunächst spröde und brüchig durch seinen Wasserstoffgehalt, der durch eine thermische Nachbehandlung entfernt werden muß. Dabei erleiden die Korngröße und damit auch die Festigkeitseigenschaften gewisse Veränderungen. Das grobe Korn tritt bei Elektrolyteisen nur dann auf, wenn die Dicke des Bleches den kritischen Wert von 0,28 bis 0,30 mm unterschreitet. Das hängt wohl damit zusammen, daß nur bei einer solchen Dicke der noch immer vorhandene Wasserstoff abdiffundieren kann, der bei der Umbildung des Gitters oberhalb A_3 in Freiheit gesetzt wird. Für die Richtigkeit dieser naheliegenden Annahme sprechen Versuche, die mit Elektrolyteisenblechen angestellt wurden. Im unbehandelten Zustande zeigte das Blech das an Martensit gemahnende Schliffbild, in welchem trotz der 1200-fachen Vergrößerung Korngrenzen kaum wahrnehmbar sind. Wird ein solches Blech unterhalb des A_3-Punktes getempert, so rekristallisiert es äußerst feinkörnig. Wird nun unbehandeltes Elektrolyteisen auf 1000°, also über A_3, erhitzt und dann abgeschreckt, dann zeigt sein Schliffbild eine zwar beträchtliche Kornvergrößerung, die aber bei weitem hinter der von Stead und Carpenter beobachteten zurückbleibt. Ferner erscheinen die Korngrenzen stark verdickt. Ist der Wasserstoff in relativ größerer Menge vorhanden, so daß er beim Unterschreiten von A_3 und der damit verbundenen Umwandlung in α-Eisen sich nicht sofort restlos entfernen kann, dann stört er die Ausbildung der von Stead und Carpenter beobachteten großen Gitterbereiche. Die bei der Untersuchung der Bleche in der Materialprüfungsanstalt der Technischen Hochschule in Wien festgestellte, mit den Gefügeänderungen parallele Änderung der Festigkeitseigenschaften stützt diese Vermutungen. Die röntgenographische Untersuchung von Elektrolyteisen verschiedenen Wasserstoffgehalts nach der Pulvermethode zeigte in dem untersuchten Konzentrationsbereich keinen Einfluß auf die Gitterkonstante. Das bedeutet, daß auch hier, ähnlich wie im Palladium, der Wasserstoff in Form von Wasserstoffkernen (Protonen) gelöst ist, da sonst sein Einfluß auf die Gitterdimensionen viel merklicher sein müßte. —

Dr. Fritz Regler, Wien: *„Röntgenuntersuchungen an Brüchen."*

Die röntgenologische Feinstrukturuntersuchung ist die einzige Methode, die es ermöglicht, Aufschluß über die Eigenschaften der Kristallgitterstruktur der Materie zu geben. Von den natürlichen Brüchen gelangten Bestandteile von Lokomotiven, Automobilen usw. sowie Schweißstücke zur Untersuchung. Als Bruchursachen konnte an Hand der Röntgenogramme Kornvergrößerung, übermäßige Torsion, Überziehung, innere Spannungen infolge unzweckmäßiger Schweißmethoden festgestellt werden. Die künstlichen Brüche wurden untersucht, um zu zeigen, wie weit die Röntgenuntersuchung den anderen Methoden überlegen ist. So konnten an verschiedenen Versuchsstücken von Stahlguß mit verschiedenen technologischen Eigenschaften mikroskopisch keine Unterschiede festgestellt werden. Die Stücke mußten erst zum Bruch gebracht werden,

um feststellen zu können, daß verschiedene Korngrößen vorliegen, durch welche die verschiedenen Festigkeitseigenschaften bedingt sind. Aus der großen Bedeutung, die verschiedenen Materialien in der modernen Technik zukommt — es sei bloß auf Bestandteile von Flugzeugen, Automobilen, Eisenbahnen usw. hingewiesen, bei denen ein geringer Fehler unabsehbare Folgen herbeiführen kann —, ersieht man die große Wichtigkeit der röntgenologischen Werkstoffprüfung. —

NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Der Betriebschemiker. Von Waeser-Dierbach. Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes von Dr.-Ing. Bruno Waeser, Chemiker. Vierte, ergänzte Auflage. Mit 119 Textabbildungen und zahlreichen Tabellen. Verlag Julius Springer, Berlin 1929. RM. 19,50.

Wenn man der Bedeutung dieses Buches gerecht werden will, so muß man daran denken, daß, als die erste Auflage 1903 erschien, es das erste Werk war, das es sich zur Aufgabe setzte, dem jungen Chemiker den Übergang von der reinen Wissenschaft zum Fabrikbetrieb zu erleichtern und vor allem zu verhindern, daß er nach allen ihm ungewohnten Erscheinungen erst fragen und so in eine gewisse Abhängigkeit vom guten Willen von Meistern und Vorarbeitern kommen mußte. Der erste Verfasser hat alle seine allgemein-technischen Erfahrungen aus langen Jahren zur freien Verfügung gestellt. Trotzdem seit dieser Zeit verschiedene Lehr-, Hand- und Taschenbücher ähnlichen Inhalts und Zweckes erschienen sind, hat das Dierbachsche Buch in der Bearbeitung von Waeser an Beliebtheit nichts eingebüßt, worauf schon der Umstand hindeutet, daß es bereits in der vierten Auflage vorliegt. Bearbeiter hat Überflüssiges aus der dritten Auflage weggelassen und dafür eine Reihe von Tabellen und Abbildungen neu eingefügt, außerdem die Beschreibung wichtiger Neuerungen aufgenommen. Das Buch wird seinen Interessenten, dem Chemikernachwuchs, ebenso willkommen sein wie die früheren Auflagen. *Fürth.* [BB. 201.]

Lebensmittelchemisches Praktikum. Von Dr.-Ing. Dr. phil. Alfred Heiduschka, Professor für Lebensmittel- und Gärungschemie an der Sächsischen Technischen Hochschule und Direktor der Staatl. Landesstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden. Mit 15 Abbildungen im Text. XI u. 190 Seiten. Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. Geh. RM. 10,50; geb. RM. 12,—.

In den ausgezeichneten Büchern von A. Bujard und E. Baier, von J. Großfeld sowie von F. Elsner-W. Pflücker stehen dem praktisch arbeitenden Lebensmittelchemiker vortreffliche Anleitungen zur Verfügung, um sich rasch und vorteilhaft über das analytische Rüstzeug zu unterrichten. Dagegen fehlt ein Werk, das dem Studierenden als Einführung in dieses Wissensgebiet an die Hand gegeben werden könnte. Das vorliegende Buch will diesem Mangel abhelfen.

Auf Grund einer langjährigen Erfahrung in der praktischen Lebensmittelkontrolle sowie beim Unterricht hat der Verfasser aus der Fülle der in den großen Handbüchern und der Zeitschriftenliteratur niedergelegten Untersuchungsverfahren eine Auswahl bewährter Methoden getroffen. Wegleitend sind dabei in erster Linie pädagogische Gesichtspunkte gewesen. Unter Verzicht auf verwirrende Einzelheiten und durch eine klug abwägende und geschickte Darstellung ist es gelungen, auf dem verhältnismäßig geringen Raume von 190 Druckseiten die wichtigsten Untersuchungsmethoden für Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände sowie das notwendige analytische Tabellenmaterial zusammenzutragen.

Das Buch kommt einem Bedürfnis entgegen und wird sich bei lebensmittelchemischen Laboratoriumsübungen bewähren. Es wird dem angehenden Lebensmittelchemiker und Lebensmitteltechnologen eine verläßliche Grundlage vermitteln, von der aus er seinen Weg in die oft verwirrende Fülle der Untersuchungsmethoden finden kann. Ein ausführliches Sachregister erleichtert die Handhabung des Buches. *K. Täufel.* [BB. 321.]

Elektrostatik in der Biochemie. Vorträge des Kursus in Basel vom 8. bis 12. Oktober 1928. Sonderausgabe aus Kolloidchemische Beihefte, Band 18, Heft 7—10. Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig. Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929.

Eine Zusammenstellung der Vorträge, die in dem Kursus über „Elektrostatik in der Biochemie" in Basel vom 8. bis 12. Oktober 1928 gehalten wurden. Der Name „Elektrostatik" umgrenzt nicht genau das Arbeitsgebiet der biologisch-physikalischen Arbeitsgemeinschaft, deren Vertreter besonders Prager Gelehrte sind, die in Basel gesprochen haben. „Mit der elektrostatischen Richtung in der Biochemie verhält es sich so, daß sie, namentlich bei Untersuchungen von mikroskopischen Zellen, besonders scharf zwischen statischen Ladungen und Strömen unterscheiden will."

R. Keller, R. Fürth, I. Gicklhorn, I. Pekarek, A. Nistler, L. Halik, E. Dejdar, alle Prag, K. Umrath, Graz, F. Leuthardt, Basel, F. P. Fischer, Leipzig, haben nach einem einleitenden Vortrag von K. Spiro, Basel, die verschiedensten Probleme biologisch-physikalischer Natur behandelt: Die physikalischen Grundlagen elektrischer Potentiale im Organismus und die direkten Methoden ihrer Messung, Zell- und Gewebspotentiale, Herstellung von Mikroelektroden, Grundlagen und Grenzen biologischer p_H-Bestimmungen, die mannigfachen Fragen der Vitalfärbung, elektrische Charakteristik der Lösungen, Farbstoffe und Biokolloide, die Dielektrizitätskonstante usw.

Mit teilweise äußerst feiner Methodik, die einen geübten Physiker voraussetzt, wird hier gewissermaßen eine Mikroelektrophysiologie der Zelle zu schaffen versucht. Die Resultate können vorerst nur fragmentarisch sein, und aus den „Diskussionsbemerkungen" zu den Vorträgen geht auch hervor, daß manches noch recht umstritten ist. Nach Ansicht des Referenten werden die feineren elektrischen Vorgänge nicht eher verständlich werden, ehe nicht unsere Kenntnisse der biochemischen Substrate, an denen sich diese Vorgänge abspielen, genauer bekannt sind. *H. Steudel.* [BB. 178.]

Weltmontanstatistik. Herausgegeben von der Preußischen Geologischen Landesanstalt. Die Versorgung der Weltwirtschaft mit Bergwerkserzeugnissen. I. 1860—1926. 2. Teil: Erze und Nichterze. Bearbeitet von M. Meisner, Bergrat an der Geologischen Landesanstalt zu Berlin. Mit 192 Zahlentafeln und 107 Abbildungen. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1929. Geh. RM. 32,—; in Leinen geb. RM. 35,—.

Der Verf. hat den statistischen Zahlen durch einen verbindenden Text, der nicht nur die geologischen und technologischen, sondern auch die politischen und wirtschaftlichen Verhältnisse ausführlich behandelt, pulsierendes Leben verliehen. An jeden Abschnitt schließen sich ferner die wichtigsten Literaturangaben über den betreffenden Gegenstand an. Behandelt sind von Metallen: Gold, Silber, Platin und Platinmetalle, Aluminium und Bauxit, Manganerze, Quecksilber, Zinn, Kupfer, Blei, Zink, Nickel, Kobalt, Wolfram, Chrom, Vanadin, Arsen, Antimon, Wismut, Molybdän und die seltenen Metalle, wie Radium, Uran, Thor, Zer. Von Nichtmetallen: Asbest, Glimmer, Schwefel und Schwefelkies, Phosphat, Graphit, Asphalt, Flußspat und Kryolith, Schwerspat, Strontianit, Magnesit und die Edelsteine. Da die meisten der behandelten Bergwerkserzeugnisse Rohstoffe der chemischen Industrie sind, so hat das Werk für den Chemiker ganz besondere Bedeutung. Das Werk, dessen Zahlen leider nur bis 1926 reichen, ist deshalb allen Fachgenossen aufs wärmste zu empfehlen. *Fürth.* [BB. 91.]

Luminescenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht. Ein Hilfsbuch beim Arbeiten mit den Analysenlampen von Prof. Dr. P. W. Danckwortt, Hannover. 147 Seiten und 56 Abbildungen im Text und auf 20 Tafeln. Zweite, erweiterte Auflage. Akademische Verlags-G. m. b. H., Leipzig 1929. Geh. RM. 8,40, geb. RM. 9,50.

Der schlagendste Beweis für den Wert dieses Buches und der Methode, die es einem großen an ihr interessierten Publikum übermittelt, ist die Tatsache, daß die zweite Auflage nach weniger denn Jahresfrist der ersten folgt. Es sei hier auf die Besprechung der ersten Auflage in dieser Zeitschrift 42, Nr. 32, 832 [1929] verwiesen, zugleich darf aber doch noch einmal durch Angabe des Inhaltsverzeichnisses auf das umfangreiche

Anwendungsgebiet aufmerksam gemacht werden, das die Lumineszenzanalyse im filtrierten Ultraviolettlicht umspannt.

Nach Vorwort und Einleitung folgen I. Apparative Einrichtung; II. Methodik: a) qualitative Beobachtung, b) quantitative Messung; III. Anorganische Messungen; IV. Mineralien, Perlen und Edelsteine; V. Organische Verbindungen; VI. Pharmazie und Pharmakognosie; VII. Technik: Gerberei und Papierfabrikation, Textilindustrie, Gummiindustrie, Lack- und Farbenindustrie, Silicatindustrie, Brennstoffindustrie, Zuckerindustrie, Seidenraupenzucht; VIII. Biologie und Medizin; IX. Lebensmittelchemie; X. Gerichtliche Chemie; XI. Photographische Wiedergabe von Luminescenzbildern; XII. Mikroskopische Beobachtungen und Mikrophotographien. Anhang: Ultraviolettaufnahmen; Zusammenstellung der Literatur nebst einem sehr sorgfältig geordneten Sachregister und Namenregister.

Das Buch ist von 106 auf 147 Seiten gewachsen, die Literatur ist vollständig bis in die neueste Zeit berücksichtigt. Neu hinzugekommen ist der Anhang „Ultraviolett-Aufnahmen", die ja nicht unmittelbar mit den schon vorher eingehend geschilderten Fluorescenzaufnahmen zusammenhängen. Da die Ultraviolettphotographie aber häufig neben der Fluorescenzphotographie benötigt und beschrieben wird, ist man für diese Ergänzung dem Autor zu Dank verpflichtet. Tageslichtaufnahmen, Fluorescenzaufnahmen und U.-V.-Aufnahmen ein und desselben Objekts fallen in charakteristischer Verschiedenheit aus und vervollkommnen, wie man sich denken kann, die diagnostischen Möglichkeiten. So ist die Neuauflage dieses wichtigen Buches, das einer nach der quantitativen Seite sicherlich noch sehr ausbaufähigen Methode gewidmet ist, mit ihrer schönen Ausstattung und den ausgezeichneten Bildtafeln als eine weitere Vervollkommnung der alten weitesten Kreisen zu empfehlen. *O. Gerngroß.* [BB. 71.]

Fütterung der Haustiere. Ihre theoretische Grundlage und ihre wirtschaftliche Durchführung. Von Nils Hansson. Aus dem Schwedischen übersetzt von Dr. Franz von Meißner, überarbeitet und mit einem Vorwort versehen von Prof. Dr. Georg Wiegner, Zürich. Mit 8 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. Zweite, umgearbeitete und erweiterte Auflage. 274 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929. Preis RM. 12,—.

Es bedeutet einen vollen Erfolg und wird dem hochverdienten Verfasser, dem Direktor an der Haustierabteilung für landwirtschaftliches Versuchswesen in Stockholm, Prof. Dr. Nils Hansson, eine große Befriedigung gewähren, daß die erste Auflage seines Buches schon innerhalb kurzer Zeit vergriffen war. Nach drei Jahren liegt heute die zweite Auflage vor.

Die Einteilung ist mit Recht unverändert beibehalten worden, so daß die drei Hauptabschnitte: A. Allgemeine Grundlagen der Tierernährung, B. Die Futtermittel und C. Die Fütterung, sowie der Tabellenanhang sich auch in der neuen Auflage vorfinden. Neu hinzugekommen ist ein Sachverzeichnis, das die Benutzung des Buches erleichtert.

In allen Abschnitten sind dann auf Grund von inzwischen durchgeführten Versuchen und von gesammelten Erfahrungen Verbesserungen und Ergänzungen zu finden, so daß das Buch voll auf der Höhe unseres heutigen Wissens steht. Auf einige dieser Verbesserungen soll hier eingegangen werden. Bei der Besprechung der Zusammensetzung der Futtermittel ist ein Abschnitt über die biologische Wertigkeit der Nährstoffe neu aufgenommen, und in diesem sind auch die Vitamine eingehender als in der ersten Auflage besprochen worden. Die beschriebenen Futtermittel sind um diejenigen vermehrt, mit welchen inzwischen neue Versuche durchgeführt wurden. Am meisten Änderungen hat der Abschnitt über die Fütterung erfahren. Neben dem Nahrungsbedarf — man würde besser Nährstoffbedarf sagen — wird die Nährstoffkonzentration in einem besonderen Abschnitt besprochen. Neu sind weiter die Futtervorschriften für „Galtkühe". Es mag bemerkt sein, daß der Verfasser etwas anderes meint, als unter dem Ausdruck „Galtkühe" zu verstehen ist. Unter Galtkühe — in Deutschland sagt man „Güstkühe" — versteht man Kühe, die nicht tragend, sondern lange Zeit güst sind. Um diese Tiere handelt es sich in dem Abschnitt nicht, vielmehr um trächtige — also nichtgüste — Kühe, welche zwischen zwei normalen Laktationen einige Zeit trocken stehen. Der Verfasser bespricht die Fütterung dieser trocken stehenden Kühe mit dem besonderen Hinweis darauf, daß sie heute reichlicher gefüttert werden sollten, als es früher üblich war, damit für die kommende Laktation eine Aufspeicherung von Nährstoffen möglich ist. Die Futtergaben für Milchkühe sind gegenüber der ersten Auflage schärfer nach dem Fettgehalt der Milch abgestuft worden, und zwar mit der zutreffenden Begründung, daß die Milch im allgemeinen fettreicher geworden sei und daß man die trocken stehenden Kühe reicher füttern müsse. Der Mineralstoffbedarf der Milchkühe wird in einem besonderen Abschnitt besprochen, und dabei vor allem die Reaktion der Futterasche als wesentlich betont; eine neu angehängte Tabelle soll die praktische Auswertung dieser Tatsache ermöglichen. — Daß sich die Kühe an auf der Weide stehenden Pfählen „schaben" statt „scheuern" sollen, erklärt sich wohl ebenso aus einer wörtlichen Übersetzung wie das vielfach benutzte Wort „stillen" statt „säugen". — Neu ist die genauere Besprechung der Fütterung der Fohlen, und in dem Abschnitt über die Mast finden sich verschiedene Erweiterungen und Ergänzungen. Hinzugekommen ist schließlich noch ein vollständig neuer Abschnitt über die Fütterung von Hühnern, welche auf Grund eigener Versuche des Verfassers eingehend vorgeführt wird. Dieser Abschnitt stellt eine wichtige Erweiterung des Buches dar, zumal hierüber heute noch wenig bekannt ist.

Alles in allem bedeutet das leichtverständlich und klar geschriebene Buch von Hansson eine wertvolle Bereicherung der landwirtschaftlichen Literatur. Es ist zu wünschen, daß es in den Kreisen der Landwirte eine weite Verbreitung findet. *J. Hansen.* [BB. 299.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

NACHTRÄGE UND BERICHTIGUNGEN ZUM BERICHT ÜBER DIE HAUPTVERSAMMLUNG BRESLAU

(Vgl. S. 561 u. folg.)

IV. Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie.

Geschäftliche Sitzung:

An Stelle des infolge Ablaufs der Amtsdauer ausscheidenden Direktors Dr. Ammelburg wurde Prof. Dr. Lautenschläger, Höchst a. M., in den Vorstand gewählt.

Der Vortrag Scharrer, über den auf Seite 606 der Zeitschrift referiert wurde, ist infolge Abwesenheit des Redners nicht gehalten worden.

X. Fachgruppe für Chemie der Farben und Textilindustrie.

In der Aussprache zum Vortrag Münz (S. 620) sind die Ausführungen von Herrn Dr. Perndanner wie folgt zu ändern:

Zeile 5 ff.: Auch das Ausflocken der Kalkseife verhindernde „Seifensparer" sind unter den besprochenen Körpern nicht vorhanden. Die Titration nach Clark beweist, daß nur die Verteilung eine feinere wird. Der Vorteil dieser Substanzen, die man je nach Härte des Wassers der Seife dosiert, liegt nur darin, daß beim Spülprozeß makroskopische Erdalkaliseife nicht mehr abgeschieden wird. Es sind zudem bereits so saure Öle hergestellt worden, daß selbst Cr-, Al- und Zn-Salze nicht mehr gefällt werden.

Zeile 30 ff.: Dr. Perndanner. Die Soda-Alkalivorreinigung ist in der Textilindustrie allgemein. Mn- und Fe-Salze setzen sich aber schwer ab und fallen erst mit der Erdalkaliseife auf das Waschgut und stören den Handelswert durch Gelbfärbung der Ware.

Referat Dr. Müller. Perndanner erwähnt ferner: . . . Sulfoxylsäureformaldehydverbindungen werden beim Dämpfen nie ganz zerstört; er hat nachgewiesen, daß in den Verdickungsmitteln enthaltene oder sich bildende Glykose den Formaldehyd verdrängt und als sehr beständige neue Verbindung den Grund der schweren Rückoxydation gewisser Küpenfarbstoffdrucke bildet, den nur starke Oxydantia, wie Hypochlorite, salpetrige Säure usw., beseitigt.

XII. Fachgruppe für Unterrichtsfragen und Wirtschaftschemie.

(Mittwoch, 22. Mai 1929, nachmittags.)

Vorsitz: Prof. Dr. A. Stock.

Vortrag von Dir. Dr. J. Reydon, Düsseldorf: *„Zur Ausbildung der Chemiker an den Hochschulen[1].“*

Aussprache:

Es beteiligten sich an der Diskussion die Herren Stock und Vortr. Herr Stock richtet an letzteren die Frage, welches Beobachtungsmaterial den Ausführungen des Vortr. zugrunde liege. Vortr. erwidert, daß es sich um Beobachtungen handele, die sich über eine Zeit von etwa dreißig Jahren erstreckten und an etwa achtzig Delfter Absolventen gemacht worden wären.

Unter den auf das Offert der Rhenania-Ossag eingelaufenen hundert Bewerbungen aus Deutschland seien zwanzig näher geprüft worden. Herr Stock weist darauf hin, daß dieses Material bei weitem nicht genüge, um zu den Schlüssen zu kommen, die Vortr. gezogen hat. Vor allem wäre nicht die Frage der Anpassungsfähigkeit der Zurückgewiesenen an die späteren Betriebsanforderungen geprüft worden, sondern man habe die betreffenden Herren sofort nach dem Bewerbungsexamen abgelehnt. Wenn diese Leute wirklich gut empfohlene Organiker einer deutschen Hochschule wären, so hätten sie sich zweifellos in dem Spezialbetriebe der Rhenania-Ossag später zurechtgefunden und Tüchtiges geleistet.

Prof. Dr.-Ing. Terres, Braunschweig: *„Zur Ausbildung der Chemiker an den Hochschulen[2].“*

Aussprache:

Es beteiligten sich an der überaus angeregten und sehr ausgedehnten Diskussion zu den beiden Vorträgen der Herren Reydon und Terres weiterhin die Herren: Eucken, Stock, Quincke, H. H. Franck, Buchner, Caro, Neumann, Hiller (für Herrn W. J. Müller), König, Böttger, Jantzsch, Milde, Rassow.

XIV. Fachgruppe für Wasserchemie.

Geschäftliche Sitzungen:

Vorstandssitzung.

Das Rechnungsjahr 1928 schließt mit einem Übertrag von RM. 656,18 auf das Rechnungsjahr 1929 ab. Herr Dr. Bach legt einen von ihm verfaßten Übersichtsbericht über die Fortschritte im Wasserversorgungs- und Abwasserbeseitigungswesen in den Jahren 1924—1927 vor (Umfang rund 400 Seiten Maschinenschrift und 900 Literaturverweisungen). Der Vorstand hält eine Drucklegung für wünschenswert.

Bei der Neuwahl des Vorstandes wird der Kreis der Beiräte um ein bis zwei Kollegen erweitert, jedoch soll von der Zuwahl weiterer außerordentlicher Mitglieder abgesehen werden.

Mitgliederversammlung.

Rechnungslegung.

Bei der nun folgenden Neuwahl des Vorstandes wurde folgende Zusammensetzung ab 1. Januar 1930 einstimmig angenommen:

Vorsitzender: Prof. Dr. Tillmans, Frankfurt a. M.; Stellvertreter: Prof. Dr. Thiesing, Berlin-Dahlem. Schriftführer: Dr. Bach, Essen. Kassenwart: Dr. Merkel, Nürnberg. Beiräte: Dr. Hilland, Bitterfeld; Stadtamtsrat Olszewski, Dresden; Dr. Sierp, Essen; Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Spitta, Berlin; Dr. Splittgerber, Wolfen; Dr. Wagenknecht, Breslau.

Es wurde ferner einstimmig beschlossen, daß die dem ersten Vorstand (Gründungsvorstand) der Fachgruppe für Wasserchemie angehörenden Mitglieder, deren Wahl in der 39. Hauptversammlung in Kiel im Jahre 1925 stattgefunden hat, auch nach ihrem satzungsmäßigen Ausscheiden Sitz und Stimme im Vorstand der Fachgruppe behalten. Auf Grund dieses Beschlusses behalten Sitz und Stimme im Vorstand der Fachgruppe ab 1. Januar 1930 die Herren: Prof. Dr. Haupt, Bautzen, Direktor Dipl.-Ing. Holthusen, Hamburg, Prof. Dr. Vogel, Berlin, und Chefchemiker Frederking, Magdeburg. Der Vorstand der Fachgruppe für Wasserchemie zählt demnach ab 1. Januar 1930 insgesamt 14 Mitglieder. Zum Rechnungsprüfer wurde Dr. Steuer, Neustadt a. d. H., gewählt.

[1]) Referat siehe Seite 622 dieser Zeitschrift.

[2]) Referat fehlt.

XV. Fachgruppe für Landwirtschaftschemie.

Geschäftliche Sitzung:

Zum Vorsitzenden wurde Dr. Schlösser, Breslau, zum stellvertretenden Vorsitzenden Prof. Honcamp, Rostock, gewählt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. E. Pfeil, Berlin-Dahlem: *„Erfahrungen über die Bestimmung des Kalkbedarfs und die Beeinflussung des Sättigungszustandes von Ackerböden.“*

Es ist schwierig, wenn nicht unmöglich, den Kalkbedarf, d. h. die Kalkmenge, die eine optimale Ernte gewährleistet, rechnerisch allgemeingültig zu bestimmen; letzten Endes kann darüber in jedem einzelnen Falle nur der Felderträgsversuch Aufschluß geben.

Sollen physikalisch-chemische Methoden zur Verwendung kommen, muß als zunächst erreichbares Ziel im Interesse der Praxis eine Methode festgelegt werden, die bei einfacher Handhabung die Kalkmenge zu bestimmen gestattet, die Beseitigung der Säure gewährleistet und die Gefahr einer Überkalkung vermeidet.

Zu diesem Zwecke sind bei etwa hundert schwach humosen Sandböden die aus der Austauschacidität, aus der hydrolytischen Acidität mit den Faktoren 4,5, 5,7 und 9,75, nach der Gehring-Methode bis zur Erzielung der 40%-, der 70%- und der 100%igen Sättigung und aus der potentiometrischen Titration bis $p_H = 7,0$ errechneten Kalkbedarfszahlen miteinander verglichen worden.

Aus den Vergleichen ergibt sich, daß in der Mehrzahl der Fälle die auf 40%ige Sättigung berechnete Kalkmenge zur Beseitigung der Austauschsäure, die aus der hydrolytischen Acidität mit dem Faktor 4,5 sowie die auf 70%ige Sättigung berechnete Menge zur Erreichung der Neutralität und die mit dem Faktor 9,75 errechnete Menge zur Erreichung der 100%igen Sättigung theoretisch geeignet erscheint. Besonders hervorzuheben ist die mit dem Faktor 4,5 aus der hydrolytischen Acidität errechnete Kalkmenge, da sie in 81,6% der Vergleichsfälle zwischen derjenigen der 40%igen und 70%igen Sättigung liegt, also in einer Sättigungsspanne, die nach Feldversuchen als günstig für Sandböden anzusehen ist.

An Feldversuchen wird gezeigt, daß die Kalkwirkung im Laboratoriums- oder Gefäßversuch sich nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse der Praxis übertragen läßt. Die mit dem Faktor 4,5 aus der hydrolytischen Acidität errechneten Kalkmengen waren auf den im Versuch befindlichen Sandböden auch praktisch imstande, annähernd neutrale Reaktion und günstige Erntezahlen zu erzielen.

Schließlich werden Sättigungsprozente, p_H in wäßriger und in Neutralsalzaufschlämmung, Austausch- und hydrolytische Acidität zueinander in Beziehung gesetzt. Es ergibt sich, daß zwar eine deutliche Abhängigkeit zwischen Sättigungszustand und Reaktion in dem Sinne besteht, daß im allgemeinen steigenden Sättigungsprozenten abnehmende Wasserstoffionenkonzentration entspricht, daß aber eine rechnerisch verwertbare, streng funktionelle Abhängigkeit zwischen den genannten Bodeneigenschaften bei den untersuchten schwach humosen Sandböden nicht nachweisbar ist.

XVI. Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie.

Geschäftliche Sitzung:

Freitag, den 24. Mai. Satzungsgemäß haben aus dem Vorstand die Herren Popp, Schmiedel und Klassert auszuscheiden. Sie werden einstimmig wiedergewählt, so daß der Vorstand demnach aus den Herren Popp, Sieber, Schmiedel, Klassert, Kraus und Fincke besteht.

Berichtigungen.

Auf Seite 561 muß es im Protokoll der Vorstandssitzung unter Punkt 4 heißen: „Die Eröffnung der Hauptversammlung wird auf Dienstag, 10. Juni 1930 . . . festgesetzt.“

Auf Seite 625 muß es in dem Vortrag von Olszewski im vorletzten Absatz des Referates heißen: „15 γ/l (15/1000 mg/l)“ statt „15 g/l“ heißen.

Verlag: Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10. — Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für geschäftliche Mitteilungen des Vereins: Prof. Dr. A. Klages, Berlin. — Druck: Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.

Gesamtregister.

Bearbeitet von Dr. Wilhelm Foerst, Berlin.

Vorbemerkungen.

Beiträge, die man unter dem speziellen Stichwort vermißt, suche man unter dem Sammelbegriff, z. B. „Leinöl" unter „Öle, fette". — Die im Aufsatzteil erschienenen Sammelreferate sind unter dem Stichwort „Fortschrittsberichte" aufgeführt. — Die Gruppierung der Beiträge unter jedem Stichwort ist im allgemeinen nach alphabetischen Gesichtspunkten erfolgt. Man findet also unter **„Abwässer"** **„Abwässer-analyse"** am Anfang und „Abwässer in der Zuckerindustrie" am Schlusse. — Von den Beiträgen sind Aufsätze mit (A), Vortragsreferate mit (V), Buchbesprechungen mit (B), Rundschau mit (R) und Zuschriften mit (Z) gekennzeichnet. — Fremdsprachliche Bücher sind im allgemeinen nur im Namenregister aufgeführt.

Im Register werden folgende Abkürzungen gebraucht:

A. G.	= Aktiengesellschaft	Comp.	= Companie	Ges.	= Gesellschaft	Nachw.	= Nachweis	Verb.	= Verbindung
		Corp.	= Corporation	Gew.	= Gewinnung	od.	= oder	Verf.	= Verfahren
and.	= andere	Darst.	= Darstellung	Herst.	= Herstellung	Prod.	= Produkt	Vf.	= Verfasser
App.	= Apparat	d.	= der, die das	Ltd.	= Limited	spez.	= spezifisch	Vers.	= Versuch
Bhdlg.	= Behandlung	dtsch.	= deutsch	Lsg.	= Losung	Temp.	= Temperatur	v.	= von
b.	= bei	Einr.	= Einrichtung	Masch.	= Maschine	u.	= und	Vorr.	= Vorrichtung
Best.	= Bestimmung	Erz.	= Erzeugung	Meth.	= Methode	u. a.	= und andere	Zers.	= Zersetzung
Chem.	= Chemie	f.	= für	m.	= mit	Unters.	= Untersuchung	Ztschr.	= Zeitschrift
								z.	= zu, zum, zur

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird die Mehrzahl ausgedrückt (z. B. Lsgg. = Losungen, Verbb. = Verbindungen). Die Nachsilben heit, keit, lich, ig, ung, isch sind meist gekürzt.

Namenregister.

Sachregister.

Nr. 52 / S. 1165 — 1210 BERLIN, 28. DEZEMBER 1929

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VOM VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER E. V.

DAZU WÖCHENTLICH ALS WIRTSCHAFTLICHER TEIL

DIE CHEMISCHE INDUSTRIE

HERAUSGEG. V. VEREIN ZUR WAHRUNG DER INTERESSEN DER CHEMISCHEN INDUSTRIE DEUTSCHLANDS E. V.

ZEITSCHRIFT DES VEREINS DEUTSCHER CHEMIKER: **TEIL A**

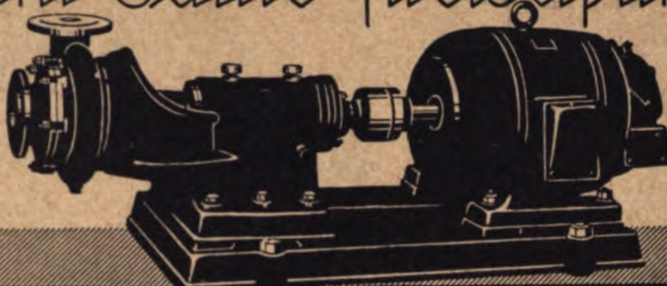
SITZUNGSKALENDER: 3. UMSCHLAGSEITE. — INHALTSVERZEICHNIS, BEZUGSBEDINGUNGEN USW. SEITE 9

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10 Printed in Germany.



Patent-Säure-Kreiselpumpen

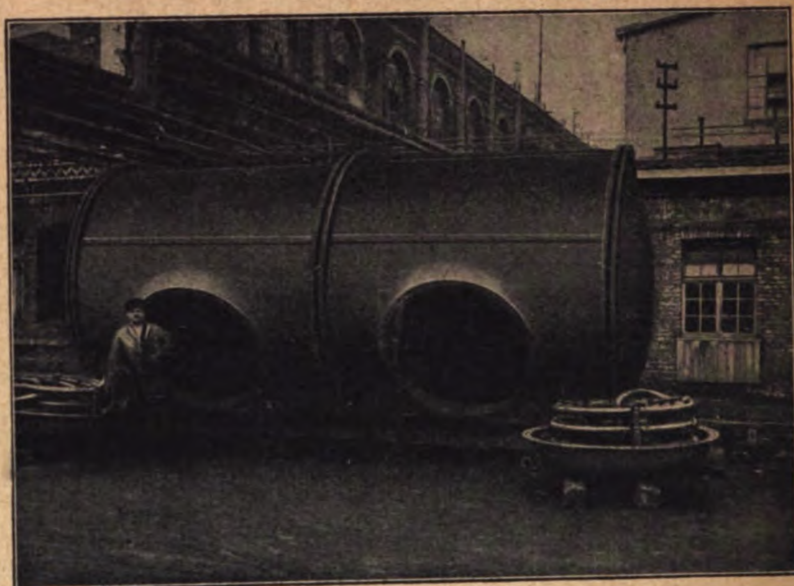
Während des Betriebes stopfbüchsenlos (entlastet Stopfbüchs.) Bei Betriebsstillstand - doppeltwirkende Stopfbüchsen



aus Krupp'schem Thermisilid, V_2A, V_4A beständig gegen Schwefelsäure, Salpetersäure u. heisse SO_2 Lauge.

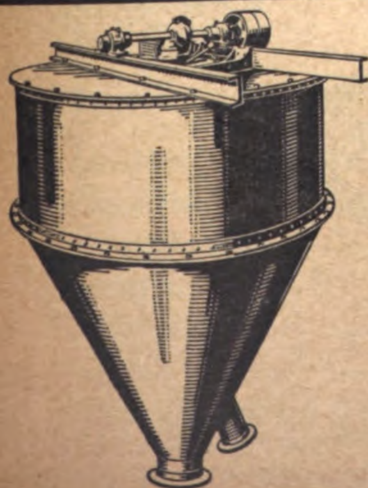
AMAG-HILPERT-PEGNITZHÜTTE • NÜRNBERG •





Apparate / Tanks
Behälter / Rohrleitungen
Rührwerkskessel
in Kupfer und Aluminium

SCHMIDDINGWERKE
Kupfer-Aluminiumschmiede, Apparate-Maschinenbau
Köln-Mannsfeld



PLATH-PATENT
FEIN-WINDSICHTER
sind und bleiben unerreicht in Feinheits- und Mengenleistung.
Einstellbar auf allerhöchste, unfühlbare Feinheiten!
Anerkannt leistungsfähigste Sichtmaschinen.

Konkurrenzlos

Anlagen für Vermahlung, Feinsichtung und Sortierung.

PLATH-COMPANIE, Abt. C 1, MASCHINENBAU-GESELLSCHAFT M. B. H.
IN FABRIKATIONSGEMEINSCHAFT MIT LOKOMOTIVFABRIK ARN. JUNG M. B. H. **KIRCHEN a./Sieg**

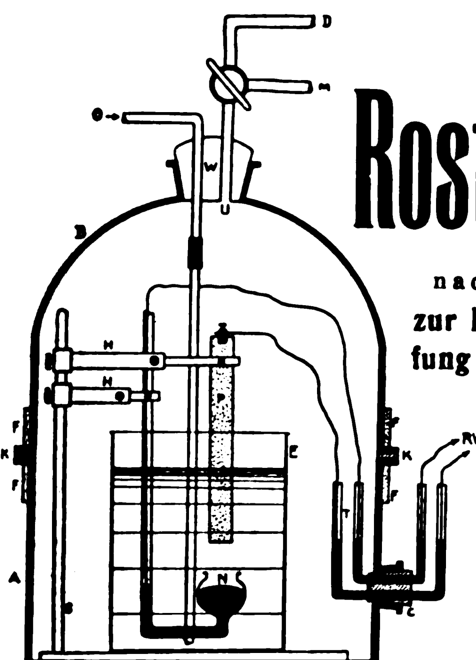
Bei Anfragen, Bestellungen usw. bitten wir stets auf unsere Zeitschrift Bezug zu nehmen

Bei Anfragen, Bestellungen usw. bitten wir stets auf unsere Zeitschrift Bezug zu nehmen



Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf
Berlin N 65 Scharnhorststr. 22
und Stützerbach in Thüringen

Vollständige Einrichtung chemisch-wissenschaftlicher und chem.-technischer Laboratorien
Eigene Werkstätten in Berlin u. Stützerbach (Thür.)



Neu!

Rostapparat

nach Dr. Duffek
zur Korrosionskurzprüfung von metallischen Werkstoffen

Ges. geschützt

Sonder-Prospekte auf gefl. Anfrage

Neu!



Jenaer Glasfilter

Das Vertrauen des Chemikers

und die Erfahrungen der Hütte vereinigen sich in den Jenaer Gläsern des Glaswerkes Schott & Gen.

Jenaer Geräteglas	das Universalglas für Laboratoriumsgebrauch (Hohlglas und Röhren)
Jenaer Duranglas	das starkwandige Glas kleinster Ausdehnung
Jenaer Fiolaxglas	für Reagenzgläser, Fiolen u. Fläschchen
Jenaer Supremaxglas	*außergewöhnlich* schwer schmelzbar; für Verbrennungsröhren und hochgradige Thermometer
Jenaer Durobaxglas	für Einschmelzröhren
Jenaer Glasfiltergeräte	durchsichtig, stets gebrauchsfertig, für vielseitigste Verwendung



Die unentbehrlichen Gläser für jedes Laboratorium

I G - Wachs B J

ungebleicht und gebleicht mit Vorteil zu verwenden

an Stelle von Bienenwachs

in der Kerzenindustrie, Textilindustrie, Kosmetik.



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Frankfurt a/M., Hoechst a/M., Leverkusen a/Rh., Ludwigshafen a/Rh.

Bei Anfragen, Bestellungen usw. bitten wir stets auf unsere Zeitschrift Bezug zu nehmen

Bei Anfragen, Bestellungen usw. bitten wir stets auf unsere Zeitschrift Bezug zu nehmen

BEZUGSQUELLENNACHWEIS
FÜR DIE CHEMISCHE UND VERWANDTE INDUSTRI

Elektr. Beheizung chem. Spezialapparate:
Widerstand A.-G. für Elektro-Wärme-Technik, Hannover.

Elektrische Kohlegrieß-widerstandsöfen:



Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin NW 23, Wegelystr. 1.

Elektr. Laboratoriums-apparate:

W. C. Heraeus GmbH., Hanau/M. Elektr. Röhrenöfen, Tiegel-, Schalen-, Muffel-, Veraschungs- und Verbrennungsöfen; Schießöfen, Marsöfen, Trockenschr., Bakterien-Brutschränke, Vakuum-Trockenschränke, Autoklaven, Heizplatten, Kocher, Wasser-, Luft-, Sand- u. Ölbäder, Exsikkatoren, sämtlich automatisch regulierbar.

E. F. G. Küster, G. m. b. H., Berlin N 39, Fennstr. 30/31.

Elektr. Meßinstrumente:
Kahnt & Riede, Gera.

Elektrisch heiz- und regulierbare Apparate:
Otto Reinig, München, Kapuzinerstraße 18.

Elektrode, System Söderberg:

Kontinuierliche Elektrode System Söderberg für elektr. Lichtbogenöfen Lurgi-Apparatebau-Ges. m. b. H., Frankfurt a. M.

Elektroden (für elektrothermische und elektrochemische Zwecke):
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Entfärbungskohle:
„Carbo Union", Geschäftsführung: Frankfurt a. M., Gervinushaus.
Chemische Werke Carbon, Ges. m. b. H., Frankfurt a. M., Moselstr. 62. Norit / Eponit.
Stettiner Spritwerke, Chem. Abt., G. m. b. H., Stettin.

Entgasungsanlagen:
Gasometer-Wilke, Braunschweig, Bahnhofstraße.

Extraktionsanlagen:
Extraktion Josef Merz, Brünn, C. S. R.
Schlotterhose & Co., Wesermünde/G.

Farben:
Lithopone-Kontor G. m. b. H., Köln a. Rh., Eintrachtstr. 163/171.

Farbreibmaschinen:
RHEINGUSS MANNHEIM

Feinsilberapparate:
G. Siebert G. m. b. H., Hanau a. M.

Fernthermometer:
W. C. Heraeus, G.m.b.H., Hanau/M.

Feuerfeste Steine:
Rheinischer Vulkan Chamotte- u. Dinaswerke m. b. H., Oberdollendorf a. Rh.

Filter:
Filter- und Leichtstein-Fabrik, Komm.-Ges. Albert C. Meyer & Co., Meißen i. Sa.

Filter (Trommel-, Plan-, Innen-, Labor-Filter):
Dorr Gesellschaft m. b. H., Berlin W 62, Kielganstr. 1.
Maschinenfabrik Fr. Gröppel, Bochum.

Filteranlagen:
Bollmann-Filter-Ges. m. b. H., Hamburg 1.

Filterdrahtgewebe:
Erich Knöcher & Co., Metallgewebefabrik, Zeulenroda i. Thür.

Filterkies in jeder Körnung:
Karl Kühn, Kieswerk, Worms a. Rhein.

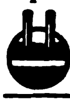
Filtermetalltuche:
Kufferath & Co., G. m. b. H., Düren (Rhld.).

Filterpressen:
A. L. G. Dehne, Maschinenfabrik, Halle a. d. S.

Filterpreßtücher:
Tameling & Stöve Nachf., Varel i. Oldenbg.

Filtrierpapiere:
„Delta" Papier und Filter G. m. b. H., Düren-Rhld.
Macherey, Nagel & Co. m. b. H., Düren (Rhld.)
Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rheinland).

Filtriersteine (Platten, Zylinder, Kerzen, Diaphragmen):



Hansa-Filter-Werke Fried. Albert Hirz, Haiger-Dillkreis.

Filze:
Ferd. Müller, Köln a. Rh.

Fischverwertungsanlagen:
Schlotterhose & Co., Wesermünde/G.

Flaschenkapseln:
Viskose-Ges. m. b. H., Berlin-Karlshorst.
Wolff & Co., Walsrode.

Floridin (Floridin-Verf.):
Hermann Bensmann, Bremen.

Fluoren:
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Flußspat:
Jencquel & Hayn, Hamburg.

Förderanlagen:
Wolf Netter & Jacobi-Werke, Komm.-Ges. auf Aktien, Berlin W 15.

Frederkingapparate:
Schüchtermann & Kremer-Baum-Aktiengesellschaft für Aufbereitg., Dortmund.

Freitragende Holzkonstruktionen D. R. P.
Carl Tuchscherer, Bauunternehmung, Breslau-Berlin.

Füllkörper:
Dr. F. Raschig G. m. b. H. Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Füllkörper aller Art aus Steinzeug:

Joh. Jac. Letschert Sohn, Inh.: Aloys Letschert, Baumbach (Westerwald)

Füllmaterial für Türme aller Art
Lurgi, Gesellschaft für Chemie u. Hüttenwesen m. b. H., Frankfurt a. M., Gervinusstr. 17/19.

Gasfeuerungen:
Industrie-Gasfeuerung „Intensiva" Heinrich Schmuck, Hamburg 1.

Gasometer:
Gasometer-Wilke, Braunschweig, Bahnhofstraße.

Gasreinigung:
„Carbo Union", Geschäftsführung: Frankfurt a. M., Gervinushaus.

Gasreinigung, elektr.:

Elektr. Gasreinigung u. Entstaubung n. d. Cottrell-Möller-Verfahren, Lurgi-Apparatebau-Ges. m. b. H., Frankfurt a. M.

Gasreinigung — Entstaubung (keine elektr.):
Zivilingenieur Raffloer, Duisburg.

Gasreinigung und Absorption:

Theisen G. m. b. H. München O 27

Gasschutzgeräte:
Hanseatische Apparatebau-Gesellschaft vorm. L. von Bremen & Co. m. b. H., Kiel, Werk Belvedere.

Gasuntersuchungsapparate für exakte und Schnellanalyse als Spezialität:
Arthur Wilhelmi, Chem. Apparatebau, Ratibor O.-S.

Gelatine:
Chemische Fabrik Kalbe a. S. G. m. b. H., Berlin W 10, Friedrich-Wilhelm-Straße 6a.
Gelatine- und Dicalciumphosphat-Werke A.-G., Hamborn a. Rh.
Gelatine- u. Leimwerke Joh. Pfeffer A.G., Memmingen (Bayern).

Gelochte Bleche:
Erste sächsische Spezialfabrik für gelochte Bleche F. Breuer & Co., Pirna a. d. E.
Schüchtermann & Kremer-Baum-Aktiengesellschaft für Aufbereitg., Dortmund.

Generatoren:
Heimsoth & Vollmer, G. m. b. H., Hannover, Hildesheimer Str. 17.

Getriebe für stufenlose Geschwindigkeitsregelung:
P. I. V. Ketten und Getriebe G. m. b. H., Bad Homburg v. d. H., Industriestr. 3.

Glasemballagen:
Mekrafi-Werk, G. m. b. H., Mellenbach i. Th.

Glasfabriken:
Bayrische Hohlglasfabrik Braun & Meier, Nürnberg.

Glasröhren und Glasstäbe aus bleifreiem Apparateglas und Bleiglas:
Hohlglashütte am Grenzhammer Otto Lange, Ilmenau i. Thür.

Glycerinchlorhydrine:
Röhm & Haas, Aktiengesellschaft, Darmstadt.

Glykolchlorhydrin:
Röhm & Haas, Aktiengesellschaft, Darmstadt.

Gummimilch:
Rubber Industries Limited, Downham Mills, Tottenham, London N 17.

Guß, feuer-, säure- und laugebeständig:
Karl Schmidt, G. m. b. H., Neckarsulm, Säurebeständiger Aluminiumguß.
Schüchtermann & Kremer-Baum-Aktiengesellschaft für Aufbereitg., Dortmund.

Guttaperchaharze:
Rubber Industries Limited, Downham Mills, Tottenham, London N 17.

Hartgummi-Formteile:
New-York Hamburger Gummi-Waaren Cie., Hamburg 33, Hufnerstraße 30.

Hartgummistaub:
J. Schnurmann, Downham Mills, Tottenham, London N 17.

Hartzerkleinerungsmaschinen:
G. Polysius A.-G., Dessau.

Heißdampf-Lokomobilen:
Maschinenfabrik Buckau R. Wolf Aktiengesellschaft, Magdeburg.

Heißdampf-Maschinen:
Maschinenfabrik Buckau R. Wolf Aktiengesellschaft, Magdeburg.

Heizanlagen-Tank:
Gasometer-Wilke, Braunschweig, Bahnhofstraße.

Heizöl:
C. Krienitz & Co., Berlin-Steglitz.

Heizungs- und Entnebelungsanlagen:
Schilde, Hersfeld

Holzbunker für Lithopone usw.:
Carl Tuchscherer, Bauunternehmung, Breslau-Berlin.

Holzhallen:
Karl Kübler A.-G., Abteilung Holzbau, Stuttgart.

Holzrohre:
Karl Kübler A.-G., Abteilung Holzbau, Stuttgart.

Holzrohre für Säuren:
Steinbeis & Consorten, Holzrohrfabrik, Rosenheim II i. Bayern.
Carl Tuchscherer, Bauunternehmung, Breslau-Berlin.

Hypophosphite:

Chemische Fabrik Wülfel G. m. b. H., Hannover-Wülfel

Imprägnieröl:
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Inden:
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Indol:
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Industrieöfen:
Dipl.-Ing. Neustädter, Hagen i. W., Tel.-Nr. 237 20.

Influenzmaschinen:
Berliner Elektros-Ges. m. b. H., Berlin-Schöneberg, Mühlenstr. 10.

Ingenieurbüro:
Dera Städtehygiene und Wasserbaugesellschaft m. b. H., Wiesbaden.

Isobutyl-Alkohol:
Brennerei und Preßhefe-Fabrik Tornesch, G. m. b. H., Tornesch (Holstein).

Isochinolin:
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Isoliermittel - Lieferanten resp. Isolierfirmen:
Ingenieur-Büro K. Kempf, Düsseldorf 110, Alleinvertrieb für Mittel-Europa der „Moler-Wärmeschutzsteine- u. Massen.

Kältemaschinen:
C. G. Haubold A.-G., Chemnitz.

Kessel aus Porzellan:
Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin NW 23, Wegelystr. 1.

Kieselsäure:
C. Krienitz & Co., Berlin-Steglitz.

„Kito" Sicherheitsarmaturen:
Gasometer-Wilke, Braunschweig, Bahnhofstraße.

Kittlose Oberlichte in Holz mit säurebeständ. Beschlägen D. R. P.
Carl Tuchscherer, Bauunternehmung, Breslau-Berlin.

Kläranlagen:
Dorr Gesellschaft m. b. H., Berlin W 62, Kielganstr. 1.
Wasser- und Abwasser-Reinigung G. m. b. H., Neustadt a. d. Haardt.

Klassierer:
Dorr Gesellschaft m. b. H., Berlin W 62, Kielganstr. 1.

Kochbecher:
Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin NW 23, Wegelystr. 1.

Kochgeräteglas für Laboratorien:
Glaswerk Gust. Fischer, Ilmenau i. Thür.

Kohlensäure, flüssige:
Kohlensäurewerk „Deutschland", Aktiengesellschaft, Hönningen a. Rh.

Kompressoren:
Amag.-Hilpert-Pegnitzhütte, Nürnberg.

Kontaktanlagen:
Lurgi, Gesellschaft für Chemie u. Hüttenwesen m. b. H., Frankfurt a. M., Gervinusstr. 17/19.

Konzentrationsapparate für Schwefelsäure:
Lurgi, Gesellschaft für Chemie u. Hüttenwesen m. b. H., Frankfurt a. M., Gervinusstr. 17/19.

Korbflaschen:
Himly, Holscher & Co., Nienburg a. d. W.

Korken, Korkwaren:
Carl Michaelis & Co., Korken-Fabrik, Berlin SW 68.

Krane:
Gaube, Gockel & Cie., G. m. b. H., Oberlahnstein a. Rh.

Kreiselpumpen:
Maschinenfabrik Buckau R. Wolf Aktiengesellschaft, Magdeburg.

Kresol:
C. Krienitz & Co., Berlin-Steglitz.

Kresol D. A. B. IV, D. A. B. V u. D. A. B. VI:
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Kresole:
Dr. F. Raschig G. m. b. H. Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Kufen:
Emil Pursche, Maschinenfabrik, Oberschaar b. Jöhstadt, Erzgeb.

Kugelmühlen:
Draiswerke, G.m.b.H., Mannheim-Waldhof.

Kurzzeitmesser und Kontrolluhren für alle technischen Zwecke:
Hamburg-Amerikanische Uhrenfabrik, Schramberg
Generalvertreter: Hermann Neukamm, Berlin-Friedenau, Sentastraße 3.

Laboratoriumsapparate:

Bartsch, Quilitz & Co., Berlin NW 40

Laboratoriumsapparate und -einrichtungen:
Dr. Bachfeld & Co., Frankfurt/M.
Otto E. Kobe, Marburg-Lahn.
Robert Müller Komm.-Ges., Essen, Hindenburgstr. 14.
Paul Schaarschmidt, Chemnitz.

Dr. Taurke vorm. Dr. Goerecki-Dortmund

Dr. H. Trilling Nachf., Inh. H. Lichtenberger, Bochum.

Laboratoriumsbedarfsartikel aus Porzellan:
Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin NW 23, Wegelystr. 1.

Laboratoriumseinricht.:
Franz Hugershoff, G. m. b. H., Leipzig C 1, Carolinenstr. 13.

Laboratoriumsmöbel:
Max Kohl A.-G., Chemnitz i. S. I.
Paul Schützler, Berlin N 39, Schönwalder Str. 7.

Laboratoriumsporzellane, chemisch-technische:
Porzellanfabrik Ph. Rosenthal & Co. A.-G., Abt. C, Marktredwitz i. Bay.
Staatliche Porzellan-Manufaktur Meißen.

Bei Anfragen, Bestellungen usw. bitten wir stets auf unsere Zeitschrift Bezug zu nehmen

Laboratoriumspumpen:
Arthur Pfeiffer, Wetzlar 2a.

Lecithin-Albumin:
Aktienges. für medizinische Produkte, Berlin N 65.

Lecithin:
Aktienges. für medizinische Produkte, Berlin N 65.

Lokomobilen:
Maschinenfabrik Buckau, R. Wolf Aktiengesellschaft, Magdeburg.

Lösemittel-rückgewinnung:
„Carbo Union", Geschäftsführung: Frankfurt a. M., Gervinushaus.

Lösungsmittel:
Brennerei und Preßhefe-Fabrik Tornesch, G. m. b. H., Tornesch (Holstein).
Deutsche Hydrierwerke Aktiengesellschaft, Berlin-Charlottenburg, Kantstr. 163.

Luftfilter:
A. Schirp, G. m. b. H., Essen, Frau-Berta-Krupp-Str. 10.

Luftkompressoren:
Julius Fahdt, Maschinenfabrik, Kötzschenbroda i. Sa.

Luftpumpen:
Arthur Pfeiffer, Wetzlar 2a.

Maschinen u. Apparate f. die chem. Industrie:
Adolf Schaefer G. m. b. H., Wittenberg, Bez. Halle.

Methylnaphtalin (alpha- und beta-):
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Meßapparate für Kalt- und Heißwasser, sonstige Flüssigkeiten, Dampf und Preßluft:
Bopp & Reuther G. m. b. H., Mannheim-Waldhof.

Meßgeräte, graduiert:
Hohlglashütte am Grenzhammer Otto Lange, Ilmenau i. Thür.

Metallschutz, elektrolyt.:
Schwerverkupferung, Schwerverbleiung, Schwerversilberung, Schwervernicklung:
Elektrometall-Gesellschaft m. b. H. Welzheim-Klingenmühle (Württ.)

Mineralwasserapparate:
Hugo Mosblech K.-G., Maschinenfabrik, Köln-Ehrenfeld 111.

Mischmaschinen:
Gauhe, Gockel & Cie., G. m. b. H., Oberlahnstein a. Rh.

Misch- u. Knetmaschinen:
Draiswerke G. m. b. H., Mannheim-Waldhof.

WP Werner & Pfleiderer Cannstatt-Stuttgart

Misch- u. Siebmaschinen:
Gebr. Meinecke, Zerbst i. Anh., P. 6.

Mühlen f. d. Hartmüllerei:
G. Polysius A.-G., Dessau.

Naphtaline:
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Natriumarsenit:
Güttler & Co., G. m. b. H., Hamburg 1, Schulstr. 2.

Nicotin:
Carl Lutz, Pfullingen (Württbg.).

Nicotin u. Nicotin-Sulfat:
Bigot, Schärfe & Co. G. m. b. H., Hamburg 5.

Nitrocellulosen:
Wolff & Co., Walsrode.

Normal-Propylalkohol:
Brennerei und Preßhefe-Fabrik Tornesch, G. m. b. H., Tornesch (Holstein).

Öfen für die chemische Industrie:
Lurgi, Gesellschaft für Chemie u. Hüttenwesen m. b. H., Frankfurt a. M., Gervinusstr. 17/19.

Öle (Mineralöle):
E. Wasserfuhr, Komm.-Ges., Abt. 93, Beuel a. Rh.

Organotherapeutische Produkte:
(Thyreoideae, Ovarii, Hypophysen, Suprarenalis).
Chem. Fabrik Gedeon Richter A.-G., Budapest X.

Ortho-Kresol:
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Papiersäcke:
Mitteldeutsche mech. Papierwarenfabrik M. Oppenheimer, Frankfurt a. M.-Osthafen.

Paraffinöle:
E. Wasserfuhr, Komm.-Ges., Abt. 93, Beuel a. Rh.

Patente u. Schutzmarken:
Dr. Oskar Arendt, Patentanwalt, Berlin W15, Kurfürstendamm 179.

Perubalsam, künstl.:
Brennerei und Preßhefe-Fabrik Tornesch, G. m. b. H., Tornesch (Holstein).

Phenanthren:
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Phenole:
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Phenylphenol:
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Phosphorcalcium:
Chemische Fabrik Wülfel, G. m. b. H., Hannover-Wülfel.

Phosphorsäure, chemisch-rein:
Chemische Fabrik Wülfel, G. m. b. H., Hannover-Wülfel.

Phosphorsäure, glaciale:
Chemische Fabrik Wülfel, G. m. b. H., Hannover-Wülfel.

Phosphorsäure, technisch rein:
Chemische Fabrik Wülfel, G. m. b. H., Hannover-Wülfel.

Pičein:
New-York Hamburger Gummi-Waaren Cie., Hamburg 33, Hufnerstraße 30.

Platingeräte:
Franz Eisenach & Cie., Offenbach a. Main.
W. C. Heraeus, G.m.b.H., Hanau/M.
G. Siebert G. m. b. H., Hanau a. M.

Polarisations-Apparate:
Dr. Steeg & Reuter, G. m. b. H., Bad Homburg.

Porzellan f. chem. Zwecke:
HALDENWANGER PORZELLAN Sanitäts-Porzellan-Manufaktur W. HALDENWANGER Berlin-Spandau.
Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin NW 23, Wegelystr. 1.
Staatliche Porzellan-Manufaktur Meißen.

Porzellangerät für Laboratorium und Betrieb:
PFS Porzellanfabrik Freiberg, Chemisch-technische Abteilung, Freiberg (Sa.).

Pressen, hydraulische:
WP Werner & Pfleiderer Cannstatt-Stuttgart

Pumpen für Säuren:
Amag.-Hilpert-Pegnitzhütte, Nürnberg.

Pyridinbasen:
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Pyrometer:
W. C. Heraeus, G. m. b. H., Hanau a. M.

Pyrometerschutzrohre aus hochfeuerfester Masse, „Freiberger Pyrometerrohre":
PFS Porzellanfabrik Freiberg, Chemisch-technische Abteilung, Freiberg (Sa.).

Pyrometerschutzrohre aus hochfeuerfester Masse:
Porzellanfabrik Ph. Rosenthal & Co. A.-G., Abt. C, Marktredwitz i. Bay.

Pyrometerschutzrohre aus Pythagoras-Masse:
HALDENWANGER PORZELLAN Sanitäts-Porzellan-Manufaktur W. HALDENWANGER Berlin-Spandau.

Quarzglas-Apparate:
DTS Deutsche Ton- & Steinzeug-Werke A.-G. Berlin-Charlottenburg
Heraeus-Quarzglas Ges. m. b. H., Hanau a. M.

Quecksilber, chem. rein:
Arthur Wilhelmi, Chem. Apparatebau, Ratibor O.-S.

Raffinationsanlagen:
Schlotterhose & Co., Wesermünde/G.

Raffinerien:
Gasometer-Wilke, Braunschweig, Bahnhofstraße.

Rauchgasprüfer:
Dr. Martin Böhme, Berlin W 50, Neue Ansbacher Str. 7.

Reservoire:
Gasometer-Wilke, Braunschweig, Bahnhofstraße.

Rhodansalze:
Dr. Jakob G. m. b. H., Kreuznach.

Riemenerhaltungsmittel:
E. Wasserfuhr, Komm.-Ges., Abt. 93, Beuel a. Rh.

Riemenverbinde-Apparate D. R. P., auch zum Verbinden von Transportbändern geeignet:
Gustav Seifert, Berlin NW 40.

Rippenrohre:
Hallesche Röhren-Werke A.-G., Halle a. d. S.

Rohkarbolsäure:
C. Krienitz & Co., Berlin-Steglitz.

Rohre aus Porzellan:
HALDENWANGER PORZELLAN Sanitäts-Porzellan-Manufaktur W. HALDENWANGER Berlin-Spandau.
Porzellanfabrik Ph. Rosenthal & Co. A.-G., Abt. C, Marktredwitz i. Bay.
Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin NW 23, Wegelystr. 1.
Staatliche Porzellan-Manufaktur Meißen.

Rohrleitungen:
Hallesche Röhren-Werke A.-G., Halle a. d. S.

Rohrschlangen:
Hallesche Röhren-Werke A.-G., Halle a. d. S.

Röntgenapparate f. Grob- und Feinstrukturuntersuchungen:
Rich. Seifert & Co., Hamburg 13, Behnstr. 7–11, Aelteste Spezialfabrik für Röntgenapparate.

Rostschutzfarben:
J. Vollmann & Co., Meiningen 25.

Röst- und Calcinieröfen:
Lurgi, Gesellschaft für Chemie u. Hüttenwesen m. b. H., Frankfurt a. M., Gervinusstr. 17/19.

Rückgewinnung von Lösungsmitteln:
„Carbo Union", Geschäftsführung: Frankfurt a. M., Gervinushaus.

Rührwerke:
Schüchtermann & Kremer-Baum Aktiengesellschaft für Aufbereitg., Dortmund.

Ruß:
Anton André Sohn, Oppenau i. Bad.
August Wegelin, A.-G., Köln, Postschließfach 344.

Sackausstäube-Maschinen:
Gebr. Meinecke, Zerbst i. Anh., P. 6.

Säcke:
Bielefelder Sackfabrik, G. m. b. H., Bielefeld, staubdicht gefütterte und wasserdicht imprägnierte Jutesäcke für chem. Zwecke.

Sauerstoff - Wasserstoff-Erzeugungsanlagen:
Elektrizitäts Akt.-Ges., vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Säureballons:
Himly, Holscher & Co., Nienburg a. d. W.

Säurebehälter in säurewiderstandsfähigem Quarzsandstein:
Sandsteinwerke Pius Arnold, Reistenhausen a. Main.

Säurebehälter mit Platten ausgekleidet:
Stellawerk Aktiengesellschaft vormals Willisch & Co., Köln 1 und Breslau 18.

Säurebeständige Platten:
Schmelzbasalt-Akt.-Ges. Linz a. Rh.

Säurebeständiger Guß:
Schüchtermann & Kremer-Baum Aktiengesellschaft für Aufbereitg., Dortmund.

Säurebeständiger Spezialguß:
Carl M. Schmitt vorm. Eisenhüttenwerk G. m. b. H., Schweidnitz.

Säurefeste Anstriche:
Berg & Co. G. m. b. H., Andernach a. Rh.

Säurefeste Auskleidungen:
Berg & Co. G. m. b. H., Andernach a. Rh.
Keramchemie G. m. b. H., Gießen.

Säurefeste Behälter:
Berg & Co. G. m. b. H., Andernach a. Rh.

Säurefeste Kitte:
Stellawerk Aktiengesellschaft vormals Willisch & Co., Köln 1 und Breslau 18.

Säurefeste Materialien:
Berg & Co. G. m. b. H., Andernach a. Rh.

Säurefeste Mörtel und Kitte:
Berg & Co. G. m. b. H., Andernach a. Rh.

Säurefeste Platten-Auskleidungen:
Stellawerk Aktiengesellschaft vormals Willisch & Co., Köln 1 und Breslau 18.

Säurefeste Platten und Steine:
Berg & Co. G. m. b. H., Andernach a. Rh.

Säurefeste Pumpen und Armaturen:
Amag.-Hilpert-Pegnitzhütte, Nürnberg.

Säurefeste Steine:
Schamottefabrik Siemens, Wirges (Westerw.), Abt. der Aktien-Gesellschaft für Glasindustrie, vorm. Friedr. Siemens, Verkaufsbüro Dresden.
Rheinischer Vulkan Chamotte- u. Dinaswerke m. b. H., Oberdollendorf a. Rh.
Stellawerk Aktiengesellschaft vormals Willisch & Co., Köln 1 und Breslau 18.

Säurefeste Steinzeug-Apparate aller Art:
Westdeutsche Steinzeug-, Chamotte- und Dinas-Werke G. m. b. H., Euskirchen (Rhld.).

Säurefestes Naturgestein f. Bottiche, Türme usw.:
Bachem u. Co., Königswinter a. Rh.
Gebr. Kerber, Granitwerke, Büchlberg b. Passau.

Säurefestes Steinzeug:
Crinitzer Fabrik säurefesten Steinzeugs Emil Bühler, Crinitz N.-L.
DTS Deutsche Ton- & Steinzeug-Werke A.-G. Berlin-Charlottenburg
Franz Gerhardt, Schönebeck a. d. E.

Säuregefäße a. lichtblauem Gefreeser Granit:
Granit-Werke Künzel & Schedler G. m. b. H., Schwarzenbach a. Saale.

Säureguß:
Wesselinger Gußwerk Rheinguß, G. m. b. H., Wesseling, Bezirk Köln.

Säurepumpen:
Wesselinger Gußwerk Rheinguß, G. m. b. H., Wesseling, Bezirk Köln.

Säuresichere Fabrikhallen:
Johannes Kolb, Ferndorf, Kreis Siegen.

Säuretürme in säurewiderstandfähigem Quarzsandstein:
Sandsteinwerke Pius Arnold, Reistenhausen a. Main.

Schlackenwolle:
Isola Gesellschaft m. b. H., Essen (Ruhr), Pettenkoferstr. 28.

Schmelztiegel aus Porzellan:
HALDENWANGER PORZELLAN Sanitäts-Porzellan-Manufaktur W. HALDENWANGER Berlin-Spandau.
Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin NW 23, Wegelystr. 1.
Staatliche Porzellan-Manufaktur Meißen.

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen durch: Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Corneliusstraße 3

Schornsteinbau:

H. R. Heinicke, Chemnitz; Berlin NW 7; Breslau 13; Düsseldorf; Hannover; Mannheim-F.; München; Wien VII/1.

Schutzbekleidung:

Max Steinmetz, Breslau 13, Gabitzstraße 28.

Schwefeläther:

Brennerei und Preßhefe-Fabrik Tornesch, G. m. b. H., Tornesch (Holstein).

Schwefeleisen:

Chemische Fabrik Wülfel, G. m. b. H., Hannover-Wülfel.

G. Schuy Nachf. A.-G., Nürnberg-Doos.

Schwefelkohlenstoff:

Schwefelkohlenstoff-Verkaufsgesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M.

Schwefelnatrium, krist. $^{30}/_{32}$%, konz. eingegossen und konz. in Stücken $^{60}/_{62}$%:

Schwefelnatrium-G. m. b. H., Frankfurt a. M., Gutleutstr. 31.

Schwefelsäurefabriken:

Kompl. Einrichtungen nach Lurgi-Intensiv-, Kammer-, Turm- und Kontakt-Verfahren.

Lurgi, Gesellschaft für Chemie u. Hüttenwesen m. b. H., Frankfurt a. M., Gervinusstr. 17/19.

Schwefelverbrennungsöfen:

Mako Maschinen Co., G. m. b. H., Erfurt, Schließfach 374.

Schweinfurtergrün:

Güttler & Co., G. m. b. H., Hamburg 1, Schulstr. 2.

Sieb- u. Mischmaschinen:

Draiswerke, G.m.b.H., Mannheim-Waldhof.

Gebr. Meinecke, Zerbst i. Anh., P. 6.

Skatol:

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Sprengstoff-, Pulver-, Sprengkapsel- und Munitionsfabriken:

J. Meißner, Zivil-Ing., Chem.-techn. Büro, Burbach, Krs. Siegen.

Stand-Flaschen mit eingebrannter Schrift:

Jäckel & Schwuchow, Leipzig S. 3.

Sulfat-Salzsäure-Anlagen:

Lurgi, Gesellschaft für Chemie u Hüttenwesen m. b. H., Frankfurt a. M., Gervinusstr. 17/19.

Sulfitablauge:

Felix Geißler, Leipzig C. 1

Sulfoharnstoff:

Dr. Jacob G. m. b. H., Kreuznach.

Tankanlagen:

Gasometer - Wilke, Braunschweig, Bahnhofstraße.

Temperaturregler:

Dr.-Ing. Kieback & Peter, Berlin-Lichtenberg, Rittergutstr. 152.

Technische Collodiumwollen:

Wolff & Co., Walsrode.

Thermoelemente aus Platin, Platin-Rhodium:

G. Siebert G. m. b. H., Hanau a. M.

Thioharnstoff:

Dr. Jacob G. m. b. H., Kreuznach.

Thionaphten:

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Tinten:

Eduard Beyer, Chemnitz i. Sa.

Ton-Kaolin:

Fa. Martin Luther, T.-A. Tonbergbau, Meißen i. Sa.

Transparit (durchsichtige Cellulosehaut):

Wolff & Co., Walsrode.

Trocken-Apparate:

Friedr. Haas, Maschinenfabrik, Lennep (Rhld.).

Max Oschatz, Dresden-A. 16.

Schilde

Trockenapparate für das Laboratorium:

E. F. G. Küster, G. m. b. H., Berlin N 39, Fennstr. 31.

Trockentrommeln:

Friedr. Haas, Maschinenfabrik, Lennep (Rhld.).

Trocknungsanlagen:

Max Oschatz, Dresden-A. 16.

Trocknungs-Anlagen-Gesellsch. m. b. H., Berlin W 9, Köthener Straße 38.

Trommelmühlen:

J. Rohrbach, G. m. b. H., Katzhütte i. Th.

Trommelmühlen aus Porzellan:

Porzellanfabrik Ph. Rosenthal & Co. A.-G., Abt. C, Marktredwitz i. Bay.

Rosenthal

Vakuum-Pumpen:

(speziell Hochvakuum)

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 2a.

Vaseline und Vaselinöle:

E. Wasserfuhr, Komm.-Ges., Abt. 93, Beuel a. Rhein.

Ventilatoren:

Schilde

Versicherung-Gesellschaften:

Frankfurter Allgemeine Versicherungs-Aktien-Gesellsch., Frankfurt a. M. Vertragsgesellschaft des Vereins deutsch. Chemiker.

Viscosimeter:

R. Jung A.-G., Heidelberg, Hebelstraße 46.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 2a.

Waagen, automatische, für alle Industriezweige:

Hennefer Maschinenfabrik C. Reuther & Reisert m. b. H., Hennef a. d. Sieg.

Registrierwaagenfabrik Victor Bauer, Siegburg (Rhld.).

Waagen, chemische und technische:

Paul Schaarschmidt, Chemnitz.

Walzen-Trockner:

Max Oschatz, Dresden-A. 16.

Trocknungs-Anlagen-Ges. m. b. H., Berlin W 9, Köthener Str. 38.

Wasserbeschaffung aus Tiefbrunnen:

H. Anger's Söhne A.-G., Nordhausen a. Harz.

Wasserglas:

Gebr. Klug, Dehnitz b. Wurzen/Sa.

Wasserglasanlagen:

Otto Maetz, Düsseldorf, Cranachstraße 19.

Wassermesser:

Dr. Martin Böhme, Berlin W 50, Neue Ansbacher Str. 7.

Wassermesser und Spezialmesser:

Bopp & Reuther G. m. b. H., Mannheim-Waldhof.

Wasserreinigung:

Bollmann-Filter-Ges. m. b. H., Hamburg 1.

„Carbo Union", Geschäftsführung: Frankfurt a. M., Gervinushaus

Permutit Aktienges., Berlin NW 6.

Wasserstoff-Sauerstoff-Erzeugungsanlagen:

Elektrizitäts Akt.-Ges., vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Wasserversorgung:

Johannes Brechtel, Ludwigshafen a. Rh.

Weichmachungsmittel:

Deutsche Hydrierwerke Aktiengesellschaft, Berlin-Charlottenburg, Kantstr. 163.

Wellpappe:

Carl Lampmann Söhne (gegr. 1830), Wellpapierfabrik, Köln-Ehrenfeld.

Wellpappe, Wellpappekartons:

Georg Eichler, Reichenbach i. V. 27.

Wiedergewinnung von Lösungsmitteln:

„Carbo Union", Geschäftsführung: Frankfurt a. M., Gervinushaus

Wolframpräparate (Spez. Ammoniumparawolframat für Glühlampenindustrie):

Wesenfeld, Dicke & Cie., Barmen-Rittershausen.

Xylenol:

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Xylol (ortho-, meta- und para-):

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Zeitschriften (Abonnements ältere Jahrgänge, vollst. Jahrgänge):

Verlag Chemie, G. m. b. H., Abt. Buchhandlung u. Antiquariat, Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

Zellenfilter:

Dorr Gesellschaft m. b. H., Berlin W 62, Kielganstr. 1.

Maschinenfabrik Buckau R. Wolf Aktiengesellschaft, Magdeburg.

Zellentrommelsaugfilter „Urfilter":

G. Polysius A.-G., Dessau.

Zentralheizungen:

Hallesche Röhren-Werke A.-G., Halle a. d. S.

Zentrifugen:

Haubold
Zentrifugen für alle Zwecke
C. G. HAUBOLD A.-G. CHEMNITZ

HEINE ZENTRIFUGEN
ZUM TROCKNEN TRENNEN KLÄREN
GEBR. HEINE, VIERSEN RHLD

Zerkleinerungsmaschinen:

RHEINGUSS MANNHEIM

Schüchtermann & Kremer-Baum Aktiengesellschaft für Aufbereitung Dortmund.

Zerstäubungs-Trocknungs-Anlagen:

Zerstäub.-Trocknungs-G. m. b. H., Berlin W 9, Köthener Str. 38.

GUSTAV CHRIST & Co., Berlin-Weißensee
Apparate-Bauanstalt

Wir bauen
Anlagen u. Apparate jed. Art
für die chemische, pharmazeutische und verwandte Industrien
aus Eisen, Kupfer, Aluminium usw.
in anerkannt erstklassiger Ausführung

Beste Referenzen! Langjährige Erfahrungen!

Amerik. Haus
wünscht Verfahren zur Herstellung von schwer entflammbarem (feuersicherem) photogr. Zelluloid-Film und zur Herstellung von Abzugfilms, sowie modernster, erstklassiger photogr. Pigmentpapiere. Gefl. Angeb. unt. B S. 328
an die Anz.-Verw. ds. Zeitschrift.

Silberlote
in Speziallegierungen

Bimetalle
für besondere Verwendungszwecke

G. Rau, Pforzheim
Schmelz- und Walzwerk



Moderne Rührwerksantriebe
mit Kugeldruck- u. Ringschmierlager
Reihenherstellung

Schwärzel & Frank
Frankfurt a. M.-Sindlingen
Mainzerlandstr. 96
Fernspr.: Frankfurt-Höchst 2131

Kleine chemische Fabrik in Heidelberg
z. Z. stillgelegt, mit ca. 3000 qm (evt. mehr) Gelände, Gleisanschluß, Wohn- u. Bürohaus ist mit Einrichtung für RM. 55000 unter denkbar günstigsten Bedingungen sofort zu verkaufen oder zu vermieten.
Anfragen ernster Interessenten erbeten an
Dr. Schad, Heidelberg, Untere Neckarstr. 32

Habe laufend gebrauchte
Mauserfässer
200—300 Liter Inhalt
abzugeben.
GERH. VAN WELL
Krefeld, Hülserstraße 86.

Säurefeste Mörtel, Kitte, Anstriche
Berg & Co., Andernach

Glaskunst Alemania W. P. Stender, Lichtenau i. Thür.
Glastechnische Präzisionswerkstätten mit eigener Glasbläserei, Schleiferei, Schreiberei, Malerei, Ätzerei, Spritzen- und Thermometerfabrik. Gegründet 1873. (Rudolf Mosse Glascode)
fabriziert als Spezialität:
Hochgradige Thermometer für Wissenschaft und Technik. Ganzglas und Injektionsspritzen, Hämacytometer, Objektträger und Deckgläser, Präparategläser, Eng- und Weithalsflaschen mit eingebranntem Schild und Schrift (Stender Reagent Bottles) gegen alle Säuren u. Giftgase beständig
Alle Arten von Glasapparaten. Verlangen sie illustrierte Preisliste

---

Rheinische Kesselschmiede
und **Apparate-Bauanstalt sucht Verbindung** mit einem **tüchtigen Konstrukteur** (evtl. Zivilingenieur) **speziell für Verdampfanlagen**
Angebote unter **C. A. 339** an die Anz.-Verw. d. Zeitschrift.

Vertretungen gesucht!
Ingenieur-Chemiker, Dr. phil., bisher Fabrikdirektor, langjährige Tätigkeit in Fabriken des In- und Auslandes, repräsentationsfähig, jetzt in Dresden, sucht erstklassige Vertretungen für Sachsen und angrenzende Bezirke. Beste Referenzen. Offerten unter **C. D. 343** an die Anzeigen-Verwaltung dieser Zeitschrift.

Angebote für neue Apparate
auf dem Gebiete der
Mehl- u. Getreideuntersuchung
erbeten unter **A. L. 602** an die Anzeigen-Verwaltung dieser Zeitschrift.

Großes Fabrikgrundstück
In Mittelstadt Sachsens, direkt an Elbe gelegen, Gesamtgrundfläche ca. 18000 qm, davon ca. 13000 qm bebaut und Hofraum, alles massive Gebäude in gutem Zustande, helle große Räume, besonders gut f. chemische Fabrik geeignet,
unter außergewöhnlich günstigen Bedingungen
zu verkaufen oder zu verpachten.
Transformatorenanlage für 75 KVA mit Anschluß an das städt. Elektr.-Werk vorhanden. Mehrere Werkwohnungen.
Anfragen unter **Z. 546** an **Ala-Haasenstein & Vogler,** Dresden-A. 1

Angebote für einen
Percolator nach Landolt,
komplett mit Stativ und Haltern,
erbeten unter **L. G. 601** an die Anzeigen-Verwaltung dieser Zeitschrift.

Bezugsquellen der im Textteil beschriebenen Apparate und Maschinen werden nachgewiesen durch Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin W 10, Corneliusstrasse

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER E.V.

MITGLIEDSBEITRAG 25.— MARK / POSTSCHECKKONTO: BERLIN 78853, FÜR ÖSTERREICH POSTSPARKASSE WIEN 60331

SITZUNGSKALENDER

REDAKTIONSSCHLUSS FÜR „ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE" MITTWOCH, FÜR „DIE CHEMISCHE FABRIK" SONNABEND

Bezirksverein Berlin. Sitzung am Montag, dem 30. Dezember, abends 8 Uhr, im alten Askanier, Anhaltstr. 11. 1. Geschäftliches. 2. Vortrag Dr. von Skrbensky über: „Chemische Eindrücke in Nordamerika."

Bezirksverein Hannover. Dienstag, den 14. Januar, 20 Uhr c. t., im großen Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie, Callinstr. 46. Vortrag Dr. Butenandt, Göttingen: „Das weibliche Sexualhormon."

Bezirksverein Pommern. Hauptversammlung am Sonnabend, dem 11. Januar, 19 Uhr, im Verein junger Kaufleute, Stettin, Politzer Str. 15. 1. Geschäftliches. 2. Vortrag Dr.-Ing. W. Schulz, Sydowsaue: „Die Herstellung von Kunstseide" (mit Lichtbildern und Vorführung des Glanzstoffilms). Darauf einfaches Abendessen und Tanz. Die Damen sind eingeladen. Gäste willkommen.

Bezirksverein Sachsen und Anhalt. Sitzung am Sonnabend, dem 11. Januar, 18 Uhr, im Chemischen Institut der Universität Halle/Saale. Vortrag Prof. Dr. Quincke, Hannover, über: „Die Katalysatormenge in technischen Analysen."

ZENTRALSTELLENNACHWEIS FÜR NATURWISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE AKADEMIKER BERLIN-SCHÖNEBERG, HAUPTSTRASSE 19

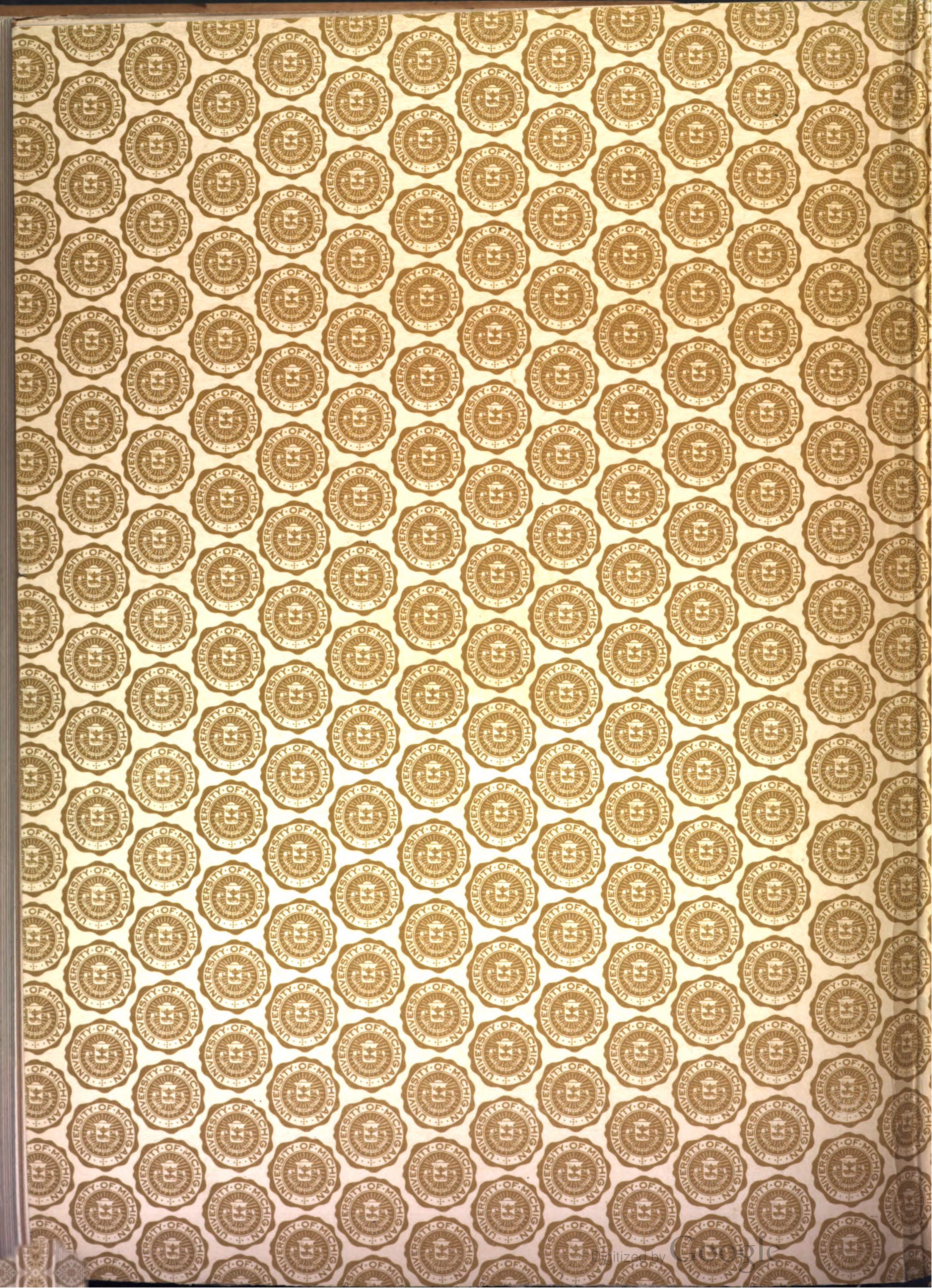
OFFENE STELLEN:

Adressen von Firmen, die offene Stellen mitteilen, können vom Zentralstellennachweis nicht bekanntgegeben werden. Bewerbungen für nachstehende Stellen sind unter Bezugnahme auf den Zentralstellennachweis und mit **Weiterleitungsporto**, gegebenenfalls internationalen Antwortscheinen (auch im Auslande auf jedem Postamt erhältlich), an den Zentralstellennachweis zu richten unter Angabe der entsprechenden Kennziffer.

Es sind noch frei die Stellen: 304 (Chem. Fabrik 27); 419/21 (Chem. Fabrik 38); 459 (Ztschr. angew. Chem. 42); 475 (Chem. Fabrik 44); 480 (Chem. Fabrik 45); 487/90, 504 (Ztschr. angew. Chem. 46); 506 (Chem. Fabrik 47); 505, 507 (Chem. Fabrik 48); 513 (Ztschr. angew. Chem. 48); 539 (Chem. Fabrik 49).

Stellenangebote

Für den Anzeigenteil verantwortlich: Anton Burger, Berlin W 10, Corneliusstr. 3. — Druck von Maurer & Dimmick, Berlin SO 16.


UNIVERSITY·OF·MICHIGAN


UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 01237 4552


UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 08016 3754